

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.005

PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 三元共混物性能研究^{*}

刘运学,范兆荣,焦翠萍,王旭,滕飞

(沈阳建筑大学材料学院,沈阳 110168)

摘要:以马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)作为聚氯乙烯(PVC)/热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)共混体系的增容剂,对不同配比的PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH共混体系的物理力学性能进行了研究。结果表明,SEBS-g-MAH对PVC/PUR-T共混体系起到了明显的增容作用,当SEBS-g-MAH用量为6份时,PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH共混物具有较好的力学性能。

关键词: PVC; PUR-T; 增容; 共混; 性能

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0019-03

Study on Properties of PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH Blends

Liu Yunxue, Fan Zhaorong, Jiao Cuiping, Wang Xu, Teng Fei

(School of Material Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: SBS-g-MAH graft polymers were used as compatibilizers in blends of PVC and PUR-T. The mechanical properties of PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH blends were studied. The results showed that SEBS-g-MAH graft polymers could increase compatibility of PVC/PUR-T. When the content of SEBS-g-MAH was 6 phr, the blend had optimal mechanical properties.

Keywords: PVC; PUR-T; compatibility; blending; property

聚氯乙烯(PVC)是一种综合性能优良的通用塑料,也是目前仅次于聚乙烯(PE)的第二大树脂品种。PVC具有良好的物理性能和化学性能,广泛用于工业、建筑、农业、日常生活、包装、电力、公用事业等领域。但PVC存在韧性差、缺口冲击强度低、耐热性差、加工流变行为不佳等缺点,制约了其在对性能要求较高领域的发展,为了扩大PVC的应用领域,使PVC树脂高性能化,各种增强增韧、共混改性的研究十分活跃^[1]。

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)既具有橡胶的物理性能如弹性好、耐磨及耐油,又具有塑料的加工性能。聚酯型PUR-T与PVC的相容性好,易于共混;而聚醚型PUR-T与PVC相容性较差,共混改性效果不理想^[2]。为提高其相容性,可以通过在共混体系中加入增容剂的方法来解决。

SEBS为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)的氢化产物,由于不含不饱和双键,因此比SBS的热稳定有很大提高。SEBS是一种极有前途的热塑性弹性体,具有耐温、耐候、耐臭氧氧化等优点,与聚丙烯、PE、聚酯、聚苯硫醚、聚酰胺等有优异的相容性。但是SEBS分子链上不含极性或反应性基团,与聚氨酯、聚酰胺、聚酯等极性工程塑料及通

用塑料PVC的相容性较差^[3-5]。通过接枝法可提高SEBS的极性,最常见和应用最广的是马来酸酐接枝改性SEBS,即SEBS-g-MAH。SEBS-g-MAH在塑料中主要用作增韧剂和增容剂^[6-8]。

笔者以SEBS-g-MAH为增容剂,与PVC和PUR-T采用机械共混法制得三元共混物,对共混物的力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: SG-5, 唐山氯碱有限公司;

SEBS-g-MAH: 1901, 美国科腾公司;

PUR-T: 530-2, 德国拜耳新材料有限公司;

抗冲改性剂ACR、硬脂酸、复合铅盐稳定剂: 工业品, 市售。

1.2 主要仪器和设备

开放式炼塑机: SK160-B型, 日本KODAIRA公司;

压片机: QLB-D400型, 美国Wabash公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(51078241)、辽宁省重点实验室项目(LS2010128)

联系人: 刘运学, 副教授, 主要从事聚合物改性研究

收稿日期: 2011-12-28

简支梁冲击试验机: X CJ-500 型, 美国 Instron 公司;

微机控制电子拉力试验机: KD-5 型, 深圳凯强利机械有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400N 型, 日本日立公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: STA449 型, 耐驰有限公司。

1.3 试样制备

将 100 份 PVC、10 份 PUR-T、1 份硬脂酸、1.5 份 ACR、5 份铅盐稳定剂与一定量的 SEBS-g-MAH 混合均匀后, 在开放式炼塑机上共混加工成片, 炼塑温度为 175°C , 时间为 8 min。

将炼塑机压制的薄片用碎料机打碎后于压片机内在 180°C 、10 MPa 条件下层压成试片, 并于室温放置 (24 ± 1) h 后裁成相应的试样。

1.4 性能测试

冲击性能按 GB/T 1043.1-2008 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 试样为哑铃状, 拉伸速率 50 mm/min;

玻璃化转变温度 (T_g) 测定: 在氮气保护下用 DSC 仪进行测定, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

形态结构观察: 常温冲击试条的断面经真空镀上一层金-钼导电膜, 用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 SEBS-g-MAH 用量对共混物冲击性能的影响

SEBS-g-MAH 用量对 PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 共混物简支梁缺口冲击强度的影响见图 1。

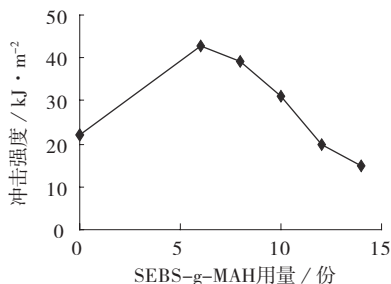


图1 SEBS-g-MAH 用量对共混物简支梁缺口冲击强度的影响

从图 1 可以看出, 共混物的简支梁缺口冲击强度随 SEBS-g-MAH 用量的增加而先上升后下降。当 SEBS-g-MAH 为 6 份时, 共混物的简支梁缺口冲击强度出现极大值 $43 \text{ kJ}/\text{m}^2$; 再增加 SEBS-g-MAH 的用量, 共混物的简支梁缺口冲击强度开始下降。究其原因, 这是由于 SEBS-g-MAH 和 PUR-T

均为极性热塑性弹性体, 低温柔韧性好且与 PVC 具有一定的相容性, PUR-T 与 SEBS-g-MAH 对 PVC 能起到协同增韧的效应。当 SEBS-g-MAH 为 6 份时, 共混物相容性最好, 协同增韧效果最明显, 因此共混物的冲击强度最高。继续增加 SEBS-g-MAH 的用量, 协同效应下降, 从而导致共混物的冲击强度下降。

2.2 SEBS-g-MAH 用量对共混物拉伸性能的影响

SEBS-g-MAH 用量对 PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 共混物拉伸强度的影响见图 2。

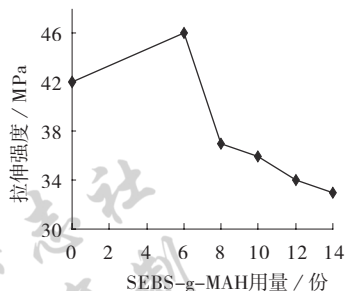


图2 SEBS-g-MAH 用量对共混物拉伸强度的影响

由图 2 可看出, 共混物的拉伸强度随 SEBS-g-MAH 用量的增加而先上升后下降。SEBS-g-MAH 可以作为 PVC 与 PUR-T 共混体系的增容剂, 当 SEBS-g-MAH 用量为 6 份时, 增容效果最明显, 此时共混物的相容性最好, 因此更有利于各组分发挥其优势, 从而使得共混物的性能达到最佳。

SEBS-g-MAH 用量对 PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 共混物断裂伸长率的影响见图 3。

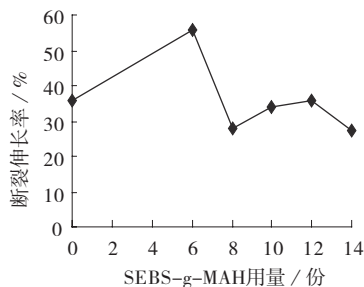


图3 SEBS-g-MAH 用量对共混物断裂伸长率的影响

由图 3 可以看出, SEBS-g-MAH 用量对共混物的断裂伸长率影响较大。当 SEBS-g-MAH 用量为 6 份时, 断裂伸长率出现极大值 56%; 再增加 SEBS-g-MAH 用量, 断裂伸长率迅速降低, 比未加 SEBS-g-MAH 时还低, 说明此时共混体系的相容性很差。

由图 2 和图 3 还可看出, 调整 SEBS-g-MAH 的

用量,可以同时达到增韧与增强效果。这应归功于 SEBS-g-MAH 的增容作用,而增容剂的加入量也并非越多越好,在本次实验条件下,SEBS-g-MAH 用量为 6 份时,SEBS-g-MAH 与 PUR-T 对 PVC 的协同增韧与增强效果最佳。

2.3 共混物的耐热性

表 1 示出根据 DSC 曲线测得的不同配比 PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 共混物的 T_g 值。

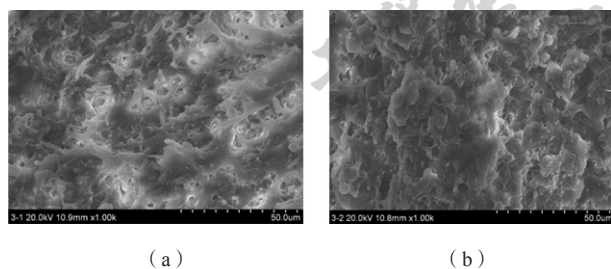
表 1 不同配比 PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 共混物的 T_g 值

项目	SEBS	PVC	SEBS-g-MAH 用量 / 份				
			6	8	10	12	14
$T_g / ^\circ\text{C}$	-55.98	80	-25.37	-33.39	-41.50	-47.56	-51.68
$\Delta T_g / ^\circ\text{C}$			-30.43	-22.41	-14.30	-8.24	-4.12

由表 1 可知,共混物中 SEBS 相的 T_g 有所升高, PVC 相的 T_g 降低,随着 SEBS-g-MAH 用量增加, SEBS 相 T_g 向高温区移动, PVC 的 T_g 向低温区移动,当 SEBS-g-MAH 用量为 6 份时, PVC 相 T_g 降低了 43 $^\circ\text{C}$,此时体系的相容性最好。

2.4 共混物的形态结构分析

图 4 为不同 SEBS-g-MAH 用量时 PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 共混物的 SEM 照片。



(a) (b)

a—6 份; b—14 份

图 4 不同 SEBS-g-MAH 用量共混物的 SEM 照片(放大 1000 倍)

由图 4a 可看出, SEBS-g-MAH 用量为 6 份时断面形貌茬口深,弹性体粒子被基体很好地包裹,布满了许多断裂时产生的纤维状弹性形变,树脂基体在断裂过程中耗散了大量能量,呈现出典型的韧性

断裂特征,说明此时共混体系相容性较好,因而冲击强度高,韧性明显增强。而 SEBS-g-MAH 用量为 14 份时断面平整,边缘清晰,无凹凸茬口,是脆性断裂特征,说明此时共混体系相容性不好,因而共混物的冲击强度较低,韧性较差。

3 结论

(1) SEBS-g-MAH 对 PVC/PUR-T 共混体系具有增容效果。当 SEBS-g-MAH 用量为 6 份时,共混体系的冲击强度比不加增容剂时提高 95.5%。

(2) 与一般弹性体或橡胶增韧 PVC 共混改性体系相比, PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 共混体系冲击强度得以改善的同时,保持了较高的拉伸强度,因此具有较高的实用价值。

参考文献

- [1] 高凤芹, 宁荣昌. PVC 共混增韧改性研究进展[J]. 塑料工业, 2006, 34: 65-67.
- [2] 叶成宾, 张军. 热塑性聚氨酯与聚氯乙烯共混研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 17(10): 1-6.
- [3] 周立新, 张爱民, 周涛, 等. SEBS 接枝 MAH 技术研究[J]. 弹性体, 2005, 15(6): 23-28.
- [4] 叶强, 周涛, 徐建波, 等. SEBS 熔融接枝 MAH 及 SBE-g-MAH 的热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 220-223.
- [5] 尹立刚, 刘焱龙, 柯桌, 等. 功能化 SEBS 的制备与结构[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(2): 183-187.
- [6] Minkova L, Yordanov H, Filippi S. Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes[J]. Polymer, 2002, 43: 6195-6204.
- [7] 解孝林, 周兴平, 谭箐, 等. 马来酸酐接枝 SEBS 对聚丙烯/碳纳米管复合材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 46.
- [8] Xie X L, Aloys K, Zhou X P. Ultrahigh molecular mass polyethylene carbon nanotube composites: Crystalization and melting properties[J]. J Therm Anal and Calorimetry, 2003, 74: 317-323.

日本尤尼吉可推出新型生物质基树脂

日本尤尼吉可(UNITIKA)开发出了将以植物性聚乳酸为原料的生物质材料“TERRAMAC”的比例提高至约 80% 以上,并使耐冲击性及耐热性提高至丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂水平的注射成型用树脂。

聚乳酸与原来由石油制造的树脂相比,存在耐冲击性及耐热性较低、成型加工性较差,以及容易水解的缺点,需要用多种手段来弥补这些缺点。尤尼吉可在长年培育的聚乳酸结晶化促进技术及水解抑制技术的基础上,组合使用了自主开发的化合物技术,从而实现了此次的注射成型用树脂。TERRAMAC 的聚乳酸使用美国 NatureWorks 公司的“Ingeo”

材料, TERRAMAC 中的聚乳酸比例达到 80%~90%。

新开发的树脂“TE-8005M”、“TE-8005MT9”的简支梁冲击强度与聚乳酸的约 2 kJ/m² 相比,分别高达 23 kJ/m²、11 kJ/m²。TE-8005M 具有与约 20 kJ/m² 的 ABS 树脂基本同等的耐冲击性。另外,作为耐热性指标的负荷变形温度(0.45 MPa)在 100 $^\circ\text{C}$ 以上时,也达到了与 ABS 树脂同等的水平。

尤尼吉可将以办公设备、IT 设备、电气部件的机壳以及汽车内装部件为对象,推广该树脂。目前的价格为通用 ABS 树脂的 2~3 倍,不过该公司表示随着用途扩大推进量产化,价格可降至与通用 ABS 树脂相同的水平。(中聚网)