

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.04.025

加工型 ACR 的合成及在 PVC 中的应用

薛茗心^{1,2}, 程洪鹏^{1,2}, 赵旭^{1,2}, 刘鑫^{1,2}, 谭志勇^{1,2}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 长春工业大学合成树脂与特种纤维教育部工程研究中心, 长春 130012)

摘要: 针对聚氯乙烯(PVC)/CaCO₃在混炼过程中存在的塑化困难、共混时间较长、不完全塑化等加工难点以及制品表面粗糙、无光泽等市场痛点,以叔十二烷基硫醇(TDDM)为链转移剂,设计并合成了一种加工型丙烯酸酯类共聚物(ACR-P)。探究了 TDDM 和 ACR-P 的添加量对 PVC/CaCO₃/ACR-P 复合材料力学性能、流变性能、微观形貌及塑化效果的影响。结果表明,随着 TDDM 添加量的增加,ACR-P 特性黏度逐渐下降,PVC/CaCO₃/ACR-P 复合材料的拉伸强度和储能模量明显提高,塑化时间大幅缩短,同时冲击强度略有增加。当 TDDM 添加质量分数为 0.8% 时,PVC/CaCO₃/ACR-P 复合材料的拉伸强度达到 52.79 MPa,与 PVC/CaCO₃ 相比,提高了 50.27%;塑化时间由 71 s 缩至 32 s。ACR-P 添加量的增加显著地影响了 PVC/CaCO₃/ACR-P 复合材料的力学性能和加工性能,当 ACR-P 添加量为 10 份时,复合材料的拉伸强度达到 61.12 MPa,与 PVC/CaCO₃ 相比,提高了 87.6%;塑化时间由 115 s 缩至 25 s。动态热机械分析测试显示 PVC/ACR-P 复合材料只有一个玻璃化转变峰,说明 PVC 树脂和 ACR-P 两相是一个相容体系。从扫描电子显微镜可以观察到 PVC/CaCO₃ 复合材料中两相界面清晰,ACR-P 的引入使复合材料的界面变得模糊,这表明复合材料的相容性得到改善,力学性能和加工性能得到提升。

关键词: 丙烯酸酯类共聚物;聚氯乙烯;塑化时间;加工性能;特性黏度

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)04-0161-08

Synthesis of processable ACR and its application in PVC

XUE Mingxin^{1,2}, CHENG Hongpeng^{1,2}, ZHAO Xu^{1,2}, LIU Xin^{1,2}, TAN Zhiyong^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. Engineering Research Center for Synthetic and Special Fibers, Ministry of Education, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract : To address the processing difficulties such as difficult plasticization, long blending times, incomplete plasticization during the blending process of Polyvinyl Chloride (PVC)/CaCO₃, and market pain points like rough surface and lack of gloss of the products., a processing-type acrylate copolymer (ACR-P) was designed and synthesized with tert-dodecyl mercaptan (TDDM) as chain transfer agent. The effects of the addition amount of TDDM and ACR-P on the mechanical properties, rheological behavior, microstructure, and plasticization effect of the PVC/CaCO₃/ACR-P blends were explored. The results show that with the increase in the addition amount of TDDM, the intrinsic viscosity of ACR-P gradually decreases, and the tensile strength and storage modulus of the PVC/CaCO₃/ACR-P blends significantly increase, while the plasticization time is substantially shortened, with a slight increase in impact strength and elongation at break. When the addition mass fraction of TDDM is 0.8%, the tensile strength of the blend reaches 52.79 MPa, a 50.28% increase compared to PVC/CaCO₃, the plasticization time is reduced from 71 s to 32 s. The increase in the addition amount of ACR-P significantly affects the mechanical properties and processing performance of the PVC/CaCO₃/ACR-P blends. When the addition amount of ACR-P is 10 phr, the tensile strength of the blend reaches 61.12 MPa, an 87.6% increase compared to PVC/CaCO₃, the plasticization time is reduced from 115 s to 25 s. Dynamic thermomechanical analysis shows that the PVC/ACR-P blend has only one glass transition peak, indicating that the PVC resin and ACR-P form a compatible system. Scanning electron microscope observations reveal that the interface between the two phases in the PVC/CaCO₃ composite material is clear, while the introduction of ACR-P makes the interface of the blend blurred, indicating that the compatibility of the blend is improved, and both mechanical properties and processing performance are enhanced.

Keywords : acrylic copolymers ; polyvinyl chloride ; plasticization time ; processability ; intrinsic viscosity

通信作者: 谭志勇, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为树脂改性剂的合成和官能化

收稿日期: 2024-02-20

引用格式: 薛茗心, 程洪鹏, 赵旭, 等. 加工型 ACR 的合成及在 PVC 中的应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4): 161-168.

XUE Mingxin, CHENG Hongpeng, ZHAO Xu, et al. Synthesis of processable ACR and its application in PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 161-168.

聚氯乙烯(PVC)是一种以氯乙烯为单体聚合制备的无定型高分子材料,2021年PVC全球产量在4 600万t以上,预计在2025年全球产量可达6 000万t^[1-3]。因其化学性能稳定、较强的成本竞争力以及耐磨耐腐蚀等优点被广泛应用,包括建筑材料^[4-5]、工业制品^[6-7]、农副业^[8]、医疗器械^[9-11]、生活用品^[12]等领域。但是PVC质脆、难加工、热稳定性差等缺点极大地限制了其进一步的应用。申欣等^[13]采用乳液聚合工艺,以丙烯酸丁酯(BA)为核,甲基丙烯酸甲酯(MMA)为壳,制备了一系列不同核壳比的丙烯酸酯类共聚物(ACR),研究了ACR的组分和添加量对PVC复合材料性能的影响。结果表明,当ACR中核壳比为90/10、添加量为10份时,复合材料的冲击强度可以达到1 276 J/m。石晓林等^[14]以八甲基环四硅氧烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、BA和MMA为原料合成了一系列粒子尺寸为100~200 nm的核-壳型聚硅氧烷/丙烯酸酯复合纳米弹性树脂,考察了乳化剂用量、反应时间及硅烷偶联剂用量对复合乳液性能的影响。结果表明,有机硅单体水解缩合时间为12 h、聚硅氧烷乳化剂质量分数为3.0%,且硅烷偶联剂质量分数为6.0%时,乳液具有较高的转化率及较好的稳定性,将其与PVC树脂共混后,可显著地改善PVC树脂的常温及低温抗冲击性能。Fan等^[15]以BA为核、MMA和苯乙烯(St)为壳,合成了一种ACR-g-St核壳结构改性剂,BA/MMA/St的质量比为80/10/10,然后与PVC进行熔融共混,制备了PVC/ACR-g-St复合材料。当ACR-g-St的添加量为8份时,PVC复合材料的冲击强度达到1 136 J/m,加工性能略有改善。针对在加工过程中存在塑化时间较长、熔体延展性差、熔体易破碎等问题,对PVC树脂进行改性一直是PVC行业关注的焦点之一。白钰等^[16]通过乳液聚合将St引入到ACR分子链中,制备出含有苯环的丙烯酸酯类共聚物(SACR),对PVC进行加工改性,研究了SACR加入量对PVC流变性能、塑化时间、塑化扭矩的影响。

为了改善PVC与CaCO₃两相之间的相容性并解决PVC/CaCO₃塑化时间较长、难以塑化等问题,笔者设计并合成了一种新型易加工的丙烯酸酯类共聚物(ACR-P)。叔十二烷基硫醇(TDDM)带有较长的烷基链和硫原子,使其具有较强的链转移能力,能有效地与自由基反应,导致聚合物链的增长

被“切断”,从而降低了聚合物的分子量。因此选用TDDM作为链转移剂制备的ACR-P具有低黏度、易加工、可一步法合成等优点,可将其用于PVC加工助剂。研究了ACR-P的特性黏度和添加量对PVC/CaCO₃/ACR-P共混体系性能和形态的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BA:分析纯,吉林化学工业公司;

MMA:分析纯,吉林化学工业公司;

十二烷基硫酸钠(SDS):分析纯,长治市澳尼克合成化学有限公司;

过硫酸钾(KPS):分析纯,天津市津光复精细化工研究所;

PVC:SG-8,山东源邦新材料有限公司;

轻质钙粉(CaCO₃):工业级,山东源邦新材料有限公司;

TDDM:分析纯,山东裕康化工有限公司;

对苯二酚:分析纯,河南若凡生物科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):JSM5600,日本JEOL电子株式会社;

动态热机械分析(DMA)仪:SDTA861e,瑞士梅特勒-托利多公司;

全自动乌氏黏度仪:IV2400,杭州卓翔科技有限公司;

旋转流变仪:AR2000,美国TA仪器公司;

转矩流变仪:TY0557-9301,德国HAKKE公司;

平板硫化机:HB-400×400×1D,青岛华博机械科技有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJUD-5.5,承德市金建检测仪器有限公司;

万能拉力试验机:3365R2593,日本岛津公司。

1.3 样品制备

1.3.1 ACR-P的合成

将KPS加入到去离子水中充分溶解,然后将乳化剂SDS一起加入到配有电动搅拌桨、氮气保护装置的三口烧瓶中,置于60℃恒温水浴锅,搅拌5 min后加入122 g MMA,10.6 g BA和不同用量TDDM(质量分数分别为0,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1%)的混合物,在搅拌速率230 r/min下进行反应6 h。当MMA转化率达到98%后,取料进行破乳,烘干,获

得一系列不同TDDM添加量的ACR-P加工助剂,见表1。

表1 ACR-P合成配方
Tab. 1 ACR-P synthetic formula

Number	MMA/BA mass ratio	Mass fraction of TDDM/%
1	92/8	0
2	92/8	0.2
3	92/8	0.4
4	92/8	0.6
5	92/8	0.8
6	92/8	1

1.3.2 PVC/CaCO₃/ACR-P复合材料的制备

称取一定量PVC, CaCO₃与ACR-P,采用转矩流变仪进行熔融共混。温度为180℃,转速为60 r/min,共混时间为7 min,得到PVC/CaCO₃/ACR-P复合材料,配方见表2。

表2 PVC/CaCO₃/ACR-P共混配方
Tab. 2 PVC/CaCO₃/ACR-P blending formula

Number	PVC/CaCO ₃ mass ratio	ACR-P content/phr
1 [#]	90/10	0
2 [#]	90/10	2
3 [#]	90/10	4
4 [#]	90/10	6
5 [#]	90/10	8
6 [#]	90/10	10

1.4 测试与表征

1.4.1 转化率测试

用胶头滴管取实验制得的乳液5~6 mL加入玻璃器皿,加数滴2%的对苯二酚(阻聚剂)水溶液,准确称重,在80℃的真空烘箱中干燥至恒重。转化率计算公式见式(1)。

$$X = \frac{G_1 / G_2}{m_1 / (m_1 + m_2)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X 为单体转化率; G_1 为乳液干燥后质量; G_2 为乳液质量; m_1 为投料单体质量; m_2 为纯水质量。

1.4.2 特性黏度测试

将破乳后的ACR-P放入65℃恒温箱中保持10 h,冷却后用精密天平准确称量0.075 g,放入25 mL容量瓶中,然后加入约15 mL的三氯甲烷,放入(35±0.1)℃的恒温水槽内,放置12 h,待全部溶解后,再用三氯甲烷稀释至25 mL,然后用乌氏黏度计测定溶液黏度,同时测定三氯甲烷的黏度。特性黏度 η 计算公式见式(2)~式(4)。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

$$\eta = \frac{1}{c} \times 2 \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_r} \quad (4)$$

式中: t 为改性剂溶液流经毛细管的时间; t_0 为溶剂三氯甲烷流经同一毛细管的时间; c 为溶液的质量浓度; η_r 为相对黏度; η_{sp} 为增比黏度; η 为特性黏度。

1.4.3 塑化效果测试

将PVC/CaCO₃和ACR-P及TDDM在转矩流变仪中进行密炼,密炼温度为180℃,转速为60 r/min,共混时间为7 min,得到扭矩-时间曲线,探究TDDM和ACR-P对PVC/CaCO₃塑化效果的影响。

1.4.4 流变性能测试

将样品制成厚度为1 mm、直径为25 mm的圆片。测试条件为温度180℃,频率范围为0.1~500 rad/s,应变为1%。

1.4.5 热性能测试

将样品制成尺寸为50 mm×10 mm×1 mm进行DMA测试,条件为升温速率5℃/min、动态应变0.5%、频率1 Hz。

1.4.6 力学性能测试

将样品制成冲击和拉伸样条。按照GB/T 1843-2008进行冲击性能测试;按照GB/T 1040-2006J进行拉伸测试,测试速率为50 mm/min。

1.4.7 SEM测试

将塑化后的PVC/CaCO₃片材截取一小部分,预先喷金处理,对其片材表面微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 转化率分析

图1为不同TDDM加入量对ACR-P转化率的影响。如图1所示,在TDDM质量分数不超过0.4%时,随着TDDM单体用量的提高,ACR-P的转化率略有降低,TDDM质量分数超过0.4%后转化率降低变得明显。因为在聚合过程中,自由基被TDDM消耗用于链转移反应,减少了可用于聚合的自由基数量,这种消耗自由基的过程降低了聚合反应的效

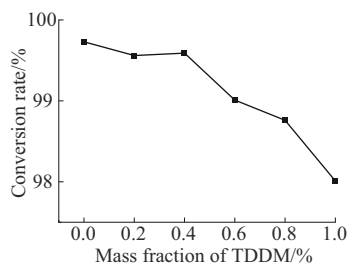


图1 TDDM质量分数对ACR-P转化率的影响

Fig. 1 Effect of TDDM mass fraction on ACR-P conversion rate

率,进而降低转化率。

2.2 特性黏度分析

图2为TDDM添加量对ACR-P特性黏度的影响。如图2所示,随TDDM用量的增加,ACR-P特性黏度逐渐降低。由于TDDM能够与聚合单体中的自由基反应,生成新的自由基,该自由基生长在TDDM上,而不是在生长中的聚合物链上。因此,它会终止当前的链增长,并在TDDM分子上启动新链的生长,这个过程降低了聚合物链的长度,进而影响了ACR-P的特性黏度。

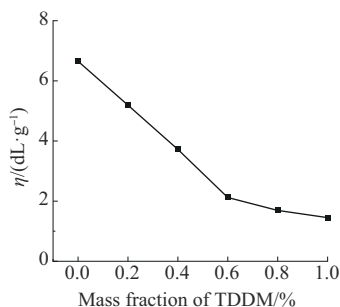


图2 TDDM添加质量分数对ACR-P特性黏度的影响

Fig. 2 Effect of TDDM mass fraction on ACR-P intrinsic viscosity

2.3 塑化效果分析

图3为TDDM质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P塑化时间的影响。如图3所示,ACR-P添加量均为8份时,PVC/CaCO₃/ACR-P体系扭矩升高的初始时间变短,由于PVC塑化过程是由固态转变为高弹态再到黏流态的状态转变,体系扭矩提高意味着PVC状态开始转变为黏流态,因此可说明PVC开始塑化,且随着TDDM用量的提高,塑化峰出现时间越短。相比于未添加TDDM的ACR-P,添加TDDM质量分数0.8%的ACR-P加工PVC时塑化开始时间由71 s缩至32 s。这是因为TDDM使ACR-P中多为短分子链段,空间位阻较小,受热熔融时更易于分散穿插在PVC粒子当中^[17],使得热量积累更加快速,

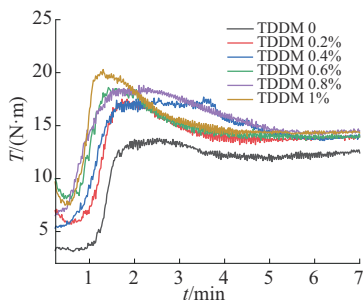


图3 TDDM添加质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P塑化时间的影响

Fig. 3 Effect of TDDM mass fraction on plasticization time of

PVC/CaCO₃/ACR-P

使得PVC塑化能力逐渐提升^[18]。

图4和图5分别为TDDM质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P最大扭矩和平衡扭矩的影响。如图4所示,TDDM的加入使PVC塑化过程当中的最大扭矩值升高,并且TDDM用量越多,最大扭矩值越高。这是因为ACR-P短分子链的特点使其更易于在PVC基体中分散。较好的分散性有利于加工过程中能更均匀地分布应力,这减少了PVC塑化过程中受热不均或局部过热的情况,进而实现更高的扭矩。由图5可知,在ACR-P中引入TDDM后,复合材料的平衡扭矩有所提高,由此可见PVC/CaCO₃熔体强度有一定的提高^[19],但不同TDDM用量的ACR-P复合材料的平衡扭矩相差不大。

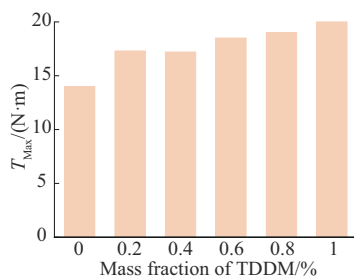


图4 TDDM添加质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P最大扭矩(T_{Max})影响

Fig. 4 Effect of TDDM mass fraction on maximum torque(T_{Max}) of

PVC/CaCO₃/ACR-P

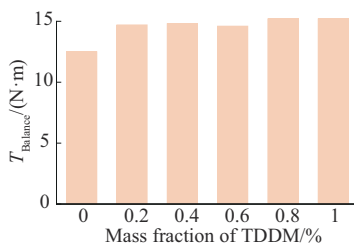


图5 TDDM添加质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P平衡

扭矩(T_{Balance})的影响

Fig. 5 Effect of TDDM mass fraction on equilibrium torque(T_{Balance})

of PVC/CaCO₃/ACR-P

选用TDDM质量分数为0.8%的ACR-P,考察了ACR-P用量对复合材料塑化能力的影响,如图6所示。由图6可见,随着ACR-P加入量的增多,PVC/CaCO₃扭矩提高初始时间明显变短,ACR-P加入量超过4份时,效果显著提升。当ACR-P添加量为10份时,塑化开始时间由115 s缩至25 s,这是因为当共混体系中ACR-P较少时,加工助剂粒子并不能完全穿插在PVC树脂颗粒当中^[20],加入量增大后,ACR-P粒子相继熔融并充分贯穿在PVC树脂颗粒当中,使得热量传递更均匀,更迅速。

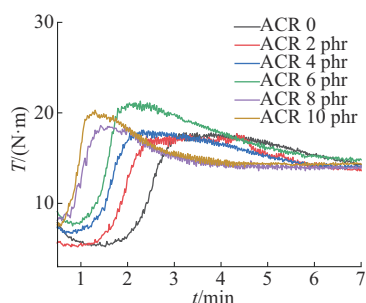
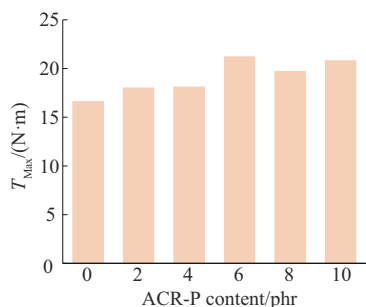
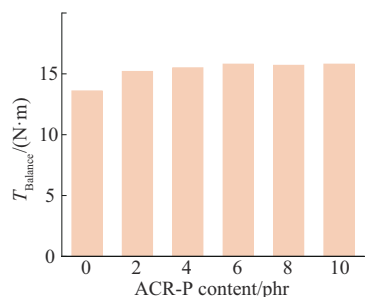
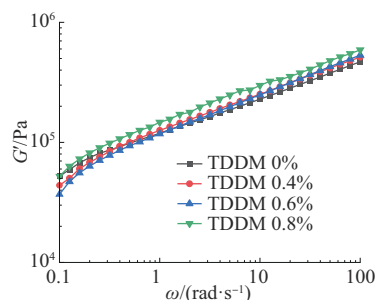
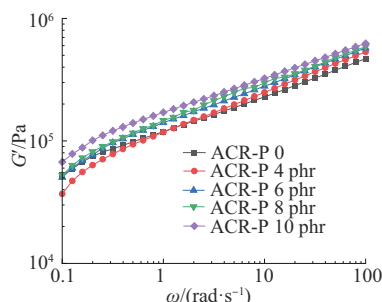
图6 ACR-P添加份数对PVC/CaCO₃/ACR-P塑化时间的影响Fig. 6 Effect of ACR-P content on PVC/CaCO₃/ACR-P plasticization time

图7和图8分别为ACR-P添加份数对PVC/CaCO₃/ACR-P最大扭矩和平衡扭矩的影响。如图7和图8所示,ACR-P加入在一定程度上提高PVC/CaCO₃在塑化过程中最大扭矩和平衡扭矩。这是因为随着ACR-P添加量的增加,体系在熔融状态下的黏度也会增加,在加工过程中,为了克服这种增加的流动阻力而必须施加更大的力才能实现相同的变形速率,这直接导致最大扭矩和平衡扭矩的增加。当ACR-P添加量达到6份时,进一步增加加入量对体系的平衡扭矩影响不大,表明ACR-P在PVC/CaCO₃中已均匀覆盖^[21],促使PVC/CaCO₃在混炼过程中塑化更完全。

图7 ACR-P添加份数对PVC/CaCO₃/ACR-P最大扭矩的影响Fig. 7 Effect of ACR-P fraction on the maximum torque of PVC/CaCO₃/ACR-P图8 ACR-P添加份数对PVC/CaCO₃/ACR-P平衡扭矩的影响Fig. 8 Effect of ACR-P fraction on the equilibrium torque of PVC/CaCO₃/ACR-P

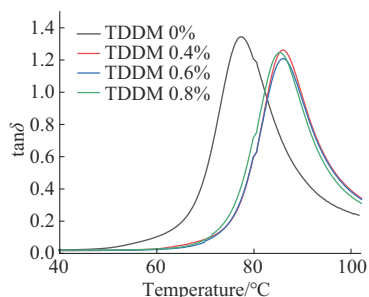
2.4 流变性能分析

图9和图10分别为TDDM添加质量分数和ACR-P添加份数对PVC/CaCO₃/ACR-P储能模量的影响。由两图可见,随着ACR-P中TDDM用量的增加或ACR-P添加量的增加,PVC/CaCO₃的储能模量呈提高的趋势。这是因为ACR-P的分子尺寸越小,其越容易在PVC基体中分布,形成有效的界面相互作用,有助于更有效地传递加载时的应力,进而提高了复合材料的储能模量^[22]。ACR-P因其与PVC较好的相容性,二者分子链段可进行缠结,且ACR-P添加量越大,缠结密度越大,在动态或静态加载条件下,确保了应力可以有效地从PVC基体传递到ACR粒子中形成均匀的微观分布。有助于提高材料的整体结构一致性和刚性^[23]。

图9 TDDM添加质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P储能模量的影响Fig. 9 Effect of TDDM mass fraction on storage modulus of PVC/CaCO₃/ACR-P图10 ACR-P添加份数对PVC/CaCO₃/ACR-P储能模量的影响Fig. 10 Effect of ACR-P fraction on storage modulus of PVC/CaCO₃/ACR-P

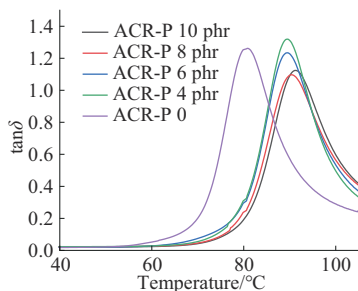
2.5 热性能分析

图11为TDDM添加质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P玻璃化转变温度的影响。如图11所示,TDDM的引入一定程度上提高了PVC玻璃化转变温度,因为ACR-P中TDDM的质量分数越大,ACRP特性黏度越低,内部分子尺寸也就越小,这意味着其更容易参与到与PVC分子的相互作用中,局部相互作用的累积提高了整个体系的运动障碍,因

图11 TDDM质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P玻璃化转变温度影响Fig. 11 Effect of TDDM mass fraction on glass transition temperature of PVC/CaCO₃/ACR-P

为分子间相互作用需要在分子能够自由移动之前被克服,故而提高系统的整体刚性和玻璃化转变温度。

图12为ACR-P添加份数对PVC/CaCO₃/ACR-P玻璃化转变温度的影响。如图12所示,随着ACR-P加入量的提高,PVC/CaCO₃/ACR-P的玻璃化转变温度也逐渐提升。这主要因为合成的ACR-P大部分单体为MMA,其玻璃化转变温度较高,故而提高了PVC的玻璃化转变温度,由此图还可以看出,PVC与ACR-P二者相容后只出现一个玻璃化转变峰,进一步验证了PVC与ACR-P相容性较好^[24]。因此表明由于ACR-P独特的结构和作用方式,可以在不牺牲材料强度和耐久性的情况下,改善其热稳定性和加工性能。

图12 ACR-P份数对PVC/CaCO₃/ACR-P玻璃化转变温度的影响Fig. 12 Effect of ACR-P fraction on glass transition temperature of PVC/CaCO₃/ACR-P

2.6 力学性能分析

表3和表4分别为TDDM质量分数和ACR-P份数对PVC/CaCO₃/ACR-P力学性能的影响。由表3和表4可见,随着ACR-P中TDDM质量分数的增加,或PVC中ACR-P用量的增加,PVC/CaCO₃/ACR-P复合材料的冲击强度略有增加,但总体上还是比较脆的状态,断裂伸长率变化不大,拉伸强度明显提高。当ACR-P添加量为10份时,PVC/

表3 TDDM质量分数对PVC/CaCO₃/ACR-P的力学性能的影响Tab. 3 Effect of TDDM mass fraction on the mechanical properties of PVC/CaCO₃/ACR-P

TDDM in ACR-P/%	Impact strength/ (J·m ⁻¹)	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%
0	47.17	35.13	24.86
0.4	49.25	39.21	23.27
0.6	48.48	46.33	23.12
0.8	55.12	52.79	22.79
1	59.27	58.72	22.57

表4 ACR-P份数对PVC/CaCO₃/ACR-P的力学性能的影响Tab. 4 Effect of ACR-P fraction on the mechanical properties of PVC/CaCO₃/ACR-P

ACR-P in PVC/ phr	Impact strength/ (J·m ⁻¹)	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%
0	30.76	32.58	17.82
2	49.29	37.61	19.46
4	53.86	41.79	21.13
6	52.77	49.53	22.36
8	55.12	52.79	22.79
10	59.31	61.12	20.72

CaCO₃/ACR-P的拉伸强度为61.12 MPa,比PVC/CaCO₃的拉伸强度提高了87.6%。TDDM添加质量分数为0.8%时,复合材料拉伸强度为52.79 MPa,与PVC/CaCO₃相比,提高了50.27%。一方面是由于ACR-P的加入可以增强PVC分子链之间的相互作用,从而提高材料在受力时的抵抗能力,导致拉伸强度的增加。这种较强的分子间作用力也限制了分子链的移动性,但整体强度的提高一定程度上抵消了柔韧性的降低,使得断裂伸长率保持相对稳定;另一方面,ACR-P解决了PVC塑化过程中受热不均、塑化不完全等问题,使得PVC分子链延展程度更大,减少了PVC相团聚的现象,宏观上表现出冲击强度有一定的提高。

2.7 片材表面形貌分析

图13a为PVC/CaCO₃塑化后的片材表面SEM图,放大2 500倍可看出,其内部结构呈石榴状,粒子内部分散不均匀,处于不完全塑化和塑化困难状态^[25]。图13b为加入6份ACR-P(未添加TDDM)的PVC/CaCO₃/ACR-P片材表面SEM图,可以发现,片材的表面塑化状态改变不大。图13c和图13d分别对应加入6份和8份ACR-P(均添加质量分数为0.8%的TDDM)的PVC/CaCO₃/ACR-P片材表面SEM图,可以明显发现,引入ACR-P后,片材的塑化状态明显有变化,表面充分塑化,质地均匀,状态比较理想。相比于不添加TDDM的ACR,ACR-P与

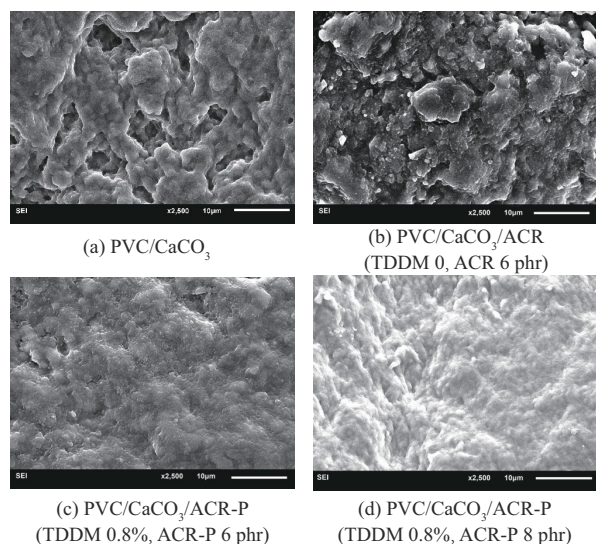
图13 PVC/CaCO₃/ACR-P片材表面微观形貌

Fig. 13 Microscopic morphology of PVC/CaCO₃/ACR-P sheet surface
PVC/CaCO₃之间缠结更均匀,更有利于热与剪切力的传导,更能促进PVC复合材料的塑化。

3 结论

通过乳液聚合法,预先合成ACR-P,再使用哈克转矩流变仪将PVC/CaCO₃/ACR-P进行混炼,探究ACR-P中TDDM添加量以及ACR-P添加量对PVC/CaCO₃加工性能的影响,结果如下。

(1)随着ACR-P中TDDM质量分数的增加,ACR-P转化率有降低趋势,ACR-P的特性黏度逐渐减小,PVC/CaCO₃/ACR-P复合材料塑化时间变短,玻璃化转变温度有升高趋势,复合材料的储能模量、拉伸强度明显提高,冲击强度略有增加。

(2)随着PVC中ACR-P添加份数的增加,PVC/CaCO₃/ACR-P复合材料的塑化时间逐渐缩短,储能模量逐渐提高,DMA分析可知ACR-P与PVC相容性较好,对冲击强度、断裂伸长率都有小幅度提高,拉伸强度明显提高,有明显的促进塑化作用。

参考文献

- [1] 高云方,杨曦今. PVC复合材料现状与绿色发展[J]. 聚氯乙烯, 2022, 50(11):1-8.
GAO Yunfang, YANG Xijin. Current status and green development of PVC composite materials[J]. PVC, 2022, 50(11):1-8.
- [2] 仇永宏. 聚氯乙烯(PVC)材料预混及其设备研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2023, 49(6):38-41.
QIU Yonghong. Research progress on premixing of polyvinyl chloride (PVC) materials and its equipment[J]. Technology and Equipment in Rubber & Plastics, 2023, 49(6):38-41.
- [3] 郑可. 聚氯乙烯共混膜为基膜的高性能复合正渗透膜的制备与表征[D]. 广州:华南理工大学, 2019.
- [4] 袁忠堂,贺盛喜,南军明. 新型绿色增韧新材料在PVC硬质管材中的应用研究[J]. 聚氯乙烯, 2022, 50(9):18-24.
- [5] 邝涓林,吴晓坤,马升博. 聚氯乙烯干燥尾气干法和湿法除尘技术的比较与应用[J]. 聚氯乙烯, 2023, 51(5):36-42.
- [6] 张皓钧. PVC基摩擦纳米发电机的构建及其在防腐中的应用研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2022.
- [7] 赵兴钟,李贝贝,王选伦. 增韧聚氯乙烯电工套管复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2023, 37(5):48-54.
- [8] ZHAO Xingzhong, LI Beibei, WANG Xuanlun. Preparation and performance study of toughened PVC electrical conduit composite materials[J]. China Plastics, 2023, 37(5):48-54.
- [9] LIEBERZEIT P, BEKCHANOV D, MUKHAMEDIEV M. Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(6):1 809-1 820.
- [10] 唐敢,黄李纲,杜元开,等. 医用聚氯乙烯材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2021, 49(12):1-6.
- [11] TANG Gan, HUANG Ligang, DU Yuankai, et al. Research progress on medical polyvinyl chloride materials[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(12):1-6.
- [12] LE Q P, OLEKHOVICH R O, USPENSKEYA M V, et al. Study on polyvinyl chloride nanofibers ability for oil spill elimination [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 30(5):473-483.
- [13] 那一凡,齐文渊,倪倩,等. 聚氯乙烯与非聚氯乙烯药品包装材料对大容量注射液药品质量的影响及发展趋势[J]. 中国药业, 2022, 31(5):124-127.
- [14] NA Yifan, QI Wenyuan, NI Qian, et al. The impact and development trends of PVC and non PVC drug packaging materials on the quality of large capacity injection drugs[J]. China Pharmaceutical, 2022, 31(5):124-127.
- [15] 吴海龙,农桂叶,曹宇,等. 聚氯乙烯用环保型增塑剂的研究进展[J]. 包装工程, 2022, 43(7):118-124.
- [16] WU Hailong, NONG Guiye, CAO Yu, et al. Research progress on environmentally friendly plasticizers for polyvinyl chloride[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(7):118-124.

- [13] 申欣,吴广峰.抗冲击改性剂ACR增韧聚氯乙烯[J].上海塑料,2003(3):9-11.
SHEN Xin, WU Guangfeng. Impact modifier ACR toughened polyvinyl chloride[J]. Shanghai Plastics, 2003(3):9-11.
- [14] 石晓林,侯可贞,谢濠江,等.核-壳型有机硅改性丙烯酸树脂的制备及研究[J].化工新型材料,2021,49(7):69-72,77.
SHI Xiaolin, GOU Kezhen, XIE Haojiang, et al. Preparation and study of core-shell silicone modified acrylic resin[J]. New chemical materials, 2021, 49(7):69-72, 77.
- [15] FAN Y, ZHANG H L, WU G F, et al. Dynamic rheological behavior, processability and mechanical properties of PVC/butyl acrylate-grafted-methyl methacrylate/styrene blends[J]. Polymer-Korea, 2015, 39(6):852-859.
- [16] 白钰,吴广峰. SACR的制备及其对PVC加工性能的影响[J].塑料工业,2019,47(7):126-129.
BAI Yu, WU Guangfeng. Preparation of SACR and its effect on the processing performance of PVC [J]. China Plastics Industry, 2019, 47(7):126-129.
- [17] SENGUPTA S, DAS T, GHORAI U K, et al. Copolymers from methyl methacrylate and butyl acrylate with hyperbranched architecture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(42). DOI:10.1002/app.45356.
- [18] 文仕敏,严国银,向杨,等.采用转矩流变仪考察PVC干混料的加工性能[J].聚氯乙烯,2020,48(10):14-6.
WEN Shimin, YAN Guoyin, XIANG Yang, et al. Investigation of the processing performance of PVC dry blends using a torque rheometer[J]. Polyvinyl Chloride, 2020, 48(10):14-16.
- [19] 黄海亮,钟柳,黄建生,等.转矩流变曲线表征PVC材料体系加工性能的研究进展[J].广东建材,2021,37(11):12-16.
HUANG Hailiang, ZHONG Liu, HUANG Jiansheng, et al. Research progress of torque rheological curve characterization of the machinability of PVC material system[J]. Guangdong Building Materials, 2021, 37(11):12-16.
- [20] ZHANG Z, WANG S, ZHANG J, et al. Remarkably improved toughness and thermal stability of poly (vinyl chloride) (PVC)/poly (α -methylstyrene-acrylonitrile) (α -MSAN) blend with the assistance of two impact modifiers[J]. Polymer Testing, 2016, 51: 1-5.
- [21] XU H, WANG N, QU T, et al. Effect of the MMA content on the emulsion polymerization process and adhesive properties of poly (BA-co-MMA-co-AA) latexes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2):1 068-1 078.
- [22] NERKAR M. In - depth rheological study of acrylic processing aids in rigid polyvinyl chloride applications[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29(4):662-669.
- [23] 刘海,汪杰,文胜,等. PVC/高分子表面修饰 CaCO_3 复合材料的加工性能研究[J].中国塑料,2015,29(11):50-4.
LIU hai, WANG Jie, WEN Sheng, et al. Study on the machinability of PVC/polymer surface modified CaCO_3 Composites[J]. China Plastics, 2015, 29(11):50-4.
- [24] WANG T, LI X, XIONG Y, et al. Super-tough PVC/CPE composites: an efficient CPE network by an MGA copolymer prepared through a vibro-milling process[J]. RSC Advances, 2020, 10(72): 44 584-44 592.
- [25] 孙铁男.高性能核壳结构聚丙烯酸酯基增韧剂的制备及其PVC增韧研究[D].长春:长春工业大学,2023.
SUN yinan. Preparation of high performance core-shell structure polyacrylate based toughening agent and study on toughening of PVC [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2023.