

弹性体/刚性粒子协同增韧 PVC 研究

任庆雷 于元章 刘富栋

(山东理工大学,淄博 255049)

摘要 研究了不同组成的聚氯乙烯(PVC)树脂/耐热改性剂/(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)复合体系的力学性能和耐热性能,用扫描电子显微镜分析共混材料的冲击断面微观形态,用动态热机械分析仪测定其动态热力学性能。结果表明,在PVC中添加8份MBS、10份耐热改性剂时共混材料的力学性能和耐热性能达到一个均衡值,冲击断面出现了明显的“颈根”现象,PVC材料由脆性断裂转变为韧性断裂,二者协同作用既提高了共混材料的韧性,又改善了其耐热性能。

关键词 耐热改性 抗冲改性 PVC 复合材料

聚氯乙烯(PVC)树脂是五大通用塑料之一,但其某些性能如抗冲击性能和耐热性能等存在不足,提高其抗冲击性能和耐热性能是实现材料高性能化研究热点。改善PVC树脂维卡软化温度的方法很多,其中共混改性是常用的方法,*N*-苯基马来酰亚胺(PMI)共聚物是共混耐热改性的典型材料,可以有效提高硬质聚氯乙烯(PVC-U)的维卡软化温度,拓宽其应用领域。但是该类耐热改性剂的加入,使PVC抗冲击性能下降,并影响材料的加工性能。通常采用橡胶粒子增韧以提高PVC材料的抗冲击性能,通过复合体系中呈“海-岛”结构的橡胶粒子诱发银纹,吸收冲击能量,改善材料抗冲击性能^[1]。

笔者以自制的具有核-壳结构的纳米级刚性交联粒子为耐热改性剂,并加入橡胶粒子(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)对PVC进行增韧改性^[2],制得耐热性能、抗冲击性能和加工性能兼备的高性能材料。研究了不同组成的PVC树脂/粒子耐热改性剂/MBS树脂复合体系的抗冲击性能和维卡软化温度,并采用扫描电子显微镜(SEM)测定了材料的冲击断面微观形态,探讨了刚性粒子和橡胶粒子在PVC树脂增韧和耐热改性过程中的相互作用及关键影响因素。

1 实验部分

1.1 主要原材料

(苯乙烯/二乙烯苯/甲基丙烯酸甲酯)共聚物:具有核-壳结构,粒径50~70 nm,自制;

PVC: PVC-800, 齐鲁石化公司;

聚丙烯酸酯: ACR-401, 淄博华星助剂厂;

有机锡: 日本钟渊公司;

MBS: BTA-707, 日本钟渊公司;

润滑剂: L-74, 山东瑞丰高分子材料有限公

司。

1.2 主要仪器、设备

双辊筒开炼机: SK2160B型, 无锡华源橡塑机械厂;

平板硫化机: QLB-D型, 泰州市祥兴橡塑机械有限公司;

万能制样机: WHY2W型, 承德试验机有限责任公司;

电子万能试验机: WDW1020型, 中科院长春科新公司试验仪器研究所;

悬臂梁冲击试验机: X CJ型, 吉林大学科教仪器厂;

SEM: Sirion200型, 荷兰FEI公司;

动态热机械分析(DMA)仪: Q800型, 美国TA公司。

1.3 试样制备

(1) 共混材料配方

粒子型耐热改性剂是以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯为基本原料,二乙烯苯为交联剂,采用乳液种子聚合方法合成的具有核-壳结构的纳米级刚性粒子,甲基丙烯酸甲酯形成的壳层与PVC树脂相容性好,可均匀分散于其中形成刚性骨架,提高材料的维卡软化温度^[3]。MBS树脂是典型的橡胶粒子型抗冲击改性剂,在PVC复合体系中呈“海-岛”结构,诱发银纹,吸收冲击能量,改善材料抗冲击性能^[4]。提高PVC材料的维卡软化温度,可以通过与粒子型耐热改性剂共混实现,但添加耐热改性剂会影响材料的韧性,为了得到综合性能优异的材料,需在添加耐热改性剂的同时加入抗冲改性剂补偿增加共混物

的韧性。物料配方如表 1 所示。

表 1 试样配方					%
材 料	试样编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PVC	100	100	100	100	100
MBS	0	0	8	8	8
耐热改性剂	0	15	15	0	10

(2) 制备工艺

其制备工艺如图 1 所示。

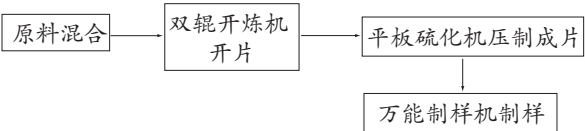


图 1 试样制备工艺流程

1.4 性能测试

维卡软化温度按 GB/T 1634 - 1979 测试, 升温速率为 2℃/min, 1 kg 负荷;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 10 mm/min, 温度为 23℃;

冲击强度按 ASTM D6110 进行 Charpy 缺口冲击实验, 样条尺 80 mm ×10 mm ×4 mm, 中间打 V 字形缺口;

将试验断面进行适当处理后进行 SEM 分析;

DMA 测试: 将厚度为 4 mm 的试样用 DMA 仪测定, 采用单悬臂模式, 工作频率 1 Hz, 升温速率 1℃/min, 温度范围 -90 ~110℃。

2 结果与讨论

2.1 力学性能和耐热性能

不同配方共混材料的力学性能和耐热性能测试结果见表 2。由表 2 可知, 共混材料的维卡软化温度随耐热改性剂用量的增加而增大。这是因为随着耐热改性剂用量增加, 共混体系的形态结构发生变化, 当耐热改性剂含量较低时, 其分散在 PVC 基体树脂中, PVC 连续相是主要承力相; 当耐热改性剂用量增加, 其体积分数达到一临界值时, 耐热改性剂相也开始形成连续相结构, 称为“刚性有效网架”, 正是这种“刚性有效网架”成为主要支撑相, 从而使共混材料的耐热性能大幅度提高。

表 2 性能测试结果					
项 目	试样编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	4.25	1.83	3.73	11.92	12.02
拉伸强度 / MPa	62.65	71.49	66.20	50.37	60.81
维卡软化温度 /℃	80.00	104.76	102.13	79.68	98.99

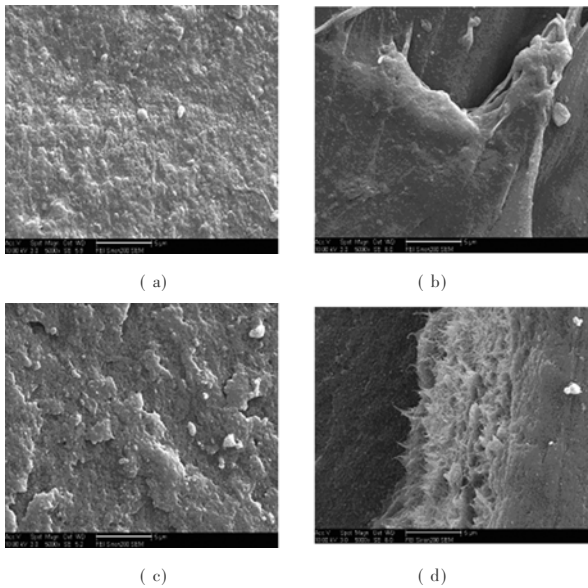
当 PVC 中加入 15 份粒子型耐热改性剂后, 与纯 PVC 相比, 共混材料的维卡软化温度提高了

24.76℃, 拉伸强度提高了 8.84 MPa, 但缺口冲击强度只有 1.83 kJ/m², 比纯 PVC 的冲击强度降低了 2.42 kJ/m², 属于典型的脆性材料。这是由于加入高模量的耐热改性剂, 在基体中形成了刚性骨架, 使得体系的韧性降低。因此, 单纯加入耐热改性剂的复合材料其应用价值较小。当 PVC 中加入 8 份 MBS 后, 材料抗冲击强度比纯 PVC 提高 7.67 kJ/m², 这是因为 MBS 属于低模量的材料, 随着 MBS 用量的增加, MBS 在 PVC 基体中逐渐形成连续性弹性体网络结构, 这种弹性体网络可以起到传递、分散、缓冲和吸收能量的作用, 避免局部应力集中产生裂缝, 使共混材料不会轻易被冲击破坏而达到增韧。MBS 的加入可以提高体系的韧性, 但维卡软化温度没有改善, 拉伸强度也有所下降, 应用领域受到限制。在 PVC 中同时加入 8 份 MBS 和 10 份粒子型耐热改性剂时, 共混材料的冲击强度和维卡软化温度比纯 PVC 材料分别提高了 7.77 kJ/m²、18.99℃, 共混材料的综合性能优异。如果在 MBS 添加量不变情况下, 将耐热改性剂增加到 15 份时, 虽然共混材料维卡软化温度大幅度提高, 但抗冲击强度又大幅度下降, 这是由于高储能模量的刚性粒子破坏了 MBS 的弹性体网络, 形成了刚性网络结构, 使共混材料由韧性断裂转变为脆性断裂致使材料的冲击强度下降。因此, 刚性粒子耐热改性剂和 MBS 复合改性保持适当比例, 在一定范围内可得到耐热性能、抗冲击性能和塑化性能兼备的 PVC 改性复合材料。

2.2 SEM 分析

随着刚性粒子耐热改性剂和 MBS 比例不同, PVC 共混材料发生从脆性材料到韧性材料的转变, 通过 SEM 观察不同配比复合材料样条的冲击断面, 结果如图 2 所示。由图 2a 可以看出, 断面比较平滑, 属于典型的脆性断裂; 由图 2b 可以看出, 材料出现了少量的“须根”现象, 说明刚性粒子耐热改性剂、MBS 与 PVC 具有良好的界面相容性, 二者对 PVC 的增强增韧起到了协同作用, 致使共混材料的冲击强度有所增加; 由图 2d 可以看出, 当 PVC、MBS 和耐热改性剂配比为 100/8/10, 共混材料的冲击断面“须根”现象更加明显, 协同增韧效果也更加显著。此外, 对比图 2c 和图 2d 冲击断面的微观形貌, 可以发现二者存在明显差异, 图 2d 中“须根”现象更为精细和明显, 这可能是由于耐热改性剂和 MBS 界面相容性好, 在 PVC 基体中形成“有效网络”结构, 产生协同作用的结果, 这也验证了 Kurauchi 和

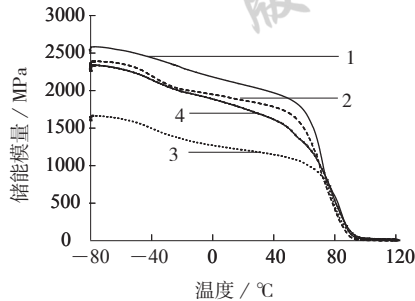
Ohta 的脆性塑料分散于具有一定韧性的基体中能进一步提高共混体系的冲击强度的理论。



a—1[#]试样; b—2[#]试样; c—3[#]试样; d—4[#]试样
图 2 不同比例复合材料的冲击断面 SEM 照片

2.3 DMA 分析

PVC 共混改性材料的储能模量曲线如图 3 所示。其中低温区玻璃化转变是 MBS 由玻璃态转变为高弹态,高温区玻璃化转变是耐热改性剂由玻璃态转变为高弹态。



1—1[#]试样; 2—2[#]试样; 3—3[#]试样; 4—4[#]试样
图 3 PVC 共混改性材料的储能模量曲线

由图 3 可知,对比 1[#]试样和 2[#]试样曲线,在 PVC/耐热改性剂体系中加入 MBS 后,共混材料的储能模量降低,这与共混材料的冲击强度上升是一致的。由 3[#]试样和 4[#]试样曲线可知,在 PVC/MBS 弹性体体系中加入刚性粒子后储能模量曲线变化不明显,二者起到协同作用,既提高了共混材料的缺口冲击强度,又改善了其维卡耐热性能,符合 Kurauchi 和 Ohta 提出的脆性塑料分散于具有一定韧性的基体中能进一步提高混合体系的冲击强度的理论。

3 结论

(1) 在 PVC 基体中添加 8 份 MBS、10 份耐热改性剂,共混材料的冲击强度和维卡软化温度比纯 PVC 材料分别提高了 7.77 kJ/m²、18.99 ℃,材料的力学性能和耐热性能达到一个均衡值。

(2) SEM 分析表明,添加 8 份 MBS、10 份耐热改性剂后共混材料的冲击断面出现了明显的“须根”现象,共混材料由脆性断裂转变为韧性断裂,共混材料的缺口冲击性能提高。

(3) DMA 分析表明,MBS 和耐热改性剂起到协同作用,既提高了共混材料的韧性,又改善了其抗冲击性能和加工性能,得到了抗冲击性能和耐热性能兼备的高性能复合材料。

参考文献

[1] 何洋,梁国正,於秋霞,等. PVC 的共混增韧改性[J]. 高分子材料科学与工程,2004,11(6):6-10.
[2] 吴其晔,高卫平,王庆国,等. PMMA 基核-壳型有机刚性粒子增韧改性 R-PVC/CPE 韧性体[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(6):105-107.
[3] 左建东,龚攀. 核壳型粒子改性聚氯乙烯的发展[J]. 现代塑料加工应用,2006,18(5):61-64.
[4] 高风芹,宁荣昌. PVC 共混增韧改性研究进展[J]. 塑料工业,2005,34(6):65-68.
[5] 王雁冰,黄志雄,张联盟. DMA 在高分子材料研究中的应用[J]. 国外建材科技,2004,25(2):25-27.

RESEARCH OF PVC COOPERATIVE TOUGHENING BY ELASTOMER/RIGID PATICLES

Ren Qinglei, Yu Yuanzhang, Liu Fudong

(Shandong University of Technology, Zibo 255091, China)

ABSTRACT The mechanical property and heat resistance of PVC/heat resistance modifier/MBS compls system were studied. The microgeometry of impact fault surface was analysed by SEM, and the dynamic mechanical property was analysed by dynamic mechanical analyzer(DMA) . Results showed that the mechanical property and heat resistance of the PVC including MBS8 pvw and heat resistance modifier 10 pbw achieved a balanced value, the “root firvil” phenomenon was appeared on impact fault surface obviously, the brittle rupture of the PVC material changed into ductile rupture, the synergy effect of elastomer and rigid particles increased impact resistance property and process ability of the material.

KEYWORDS heat resistance modification, impact resistance modification, PVC, composite