

新型 PVC 抗冲改性剂 AMB

赵永生 王克俭

(北京化工大学,北京 100029)

摘要 采用丁二烯胶乳制备了橡胶核质量分数为 80% 的聚氯乙烯(PVC)抗冲改性剂(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/丙烯酸丁酯)三元共聚物(AMB)树脂。并与传统(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)三元共聚物(MBS)在改性 PVC 方面进行对比。结果表明,增加核中丁二烯的含量、适当降低交联剂的用量可使 PVC/AMB 的玻璃化转变温度降低。AMB 增韧 PVC 的转矩流变性能与 MBS 加工性能基本相近;添加 5~12 份的 AMB 对 PVC 冲击性能的改善最为明显。采用喷雾干燥工艺能够得到流动性更好的规则圆球状 AMB 颗粒。

关键词 聚氯乙烯 (甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/丙烯酸丁酯)三元共聚物 抗冲改性剂 玻璃化转变温度

聚氯乙烯(PVC)是当今世界主要通用塑料之一,产量仅次于聚乙烯,因其价格低廉且具有较好的物理力学性能、电气性能及透明性等,其应用领域十分广泛,但其本身也存在冲击性能较差的缺陷,为此通常采用抗冲改性剂对其进行改善。目前市场上已商品化的 PVC 抗冲改性剂主要有(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)三元共聚物(MBS)、丙烯酸酯类抗冲改性剂(ACR)、氯化聚乙烯(PE-C)等。当 PVC 中加入质量分数为 5%~10% 的 MBS 树脂时,可使其制品的冲击强度提高 4~15 倍^[1-2],因此在国外多用 MBS 对 PVC 进行改性,在国内则主要选用 PE-C。随着我国 PVC 产品加工厂家对产品性能要求的不断提高,冲击性能更好的改性剂倍受青睐,且随着国家对环保要求的不断提高,传统 MBS 采用的加酸或加盐絮凝方式所产生的大量废水已成为一大难题。

笔者在传统 MBS 合成技术及后期处理工艺方面作了诸多改进,开发出一种具有显著抗冲改性效果,尤其低温抗冲性能更好的抗冲改性剂(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/丙烯酸丁酯)三元共聚物(AMB),并将其与传统抗冲改性剂 MBS 比较,详细研究了其在 PVC 加工应用中的改性作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丁二烯:工业品,纯度 $\geq 99.5\%$,齐鲁石化公司;

苯乙烯:工业品,纯度 $\geq 99.7\%$,齐鲁石化公司;

甲基丙烯酸甲酯(MMA):工业品,纯度 $\geq 99.9\%$,璐彩特国际(中国)化工有限公司;

过硫酸钾(KPS):分析纯,天津科密欧试剂公司;

PVC 树脂:牌号 S-1000,齐鲁石化公司。

1.2 主要设备及仪器

开放式炼塑机:BL-6175B 型,东莞宝轮精密检测设备有限公司;

平板硫化机:QLB-25D/Q 型,上海双翼橡塑机械有限公司;

型材制样机:XXZ-II 型,承德市金建检测仪器有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

转矩流变仪:RM-200A 型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 200F3 型,德国耐驰有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY 2800B 型,北京中科科仪有限公司。

1.3 试样制备

在 5 L 不锈钢压力釜中加入适量去离子水、乳化剂、引发剂、交联剂及一定量的丁二烯,搅拌升温至 75℃,反应 18~22 h 至转化率达到 95% 以上得到聚丁二烯胶乳,再将其按比例加入 1 000 mL 四口烧瓶中,加入适量去离子水、乳化剂、引发剂、交联剂及一定量的 MMA,搅拌升温至 70℃,反应 8 h 得到 AMB 乳液,经喷雾干燥得到 AMB 抗冲改性剂粉末。将 PVC 基料与抗冲改性剂置于开放式炼塑机上,设定温度 185℃,前辊转速 23 r/min,后辊转速 29 r/min,开炼 3 min 后拉成片材;之后按要求置于平板硫化机,设定温度 185℃,先预热 3 min,然后在 15 MPa 下成型 3 min,后通水降温 3~5 min 取出得到板材,裁切成标准试样。

1.4 性能测试

冲击性能按照 GB/T 8814-2004 测试;

流变加工性能在转矩流变仪上测试, 温度 160 ℃, 转速 60 r/min;

玻璃化转变温度 (T_g) 在 DSC 仪上分析, 升温速率 20 ℃/min, 升温范围为 -130 ℃ ~ 170 ℃, 氮气吹扫气 30 mL/min, 氮气保护气 50 mL/min, 试样质量 5 ~15 mg, 记录第二次升温结果;

微观形貌分析: 经真空镀金后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 T_g

AMB 及 MBS 均为核壳接枝共聚物, 其核中 T_g 直接影响其低温冲击性能。核为纯丁二烯的 AMB 树脂及部分核中不同丁苯比例的 MBS 树脂的 T_g (核中交联剂用量相同) 如表 1 所示。从表 1 可以看出, MBS 核中丁二烯用量越高其 T_g 越低, AMB 因核中为纯丁二烯, 因此其 T_g 最低。此外, 交联剂的用量对 T_g 也有很大影响。图 1 是 AMB 核中不同交联剂用量时的 T_g 测试结果。从图 1 可以看出, 当交联剂的质量分数大于 2% 时, T_g 开始明显升高, 一般 AMB 核中交联剂质量分数小于等于 1% 时, 既能起到适度的交联作用, 提高产品的耐冲击性, 又不降低 T_g , 低温韧性更好。

表 1 AMB 及部分核中丁苯比例不同的 MBS 的 T_g 测试结果

试样	核中丁二烯/苯乙烯 (质量比)	T_g / ℃
AMB	100/0	-78.28
MBS-1	90/10	-72.35
MBS-2	75/25	-52.01

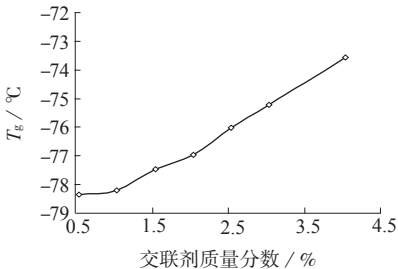


图 1 AMB 核中不同交联剂用量对 T_g 影响

2.2 力学性能

传统的 MBS 壳层一般由苯乙烯和 MMA 混合组成, 其中苯乙烯主要赋予共聚物一定的加工性和透明性, 而 MMA 与 PVC 的溶解参数相近, 二者之间具有良好的相容性^[3-4], 其在 PVC 树脂与橡胶粒子间起到界面粘接剂的作用。因 AMB 主要应用于 PVC 非透明制品中, 壳中几乎全部使用了 MMA, 这样制

得的 AMB 树脂能与 PVC 混合均匀, 并且 MMA 与聚丁二烯橡胶核的接枝率更高, 能将裸露的橡胶核包裹得更均匀, 防止其粘团结块^[5]。另外由于 AMB 中橡胶核的质量分数达到 80% 以上, 从而进一步提高 PVC 冲击性能。

图 2 为 AMB 与 MBS 改性 PVC 的冲击性能测试结果。从图 2 可以看出, 在 AMB 用量为 5 ~12 份时, PVC/AMB 的冲击性能远比 PVC/MBS 优异, 但随着 AMB 用量的增加, 两者的差距逐步变小。这是由于材料的缺口冲击强度不随 AMB 用量的增加而线性增加, 而是呈 S 形曲线上升。通过传统的橡胶增韧改性理论分析可知, 要获得冲击性能优异的 PVC/AMB 材料, 首先, AMB 必须是分散相, 而且要在 PVC 基料中形成“岛”状结构; 其次, MBS 与 PVC 之间应有良好的粘结作用。AMB 用量较少时, AMB 粒子呈球状分散在 PVC 树脂中, 不能形成一定的分散型“海-岛”状结构, 起不到传递冲击能的作用, 因而缺口冲击强度较低; 相反如果 AMB 用量较多 (大于 12 份), AMB 起高分子增塑剂的作用, 将体系的多相性降至分子大小, 同样也破坏了有利于提高冲击性能的“海-岛”型结构, 因此 AMB 用量较高时 PVC/AMB 缺口冲击强度并不随 AMB 的用量增加而进一步提高^[6]。

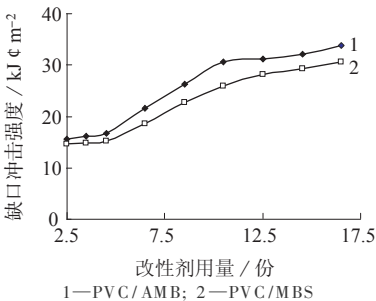


图 2 改性剂用量对 PVC 缺口冲击强度的影响

2.3 流变性能

表 2 为 PVC/AMB 与 PVC/MBS 加工性能测试结果。由表 2 可知, 在相同配方体系下采用 AMB 与使用传统 MBS 的塑化时间基本相同, 良好的塑化效果能够保证制品具有良好的外观和力学性能; 另一方面采用 AMB 能够得到更高的平衡扭矩。其最低扭矩、最大扭矩、平衡扭矩均比使用传统 MBS 高 1

表 2 PVC/AMB 与 PVC/MBS 加工性能测试结果

试样	塑化时间 / s	最低扭矩 / N · m	最大扭矩 / N · m	平衡扭矩 / N · m
PVC/AMB	57	30.2	37.3	24.6
PVC/MBS	59	29.2	35.6	23.3

$\sim 2 \text{ N} \cdot \text{m}$ 。这在实际生产中表现为电机电流增大, PVC 混合料的熔体强度增大, 熔体压力增加, 有效防止了物料的打滑现象, PVC 混合料得到充分均匀的塑化, 易成型, 其制品表面光泽度更高。

2.4 微观形貌

MBS 在后期处理中多采用加酸或加盐絮凝的方法, 而 AMB 则采用直接喷雾干燥工艺。图 3、图 4 为两种工艺所得 AMB、MBS 颗粒表面 SEM 照片。

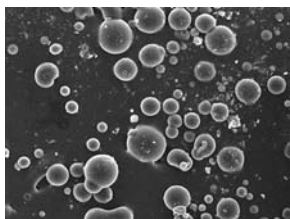


图 3 喷雾干燥得到的 AMB 颗粒表面 SEM 照片

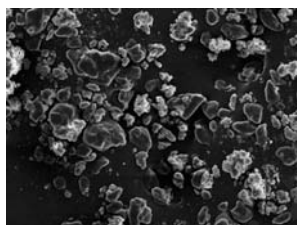


图 4 絮凝工艺得到的 MBS 颗粒表面 SEM 照片

由图 3、图 4 可看出, 絮凝工艺所得的 MBS 颗粒表面粗糙不规整, 而喷雾干燥得到的 AMB 则呈规则圆球状, 整个产品流动性更好, 更有利于与 PVC 基料混合均匀。另外, 絮凝工艺中产生大量废水, 极不利于环保, 而 AMB 喷雾干燥整个过程中无任何废水产生, 更加经济环保, 也更有发展优势。

3 结论

(1) 核壳结构的 AMB 核中采用纯丁二烯胶乳, 交联剂质量分数小于等于 1% 时, 其 T_g 达到 -78°C , 比传统的核中丁二烯/苯乙烯比例为 90/10 的 MBS 低 6°C 以上, 低温抗冲增韧效果明显。

(2) 在 PVC 基料中添加 5 ~ 12 份 AMB 时能大幅度提高材料的冲击性能, 超过 12 份后提高不明显。

(3) 相对于 MBS, PVC 基料中添加 AMB 能在塑化时间相同的条件下得到更高的平衡扭矩, 使整个 PVC 混合料的塑化度更高。

(4) 采用喷雾干燥工艺能得到呈规则圆球状的 AMB 树脂, 产品流动性好, 易与 PVC 基料混合均匀, 且整个工艺过程不产生废水, 更加经济环保。

参考文献

- [1] 于元章, 卢晓, 孙海燕. 国外 MBS 树脂发展趋势及最新研究进展[J]. 化学工业与工程, 1995(1): 54 - 55.
- [2] 金栋, 焦玲. MBS 树脂的生产技术及市场前景[J]. 中国氯碱, 2008(2): 14 - 15.
- [3] Walsh D J, Mckeown J G. Compatibility of polyacrylates and polymethacrylates with poly(vinyl chloride): 1 compatibility and temperature variation[J]. Polymer, 1980, 21(11): 1330 - 1334.
- [4] Zhao Yue, Prud'homme R E. A Nonradiative energy transfer fluorescence study: blends of poly(vinyl chloride) and poly(methyl methacrylates) of different tacticities and molecular weights[J]. Macromolecules, 1990, 23(3): 713 - 718.
- [5] 孟宪谭, 姜文凤, 张磊, 等. MBS 树脂核壳结构的改善对其性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2001, 18(1): 39 - 40.
- [6] 李应华, 张宝善, 任玉玮. MBS 对透明硬质 PVC 改性效果的研究[J]. 聚氯乙烯, 1991(6): 29 - 30.

NEW IMPACT MODIFIER AMB FOR PVC

Zhao Yongsheng, Wang Kejian

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Methyl methacrylate/butadiene/butyl acrylate (AMB) resin as a new poly(vinyl chloride) (PVC) impact modifier was prepared from a set of components containing 80% butadiene latex, and its modification effect on PVC was compared with normal methyl methacrylate/butadiene/styrene (MBS). The results showed that the glass transition temperature of PVC/AMB could be decreased 6°C by increasing the dosage of butadiene in the latex core or by reducing the dosage of crosslinking agent. In torque-mixer testing, AMB toughened PVC exhibited the almost same rheological properties as MBS toughened PVC. The optimum content of AMB in PVC was 5 - 12 phr for the highest impact strength. SEM presented the regular round shape of AMB particles prepared by spray drying process.

KEYWORDS poly(vinyl chloride), methyl methacrylate/butadiene/butyl acrylate, impact modifier, glass transition temperature

泰兴成全球精细化工产业集群合作基地

全球中小企业联盟授予省级泰兴经济开发区“全球精细化工产业集群合作基地”称号。

该基地能够帮助引进关联度高、带动性强、辐射面大的国外大企业, 有效推进产业集群在全球价值链中的优化升级。

(常)