

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.009

芳香酸钙刚性粒子增韧聚氯乙烯

滕业方¹, 张宁^{1,2}, 张莉娜³

(1. 常州轻工职业技术学院轻工工程系, 常州 213164; 2. 上海大学材料科学与工程系, 上海 200720; 3. 江苏爱特恩高分子材料有限公司, 常州 213164)

摘要: 选用硬脂酸(HSt)与钛酸酯偶联剂131分别对芳香酸钙(CaT)表面进行处理; 观察了处理前后CaT在聚氯乙烯(PVC)中的分散状况与界面结合。研究了CaT对PVC拉伸性能、冲击性能的影响。结果表明, CaT表面未处理, 当其含量为4份时, PVC的缺口冲击强度由2.9 kJ/m²提高至3.6 kJ/m², 拉伸强度略有上升; CaT表面经3%HSt处理后, 分散性能变好, 改性效果明显, 当其含量为4份时, PVC的综合性能最好, 其拉伸强度由53.5 MPa提高至56.0 MPa, 缺口冲击强度由2.9 kJ/m²上升至3.7 kJ/m²。CaT表面经2%钛酸酯偶联剂131处理后, 界面结合性能明显变好, 当其含量为6份时, PVC的综合性能最好, 其拉伸强度由53.5 MPa上升至57.5 MPa左右, 缺口冲击强度由2.9 kJ/m²上升至4.05 kJ/m²; 扫描电子显微镜发现CaT表面处理后, 在PVC中分散更加均匀, 界面结合得更好, 更大程度发挥了刚性粒子增韧效果。

关键词: 芳香酸钙; 刚性粒子增韧; 聚氯乙烯; 钛酸酯偶联剂; 硬脂酸; 表面处理

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0035-04

Polyvinyl Chloride Toughen by Aromatic Acid Calcium Rigid Particle

Teng Yefang¹, Zhang Ning^{1,2}, Zhang Lina³

(1. Changzhou Vocational Institute of Light Industry, Changzhou 213164, China; 2. School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200720, China; 3. Jiangsu ATE Polymer Materials Co. Ltd., Changzhou 213164, China)

Abstract: The surface of CaT were treated by stearic acid (HSt) or titanate coupling agent 131. The dispersion of CaT in polyvinyl chloride (PVC) was observed by electron microscopic scanning (SEM) before and after treatment. The effect of CaT on the tensile properties and impact properties of polyvinyl chloride (PVC) was studied. It is found that when CaT content is 4 phr without treatment is added, the impact strength of PVC is increased from 2.9 kJ/m² to 3.6 kJ/m², and the tensile strength is increased slightly; When the surface of CaT is treated by 3% HSt, the dispersion performance of PVC is improved, and the effect is obvious. When CaT content is 4 phr, the comprehensive performance of PVC is best, and the tensile strength is increased from 53.5 MPa to 56.0 MPa, and the notched impact strength is increased from 2.9 kJ/m² to 3.7 kJ/m²; When the surface of CaT is treated by 2% titanate coupling agent 131, the interface binding properties of PVC is significantly better. When CaT content is 6 phr, the comprehensive performance is best, and the tensile strength of PVC is increased from 53.5 MPa to 57.5 MPa, and the notched impact strength is increased from 2.9 kJ/m² to 4.05 kJ/m²; The SEM photo shows that when the surface of CaT is treated, the dispersion is more uniform, the interface is more firmly, and the rigid particle toughening effect is better.

Keywords: aromatic acid calcium; rigid particle toughening; polyvinyl chloride; titanate coupling agent; stearic acid; surface treatment

聚氯乙烯(PVC)材料脆性大, 因此增韧改性一直是研究的热点, 目前主要的改性方法包括弹性体增韧、刚性粒子增韧^[1-3]、弹性体与刚性粒子复配^[4]。弹性体主要包括氯化聚乙烯(PE-C)^[5]、丙烯酸酯弹性体(ACR)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)^[6]、热塑性聚氨酯(PUR-T)等, 刚性粒子主要为纳米碳酸钙^[7]、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)。弹性体可提高脆性高分子

材料的韧性, 但往往会降低其模量; 无机纳米刚性粒子常用于改善高分子材料的韧性和模量, 并降低成本, 但纳米粒子在分子基体中的分散较难控制^[8-9]。

芳香酸钙(CaT)^[10-11]是江苏爱特恩高分子材料有限公司与华东理工大学、常州大学、常州轻工职业技术学院等高校联合开发的新型刚性粒子改性剂,

联系人: 滕业方, 副教授, 主要从事高分子改性方面的研究

收稿日期: 2016-02-14

2015年生产6000 t左右,主要应用于PVC复合地板、PVC电线电缆料、PVC管件与型材,能有效地改善PVC材料的加工性能,并提高力学性能。与传统刚性粒子碳酸钙相比,芳香酸钙具有更好的分散性,更高的稳定性,与HCl发生反应也不会放出CO₂气体等优点,在常见硬质PVC配方的基础上,研究了芳香酸钙作为刚性粒子改性剂对PVC力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG5,山东茌平信发聚氯乙烯有限公司;

CaT:平均粒径1 μm,自制;

硫醇甲基锡热稳定剂:CTM-181,深圳市创宝齐化工有限公司;

内润滑剂:G60,上海杰士杰化学有限公司;

亚磷酸酯:JH1500,无锡嘉弘塑料厂;

MBS:66,山东万达化工有限公司;

硬脂酸(HSt):1801,南方油脂有限公司;

PE蜡:117-72,吴江市泉诚化工有限公司;

钛酸酯偶联剂:131,南京甲冠化工有限公司;

钛白粉:R902,美国杜邦公司。

1.2 仪器及设备

注塑机:BT80V型,广州博创机械有限公司;

高速混合机:SHR-10A型,张家港通沙塑料有限公司;

双辊开炼机:BL6175型,宝轮精密检测仪器有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:ZBC1400-2型,美特斯工业系统(中国)公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM6360LA型,日本三洋公司。

1.3 试样制备

(1) CaT表面处理。

将CaT加入到高速混合机中于110℃下混合,待料温达到100℃时,加入CaT质量3%的HSt或2%钛酸酯偶联剂131混合20 min,出料备用。

(2) 物料预混合。

将100质量份的PVC加入到高速混合机,低转速下,通过顶端加料口依次加入2份的硫醇甲基锡热稳定剂、0.3份的亚磷酸酯、0.5份的内润滑剂、5份的MBS、4份的钛白粉、1份的PE蜡,最后加CaT

分别为0,2,4,6,8份。高速混合20 min出料。

(3) 炼塑与压片。

将预混合后的物料加入到双辊开炼机中,于185℃开炼10 min后拉片,出片后按照模具形状进行裁剪,放入平板硫化机中预压预热5 min,加压5 min,最大压力为10 MPa,制备出厚度为1 mm左右片材用作拉伸试样,厚度为4 mm左右板材制作冲击试样。

1.4 性能测试与结构表征

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试:I型试样,拉伸速度为20 mm/min,温度(23±2)℃,测试试样不少于5个,取平均值;

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试:A型缺口,温度(23±2)℃,测试试样不少于10个,取平均值;

SEM分析:样品液氮脆断,喷金处理后采用SEM观察。

2 结果与讨论

2.1 未处理CaT质量分数对PVC力学性能影响

图1为未处理的CaT的含量对PVC拉伸强度的影响。由图1看出,CaT表面未处理时,随着CaT含量的增加,拉伸强度先升后降,在其为4份左右时出现极大值。拉伸强度由52.5 MPa上升至53.0 MPa。因为CaT含量较低时,CaT在PVC体系中能够较好地分散,在PVC材料受到拉伸应力作用时,起到了应力集中点的作用,故PVC拉伸强度上升,当CaT超过4份后,因PVC本身黏度大,且CaT表面的羟基导致其在体系中团聚,形成薄弱点,受到拉伸作用时,薄弱点易发展成裂纹导致材料断裂,因此拉伸强度下降。

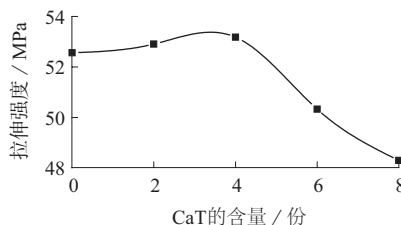


图1 CaT含量对PVC拉伸强度的影响

图2为CaT含量对PVC断裂拉伸应变的影响。由图2可见,CaT表面未处理时,随着含量的增加,断裂拉伸应变基本呈现上升趋势,当其含量超过4份后,逐步趋于平稳。断裂拉伸应变由20%升至44%左右。因为CaT中苯环体积大,在PVC分子链间起到了隔离作用,减少了PVC分子链的互相作用,导致分子链发生滑移变异,因此当含量低于4

份, PVC 断裂拉伸应变明显上升。当 CaT 含量超过 4 份后, CaT 分散困难而呈团聚区, 团聚区内部的 CaT 无法发挥隔离作用, 因此 CaT 含量超过 4 份后, PVC 断裂拉伸应变趋于平稳。

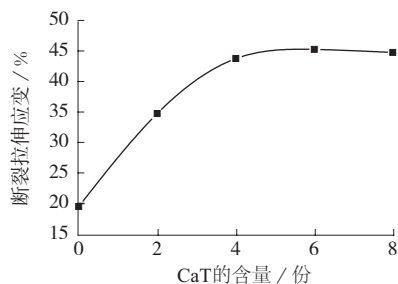


图2 CaT 含量对 PVC 断裂拉伸应变的影响

图3为CaT含量对PVC缺口冲击强度的影响。由图3可见, CaT表面未处理时, 随着含量的增加, 缺口冲击强度先升后降, 在其含量为4份左右时出现极大值。缺口冲击强度由 2.9 kJ/m^2 上升至 3.6 kJ/m^2 。根据“冷拉机理”, 当材料受到外力作用时, 分散相粒子受到垂直于应力方向所产生的压缩应力的作用。当该压缩应力足够大时, 刚性的分散相粒子会发生脆性—韧性转变, 或引起分散相粒子周围基体的屈服(或同时发生), 并在形变过程中吸收大量的能量, 从而使材料表现出韧性破坏。当CaT含量超过4份后, 团聚导致材料内部薄弱点增多, 且各处性能差异性变大, 因此缺口冲击强度反而下降。

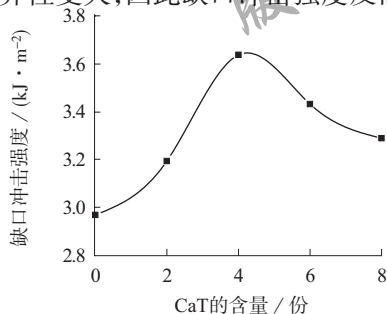


图3 CaT 含量对 PVC 缺口冲击强度的影响

2.2 表面处理后 CaT 含量对 PVC 力学性能影响

图4为表面处理后的CaT含量对PVC拉伸强度的影响。由图4可见, CaT表面经3%HSt处理后, 拉伸性能与处理前相比均有所提高, 当其含量为4份左右出现极大值, 拉伸强度由 53.5 MPa 上升至 56.0 MPa 。其含量超过4份后, 下降趋势也有所减缓。这是因为: 其一, HSt能与CaT粒子表面的 Ca^{2+} 发生化学作用, 在粒子表面形成接枝链段, 提高了CaT粒子与PVC的相容性与界面结合; 其二, 未反应的HSt在体系中起到了分散剂作用, 减少了CaT粒子的团聚。CaT经2%钛酸酯偶联剂131处

理后, 当CaT含量为6份左右时出现极大值, PVC的拉伸强度由 53.5 MPa 上升至 57.5 MPa 。这是因为钛酸酯偶联剂131与CaT粒子表面的羟基形成化学键, 使其表面包覆了有机链段, 大幅度提高了CaT与PVC的结合性能, 故PVC的拉伸强度明显上升。

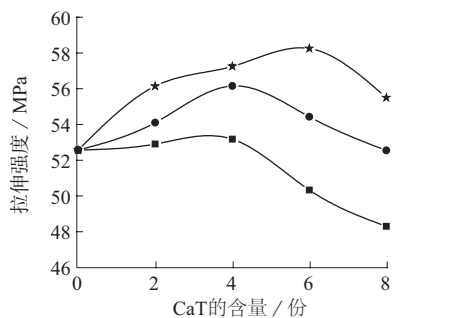


图4 表面处理后 CaT 含量对 PVC 拉伸强度的影响

图5为表面处理后的CaT含量对PVC断裂拉伸应变的影响。由图5可见, CaT表面经3%HSt或2%钛酸酯偶联剂131处理后, 断裂拉伸应变与处理前相比明显提高, 2%钛酸酯偶联剂131处理后断裂拉伸应变由20%上升至55%, 3%HSt处理后断裂拉伸应变由20%上升至60%。这是因为, CaT表面处理后, 减少了粒子的团聚, 提高了在PVC体系中的分散性, 更加充分地发挥了CaT的隔离作用, 减小了分子链的作用力, 所以断裂拉伸应变均提高, 又因为未反应的HSt在PVC体系中具有内润滑功能, 进一步降低了分子链的作用力, 因此3%的HSt比2%的钛酸酯偶联剂131效果更加明显。

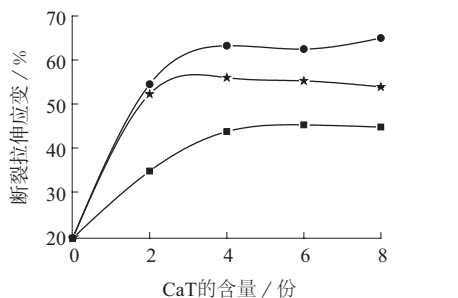


图5 表面处理后 CaT 含量对 PVC 断裂拉伸应变的影响

图6为表面处理后CaT的含量对PVC缺口冲击强度的影响。由图6可见, CaT经3%HSt或2%钛酸酯偶联剂131处理后, PVC的缺口冲击强度与处理前相比大幅度提高, CaT表面经2%钛酸酯偶联剂131处理后, 缺口冲击强度由 2.9 kJ/m^2 上升至 4.05 kJ/m^2 , CaT表面经3%HSt处理后缺口冲

击强度由 2.9 kJ/m^2 上升至 3.7 kJ/m^2 。2% 钛酸酯偶联剂 131 处理增韧效果更加明显。这是因为 HSt 为弱酸,与 Ca^{2+} 发生化学作用速度慢,形成的化学键数量有限,主要作用是提高了 CaT 的分散性。钛酸酯偶联剂 131 与 CaT 表面羟基发生反应形成化学键的速度较快,形成的化学键的数量多,界面结合的提高程度更大,因此发挥了更好的刚性粒子增韧效果。

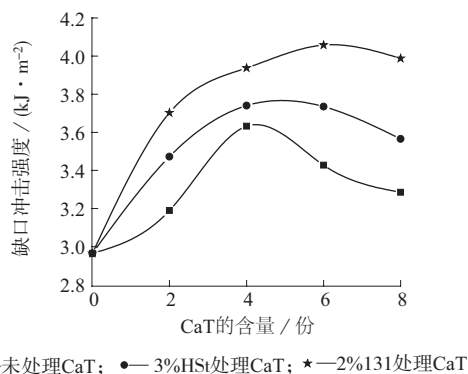
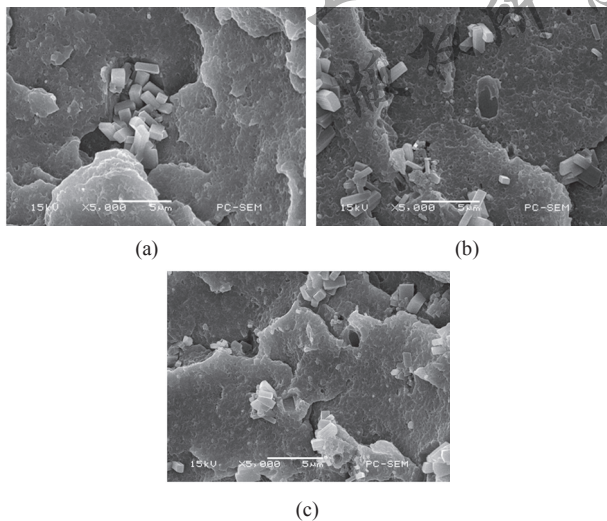


图6 表面处理后 CaT 的含量对 PVC 缺口冲击强度的影响

2.3 未处理以及处理后的 CaT 对 PVC 断面形貌的影响

图7为未处理及处理后的 CaT 填充 PVC 的 SEM 照片。



a—未处理 CaT；b—3% HSt 表面处理后 CaT；
c—2% 钛酸酯偶联剂 131 表面处理后 CaT

图7 未处理及处理后的 CaT 填充 PVC 的 SEM 照片

由图7a可见,表面未处理的 CaT 在 PVC 体系中很容易发生团聚,而且与 PVC 界面结合不牢固;由图7b可见,CaT 经 3% HSt 表面处理后,在 PVC 体系中分散性明显提高,团聚程度明显降低,但 CaT 与 PVC 的界面结合仍然不牢固;由图7c可见,CaT 经 2% 钛酸酯偶联剂 131 表面处理后,在 PVC 体系

中分散性有所提高,界面结合性能明显变好。

3 结论

(1) CaT 表面未处理,具有一定的增韧效果,当其含量为 4 份时, PVC 的综合性能最好, PVC 的缺口冲击强度由 2.9 kJ/m^2 上升至 3.6 kJ/m^2 ,拉伸强度由 52.5 MPa 上升至 53.0 MPa,断裂拉伸应变由 20% 上升至 44%;其含量超过 4 份, PVC 的缺口冲击强度与拉伸强度均下降。

(2) CaT 表面经 3% HSt 处理后,分散性能变好,改性效果明显,当其含量为 4 份时, PVC 的综合性能最好。PVC 的拉伸强度由 53.5 MPa 上升至 56.0 MPa,缺口冲击强度由 2.9 kJ/m^2 上升至 3.7 kJ/m^2 。断裂拉伸应变由 20% 上升至 60%。

(3) CaT 表面经 2% 钛酸酯偶联剂 131 处理后,界面结合性能明显变好,当其含量为 6 份时, PVC 的综合性能最好,其拉伸强度由 53.5 MPa 上升至 57.5 MPa 左右,缺口冲击强度由 2.9 kJ/m^2 上升至 4.05 kJ/m^2 。断裂拉伸应变由 20% 上升至 55%。

(4) 弹性体增韧 PVC 材料导致拉伸强度损失严重,表面处理后的 CaT 兼有增韧、增强功能,在 PVC 复合地板、电线电缆料、管件、型材等诸多领域有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 石璞,陈浪,钟苗苗,等.高组分纳米碳酸钙填充聚丙烯及增韧机理[J].高分子材料科学与工程,2015,31(10):60-74.
Shi Pu, Chen Lang, Zhong Miaomiao, et al. Toughening mechanism of polypropylene with high components of nano-calcium carbonate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(10):60-74.
- [2] 王静,揣成智.有机刚性粒子增韧改性 PC / PET 共混物[J].塑料,2015,44(1):7-9.
Wang Jing, Chuai Chengzhi. Toughening modification of PC / PET blend by organic rigid particles[J]. Plastics, 2015, 44(1):7-9.
- [3] 杨莎,齐暑华,程博,等.纳米粒子增韧聚氯乙烯的研究[J].中国塑料,2013,27(11):1-7.
Yang Sha, Qi Shuhua, Cheng Bo, et al. Study on toughening of polyvinyl chloride with nanoparticles[J]. China Plastics, 2013, 27(11):1-7.
- [4] Tang Xianwei, Guo Weihong, Yin Guorong, et al. Morphology and properties of poly(ethylene terephthalate) / polycarbonate alloy toughened with different kinds of elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2007, 58(2):479-488.
- [5] 张宁.CPE 与 CaCO_3 协同增韧 PVC 力学性能的研究[J].塑料科技,2012,40(2):40-44.

(下转第 42 页)

美国 GE 公司的 BPA-PC 的起始分解温度为 350℃左右^[10],与本工艺合成 PIC 产品的热分解温度基本相当,说明熔融缩聚法合成 PIC 产品具有与 BPA-PC 相当的热稳定性。由表 2 可以看出,熔融缩聚法合成 PIC 产品分子量以及分子量分布与 GE 产品相比略高,并且 PIC 绿色环保,所以用异山梨醇可以取代双酚 A 合成聚碳酸酯产品。

3 结论

(1) TEAH 是 IS 和 DPC 熔融酯交换法合成异山梨醇型聚碳酸酯的良好催化剂。

(2) 以 TEAH 作催化剂,催化剂用量为 4.75×10^{-4} mol/mol 异山梨醇,缩聚温度 245℃,预聚压力为 0.03 MPa 的优化条件下可得到特性黏度为 34.61 mL/g 异山梨醇型聚碳酸酯,透明度良好。

(3) PIC 产品的数均分子量 12 219,分子量分布 2.15,热分解温度为 351℃,热稳定性良好。

参考文献

- [1] Kamps J H, OP Zoom B, Jansen B, et al. Isosorbide-based polycarbonates, method of making, and articles foamed therefrom:US,0160422A1[P].2011-06-30.
 - [2] Mostafazadeh A K, Rahimpour M R, Shariati A. Vapor-liquid equilibria of water+triethylene glycol(leg) and water+TEG+toluene at 85 kPa[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2009, 54:876-881.
 - [3] Feng Jun, Zhuo Renxi, Zhang Xianzheng. Construction of functional aliphatic polycarbonates for biomedical applications[J]. Prog Polym Sci,2012,37(2):211-236.
 - [4] Pokharkar V, Sivaram S. Poly(alkylene carbonate)s by the carbonate interchange reaction of aliphatic diols with dimethyl carbonate:synthesis and characterization[J]. Polymer,1995,36 (25):4 851-4 854.
 - [5] 李倩. 异山梨醇型聚碳酸酯的合成及其改性研究 [D]. 北京:中国科学院大学,2013.
Li Qian. Study on the synthesis and modification of poly(isosorbide carbonate)[D]. Beijing:China University Academy of Sciences, 2013.
 - [6] Bart A J, Noordover E A. Chemistey, functionlity, and coating performance of biobased copolycarbonates from 1,4:3, 6-dianhydrohexitols[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011, 121:1 451-1 456.
 - [7] 赵军. 双酚 A 型聚碳酸酯的固相缩聚工艺研究 [D]. 上海:华东理工大学,2010.
Zhao Jun. Study on solid state condensation polymerization process of bisphenol A polycarbonate[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology,2010.
 - [8] 杨万泰. 聚合物材料表征与测试 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2008.
Yang Wantai. Characterization and testing of polymer materials[M]. Beijing:China Light Industry Press,2008.
 - [9] 尹俊桥. 商业双酚 A 基聚碳酸酯的表征 [J]. 信阳师范学院学报, 2002,15(3):305-308.
Yin Junqiao. Characterization of commercial bisphenol A based polycarbonate[J]. Journal of Xinyang Normal University,2002,15 (3):305-308.
 - [10] 杜振霞,饶国英,南爱玲,等. 聚碳酸酯的热行为 [J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(3):164-165.
Du Zhenxia, Rao Guoying, Nan Ailing, et al. Thermal behavior of polycarbonate[J]. Polymer Materials Science& Engineering,2003, 19(3):164-165.
-
- (上接第 38 页)
- Zhang Ning. Study on mechanical properties of PVC synergistic toughened with CPE/CaCO₃[J]. Plastics Science and Technology, 2012,40(2):40-44.
- [6] 张宁,郭强.MAH-SBS 和纳米 CaCO₃ 复合改性 PC-ABS 共混材料 [J]. 复合材料学报,2014,31(3):591-596.
Zhang Ning, Guo Qiang. PC-ABS blending materials with MAH-SBS and nano-CaCO₃ compound modification[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2014,31(3):591-596.
 - [7] Kemal I, Whittle A, Yurford R, et al. Toughening of unmodified polyvinyl chloride through the addition of nano-particulate calcium carbonate[J]. Polymer,2009,50(16):4 066-4 079.
 - [8] Kemal I, Whittle A, Yurford R, et al. Toughening of unmodified polyvinyl chloride through the addition of nanoparticulate calcium carbonate and titanate coupling agent[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013,127(3):2 339-2 353.
 - [9] 张宁,郭强. 丙烯酸酯类共聚物与纳米 CaCO₃ 协同改性聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物合金 [J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(5):81-86.
Zhang Ning, Guo Qiang. Synergistic effect of acrylic resin and nano-caco₃ on polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer alloy[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014,30(5):81-86.
 - [10] Panasyuk G P, Azarova L A, Khaddaj M, et al. Preparation and properties of sodium, potassium, magnesium, calcium, and aluminum terephthalates[J]. Rganic Materials,2003,39 (12):1 292-1 297.
 - [11] Hayakawa T, Hirayama S, Ohno J, et al. Computational approach for calcium complex formation of aromatic carboxylic acid monomers[J]. Nano Biomedicine,2011,3 (1):200-207.