

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.005

PVC/CPE/GF 复合材料制备及力学性能

朱清梅, 林姗姗, 祖立武, 吕春梅, 汪建新, 赵立杰

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:采用玻璃纤维 (GF) 及氯化聚乙烯 (CPE) 对聚氯乙烯 (PVC) 协同增韧改性。研究表明, 当共混体系中有定量的 GF 时, CPE 的加入不仅能够改善共混物的韧性, 还能够促进 GF 在 PVC 基体中的分散, 两者协同增韧。随着 CPE 加入量的增加, GF 分散效果增强, PVC/CPE/GF 共混物的硬度呈现先显著增强后缓慢增强的趋势、拉伸强度和断裂伸长率逐渐上升、拉伸弹性模量先升高后下降, 增韧效果明显。当经过硅烷偶联剂 KH-550 处理过的 GF 的质量一定, CPE 用量为配方总质量的 15%~20% 之间时, 通过 PVC/CPE/GF 共混物样条冲击断面的扫描电子显微镜观察可见, GF 在基体中分散均匀, 与基体粘结紧密, 断面产生了大量有规则的网丝结构, 增韧效果最佳。

关键词: 玻璃纤维; 氯化聚乙烯; 聚氯乙烯; 力学性能; 共混体系

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0025-04

Preparation and Mechanical Properties of PVC/CPE/GF Composites

Zhu Qingmei, Lin Shanshan, Zu Liwu, Lyu Chunmei, Wang Jianxin, Zhao Lijie

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract : The synergistic toughening modification of polyvinyl chloride (PVC) can be achieved by using the glass fiber (GF) and chlorinated polyethylene (CPE). The research shows that the addition of CPE into a certain amount of GF in the blend system, which not only improve the toughness of the blend, but also promote the dispersion of GF in the PVC matrix, and then synergistic toughening is occurred. With the content of CPE increase, the dispersion effect of GF is enhanced. The hardness of PVC/CPE/GF blends increase significantly at first and then slowly, the tensile strength and elongation at break increase gradually, Young's modulus increased at first and then decrease, and the toughening effect is obvious. When the quality of GF treated by silane coupling agent KH-550 is certain, the quality of CPE as the dosage of formula between 15%~20%, PVC/CPE/GF blend spline impact cross section scanning electron microscope observation show that GF disperse uniformly in the matrix, and the matrix bonding tightly, cross-section produce a large number of regular mesh structure, toughening effect is the best.

Keywords : glass fiber ; chlorinated polyethylene ; polyvinyl chloride ; mechanical property ; blending system

聚氯乙烯 (PVC) 树脂来源丰富, 具有刚性好、强度高、阻燃、耐腐蚀、电气绝缘性能好等优异性能。但硬质 PVC 韧性差、冲击强度低, 限制了它在很多方面的应用。因此对 PVC 进行增韧改性, 开发高强高韧 PVC 材料至关重要。近几年, 人们采用了弹性体共混、纳米粒子填充、纤维增强、弹性体/纳米粒子复合材料增韧等方法对 PVC 进行增韧改性, 取得了一定的成果^[1-6]。但玻璃纤维 (GF) 和氯化聚乙烯 (CPE) 共同增韧改性 PVC 的研究很少报道过, 把

GF 和 CPE 共同填充到 PVC 基体中, 通过改变 CPE 的填充量来有效的促进 GF 在 PVC 中的分散, 两者协同增韧, 可使 PVC 增韧改性效果显著增强^[7-11]。笔者将 CPE 和处理过的 GF 填充到 PVC 共混体系中, 研究了 CPE 用量对共混体系力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC : S-65, 台塑工业有限公司;

CPE : 135A, 潍坊亚星化学股份有限公司;

基金项目: 黑龙江省教育厅项目 (300197)

通信作者: 朱清梅, 副教授, 主要从事高聚物合成和功能材料研究 E-mail : zqm109@126.com

收稿日期: 2021-02-03

引用格式: 朱清梅 林姗姗 祖立武, 等. PVC/CPE/GF 复合材料制备及力学性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):25-28.

Zhu Qingmei, Lin Shanshan, Zu Liwu, et al. Preparation and mechanical properties of PVC/CPE/GF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):25-28.

GF:短切原丝,巨石集团有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP):上海试剂三厂有限公司;

铅盐复合稳定剂:潍坊博思达新材料有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,江苏晨光有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:GRH-10-II型,张家港市轻工机械厂;

双辊开放炼胶机:SK-160型,上海齐才液压机械有限公司;

电子万能材料试验机:WSM-20KN型,长春市智能仪器设备有限公司;

平板硫化机:XLB-D350型,上海齐才液压机械有限公司;

注塑机:FH-100型,杭州丰铁有限公司;

冲击试验机:JJ-20型,长春市智能仪器设备有限公司;

邵氏硬度计:LX-D型,长春市智能仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):D5A型,日本日立公司。

1.3 试样制备

试验配方如下:

在同一配方基础上(配方中GF、DOP和铅盐复合稳定剂的质量为定值),CPE+PVC总量为100%,对CPE的用量进行调整,CPE含量分别为0,5%,10%,15%,20%。

试样制备过程如下:

(1)用三倍无水乙醇稀释硅烷偶联剂KH-550,用小喷壶均匀喷涂在GF表面上,并放置在干燥箱中进行烘干时间约1h。

(2)按配方称量原料,把称量好的PVC等原料加入高速混合机的混料腔中,进行高速搅拌混料。搅拌的同时,从小加料口加入DOP,3min后,混料腔中的粉料基本混合均匀,待料温达到100℃时即可出料,冷却备用。

(3)将双辊开炼机辊筒温度调至130℃,恒温30min。把辊筒的辊距调至最小,然后把混合好的物料倒入两辊筒之间,开始计时。待胶料包辊后进行割胶并打三角包,5min后待混炼均匀,打三角包下料备用。其它4个试样均按此方法混炼。

(4)调节辊筒之间的辊距稍小于下片厚度,把下

料的三角包放于两辊筒之间进行压片,待厚度均匀之后,下片备用。

(5)将胶片放置2h以上,待胶片均化后,使用裁刀宽度为10mm、长度为60mm的裁片机进行裁片。

1.4 性能测试

先测量试片的邵氏硬度、厚度,然后把每个试片裁出3个标准试片进行平行拉伸试验,试验结束,导出实验数据,依此作图。硬度:按GB/T531-1999进行测试。拉伸强度:按GB/T528-1998进行测试。

采用SEM观察PVC/CPE/GF共混物样条冲击断裂面的形态,观察GF在PVC基体中分散情况。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

(1)CPE的加入量对PVC/CPE/GF共混体系硬度的影响。

图1为GF及加入不同量的CPE对PVC/CPE/GF共混体系硬度的影响。

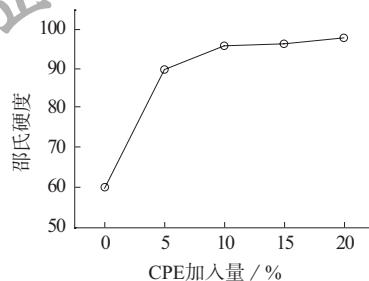


图1 CPE加入量不同时PVC/CPE/GF共混体系硬度

从图1可以看出,CPE的加入量为0%时,PVC/GF体系的硬度为60,随着CPE的逐渐加入,共混体系硬度增强,当CPE的加入量为5%时,PVC/CPE/GF共混体系的硬度为90,显著增强。这说明CPE做为相容剂在体系中有效的促进了GF在PVC基体中的分散,体系中共混物相容性增强,硬度不断升高^[12]。但是继续单纯的增加CPE的含量,PVC/CPE/GF共混体系的硬度并没有显著的变化。由于玻璃纤维增强热塑性塑料是一种新型轻质高强工程结构材料,同样会使该材料的拉伸、弯曲、压缩弹性模量及抗蠕变等性能得到很好的改善,说明共混体系的硬度主要由GF的加入而改变。

(2)CPE的加入量对PVC/CPE/GF共混体系拉伸强度的影响。

图2为CPE加入量不同时PVC/CPE/GF共混体系拉伸强度。如图2所示,PVC/CPE/GF

共混体系的拉伸强度随 CPE 含量的增加而增加。CPE 含量为 0% 时体系不成片状而是松散的,没有对此做试样、测拉伸。当 GF, CPE 与 PVC 共混时, CPE 胶原粒子和 GF 贯穿在 PVC 连续相中,随着 CPE 加入量的增加, GF 在 PVC 体系中均匀分散,相容性增强, PVC 共混体系的拉伸强度显著增强^[13]。从实验中得到: PVC 体系中 GF 的量为一, CPE 的加入量为 15% 时,体系的拉伸强度最大。

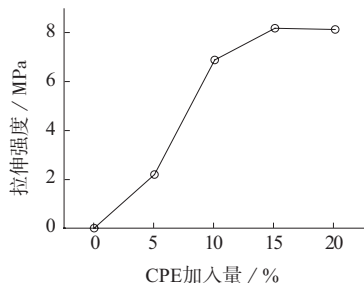


图2 CPE 的加入量不同时 PVC/CPE/GF 共混体系拉伸强度

(3) CPE 的加入量对 PVC/CPE/GF 共混体系断裂伸长率的影响。

图3为 CPE 加入量不同时 PVC/CPE/GF 共混体系断裂伸长率。从图3可见,随 CPE 量的增加, PVC/CPE/GF 共混体系的断裂伸长率不断提高。未加入 CPE 时由于试样松散,不成片,断裂伸长率趋近于零,而加入不同质量分数的 CPE 后,尤其加入配方试样质量的 15%~20% 时,其断裂伸长率显著提高,这是由于随 CPE 含量的增加, GF 在共混体系中得以均匀分散, CPE 和 GF 同时贯穿于 PVC 连续相中,加速形成完整的网络结构,从而提高了体系的断裂伸长率。

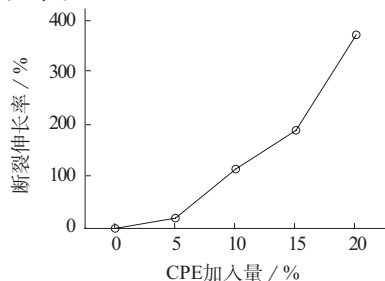


图3 CPE 加入量不同时 PVC/CPE/GF 共混体系断裂伸长率

(4) CPE 的加入量对 PVC/CPE/GF 共混体系拉伸弹性模量的影响。

图4为 CPE 加入量不同时 PVC/CPE/GF 共混体系拉伸弹性模量。如图4所示,在加入 CPE 之后, PVC/CPE/GF 共混体系的拉伸弹性模量在 CPE 加入量为配方质量的 5%~15% 时逐渐升高,此时经过改性后的 PVC 刚性较大,当 CPE 加入量

为配方质量的 15% 时,共混体系的拉伸弹性模量达到极值,继续加入 CPE 的质量,共混体系的拉伸弹性模量逐渐降低,说明 CPE 含量在 15% 时, PVC 共混材料韧性最好。

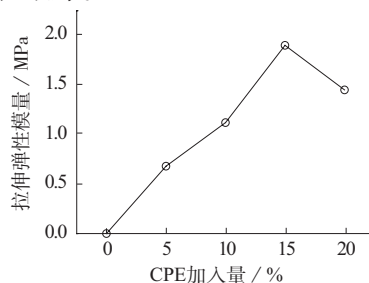
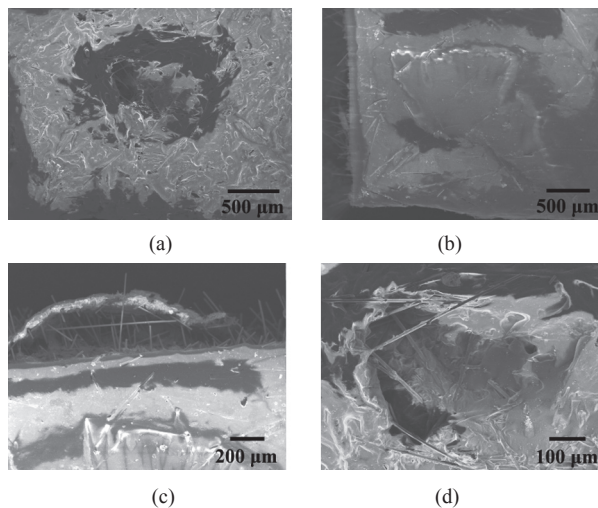


图4 CPE 加入量不同时 PVC/CPE/GF 共混体系拉伸弹性模量

2.2 GF 在 PVC/CPE/GF 复合材料中分散情况的 SEM 观察

图5为 PVC/CPE/GF 复合材料 SEM 照片。从图5可以看出,图5a中的 GF 分散不太均匀,与基体粘接不紧密,界面有缝隙;图5b中的 GF 分散均匀,与基体粘接紧密,界面缝隙不明显;图5c中的情况介于图5a和图5b之间。说明 CPE 在体系中能够很好促进 GF 的分散,加强界面粘接,明显提高复合材料的界面粘结性。图5d和图5b比较可以看出, PVC 体系中 CPE 的添加量为 5% 时,大部分 GF 已经分散,少量出现抱团现象,基体部分相容粘接。此现象与力学性能相一致。以上结果表明, CPE 的加入能够很好促进 GF 在体系中的分散。两者协同增韧,对提高复合材料力学性能具有重要影响^[14]。



CPE 含量: a—10%; b—15%; c—20%; d—5%

图5 PVC/CPE/GF 复合材料 SEM 照片

3 结论

GF 和 CPE 改性硬质 PVC 共混体系随 CPE 含量的增加,体系的硬度、拉伸强度、断裂伸长率和拉

伸弹性模量均出现了明显的变化。从数据显示,当CPE加入量为15%~20%时,拉伸强度、断裂伸长率达到最高值,拉伸弹性模量在CPE加入量为5%~15%之间时,刚性增强,但是CPE的加入量高于15%后又下降,说明经过改性的PVC弹性及韧性增强。当GF和CPE共同改性硬质PVC且GF质量一定时,CPE的加入量为15%~20%时为最佳值。当CPE和PVC有部分相容,共混物中存在网状结构时,PVC共混体系的强度提高,CPE的加入有效促进了GF在PVC/CPE/GF共混体系中的分散,使PVC/CPE/GF共混体系相容性增强,PVC基体韧性显著提高^[15]。

参考文献

- [1] 高中峰. PVC改性和加工应用工艺研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6): 150-153.
Gao Zhongfeng. Research Progress on Modification and Processing Application of PVC Resin[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6): 150-153.
- [2] 杨松, 张德龙, 杨秀玲, 等. 抗冲PVC注塑料的改性[J]. 聚氯乙烯, 2020, 48(9): 19-21.
Yang Song, Zhang Delong, Yang Xiuling, et al. Modification of injection molding impact PVC compound[J]. Polyvinyl Chloride, 2020, 48(9): 19-21.
- [3] 罗红萍. EVA/MBS/稀土三元共混改性PVC性能研究[J]. 广东化工, 2019, 46(20): 29-30, 11.
Luo Hongping. Research on properties of EVA/MBS/Rare earth commixture modified PVC[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(20): 29-30, 11.
- [4] 王贺, 韩爽, 顿立男, 等. 浅谈聚氯乙烯的改性研究与应用[J]. 塑料助剂, 2020(3): 47-52.
Wang He, Han Shuang, Dun Linan, et al. Research and application of polyvinyl chloride(PVC) and its modification[J]. Plastics Additives, 2020(3): 47-52.
- [5] 巴丽, 沈春晖, 高山俊. 聚氯乙烯共混增韧改性研究进展[J]. 中国塑料, 2017, 31(11): 20-26.
Ba Li, Shen Chunhui, Gao Shanjun. Research progress in blending toughening modification of PVC[J]. China Plastics, 2017, 31(11): 20-26.
- [6] 冯光峰, 樊陈莉, 洪娟, 等. CPE改性硬质PVC增韧效果的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(1): 18-21.
Feng Guangfeng, Fan Chenli, Hong Juan, et al. Study on toughening effect of CPE modified rigid PVC[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(1): 18-21.
- [7] 朱宝宁, 宇平, 陈晋阳, 等. 玻纤增强PVC材料的力学性能及耐热性能[J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(10): 19-22, 26.
Zhu Baoning, Yu Ping, Chen Jinyang, et al. Mechanical property and heat resistance of glass fiber reinforced PVC materials[J]. Polyvinyl Chloride, 2014, 42(10): 19-22, 26.
- [8] 刘玉星, 朱明娟. 聚氯乙烯低温增韧改性研究进展[J]. 广东化工, 2017(3): 113-114.
Liu Yuxing, Zhu Mingjuan. Research progress in toughening modification at low temperature of PVC[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017(3): 113-114.
- [9] 袁杰, 路琴, 唐健锋. GF及偶联剂改性PVC/稻壳木塑复合材料[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2): 42-45, 55.
Yuan Jie, Lu Qin, Tang Jianfeng. PVC/rice husk wood composites modified with glass fiber and coupling agent[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2): 42-45, 55.
- [10] 林旭东, 贾明印, 薛平. 连续玻纤增强PVC预浸料的制备成型工艺[J]. 工程塑料应用, 2019(3): 46-50.
Lin Xudong, Jia Mingyin, Xue Ping. Moulding process of continuous glass fiber reinforced PVC prepreg[J]. Engineering Plastics Application, 2019(3): 46-50.
- [11] 蒋里锋, 郑化安, 马建华, 等. 玻璃纤维增强PVC复合材料研究进展[J]. 聚氯乙烯, 2015, 43(9): 7-10.
Jiang Lifeng, Zheng Huaan, Ma Jianhua, et al. Research progress of glass fiber reinforced PVC composites[J]. Polyvinyl Chloride, 2015, 43(9): 7-10.
- [12] 张正红. 无机粒子/弹性体协同增韧PVC的力学性能研究[J]. 山东化工, 2014, 43(12): 47-48, 55.
Zhang Zhenghong. Study on mechanical properties of PVC toughened inorganic particles/ elastomer[J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43(12): 47-48, 55.
- [13] 张庆法, 蔡红珍, 杨科研, 等. CPE对PVC木粉复合材料动态力学性能及耐热性能的影响[J]. 塑料科技, 2017, (6): 36-40.
Zhang Qingfa, Cai Hongzhen, Yang Keyan, et al. Effect of CPE on dynamic mechanical properties and heat resistance of PVC/wood powder composites[J]. Plastics Science and Technology, 2017(6): 36-40.
- [14] 王红瑛, 游丰阡, 张凯舟. 长玻纤增强PVC/PP复合材料性能的研究[J]. 现代机械, 2013(4): 67-70.
Wang Hongying, You Fengsheng, Zhang Kaizhou. Study on long glass fiber reinforced PVC/PP composite[J]. Modern Machinery, 2013(4): 67-70.
- [15] 杨康, 曾化雨, 钟安澜, 等. 氯乙烯共聚弹性体对聚氯乙烯的改性及性能影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(9): 16-21.
Yang Kang, Zeng Huayu, Zhong Anlan, et al. Effect of vinyl chloride copolymer elastomer on modification and properties of PVC[J]. China Plastics, 2020, 34(9): 16-21.