

# 苯乙烯在 MBS 中的结合方式对 PVC/MBS 性能的影响

王勋章

(吉化集团公司, 吉林 132000)

**摘要** 以乳液聚合法合成了化学组成恒定的具有核-壳结构的(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS),通过改变原料及其配比,使苯乙烯(St)在MBS中以共聚或接枝方式结合,用动态力学热分析仪研究了MBS内耗与温度的关系。将MBS与聚氯乙烯(PVC)共混,研究了St结合方式对共混物冲击韧性及增韧机理的影响,结果表明,随着MBS核中St含量的增加,PVC/MBS共混物的脆-韧转变向高温移动;当St仅以接枝的方式结合时,橡胶粒子的空洞化及剪切屈服是主要的增韧机理,当St仅以共聚方式结合时,剪切屈服是主要的增韧机理。

**关键词** 苯乙烯 (甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物 聚氯乙烯 接枝 共聚 冲击韧性 增韧机理

(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)是由甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丁二烯(Bd)、苯乙烯(St)通过乳液聚合制得的具有核-壳结构的三元共聚物。其核心为Bd形成的橡胶相,而外部为由St和MMA形成的壳层。由于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与聚氯乙烯(PVC)的溶解度参数相近,具有热力学相容性,所以其单体MMA可与PVC形成均匀的连续相,而MBS中的橡胶(Bd)粒子则在这一连续相中分散存在。当在PVC中加入5%~10%的MBS时,可在保证材料透光性的前提下使其冲击强度提高4~15倍,同时还可改善材料的加工流动性和耐低温性能,因此MBS被广泛用于PVC的改性。A. Takaki等<sup>[1,2]</sup>研究了MBS中橡胶粒子的粒径对PVC/MBS共混物断裂行为的影响。结果发现,当橡胶粒子的粒径为200 nm时,PVC/MBS共混物可达到最大的冲击强度。他们还研究了橡胶粒子的交联度对PVC/MBS共混物性能的影响。发现当橡胶粒子交联度降低时容易产生空洞,使PVC/MBS共混物的冲击强度得到提高。笔者采用乳液聚合法合成了MMA、Bd、St质量比为30/42/28的具有核-壳结构的MBS,并通过改变原料及其配比,使St在MBS中以共聚或接枝方式结合,考察了St不同结合方式对PVC/MBS共混物冲击韧性和增韧机理的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

聚丁二烯(PBL)胶乳:粒径200~210 nm,自制;

丁苯(SBR)胶乳:SBR1(Bd/St=70/30)、SBR2(Bd/St=60/40),粒径200~210 nm,自制;

St、MMA:中国石油吉林石化分公司;

PVC:K值为57,北京化工二厂;

热稳定剂:有机锡类,LM818,山东省利明塑料助剂公司;

KOH:天津市化学试剂三厂;

引发剂:过硫酸钾,北京北化精细化学品有限公司。

### 1.2 设备及仪器

双辊开炼机:XK-550B型,无锡市神通橡胶机械厂;

平板硫化机:XLB型,青岛亚东橡胶有限公司;

动态力学热分析(DMA)仪:MAK-04型,法国Metravib公司;

悬臂梁冲击试验机:AJU-22型,承德试验机厂;

透射电子显微镜(TEM):H-600型,日本日立公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) MBS

将一定量的去离子水、歧化松香皂酸钾、KOH、引发剂、PBL或SBR胶乳加入到三口瓶中,置于恒温水浴中通N<sub>2</sub>保护,搅拌升温至70℃。将St和MMA单体分别在1 h内滴加到体系中,反应1.5 h后补加一定量的引发剂,继续反应1 h,经凝聚、脱水、干燥得到3种MBS粉料,记为MBS1、MBS2、MBS3。各自的配方列于表1。将3种MBS粉料压成6 mm×2 mm的试样。

#### (2) PVC/MBS共混物

将PVC 80份、热稳定剂2份、MBS 20份在双辊开炼机上进行熔融共混。混炼温度为165℃,混炼

表 1 3 种 MBS 的实验配方

| 原 料        | MBS1 | MBS2 | MBS3 |
|------------|------|------|------|
| 去离子水 /mL   | 400  | 400  | 400  |
| 引发剂 /g     | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 歧化松香酸皂钾 /g | 1    | 1    | 1    |
| PBL /g     | 42   | 0    | 0    |
| SBR1 /g    | 0    | 60   | 0    |
| SBR2 /g    | 0    | 0    | 70   |
| MMA /g     | 30   | 30   | 30   |
| St /g      | 28   | 10   | 0    |

时间为 5 min。将炼好的片材在平板硫化机上于 180℃模压成型,制成标准试样。

1.4 性能测试

冲击强度按 ASTM D 256-92 测试,测试温度范围为 -28~15℃。

MBS 的动态力学性能:用 DMA 仪测试,测试温度范围为 -120~0℃,频率 10 Hz,升温速率 3℃/min。

PVC/MBS 共混物的相形态结构:将共混物试样用液氮冷冻后切成厚度约 60 nm 的薄片用 O<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 染色 8 h,用 TEM 观察并拍照,加速电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 St 的结合方式对 MBS 性能的影响

在前期表征的基础上,发现 3 种 MBS 均呈核壳结构。MBS1 中以 PBL 为核,St 完全以接枝的方式与 PBL 结合;在 MBS2 中,一部分 St 先与 Bd 共聚得到 SBR,另一部分 St 接枝到 SBR 上;在 MBS3 中,所有的 St 都与 Bd 共聚。因此,从 MBS1 到 MBS3,St 的结合方式依次为接枝、接枝+共聚、共聚,在 MBS 核中结合的 St 的量依次增加。

DMA 是在程控温度下测量物质在振动负荷下动态模量和力学损耗( $\tan \delta$  与温度的关系。 $\tan \delta$  反映材料的内耗。 $\tan \delta$  越大,意味着材料分子链段在运动时受到的摩擦越大,链段的运动越跟不上外力的变化,即滞后严重。

由于 MBS 中含有橡胶相和接枝的树脂相,因此在 DMA 曲线上存在两个玻璃化转变峰,其中低温侧的峰代表橡胶相的玻璃化转变,高温侧的峰代表 PS 及 PMMA 的玻璃化转变,这里只讨论橡胶相的玻璃化转变。图 1 是 St 以不同方式结合的 MBS 的 DMA 曲线。由图 1 可见,随着 MBS 核中 St 含量的增加,橡胶相的玻璃化转变温度( $T_g$ )向高温移动。这是由于 PS 为刚性材料,在 MBS 核中引入其单体 St 必将使 MBS 核的弹性受到影响。从图 1 还可以看出,橡胶相的内耗峰值( $\tan \delta_{\max}$ )同样随着 MBS 核

中 St 含量的增加而增大。这是由于( $\tan \delta_{\max}$  随着橡胶粒子体积分数的增加而增大。MBS 核中 St 的含量的不断增加,必然导致了橡胶粒子体积分数的增加,从而使( $\tan \delta_{\max}$  增大<sup>[3]</sup>。

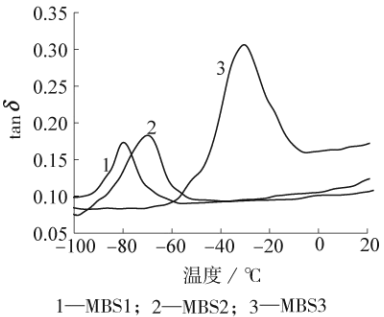


图 1 St 以不同方式结合的 MBS 的 DMA 曲线

2.2 St 的结合方式对 PVC/MBS 共混物冲击韧性的影响

图 2 示出 St 的结合方式对 PVC/MBS 共混物冲击强度和脆-韧转变温度的影响。从图 2 可以看出,PVC/MBS 共混物的冲击强度随着温度的增加而提高。在温度较低时 3 种 PVC/MBS 共混物均以脆性方式发生断裂,冲击强度在 200 J/m 左右;而在温度较高时 3 种 PVC/MBS 共混物均以韧性方式发生断裂,冲击强度达到 1000 J/m。随着温度的增加,PVC/MBS 共混物发生了脆-韧转变。由图 2 还可以看出,随着 St 在 MBS 核中含量的增加,PVC/MBS 共混物的脆-韧转变温度向高温移动。

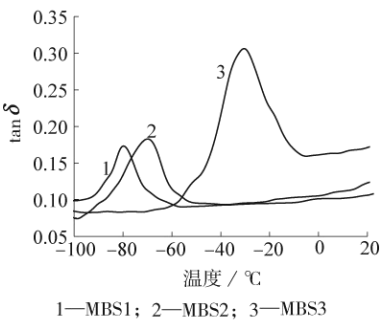


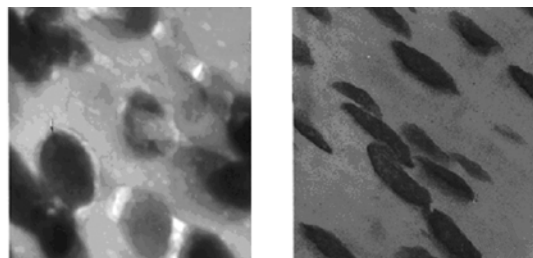
图 2 St 的结合方式对 PVC/MBS 共混物冲击强度和脆-韧转变温度的影响

实验数据表明,St 的结合方式对 PVC/MBS 共混物冲击强度的影响与 MBS 中橡胶核的模量有关。随着核中 St 的增加,橡胶粒子的弹性被破坏,橡胶的模量增加,PVC/MBS 共混物的冲击强度提高。W. Jiang<sup>[4]</sup> 等定性研究了橡胶的模量对橡胶增韧聚合物脆-韧转变温度的影响。他们指出橡胶的模量越高,共混物的脆-韧转变温度也越高。R. J. M. Borggreve 等<sup>[5]</sup> 也指出尼龙/橡胶共混物的脆-韧转

变温度随着橡胶模量的增加而提高。因此可以得到如下结论: PVC/MBS 共混物在恒定的橡胶粒径和橡胶含量下, 橡胶的模量越高, 脆-韧转变温度越高。

### 2.3 St 的结合方式对 PVC/MBS 共混物增韧机理的影响

图 3 为 PVC/MBS 共混物应力发白区的 TEM 照片。从图 3a 可以看到, 在橡胶粒子上有空洞产生, 这种空洞是由于橡胶粒子与界面处发生了剥离而产生的, 并且橡胶粒子在一定方向上被拉长; 图 3b 中橡胶粒子也被拉长, 但并没有观察到空洞。这表明对 PVC/MBS 共混物在橡胶粒子不产生空洞的情况下同样可以引发基体的剪切屈服。当 St 仅以接枝的方式结合时, 橡胶粒子的空洞化及剪切屈服是主



(a)

(b)

a—PVC/MBS1; b—PVC/MBS3

图 3 PVC/MBS 共混物应力发白区的 TEM 照片

要的增韧机理; 当 St 仅以共聚方式结合时, 剪切屈服是主要的增韧机理。

### 3 结论

St 的结合方式对 PVC/MBS 共混物的性能有很大的影响。随着 MBS 核中 St 含量的增加, PVC/MBS 共混物的脆-韧转变向高温移动。当 St 仅以接枝的方式结合时, 橡胶粒子的空洞化及剪切屈服是主要的增韧机理; 当 St 仅以共聚方式结合时, 剪切屈服是主要的增韧机理。

### 参考文献

- 1 Takaki A, Yasui H, Narisawa I. Fracture and impact strength of poly (vinyl chloride) /methyl methacrylate/butadiene/styrene polymer blends. *Polym Eng Sci*, 1997, 37: 105
- 2 Takaki A, Narisawa I, Kuriyama T. Izod impact strength of a product molded of poly (vinyl chloride) /impact modifier containing voids (void MOD). *Polym Eng Sci*, 2001, 41: 575
- 3 Bucknall C B. *Toughened Plastics*. London: Applied Science Publishers Ltd., 1977.
- 4 Jiang W, An L J, Jiang B Z. Brittle-tough transition in elastomer toughening thermoplastics: Effects of the elastomer stiffness. *Polymer*, 2001, 42: 4777
- 5 Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer. *Polymer*, 1989, 30: 71

## INFLUENCE OF ARRANGEMENT OF STYRENE IN MBS ON PROPERTIES OF PVC/MBS BLENDS

Wang Xunzhang

(CNPC Jilin Chemical, Jilin 132000, China)

**ABSTRACT** Methacrylate/butadiene/styrene copolymer (MBS) of constant chemical composition and core-shell structure was prepared by emulsion polymerization. The arrangements of styrene (St) in MBS were altered by grafting and copolymerizing. The relationship between internal loss and temperature of MBS was investigated by DMA. MBS was blended with poly(vinyl chloride) (PVC), and the effects of arrangement of St in MBS on the impact toughness and toughening mechanism of PVC/MBS blends were studied. The results showed that the brittle flexible transition temperature increased with the increase of St content in MBS core; the toughening of PVC/MBS blends owed to rubber cavitation and shear yielding when St was only grafted onto butadiene, and it owed to shear yielding when St was copolymerized with butadiene.

**KEYWORDS** styrene, methacrylate/butadiene/styrene copolymer, poly(vinyl chloride), grafting, copolymerizing, impact toughness, toughening mechanism

### 《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志社将在《工程塑料应用》杂志和工程塑料网站(www.engplastics.net)上开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等各方面。

《工程塑料应用》是中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请提供所发布信息的真实性证明,并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系,电话:0531-85878057, 传真:0531-85947355, E-mail: master@engplastics.net

《工程塑料应用》杂志社