

# 软质聚氯乙烯分子网络及其 Gaussian 模量

吕瑞华, 周昌林, 雷景新, 李启满

(四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

**摘要** 采用应力松弛实验及 Haward 模型, 研究了增塑剂含量、填料[CaCO<sub>3</sub>、炭黑(CB)]和丁腈橡胶(NBR)对软质聚氯乙烯(PPVC)的分子链缠结网络结构、分子链滑移及 Gaussian 模量的影响. 结果表明, 在 PPVC 主网络达到极限伸长之前, PPVC 材料的粘弹行为能很好地符合 Haward 模型. 增塑剂、CaCO<sub>3</sub> 和 CB 虽然不改变主网络的缠结结构, 并且主网络的极限伸长不变, 但增塑剂可以降低主网络的网链密度, 而 CaCO<sub>3</sub> 和 CB 可以提高主网络的网链密度; 同时增塑剂可减弱次级网络, 增大 PVC 分子链滑移, 使材料的 Gaussian 模量下降; CaCO<sub>3</sub> 和 CB 可增强次级网络, 减小 PVC 分子链滑移, 使材料的 Gaussian 模量增加. NBR 的加入可以改变主网络的缠结结构, 增加主网络的极限伸长; 既可降低 PPVC 主网络的缠结密度, 又可减弱次级网络, 使 Gaussian 模量降低.

**关键词** 软质聚氯乙烯; 分子网络结构; Gaussian 模量; 增塑剂; 填料; 丁腈橡胶

中图分类号 O631.2<sup>+</sup>1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)05-1050-06

添加一定量增塑剂后聚氯乙烯(PVC)可成为软质材料, 在室温下表现出良好的弹性. 大分子缠结作用可导致形成分子链网络, 使软质 PVC(PPVC)材料具有类似化学键交联橡胶的性能<sup>[1,2]</sup>. 为了改善 PPVC 材料的性能(如导电性能、刚性和低温性能)<sup>[3-5]</sup>, 通常在 PPVC 材料中添加各种无机填料(CaCO<sub>3</sub> 和 CB)和弹性体 NBR. 由于 PPVC 具有价格低、加工简单等优点, 因此可作为橡胶的替代品使用.

由于 PVC 分子具有较强的极性, 其真实的 PPVC 网络并不是理想的 Gaussian 弹性网络, 其弹性网络描述不能简单地套用橡胶交联网的状态方程. Cross<sup>[6]</sup>利用 Rivlin-Mooney 方程描述了硬质和半硬质 PVC 的应力-应变关系, 但此方程仅能得到应力随拉伸比( $\lambda$ )的依赖关系, 得不到更多的信息, 如材料内部的分子结构和分子间作用力对弹性网络结构及模量的影响. Haward<sup>[7]</sup>改用 Gaussian 方程对热塑性塑料如 PE 和 PP 的应变硬化进行了研究, 真应力对橡胶弹性形变参数( $\lambda^2 - 1/\lambda$ )有很好的线性关系, 其斜率( $G_p$ )可以表征材料的应变硬化模量, 并与橡胶剪切模量进行了对比. 然而, Haward 利用  $G_p$  计算网链分子量( $M_c$ )时遇到了问题, 即当  $G_p$  很大时, 得到的  $M_c$  很小, 以致无法接受. Haward 解释为受分子链间相对运动产生的粘性力(或摩擦力)影响的结果.

本文借助应力松弛实验消除粘性力的干扰, 研究了 PPVC 材料的弹性网络结构及其模量, 并考察了无机填料(CaCO<sub>3</sub> 和 CB)及弹性体 NBR 对 PPVC 材料的弹性网络结构及其模量的影响, 为 PPVC 材料设计提供了相关的理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PVC SG-3 树脂, 宜宾天原股份有限公司; 邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 齐鲁石油化学工业公司; 氯化石蜡(52°, CP), 武汉葛店化工厂; 复合稳定剂, 重庆助剂厂; CaCO<sub>3</sub>, 平均粒径 300 nm, 四川绵竹川润化工有限公司; 炭黑, 副产品炉黑, 湖北荆州炼油厂; NBR, 丙烯腈的质量分数为 30%, 兰州石化

收稿日期: 2007-09-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50533080)资助.

联系人简介: 雷景新, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料表面与界面的理论与应用研究.

E-mail: jxlei@scu.edu.cn

公司.

双辊塑炼机(SK-160R), 上海塑胶机械厂; 平板硫化机(QLB-D 400 × 400 × 2), 上海橡胶机械厂; 万能材料试验机(Instron4301), 美国 Instron 公司.

## 1.2 软质聚氯乙烯样条的制备

基本配方: PVC 树脂, 100 份; 复合稳定剂, 4 份; 增塑剂(DOP/CP = 65/25, 质量比), 40% (质量分数)或变量; CaCO<sub>3</sub>, CB 或 NBR, 0 份或变量.

在树脂中加入设定的增塑剂和复合稳定剂后, 放入高混机高速搅拌至增塑剂完全吸收后, 加入其它材料搅拌均匀, 出料冷却. 将混合物料在辊温为(155 ± 5) °C 的双辊上混炼一定时间后, 加入CaCO<sub>3</sub>, CB 或 NBR 反应一定时间.

在 160 ~ 165 °C 平板硫化机上将混炼的 PVC 薄片压制成 20 mm × 20 mm × 1 mm 的平整光滑试片, 将试片切成哑铃形试样备用, 测试部分尺寸为 1 mm × 3 mm × 30 mm.

## 1.3 拉伸应力松弛实验及 Gaussian 模量计算

将样品以 0.005 s<sup>-1</sup> 真应变速率拉伸到某一设定应变后, 保持应变不变, 记录应力随时间的变化.

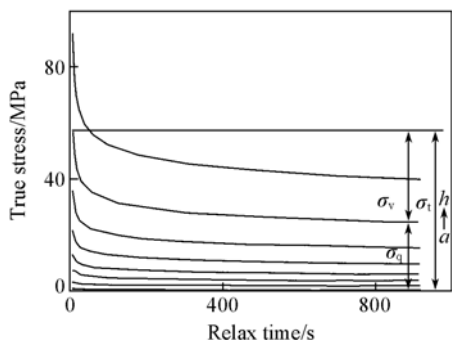
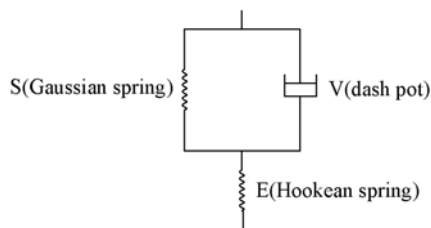


Fig. 1 Transformed curves of the step stress relaxation experiment

Difference hencky strain: a. 0.15; b. 0.40; c. 0.65; d. 0.90; e. 1.15; f. 1.40; g. 1.65; h. 1.90.



Scheme 1 Haward model

Haward<sup>[7]</sup> 在研究热塑性聚合物的应变硬化时发现, 由真应力  $\sigma_i$  计算得到的  $G$  受分子链间相对运动产生的摩擦力(或粘性力)的影响很大, 给  $G$  的计算带来很大的误差, 从而影响  $N_0$  的计算. 由于 PVC 分子链间具有较强的相互作用, 在拉伸过程中容易产生较大的粘性力<sup>[8]</sup>, 真应力不完全反映真实构象改变所形成的回复力. 应力松弛实验得到的准静态力  $\sigma_q$  主要是由大分子缠结及微晶构成的缠结网络的回复力所贡献, 因此以准静态力  $\sigma_q$  代替真应力  $\sigma_i$  则可以有效地减小 PPVC 材料 Gaussian 模量的计算误差.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPVC 的网络结构

由于大分子缠结和微晶的物理交联作用, 分子链能形成网络, 从而使 PPVC 具有类似化学键交联橡胶的弹性. 由于 PVC 碳链上有极性较大的氯取代基, 真实的 PPVC 网络并不是理想的 Gaussian 弹性网络. 将由应力松弛实验得到的  $\sigma_q$  和  $\sigma_v$  及起始真应力  $\sigma_i$  对橡胶弹性形变参数( $\lambda^2 - 1/\lambda$ )作图(图 2).

达到平衡后, 按照步长设计, 对样条进行第二次拉伸. 样品应力平衡后, 即可得到平衡应力(或准静态力), 如图 1 所示. 应力松弛实验将真应力( $\sigma_i$ ) 分解为准静态力( $\sigma_q$ )和粘性力( $\sigma_v$ ):

$$\sigma_i = \sigma_q + \sigma_v \quad (1)$$

PPVC 材料被拉伸至一定形变后卸载, 其形变可以部分回复. 回复的驱动力来源于缠结点间分子链改变构象所贮存的能量, 即熵弹性. 对于 PPVC 体系, 形变模型与网络模量可以采用 Haward 模型<sup>[7]</sup> 进行描述, 见 Scheme 1 与式(2~4).

$$\sigma_i = G(\lambda^2 - 1/\lambda) \quad (2)$$

$$\sigma_i = F/A = \lambda F/A_0 \quad (3)$$

$$\varepsilon_H = \ln \lambda \quad (4)$$

式中,  $\lambda$  为试样拉伸比(拉伸试样长  $L$ /原长  $L_0$ );  $F$  为试样所受外力;  $A$  为试样受拉伸时的截面积;  $A_0$  为试样未受拉伸时的截面积;  $\varepsilon_H$  为真应变(Hencky strain);  $G$  为 Gaussian 模量, 类似于交联橡胶的剪切模量, 与网络的网链密度( $N_0$ )及温度有关, 即  $G \propto N_0$ .

从图 2 可以看到, 在小应变范围内三者都表现出较好的线性关系, 说明 PPVC 材料体系中存在两个并联的网络结构, 即 PPVC 网络由微晶和分子链缠结构成的物理交联网络(简称主网络)与主网络间分子链相互作用(范德华力)形成的次级网络<sup>[9-11]</sup>组成(图 3).

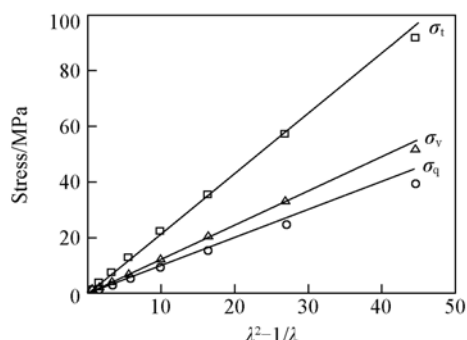


Fig. 2 Deformation dependence of the stress components  $\sigma_q$  and  $\sigma_v$  according to the two-network model

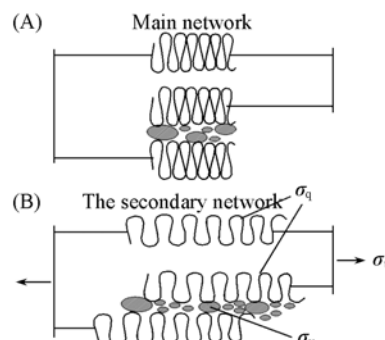


Fig. 3 Original network structure (A) and the stretched network structure (B) of PPVC

由图 4 可以看到, PPVC 试样粘性力  $\sigma_v$  随真应变  $\varepsilon_H$  的变化趋势大致相同, 每条曲线均由两条斜率不同的相交线段组成. 在转折点之前的真应变范围内, 试样的形变能完全恢复; 而在转折点之后, 在撤出外力后形变不能完全恢复, 有残余应变存在, 分子链间发生相对位移, 分子间部分缠结点被破坏, 主网络结构发生变化. 每条曲线转折点对应的  $\varepsilon_H$  称为主网络极限伸长(简称极限伸长).

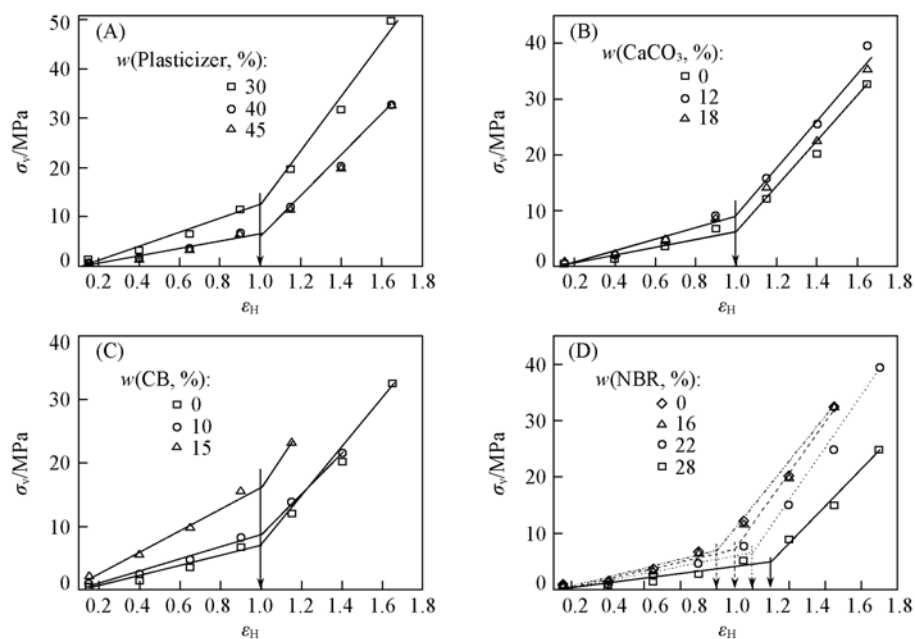


Fig. 4 Curves of  $\sigma_v$  vs.  $\varepsilon_H$  of PVC filled with different contents of plasticizer (A),  $\text{CaCO}_3$  (B), CB (C) and NBR (D), respectively

The plasticizer content of PPVC samples in (B), (C) or (D) is 40%.

添加不同含量增塑剂[图 4(A)]、 $\text{CaCO}_3$ [图 4(B)]或 CB[图 4(C)]的试样,  $\sigma_v$  vs.  $\varepsilon_H$  曲线转折点的位置均在  $\varepsilon_H \sim 1.0$  处, 不随添加增塑剂含量变化而变化. 而添加 NBR 的 PPVC 试样曲线的转折点对应的真应变值随其含量的增加而增大, 当 NBR 添加量分别为 0, 16%, 22% 和 28% 时, 曲线分别在  $\varepsilon_H$  1.0, 1.1, 1.2 和 1.3 处出现转折点[图 4(D)], 这是由于 PPVC 主网络的物理交联(分子链缠结, 结晶)网络结构决定了 PPVC 主网络的极限伸长. 根据增塑剂对聚氯乙烯的增塑机理, 增塑剂分子一部分与 PVC 分子链上极性基团作用, 降低分子链间的相互作用, 另一部分存在于物理交联网络间, 使无定形区域溶胀, 但在本文使用的增塑剂用量范围(30%~45%)内, 增塑剂分子对物理交联网络结构几乎无影响; 与 PVC 分子链尺寸对比,  $\text{CaCO}_3$  和 CB 粒子很大, 粒子不可能进入 PPVC 物理交联网络(主网

络)内部而改变其结构,仅增加主网络间的相互作用.因此增塑剂、 $\text{CaCO}_3$ 和CB基本不影响PVC分子链的物理交联网络结构,其极限伸长均出现在 $\varepsilon_H \sim 1.0$ .NBR可以改变PPVC主网络的缠结密度源于两大分子间优良的相容性<sup>[12]</sup>,参与了大分子间的相互缠结.当NBR的含量由0增加到28%时,主网络达到极限伸长时所对应的真应变 $\varepsilon_H$ 由1.0增加到1.3.

## 2.2 增塑剂含量对PPVC网络及其Gaussian模量的影响

图5(A)为不用增塑剂含量的PPVC样品的Gaussian曲线.在主网络达到极限伸长前后,即 $\varepsilon_H \sim 1.0$ 前后曲线的斜率分别为 $K_1$ 和 $K_2$ ,结果列于表1.其中 $K_1$ 为材料的Gaussian模量; $K_2/K_1$ 可以表征主网络达到极限伸长后,分子链的滑移难易程度.

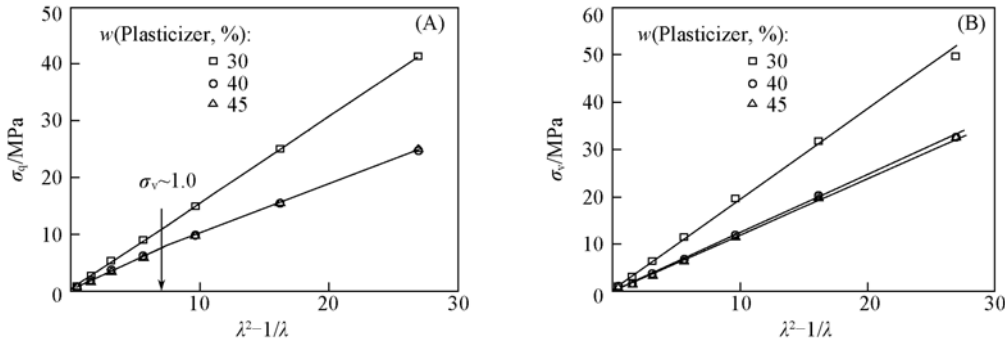


Fig. 5 Quasi-static stress(A) and viscous stress(B) as a function of  $(\lambda^2 - 1/\lambda)$ , derived from the stress relaxation measurement of PPVC samples with different plasticizer contents

由图5(A)和表1可见,在实验范围内,PPVC试样Gaussian模量随增塑剂含量增加而降低,并趋于平衡.增塑剂可以降低PVC分子链之间的相互作用,导致次级网络模量的减少[图5(B)].尽管增塑剂不改变主网络的物理交联结构( $\varepsilon_H \sim 1.0$ ),但由于增塑剂对PVC分子链的溶胀和稀释作用,使网链密度(单位体积中的网链数)降低<sup>[13]</sup>,主网络模量随增塑剂含量增加而降低.因此,PPVC材料的Gaussian模量随增塑剂含量增加而降低.

由表1可见,PPVC材料的 $K_2/K_1$ 值从增塑剂含量为45%的0.74升高到增塑剂含量为30%的0.93,而增塑剂含量愈低时PPVC大分子链间相互作用愈强,说明较强的链间作用可以有效地防止分子链产生相对滑移,从而导致材料具有较大的拉伸强度与较小的断裂伸长率,与PPVC材料的力学性能的变化规律一致.

## 2.3 $\text{CaCO}_3$ 含量对PPVC网络及其Gaussian模量的影响

尽管添加 $\text{CaCO}_3$ 粒子后PPVC材料主网络的缠结结构保持不变( $\varepsilon_H \sim 1.0$ ),但是由于 $\text{CaCO}_3$ 吸收一定量增塑剂后,PPVC材料主网络网链密度有所提高,使网络模量增加[图6(A)].同时分散于PPVC体系中的 $\text{CaCO}_3$ 粒子能增强大分子链相互作用力,主网络间相互作用增强,因而可导致次级网络模量的增加[图6(B)],从而提高Gaussian模量(表1).与不含 $\text{CaCO}_3$ 粒子的PPVC材料对比,添加质量分数为12%的 $\text{CaCO}_3$ 粒子PPVC的 $K_2/K_1$ 值由不含 $\text{CaCO}_3$ 时的0.74增加到0.9,表明 $\text{CaCO}_3$ 能增强分子链之间的相互作用,对次级网络有稳定作用,使分子链不易滑移.

## 2.4 炭黑含量对PPVC网络及其Gaussian模量的影响

从图7(A)和表1可以看出,PPVC的Gaussian模量随炭黑含量增加而增加.当炭黑含量由0增加到15%时,Gaussian模量由1.15 MPa提高到2.42 MPa.这是由于一方面炭黑能增加PPVC大分子缠结点间分子链的相互作用,另一方面炭黑具有较高的吸油值,吸收增塑剂后,导致可用于增塑PVC的有

Table 1 Slopes determined by Gaussian plots of PPVC samples filled with different materials

Filled material	w(%)	$K_1$	$K_2$	$K_2/K_1$
Plasticizer content	30	1.62	1.51	0.93
	40	1.15	0.85	0.74
	45	1.15	0.85	0.74
$\text{CaCO}_3$ content	0	1.15	0.85	0.74
	12	1.24	1.13	0.90
Carbon black content	0	1.15	0.85	0.74
	10	1.46	1.11	0.76
	15	2.42	—	—
NBR content	0	1.15	0.85	0.74
	16	0.93	0.86	0.92
	22	0.84	0.68	0.81
	28	0.70	0.58	0.83

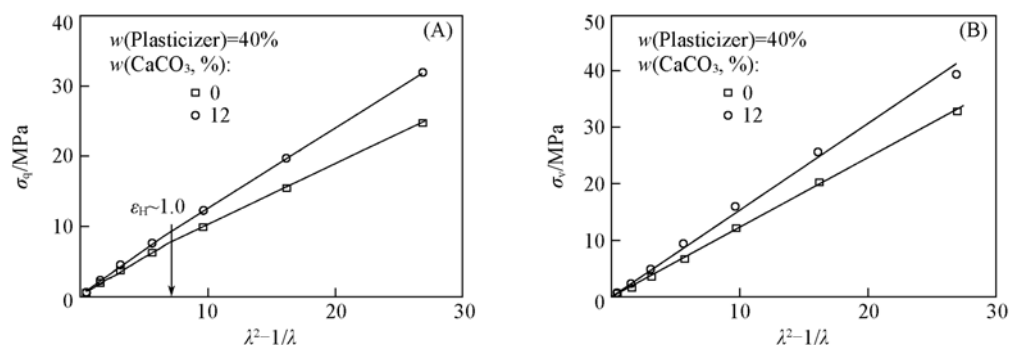


Fig. 6 Quasi-static stress (A) and viscous stress (B) as a function of  $(\lambda^2 - 1/\lambda)$ , derived from the stress relaxation measurement of PPVC samples with different  $\text{CaCO}_3$  contents

效增塑剂分子减少, 类似于降低体系增塑剂含量, 大分子间作用力变大, 有效地增强了 PPVC 材料的次级网络[图 7(B)], 同时增加了主网络的网链密度, 从而导致 Gaussian 模量的增加.

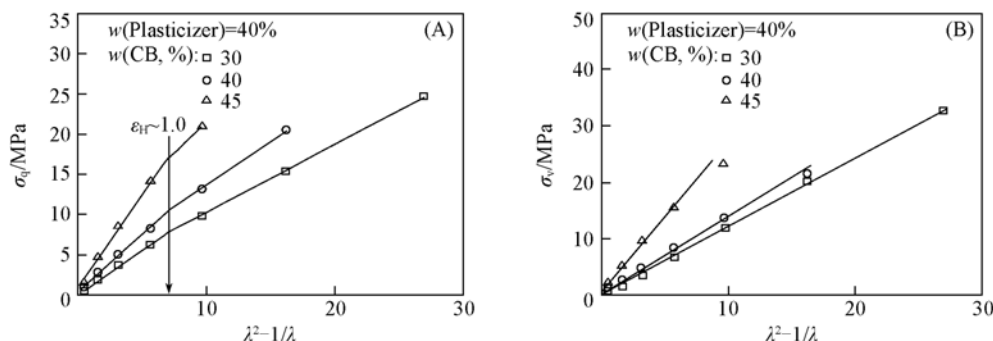


Fig. 7 Quasi-static stress (A) and viscous stress (B) as a function of  $(\lambda^2 - 1/\lambda)$  derived from the stress relaxation measurement of PPVC samples with different carbon black contents

## 2.5 NBR 含量对 PPVC 网络及其 Gaussian 模量的影响

由图 4(D) 可见, 添加 NBR 后, PPVC 材料主网络极限伸长增大. 当 NBR 含量由 0 增至 28% 时, 主网络的极限伸长由  $\varepsilon_{\text{H}} \sim 1.0$  升高至  $\varepsilon_{\text{H}} \sim 1.3$ , 表明 NBR 降低了 PPVC 主网络的缠结密度[图 8(A)]. 由于 NBR 与 PVC 相容性好, 两种高分子链混溶性优良, NBR 分子链对 PVC 分子链中—Cl 基团有屏蔽作用, 使 PVC 的分子链间相互作用减小, 次级网络模量减小[图 8(B)], 因而 Gaussian 模量随 NBR 含量的增加逐渐降低.

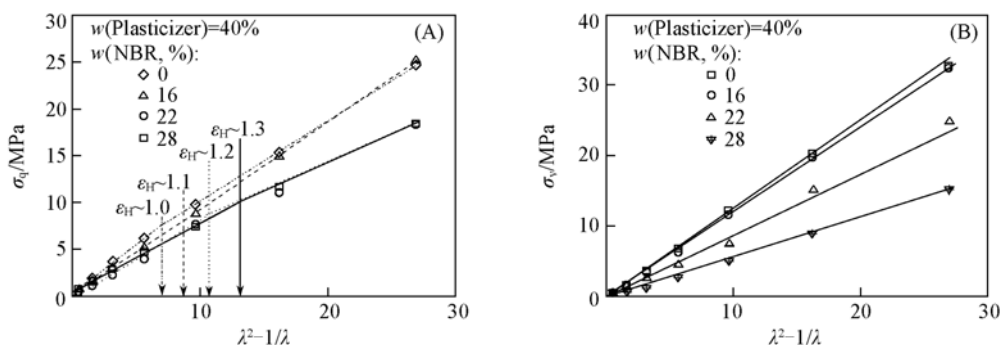


Fig. 8 Quasi-static stress (A) and viscous stress (B) as a function of  $(\lambda^2 - 1/\lambda)$  derived from the stress relaxation measurement of PPVC samples with different NBR contents

## 3 结 论

(1) PPVC 网络可视为由大分子链缠结构成的主网络与主网络间分子链相互作用(范德华力)形成的次级网络组成. 在主网络达到极限伸长之前, PPVC 材料的粘弹行为符合 Haward 模型.

(2) 增塑剂和无机填料 ( $\text{CaCO}_3$ , CB) 不改变 PPVC 材料主网络缠结结构体现在不改变主网络的极

限伸长. 但增塑剂可降低主网络的网链密度, 减小主网络间 PVC 分子链段的相互作用, 降低次级网络模量, 导致 PPVC 分子链易发生滑移. 填料 ( $\text{CaCO}_3$ , CB) 可提高主网络的网链密度, 增加主网络间 PVC 分子链段的相互作用, 增大次级网络模量, 使 PVC 分子链不易发生滑移.

(3) NBR 改变主网络的缠结结构体现在主网络极限伸长的改变. NBR 既可降低 PPVC 材料主网络的缠结密度, 又可以减弱次级网络间的分子作用(范德华力), 导致 Gaussian 模量降低.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Brown H. R. , Musindi G. M. , Stachurski Z. H. . Polymer[J], 1982, **23**(10): 1508—1514
- [ 2 ] Ballard D. G. H. , Burgess A. N. , Dekoninck J. M. , *et al.* . Polymer[J], 1987, **28**(1): 3—9
- [ 3 ] ZHOU Shi-Yi(周世一), LEI Jing-Xin(雷景新), SUN Zhong-Wu(孙中武), *et al.* . Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 2006, **64**(10): 979—982
- [ 4 ] Saad A. L. G. , Aziz H. A. , Dimitry O. I. H. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2004, **91**(3): 1590—1598
- [ 5 ] Sunny M. C. , Ramesh P. , George K. E. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2006, **102**(5): 4720—4727
- [ 6 ] Cross A. . Polymer[J], 1978, **19**(6): 677—682
- [ 7 ] Haward R. N. . Macromolecules[J], 1993, **26**(22): 5860—5869
- [ 8 ] Strobl G. R. . The Physics Polymers[M], Berlin: Springer, 1997: 297—323
- [ 9 ] Chazeau L. , Cavaillé J. Y. , Canova G. , *et al.* . J. Appl. Polym. Sci. [J], 1999, **71**(11): 1797—1808
- [ 10 ] Yalcin B. , Cakmak M. . J. Polym. Sci. Polym. Phys. [J], 2005, **43**(6): 724—742
- [ 11 ] Le H. H. , Lüpke Th, Pham T. , *et al.* . Polymer[J], 2003, **44**(16): 4589—4597
- [ 12 ] Sen A. K. , Mukherjee G. S. . Polymer[J], 1993, **34**(11): 2386—2391
- [ 13 ] Peppas N. A. , Merrill E. W. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 1977, **21**(7): 1763—1770

## Molecular Network Structure and Gaussian Modulus of Plasticized Poly(vinyl chloride) Material

LÜ Rui-Hua, ZHOU Chang-Lin, LEI Jing-Xin\*, LI Qi-Man

(State Key Lab of Polymer Materials Engineering of China, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract** The influences of the content of plasticizer, filler ( $\text{CaCO}_3$ , carbon black) and *n*-butyl nitrile rubber (NBR) on the network structure, molecular slippage and Gaussian modulus of plasticized poly(vinyl chloride) (PPVC) were studied by employing stress relaxation experiment and Haward model. The network structure of PPVC comprises the main network formed by macromolecule entanglement and the secondary network formed by interaction forces between molecule (van der Waals force). The viscoelastic behavior of PPVC materials is in accordance with Haward model before their main networks extend to the critical value. Although plasticizer,  $\text{CaCO}_3$ , carbon black do not change the entanglement structure of PPVC, plasticizer can decrease Gaussian modulus and increase the molecular slippage by decreasing the density of main network and weakening the secondary network. However,  $\text{CaCO}_3$  and carbon black can increase Gaussian modulus and decrease the molecular slippage by increasing the density of main network and strengthening the secondary network. NBR not only decreases the entanglement density of macromolecular chain but also weakens the secondary network, which results in the reduction of Gaussian modulus of PPVC material.

**Keywords** Plasticized poly(vinyl chloride); Molecular network structure; Gaussian modulus; Plasticizer; filler; Nitrile rubber

(Ed.: W, Z)