

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.009

高性能聚氯乙烯复合材料的研究

刘军舰,郝加杰,梁贵东,罗诗明,樊江河,刘华官,沈亮涵

(上汽通用五菱汽车股份有限公司,广西柳州 545007)

摘要:以聚氯乙烯(PVC)为基体、热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)为增韧剂、连续玻璃纤维(GF)为增强剂,通过熔体浸渍挤出工艺制备高性能PVC复合材料,并对其力学性能、耐热性能和动态力学性能进行研究。结果表明,随着PUR-T或连续GF含量增加,复合材料的力学性能和耐热性能均得到提高,当PUR-T/PVC质量比为2/8,连续GF质量分数为30%时,复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、维卡软化温度分别为83.42 MPa, 19.81 kJ/m², 106.33 MPa, 8 823.36 MPa和74.1℃;随着连续GF含量增加,复合材料的储能模量和玻璃化转变温度提高,损耗因子降低;扫描电子显微镜测试结果表明连续GF在PVC中保持了较长的长度,分散性良好。

关键词:聚氯乙烯;玻璃纤维;高性能;增韧剂;复合材料

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0044-05

Study of High Performance Polyvinyl Chloride Composites

Liu Junjian, Hao Jiajie, Liang Guidong, Luo Shiming, Fan Jianghe, Liu Huaguan, Shen Lianghan
(SAIC-GM-Wuling Automobile Co. Ltd., Liuzhou 545007, China)

Abstract: High performance polyvinyl chloride (PVC) composites were prepared by using melt-impregnation extruding process with taking PVC as matrix, thermoplastic polyurethane elastomer (PUR-T) as toughening agent, continuous glass fiber (GF) as reinforcer. The mechanical properties, heat resistance and dynamic mechanical properties of the composites were studied. The results show that the mechanical properties and heat resistance of the composites are enhanced with the increase of PUR-T or continuous GF content. When the mass ratio of PUR-T/PVC is 2/8 and the mass fraction of continuous GF is 30%, the tensile strength, notched izod impact strength, flexural strength and modulus, vicat softening temperature of the composite is 83.42 MPa, 19.81 kJ/m², 106.33 MPa, 8 823.36 MPa, 74.1℃ respectively. With increasing continuous GF content, the storage modulus and glass transition temperature of the composites increase and the loss factor decreases. SEM results demonstrate that the continuous GF keeps longer length in PVC matrix and has very good dispersibility.

Keywords: polyvinyl chloride; glass fiber; high performance; toughening agent; composite

聚氯乙烯(PVC)具有优良的综合性能且价格低廉,被广泛用于建筑塑料管材、汽车内饰件等,但存在缺口冲击强度低、热稳定性与加工性能差等缺陷^[1-3]。热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)是一种性能优良的增韧剂,其能够提高PVC韧性和热稳定性^[4],同时,还能够提高PVC的加工流动性,并起增塑效果^[5]。但PVC经过增韧改性后,强度和刚性会相应降低,因而又需要对其进行增强。利用玻璃纤维(GF)对PVC进行增强,所得复合材料的强度、模量、刚性等性能将大大提高^[6]。相比于短切GF,连续GF增强热塑性树脂基复合材料具有更高的刚度、强度,同时具有更好的耐热性、抗蠕变性、尺寸稳定性等^[7-8]。为此,笔者以PUR-T为增韧剂、连续GF为增强剂,采用自行研发的熔体浸渍挤出工艺制备高

性能PVC复合材料,讨论了PUR-T与连续GF含量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC:S-1000,齐鲁石化公司;

PUR-T:2103-80AE-E,诺誉化工亚太有限公司;

GF:988,巨石集团有限公司;

抗氧化剂:Finox245,东莞市凯越化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:CTE.35型,南京瑞亚高聚物装

联系人:刘军舰,硕士,主要从事汽车内外饰件的开发与应用

收稿日期:2016-01-12

备有限公司;

塑料注射成型机: CJ-80 型, 无锡海天机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思技术有限公司;

缺口制样机: QYJ1251 型, 美斯特工业系统有限公司;

长颗粒切粒机: PQS-150 型, 南京强瑞机械厂;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科技技术仪器有限公司;

维卡软化温度测试仪: RRHDv4 型, 英国 RAY-RAN 公司;

动态热机械分析仪: Q800 型, 美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备

按照一定比例将干燥好的 PVC, PUR-T 与适量的抗氧剂混合均匀, 然后加入到同向双螺杆挤出机中进行挤出, 主机螺杆转速设为 200 r/min, 挤出温度分别设为 190, 195, 200, 205, 215, 220℃; 将连续 GF 送入特制的浸渍口模, 浸渍温度为 235℃, 在口模中使连续 GF 被挤出的熔体浸渍完全, 通过切粒机制得长度为 8~12 mm 的粒料; 最后通过塑料注射成型机注塑为标准试样, 注塑温度设为 195, 200, 205, 210℃。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率为 2 mm/min;

动态力学性能测试: 试样尺寸为 60 mm × 10 mm × 4 mm, 测试频率为 1 Hz, 升温速率为 3℃/min, 温度测试范围为 -50~150℃;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试, 测试压力为 50 N, 升温速率为 50℃/h;

SEM 分析: 将试样冲击断面经真空镀金后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T 对 PVC 复合材料性能的影响

(1) 力学性能。

PUR-T 含量对 PVC 复合材料力学性能的影响

如表 1 所示, 其中 GF 的质量分数为 30%。从表 1 可以看出, 随着 PUR-T 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈增加趋势。这可能是因为 PUR-T 本身具有较高的硬度, 且与 PVC 的相容性好, 可以很好地对 PVC 进行增韧, 同时在一定程度上提高了 PVC 复合材料的拉伸强度和弯曲强度。当 PUR-T 与 PVC 的质量比为 1/9 时, PVC 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 79.1 MPa, 16.1 kJ/m², 91.0 MPa 和 7613.2 MPa; 而当 PUR-T 与 PVC 的质量比为 4/6 时, PVC 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 91.3 MPa, 24.5 kJ/m², 121.3 MPa 和 9103.2 MPa, 相对于 PUR-T 与 PVC 的质量比为 1/9 时, PVC 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 15.4%, 52.2%, 24.9% 和 19.6%。

表 1 PUR-T 含量对 PVC 复合材料力学性能的影响

项 目	PUR-T/PVC 的质量比			
	1/9	2/8	3/7	4/6
拉伸强度/MPa	79.1	83.4	89.2	91.3
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	16.1	19.8	22.1	24.5
弯曲强度/MPa	91.0	106.3	111.1	121.3
弯曲弹性模量/MPa	7613.2	8823.3	8916.2	9103.2

(2) 耐热性能。

PUR-T 含量对 PVC 复合材料维卡软化温度的影响如表 2 所示, 其中 GF 的质量分数为 30%。从表 2 可以看出, 复合材料的维卡软化温度随着 PUR-T 含量的增加而提高, 这可能是由于 PUR-T 与 PVC 之间的相容性较好, 提高了两者之间的结合力, 从而使复合材料的维卡软化温度增加。当 PUR-T 与 PVC 的质量比为 1/9 时, 复合材料的维卡软化温度为 66.5℃; 而 PUR-T 与 PVC 的质量比为 4/6 时, 复合材料的维卡软化温度为 77.9℃, 相对于 PUR-T 与 PVC 的质量比为 1/9 时, 复合材料的维卡软化温度提高了 17.1%。

表 2 PUR-T 含量对 PVC 复合材料维卡软化温度的影响 ℃

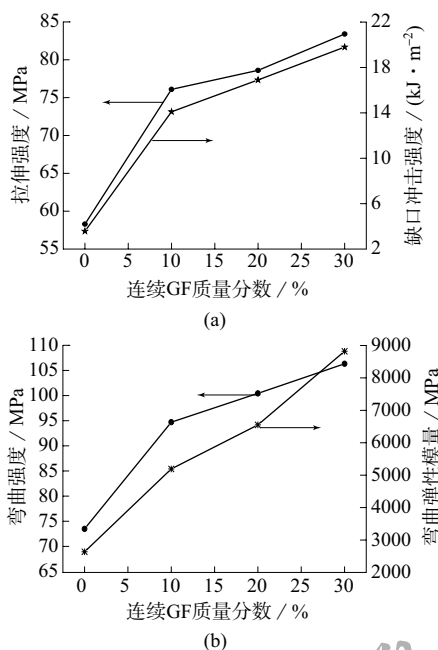
项 目	PUR-T/PVC 的质量比			
	1/9	2/8	3/7	4/6
维卡软化温度	66.5	74.1	75.6	77.9

结合表 1 和表 2 可以看出, 当 PUR-T 与 PVC 的质量比大于 2/8 后, 其对应的复合材料弯曲性能和维卡软化温度增加幅度不是很大, 同时考虑成本因素, 在后续的研究中, 将 PUR-T 与 PVC 的质量比确定为 2/8。

2.2 连续 GF 对 PVC 复合材料性能的影响

(1) 力学性能。

连续 GF 含量对 PVC 复合材料力学性能的影响如图 1 所示。



a—拉伸强度与缺口冲击强度; b—弯曲强度与弯曲弹性模量

图1 连续 GF 含量对 PVC 复合材料力学性能的影响

从图 1 可以看出,随着连续 GF 含量增加,复合材料的力学性能逐渐提高。当未加入连续 GF 时,材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 58.31 MPa, 3.57 kJ/m^2 , 73.48 MPa 和 2637.66 MPa,而当连续 GF 质量分数为 30% 时,复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 83.42 MPa, 19.81 kJ/m^2 , 106.33 MPa 和 8823.36 MPa,较未加连续 GF 时分别提高了 43.06%, 454.90%, 44.71% 和 234.51%,复合材料力学性能得到大幅提高。

(2) 耐热性能。

连续 GF 含量对 PVC 复合材料维卡软化温度的影响如图 2 所示。

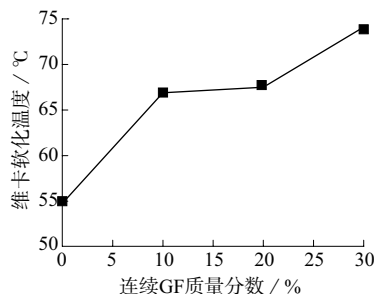


图2 连续 GF 含量对 PVC 复合材料维卡软化温度的影响

从图 2 可以明显看出, PVC 复合材料的维卡软化温度随着连续 GF 含量的增加而升高,这是由于连续 GF 的加入,使 PVC 基体树脂分子链段受阻,提高了 PVC 复合材料的刚性,提高了复合材料的维卡软化温度。当未添加连续 GF 时,材料的维卡软化温度为 54.8 $^{\circ}\text{C}$,当连续 GF 质量分数为 30% 时,复合材料的维卡软化温度为 74.1 $^{\circ}\text{C}$,相对未加入连续 GF 时的复合材料提高了 35.22%。

(3) 动态力学性能。

不同连续 GF 含量的 PVC 复合材料的储能模量如图 3 所示。从图 3 可以看出,复合材料储能模量随着连续 GF 含量的增加而增加,这是因为连续 GF 能够增加材料的刚性,从而使材料的储能模量增大。

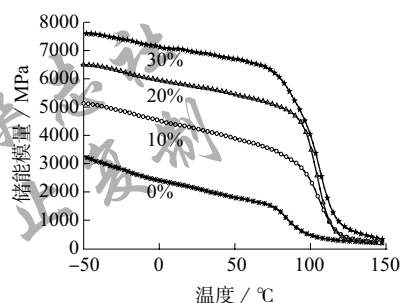
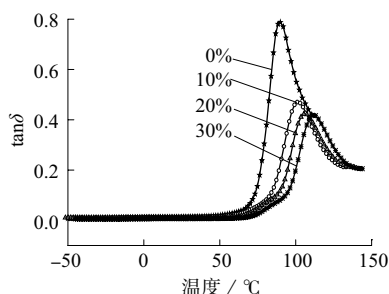


图3 不同连续 GF 含量的 PVC 复合材料的储能模量

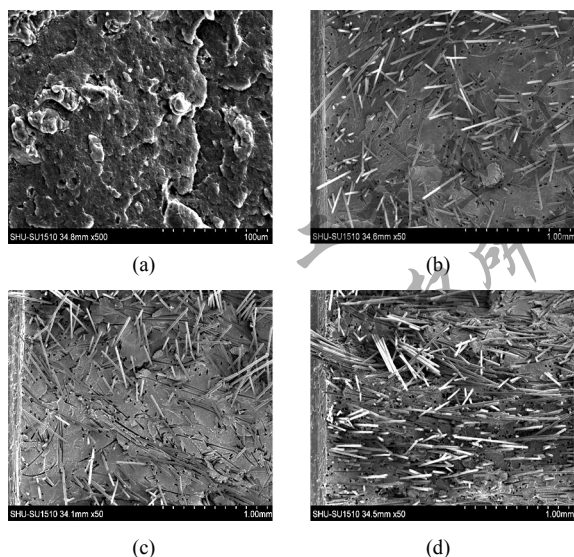
从图 3 可以明显看出, PVC 复合材料存在明显的玻璃态、玻璃化转变、橡胶态等 3 个不同的状态。玻璃态的区域在 72 $^{\circ}\text{C}$ 以前,由于 PUR-T 和 PVC 的分子主链被冻结而不能产生运动使复合材料表现较高的储能模量,且复合材料的储能模量变化不大;玻璃化转变区在 72 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,此时 PUR-T 和 PVC 的分子主链在自由体积内运动,因此导致材料的储能模量下降非常明显;橡胶态区域在 120 $^{\circ}\text{C}$ 以后,此时 PUR-T 和 PVC 分子链发生了玻璃-橡胶松弛,从而使材料的储能模量降低^[9-11]。

不同连续 GF 含量的 PVC 复合材料的损耗因子 ($\tan\delta$) 如图 4 所示。从图 4 可以看出,复合材料出现了一个 α 松弛峰, α 松弛对应于 PVC 复合材料主链的玻璃化转变,该峰所对应的温度为复合材料的玻璃化转变温度 (T_g)。可以发现, PVC 复合材料的 T_g 随着连续 GF 含量增加而增大,同样可以看出,随连续 GF 含量的增加, PVC 复合材料的 $\tan\delta$ 峰值降低,这可能是因为连续 GF 含量增加后, PUR-T 和 PVC 树脂含量相应降低,从而导致其 $\tan\delta$ 峰值减小^[12-13]。

图4 不同连续 GF 含量的 PVC 复合材料的 $\tan \delta$

(4) 断面形貌。

图5为不同连续GF含量的PVC复合材料的断面SEM照片。从图5可以看出,断面中的GF保留了较长的长度,且在基体中分散良好,并且断面出现了很多GF被拔出后留下的孔洞,表明GF通过拔出脱粘可消耗一部分冲击能量,这些因素决定了制备的PVC复合材料具有较高的强度、刚性和韧性,力学性能优良^[14-15]。



GF 质量分数: a—0%; b—10%; c—20%; d—30%

图5 不同连续 GF 含量的 PVC 复合材料断面 SEM 照片

3 结论

(1) 随 PUR-T 或连续 GF 含量的增加, PVC 复合材料的力学性能和耐热性能均得到提高,当 PUR-T/PVC 的质量比为 2/8, 连续 GF 的质量分数为 30% 时,制备的高性能 PVC 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量以及维卡软化温度分别为 83.42 MPa, 19.81 kJ/m², 106.33 MPa, 8 823.36 MPa 和 74.1℃。

(2) 随着 GF 含量的增加,复合材料的储能模量和 T_g 升高、损耗因子降低。

(3) 连续 GF 在 PVC 基体树脂中保持了一定的

长度,具有良好的分散性。

参考文献

- [1] 肖欢,李侃社,丁胜春. PVC/TPU 共混材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(12):144-147.
Xiao Huan, Li Kanshe, Ding Shengchun. Preparation and performances of PVC / TPU blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(12):144-147.
- [2] 叶成兵,张军,周圣中. 热塑性聚氨酯与聚氯乙烯共混改性研究[J]. 中国塑料,2004,18(8):48-52.
Ye Chengbing, Zhang Jun, Zhou Shengzhong. Study on the modification of thermoplastic polyurethane and poly(vinyl chloride) blends[J]. China Plastics, 2004, 18(8):48-52.
- [3] 邹素华,高留意. TPU 与 CPE、HPVC 共混物的研究[J]. 中国塑料,2001,15(5):36-38.
Wu Suhua, Gao Liuyi. Study on blend of TPU with CPE and HPVC[J]. China Plastics, 2001, 15(5):36-38.
- [4] 欧阳娜,李云龙,林松柏,等. 聚氯乙烯与热塑性聚氨酯共混材料的制备及性能[J]. 化工新型材料,2014,42(4):47-49.
Ou Yangna, Li Yunlong, Lin Songbo, et al. Study on preparation and properties of poly(vinyl chloride) and thermoplastic polyurethane blending[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(4):47-49.
- [5] 焦雷,陈聪,陈程,等. 交联型 PVC/TPU 轻质材料的制备和表征[J]. 高分子学报,2012(5):513-522.
Jiao Lei, Chen Chong, Chen Cheng, et al. Preparation and characterization of cross-linked PVC / TPU lightweight materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(5):513-522.
- [6] 顾庆根,吴靖,冯金海,等. 玻璃纤维增强聚氯乙烯界面结构优化及性能研究[J]. 华东理工大学学报,1995(5):590-593.
Gu Qinggen, Wu Jing, Feng Jinhai. Interfacial optimization and mechanical properties of glass fiber reinforced PVC[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1995(5):590-593.
- [7] Zhang Daohai, He Min, Guo Jianbing, et al. Mechanical properties, morphology and dynamic mechanical properties of LGF / TPU / SAN composites[J]. Fibers and Polymer, 2014, 15(4):794-799.
- [8] 张宇,刘恩,段召华. 相容剂对长玻纤增强尼龙 66 树脂力学性能和流变行为的影响[J]. 塑料工业,2011,39(1):93-96.
Zhang Yu, Liu En, Duan Zhaohua. The influence of compatilizer on mechanical properties and rheological behavior of long glass fiber reinforced nylon66[J]. Plastics Industry, 2011, 39(1):93-96.
- [9] Vilas J L, Laza J M, Garay M T, et al. Unsaturated polyester resins cure:Kinetic, rheologic, and mechanical dynamical analysis.II.The glass transition in the mechanical dynamical spectrum of polyester networks[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2001, 39(1):146-152.
- [10] 张道海,何敏,郭建兵,等. 相容剂对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料性能的影响[J]. 高分子学报,2014(3):378-384.
Zhang Daohai, He Min, Guo Jianbing, et al. Effects of compatilizer on performance of long glass fiber reinforced polystyrene

- composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(3):378-384.
- [11] Khonakdara H A. Dynamic mechanical analysis and thermal properties of LLDPE / EVA / modified silica nanocomposites[J]. Composites Part B:Engineering, 2015, 76:343-353.
- [12] Guo Jianbing, Zhang Daohai, Shao Huiju, et al. Preparation and properties of LGF / ER / TPU / PMMA composites[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2015, 22(1):17-23.
- [13] 何颖, 龚维, 张道海, 等. 增容剂对 GF 增强 SAN 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11):122-126.
- He Ying, Gong Wei, Zhang Daohai, et al. Effect of compatibilizers on properties of glass fiber reinforced styrene-acrylonitrile plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):122-126.
- [14] He Min, Zhang Daohai, Guo Jianbing, et al. Mechanical, thermal, and dynamic mechanical properties of long glass fiber-reinforced thermoplastic polyurethane / polyoxymethylene composites[J]. Polymer Composites, 2014, 35(10):2 067-2 073.
- [15] 危学兵, 刘廷福, 刘军舰, 等. 长玻纤增强聚甲醛复合材料的制备与性能 [J]. 塑料, 2014, 43(2):23-25.
- Wei Xuebing, Liu Tingfu, Liu Junjian, et al. Preparation and properties of long glass fiber reinforced polyformaldehyde composite[J]. Plastics, 2014, 43(2):23-25.

长纤维增强热塑性塑料潜力巨大

据全球性市场机构美国 Lucintel 公司分析, 未来长纤维增强热塑性塑料 (LFT) 市场在汽车、消费品和工业品市场将会有良好的发展潜力。2016 年至 2020 年, 全球 LFT 市场预计将以 5.4% 的年复合增长率增长。

驱动全球 LFT 市场需求上升的原因主要是轻量化需求的上升, 热塑性复合材料凭借其良好的性能, 成为汽车、消费品和工业品领域的理想材料。

玻璃和碳纤维常结合 PA 和 PP 材料应用于生产 LFT。美国 Lucintel 公司预测: 未来五年内 LFT 的需求将会随着终端用户行业日益增长的需求而实现增长。LFT 市场应用中, 汽车行业仍占据主导地位, 且需求增长速度将明显高于平均增长水平, 汽车生产的增长带动了对轻质材料需求的增长, 此外为实现更高的燃油效率以及降低气体排放等原因又将刺激该市场进一步发展。

在预测期内, 因对复合材料验收的高标准要求, 该材料仍将在全球市场占据主导地位, 同时, 热塑性塑料基复合材料的生长以及终端行业的生长都将进一步促进该市场的大力发展。此外由于复合材料在汽车、消费品和工业产品的利用越来越频繁, 预计该材料在亚太地区和世界其它地区将见证显著发展趋势。

对于市场扩张, Lucintel 公司的报告建议相关企业需注重该材料的创新和研发, 以生产具有更高刚度、良好冲击强度以及更卓越的美观度属性的产品, 增加 LFT 材料的独特性以及应用的广泛性。此外该报告还进一步建议为终端用户研发高性能产品, 与客户建立双赢合作发展关系。

全球 LFT 发展趋势将直接影响行业动态。目前沙特基础工业、塞拉尼斯公司、RTP 公司、Techno Compound 公司以及 Chisso / JNC 公司是长纤维增强热塑性塑料的主要供应商。(复材展)

限塑令推动了聚乳酸塑料发展

出于环境保护和可持续发展的目的, 近年我国各省市禁限塑的步伐不断加快。比如, 《吉林省禁止生产和销售一次性不可降解塑料购物袋、塑料餐具规定》于 2015 年 1 月施行, 规定全省范围内禁止生产、销售一次性不可降解塑料

购物袋、塑料餐具。这使吉林省成为我国首个全面禁塑的省份。业界专家一致认为, 禁塑令之下, 以聚乳酸为主的生物可降解材料是替代石油基塑料购物袋、塑料餐具的最主要选择。因此, 禁塑令会为聚乳酸产业带来较大的市场空间。

吉林省发改委副主任宋刚表示, 2012 年, 全国塑料消费量为 5 400 多万 t, 化纤产量为 3 800 万 t。若以聚乳酸制品将两者各自替代 10%, 就能形成 3 000 多亿元的产值。吉林省将借助政策优势, 抢占先机, 力争形成完整的聚乳酸产业链和产业集群。

此外, 《江苏省循环经济促进条例》已由江苏省第十二届人民代表大会于 2015 年 9 月通过, 自 2016 年 1 月 1 日起施行。该条例规定, 超市、商场、集贸市场等商品零售场所销售或无偿提供不可降解塑料购物袋的, 由县级以上地方人民政府监管部门责令限期改正, 并可处以罚款。

清华大学化学工程系高分子科学与工程实验室主任郭宝华教授表示, 随着群众环保意识的提高, 政府对“白色污染”的治理决心也会越来越大, 像吉林禁塑令和江苏的循环经济促进条例这样对可降解塑料制品的政策支持, 将来一定会在全国普及开来。

除了地方政策, 国家层面也有对聚乳酸的利好政策。比如, “中国制造 2025” 要求, 要高度关注颠覆性新材料对传统材料的影响, 做好超导材料、纳米材料、石墨烯、生物基材料等战略前沿材料的提前布局和研制, 加快基础材料升级换代。这也为聚乳酸未来的发展指明了前景。(中塑机网)

印度未来 5 年塑料包装市场将翻一倍

据印度当地发布的报告显示, 至 2020 年, 印度塑料包装业的销售额将比现在增加一倍以上, 达到 730 亿美元, 年增长率将为 18%。增长的主要原因是人口的增长、生活方式的改变和当地人收入的增加。

除此之外, 印度包装业增长的原因还包括农村日益增长的需求、电子商务的迅速爆发和零售业的繁荣。

报告称, 目前印度塑料包装业的销售额约为 320 亿美元, 只占了全球塑料包装业的 4%。印度的人均包装消费只有 4.3 kg, 与德国的 42 kg 相比非常低。

(CPRJ 中国塑料橡胶)