

无机填料改性 PVC/ACS 合金的性能*

邱琪浩 周文斌

(宁波镇洋新材料股份有限公司, 宁波 315204)

摘要 采用无机填料对聚氯乙烯(PVC)/丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)合金进行填充,并对其进行增韧改性。结果表明,采用碳酸钙或滑石粉填充改性均可明显提高合金的弯曲弹性模量,而且滑石粉对耐热性能有一定贡献,但合金的拉伸强度、冲击强度均有不同程度的下降;经偶联剂处理可改善填料与PVC/ACS合金的相容性,随着填料粒径的减小,填充树脂的性能降幅逐渐变小。采用氯化聚乙烯(PE-C)对滑石粉填充PVC/ACS合金进行增韧,合金的拉伸强度、弯曲强度及模量、热变形温度及流动性均有不同程度的下降,阻燃性能有一定提高。

关键词 聚氯乙烯 丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料 填料 增韧

丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)是由丙烯腈(AN)和苯乙烯(St)接枝到氯化聚乙烯(PE-C)主链上而形成的接枝聚合物^[1]。由于采用耐老化的PE-C代替了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)中的受光热作用易氧化老化的聚丁二烯组分,其耐候性、阻燃性、抗静电性能较ABS优异^[2-4]。聚氯乙烯(PVC)共混改性ACS是ACS高性能化、低成本化的研究方向之一,填充改性则是塑料低成本化的有效措施之一。然而,国内有关PVC/ACS合金改性的文献报道甚少^[5-7],有关填料改性PVC/ACS合金的研究更是未见报道。笔者采用无机填料对PVC/ACS合金进行填充改性,并经PE-C增韧,对所得PVC/ACS合金的各项性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC:SG-7,新疆天业集团有限公司;
本体ACS:通用型,自制;
PE-C:CPE135A,青岛海晶化工集团有限公司;
轻质碳酸钙:5 μm(2 500目)、10 μm(1 250目),江西省泰华碳酸钙有限责任公司;
滑石粉:5、10 μm,海城市顺达滑石粉有限公司;

铝酸酯偶联剂:DL-411A,福建师范大学高分子研究所;

硬脂酸:SA1801,印尼十美油脂化工集团;
热稳定剂、润滑剂、抗氧剂等均为市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:MT-36型,江苏美芝隆机械有限公司;

注塑机:BT80V-II型,广州博创机械有限公

司;
高速混合机:SHR-10C型,张家港日照机械有
限公司;
氧指数仪:M606型,青岛山纺仪器有限公司;
万能试验机:CMT6104型,美特斯工业系统有
限公司;
热变形/维卡软化点试验机:ZWK1302-1型,
美特斯工业系统有限公司;
数字摆锤冲击试验机:ZBC1400-2型,美特斯
工业系统有限公司;
熔体流动速率(MFR)仪:ZRZ1452型,美特斯
工业系统有限公司。

1.3 试样制备

(1) 无机填料表面处理

先将填料在120℃预先干燥4 h,然后将填料加入高速混合机中,搅拌转速1000 r/min,高速混合升温至100~110℃,敞口搅拌干燥10~15 min,分3次缓慢加入经计量的粉碎的铝酸酯偶联剂,每次间隔3 min,总混炼时间约10~15 min。

(2) PVC/ACS合金试样制备

PVC基料配方及PVC/ACS合金配方见表1、表2。PVC/ACS合金试样制备工艺过程见图1。

表1 PVC基料配方

原料	PVC	热稳定剂	润滑剂	抗氧剂
用量/份	100	2~4	1.5~3.0	0.4~0.8

表2 PVC/ACS合金配方

原料	PVC基料	ACS	填料	增韧剂
用量/份	50	50	变量	变量

* 2009年宁波市市级新产品项目(200903B4405037)

收稿日期:2010-11-25

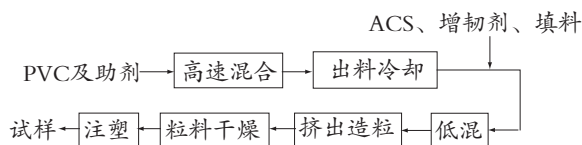


图1 PVC/ACS 合金试样制备工艺过程

1.4 性能测试

冲击性能按 ASTM D256 - 2006 测试;

拉伸性能按 ASTM D638 - 2008 测试,加载速度

50 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D638 - 2008 测试,加载速度

2 mm/min;

热变形温度(HDT)按 ASTM D648 - 2006 测试,

1.82 MPa;

MFR 按 ASTM D1238 - 2004 测试,200℃/5 kg;

阻燃性能按 GB/T 2406 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙用量及粒径对合金性能的影响

图2、图3及表3示出未经表面活化处理的碳酸钙用量及粒径对 PVC/ACS 合金性能的影响。

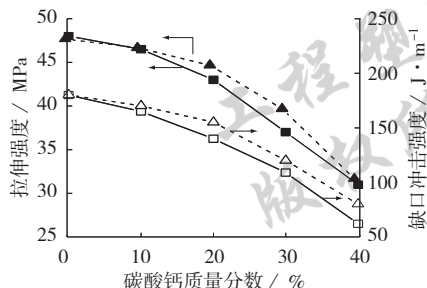


图2 碳酸钙用量对 PVC/ACS 合金拉伸性能、冲击性能的影响

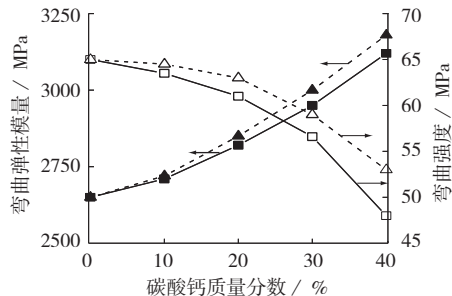


图3 碳酸钙用量对 PVC/ACS 合金弯曲性能的影响

表3 碳酸钙用量对 PVC/ACS 合金其他性能的影响

项目	非活性 10 μm 碳酸钙质量分数 / %				
	0	10	20	30	40
HDT / °C	72.5	72.5	72.6	72.8	73.0
MFR / g · (10 min) ⁻¹	2.0	1.8	1.5	0.9	0.5
氧指数 / %	27.8	28.0	28.6	29.8	31.2

由图2、图3可知,随着碳酸钙用量的增加,

PVC/ACS 合金的拉伸强度、缺口冲击强度及弯曲强度的降幅逐渐增大,而弯曲弹性模量的增幅则逐渐增大。添加质量分数10%的碳酸钙,合金的各项力学性能降幅可控制在5%以内,具有一定的实际应用价值。继续增大碳酸钙的用量,合金综合性能降幅较为明显,而且合金颗粒粗糙度提高,注塑件表面光泽大幅下降,外观质量较差。随着碳酸钙用量的增加,须及时调整内、外润滑剂的比例,酌情提高加工助剂的用量,以改善加工制件的外观质量。采用小粒径的碳酸钙可进一步减少合金性能的降幅,但总体改善程度不显著。

从表3可知,PVC/ACS 合金的 HDT 随碳酸钙用量的增加缓慢上升,总体增幅较小,这也与弯曲弹性模量的变化规律相对应,说明碳酸钙的添加并不能有效改善合金的高温抗蠕变性能。MFR 随着碳酸钙用量的增加持续下降,这是因为大量碳酸钙的加入阻碍了高分子链的运动,从而降低了高分子的熔体流动性能。合金的阻燃性能随着碳酸钙用量的增加逐渐上升,这可能与高温燃烧时碳酸钙分解而大量吸热有关。

2.2 滑石粉用量及粒径对合金性能的影响

图4、图5及表4列出未经表面活化处理的滑石粉用量及粒径对 PVC/ACS 合金性能的影响。由图4、图5、表4可以看出,与碳酸钙不同,添加滑石粉可显著提高合金的弯曲弹性模量和高温抗蠕变

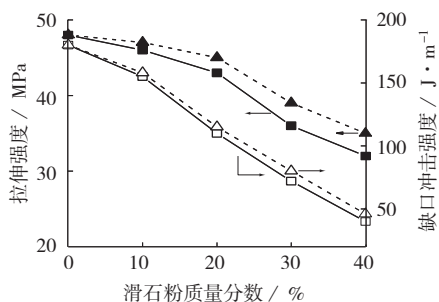


图4 滑石粉用量对 PVC/ACS 合金拉伸性能、冲击性能的影响

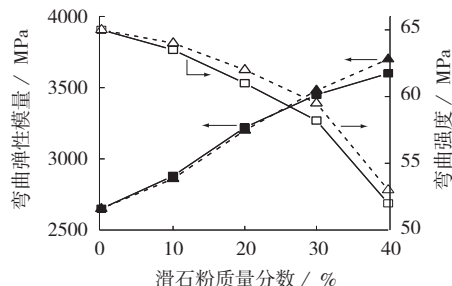


图5 滑石粉用量对 PVC/ACS 合金弯曲性能的影响

表 4 滑石粉用量对 PVC/ACS 合金其他性能的影响

项目	非活性 10 μm 的滑石粉质量分数 / %				
	0	10	20	30	40
HDT / ℃	72.5	74.4	76.5	78.6	81.4
MFR / g · (10 min) ⁻¹	2.0	2.2	2.0	1.6	1.0
氧指数 / %	27.8	28.0	28.4	29.0	29.8

性,熔体流动性小幅下降,但缺口冲击强度的降幅则明显高于碳酸钙填充 PVC/ACS 合金。从表 4 可知,滑石粉的质量分数达到 10% 时,合金的 MFR 最大,此时体系的流动性最佳,这可能是由于滑石粉颗粒的片状排列在一定程度上增加了材料的流动性能,当用量过多时则符合无机填料使体系黏度增大的规律。添加质量分数 10% 的滑石粉,合金的 HDT 可提高 2℃ 左右。这主要与填料的结构有关,相比球形结构的碳酸钙,片状结构的滑石粉更有利于提高塑料的弯曲弹性模量^[8]。按最小阻力原理,由于滑石粉颗粒沿加工时的物料流动方向排列时,外形基本上都呈片状,由小片连成大片,所以在特定方向上材料刚性的提高较显著。滑石粉粒径变化对合金的整体性能影响较小。滑石粉的改性效果虽不是最佳的,但由于价廉,因此,具有实际应用价值。

2.3 铝酸酯用量对合金性能的影响

以 10 μm 的碳酸钙为例,其用量固定为 10%,考察铝酸酯用量对合金综合性能的影响,结果见表 5。

表 5 铝酸酯用量对 PVC/ACS 合金性能的影响

项目	铝酸酯用量 / %				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	176	185	210	214	220
拉伸强度 / MPa	43.5	44.0	44.5	44.8	45.2
弯曲强度 / MPa	52.5	53.0	53.4	53.6	53.6
弯曲弹性模量 / MPa	3 060	3 100	3 140	3 150	3 160
HDT / ℃	72.5	72.6	72.6	72.8	72.8
MFR / g · (10 min) ⁻¹	1.8	1.9	2.1	2.2	2.2
氧指数 / %	28.0	28.1	28.2	28.2	28.2

从表 5 可见,经铝酸酯表面活化处理的碳酸钙改性的 PVC/ACS 合金的综合性能有所提高。未经活化的碳酸钙粒子由于表面羟基氢键的作用,存在一定的积聚倾向,随着粒径的减小,团聚现象尤为严重,不易均匀分散于 PVC/ACS 合金的相界面。由于两相亲和性差,界面强度较弱,受到外力冲击时,碳酸钙粒子极易成为应力中心,从而导致合金的拉伸强度、缺口冲击强度及弯曲强度呈现不同程度的下降趋势。随着铝酸酯用量的提高,碳酸钙粒子的表面逐渐由亲水性变为亲油性,同时使得碳酸钙粒

子的积聚倾向减小,膨松易分散,使其与 PVC/ACS 合金易于浸润,从而减小了两相界面的缺陷,使应力易于传递和均化。硬脂酸的添加可起到辅助增效作用,经反复试验,合适的偶联剂用量见表 6。

表 6 碳酸钙及滑石粉适宜的偶联剂用量

填料种类	偶联剂用量 / %	硬脂酸用量 / %
10 μm 的碳酸钙	1.0	0.3
5 μm 的碳酸钙	1.5	0.5
10 μm 的滑石粉	1.3	0.3
5 μm 的滑石粉	1.8	0.5

总体来看,经偶联剂改性的碳酸钙及滑石粉与 PVC/ACS 合金的相容性明显改善,材料的强度和耐热性均有一定程度提高。但由于填充 PVC/ACS 合金的加工流动性较差,因此,此种合金可能更适用于生产小型注塑件或者挤塑制品,提高合金流动性的试验有待进一步研究。

2.4 PE-C 用量对合金性能的影响

由于滑石粉改性 PVC/ACS 合金的冲击韧性不理想,而 PE-C 的加入通常可有效改善共混合金的冲击强度,为此,笔者研究了 PE-C 用量对滑石粉改性 PVC/ACS 合金性能的影响,结果见表 7。

表 7 PE-C 用量对滑石粉改性 PVC/ACS 合金性能的影响

性能	PE-C 用量 / 份				
	0	5	10	15	20
缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	158	204	282	325	374
拉伸强度 / MPa	47.0	45.5	44.2	42.0	39.8
弯曲强度 / MPa	64.0	63.0	61.5	59.8	58.2
弯曲弹性模量 / MPa	2 850	2 750	2 620	2 540	2 420
HDT / ℃	74.4	73.0	71.6	70.2	69.0
MFR / g · (10 min) ⁻¹	2.3	2.1	1.8	1.5	1.1
氧指数 / %	28.0	29.2	30.4	31.5	32.8

注:配方中 10 μm 滑石粉质量分数为 10%,表面经铝酸酯及硬脂酸活化。

从表 7 可知,随着 PE-C 用量的增加,PVC/ACS 合金的缺口冲击强度随之增加,但增幅逐渐变缓。由于 PE-C 具有与 PVC 相近的溶解度参数,与 PVC 的相容性好,而且 PE-C 是 ACS 的共聚组分之一,因此 PE-C 的加入可进一步改善 PVC 与 ACS 的相容性,促进 PE-C 在 PVC/ACS 中的分散,使三元共混体系形成微相结构,相对应的冲击强度则随 PE-C 用量的增加而逐渐提高。合金的刚性、热变形温度及 MFR 则随着 PE-C 用量的增加而逐渐下降,这与 PE-C 本身模量低、熔体黏度高、耐热性不良有关。此外,随着 PE-C 用量的增大,共混体系内含卤量逐渐上升,共混物的阻燃性能不断提高。综合考虑,PE-C 用量以 5 ~10 份为宜。

3 结论

(1) 无机填料与 PVC/ACS 合金相容性较差,碳酸钙或滑石粉填充 PVC/ACS 合金的综合性能较差,小粒径填料有利于改善合金的综合性能。

(2) 碳酸钙及滑石粉经铝酸酯表面处理后可改善其与 PVC/ACS 合金的相容性,综合性能有一定提高。

(3) PE-C 的加入极大地改善了填充 PVC/ACS 合金的韧性及阻燃性,但合金的刚性、耐热性及加工流动性有所下降。

参考文献

[1] 李莹. ACS 树脂综合性能的研究[J]. 中国塑料, 2007, 21(7): 35-38.

- [2] 宫瑞英. 新型 ACS 材料老化性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 46-48.
- [3] 徐昊. 丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯悬浮溶胀接枝共聚——复合分散体系的作用[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2005, 39(12): 1857-1861.
- [4] Gao Jungang. Synthesis rheological behavior and mechanical properties of graft-type ACS resin[J]. Polym-Plast Technol Eng, 2002(5): 863-876.
- [5] 胡学锋. ACS 树脂改性 PVC 的研究[J]. 河北大学学报: 自然科学版, 2004, 24(2): 143-148.
- [6] 傅建永. 阻燃 ACS/PVC 塑料合金的制造方法: 中国, 101591463A[P]. 2009-12-02.
- [7] 邱琪浩. PVC/ACS/CPE 三元共混体系性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(4): 30-32.
- [8] 汉斯·茨魏费尔. 塑料添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 605-635.

PROPERTIES OF PVC/ACS BLENDS MODIFIED WITH INORGANIC FILLERS

Qiu Qihao, Zhou Wenbin

(Ningbo Oceanking Chemical Developing Co. Ltd., Ningbo 315204, China)

ABSTRACT The PVC/ACS blends were modified with inorganic fillers, and toughened with rubber. The results showed that the flexural modulus of the blends increased significantly, while tensile strength and Izod notched impact strength of the blends decreased gradually with the increment of calcium carbonate or talc. And the addition of talc was positive to the improvement of heat deflection temperature (HDT). Further, the treatment of the surface of the fillers with coupling agent got an improved compatibility degree of alloy and filler, causing a lower decrease of the properties of the result blends. Moreover, the reduction of the properties of the result blends declined with the decrease of the size of the filler. The Talc modified blends were then toughened with PE-C rubber, and resulted in the decrease of tensile strength, flexural strength and modulus, HDT and melt flow rate (MFR). However, PE-C had a better assistant flame retardance to the result blends.

KEYWORDS polyvinyl chloride, acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene, filler, toughening

玄武岩纤维复合材料打造高端电缆

河北通辉科技有限公司生产的连续玄武岩纤维在国家 863”项目国产碳纤维复合芯导线项目中成功应用,用其生产的导线高温拉断力、复合芯抗破损能力等关键指标大大优于设计指标,这标志着我国高端电缆材料依赖进口的历史有望结束。据该公司项目负责人戴存武介绍,目前全世界能够稳定生产的连续玄武岩纤维生产线约 15 条,产量不足 1 万 t,我国产能约占 4 000 t。2009 年 11 月,河北通辉科技与四川航天拓鑫玄武岩实业有限公司进行全面合作,2010 年底,总投资 8 700 万元的一期 1 000 t/a 连续玄武岩纤维生产线全面投产。目前,该公司二期 5 000 t/a 连续玄武岩纤维生产线也在积极筹备中。该产品已成功应用于国产碳纤维、玄武岩纤维复合材料导线及杆塔关键技术中。据悉,最新采用其连续玄武岩纤维的邯郸硅谷新材料有限公司将建设碳纤维复合芯导线拉挤生产线 40 条、碳纤维复合芯导线 1.2 万 km 和碳纤维复合材料杆塔 5 千基,并在国内不同地域建立电力试验线 50 条。(中聚网)

聚合物泡沫材料需求将达 1 800 万 t

咨询公司最新发布的报告显示,2015 年全球聚合物泡沫材料需求预计将达到 1 800 万 t,市场增长主要原因是多孔

材料比传统材料在新应用市场更具优势。据统计,亚太地区已成为聚合物泡沫材料的最大市场,也是市场增长最快地区。市场人士预测,尽管存在一些不利条件,工业和居民用喷涂聚氨酯泡沫的需求仍然存在潜在增长机会,特别是亚太聚氨酯泡沫材料增长潜力巨大。泡沫材料具有良好的绝缘性能、耐冲击特性、浮力和优异的强度。聚合物泡沫材料应用无处不在,而且功能多样,高密度聚合物泡沫材料在家具、交通工具和建筑制造行业应用广泛,而低密度泡沫材料则广泛用于减震、保温、刚性包装材料。(工塑网)

我国废旧塑料回收率不到 1%

据统计,目前我国废旧塑料的回收率不到 1%,每年真正可以供应到市场的回收塑料不过百万吨。当废旧塑料成为市场新宠时,国内的供应更是捉襟见肘,巨大的市场不得不拱手让于进口废旧塑料。美国、日本、欧盟等地区的废旧塑料由此大规模涌入中国市场。据统计,2010 年下半年以来,国内主要海关的废旧塑料进口均增加。天津口岸进口的来自欧盟的废旧塑料就增长了 2.7 倍。我国不久将要对废旧塑料进口实施许可证制度。这意味着国家将对废旧塑料的进口进行规范。(工塑网)