

PVC/(VC/EA)/ n-CaCO_3 复合材料的制备及其性能研究

Preparation of Polyvinylchloride/ (vinyl chloride / ethyl acrylate) /
(nanometer calcium carbonate) Composite
Material and Its Properties

王士财, 李宝霞, 张晓东

(青岛大学 化工学院, 山东 青岛 266071)

WANG Shi-cai, LI Bao-xia, ZHANG Xiao-dong

(Chemical Engineering Institute, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China)

摘要: 通过对纳米碳酸钙表面改性及其对聚氯乙烯(PVC)/氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(VC/EA)/纳米碳酸钙(n-CaCO_3)三元复合体系加工成型工艺等的考察,研制了(PVC)/(VC/EA)/ n-CaCO_3 复合材料,并对其力学性能进行了研究。结果表明:利用将VC/EA共聚物与纳米 CaCO_3 先制成复合母粒,再与PVC进行共混的二次分散成型工艺,有利于纳米 CaCO_3 在基体中的分散;当复合母粒中VC/EA与 n-CaCO_3 的比例为2:3(质量分数比,下同)时,材料的力学性能最佳, n-CaCO_3 对材料具有补强作用,并且 n-CaCO_3 和VC/EA能协同增韧PVC,使材料的冲击强度得到大幅度提高,当PVC和复合母粒比例为100/20时,材料的冲击强度达到 $38.2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,是纯PVC(PVC的冲击强度为 $4.9 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)的7.8倍,拉伸强度仍高达50.8 MPa。

关键词: 聚氯乙烯; 氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物; 纳米碳酸钙; 复合材料; 制备

中图分类号: TQ325.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0020-04

Abstract: Poly(vinyl chloride) (PVC)/ (vinyl chloride / ethyl acrylate) (VC/EA)/nanometer calcium carbonate (n-CaCO_3) composite material was prepared in the basis of investigating n-CaCO_3 surface modification and the processing of (PVC)/(VC/EA)/ n-CaCO_3 ternary-phase composite system, and its mechanical properties were also studied. The results showed that the dispersion of n-CaCO_3 filler in the matrix could obviously be improved by the twice dispersion forming process, in which the master batch was first prepared by dispersing the n-CaCO_3 in the VC/EA copolymer, and then was processed with PVC; the general mechanical properties of prepared composite material were the best when the proportion of VC/EA to n-CaCO_3 in the master batch was 2:3; the reinforcing effect of n-CaCO_3 on PVC and good cooperation effect of n-CaCO_3 and VC/EA on the toughness were obtained during the forming process, the impact strength of PVC/(VC/EA)/ n-CaCO_3 composite material was improved greatly, arriving at 38.2 kJ m^{-2} when the proportion of PVC to the master batch ((VC/EA)/ n-CaCO_3 = 2:3) was 100:20, as 7.8 times as much as that of pure PVC ($4.9 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$), at the same time the tensile strength of the composite material also arrived at 50.8 MPa.

Key words: PVC; VC/EA copolymer; nanometer calcium carbonate; composite; preparation

聚氯乙烯(PVC)是用量最多的通用树脂之一,对PVC进行改性始终备受关注^[1-3]。利用弹性体增韧硬PVC,能有效改善其韧性^[4,5],但同时也往往会导致拉伸强度、弯曲强度及模量等的损失。刚性无机物填料对提高聚合物的刚性有一定的贡献^[6,7],却因无机物与有机物的界面结合牢度较差,又会使材料韧性下降。随着纳米技术的兴起和发展,利用纳米粒子具有

大的比表面积、表面原子处于高度活化状态及其与聚合物界面强的相互作用等性质,研制聚合物/纳米粒子复合材料已成为新的研究热点^[8,9], Emphet 等人利用纳米刚性粒子加入橡胶增韧的聚丙烯(PP)体系,明显改善PP的力学性能。笔者在前期氯乙烯/丙烯酸乙酯(VC/EA)共聚弹性体增韧PVC研究工作的基础上^[10],利用纳米 CaCO_3 和VC/EA共聚弹性体,共同

对 PVC 进行改性, 研制了 PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃ 复合材料, 并对材料的力学性能进行了研究。

1 实验

1.1 主要原料

PVC 树脂(S-1000), 齐鲁石化公司氯碱厂; 氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(VC/EA), 自制; 纳米碳酸钙, 粒径为 40~80nm, 广东恩平化工厂; 纳米碳酸钙表面改性剂, 硬脂酸、铝酸酯类、钛酸酯类等, 市售; 三盐基硫酸铅、二盐基硫酸铅、硬脂酸钙、硬脂酸钡、石蜡等等, 工业级, 市售。

1.2 主要设备仪器

高速混合机, GH-10, 北京塑机厂; 双辊塑炼机, SK-160B, 上海橡胶机械厂; 液压成型机 45t, 上海第一橡胶机械厂; 万能制样机, ZHY-W, 河北承德实验机厂; 万能实验机, AG-2000A, 日本岛津公司; 冲击实验机, Charpy 型, 德国威凯公司。粒度分析仪, Mastersizer2000 型, 英国 Malvern 公司; 接触角测定仪, JG-98A 型, 北京杜威远大科技有限公司。

1.3 PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃共混成型工艺

PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃ 工艺配方见表 1。成型工艺见图 1。

表 1 PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃ 工艺配方

Table 1 Formula of PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃

Material component	Mass fraction/ %
PVC resin	100
Tribasic lead sulfate	3
Dibasic lead sulfate	2
Calcium stearate	0.3
Barium stearate	0.2
Paraffin	0.5
Nanometer CaCO ₃	Variable
VC/EA copolymer	Variable

1.4 分析测试

采用粒度分析仪测定纳米碳酸钙粒子的粒径。采用接触角法测定纳米碳酸钙的疏水性。拉伸性能按 GB/T 1040-92 标准测定。冲击强度按 GB/T 1043-93 标准测定。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙的选择及其表面处理

纳米碳酸钙在商品包装情况下处于团聚状态, 且国内纳米碳酸钙产品规格不同、质量不一, 通过实验比较, 选择广东恩平化工厂生产的纳米碳酸钙, 粒径规格为 40~80nm。图 2 为所选纳米碳酸钙在乙醇介质中

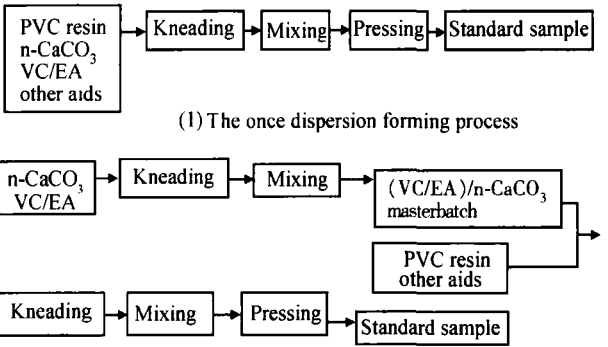


图 1 PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃ 共混成型工艺

Fig. 1 The block diagram of forming process for the PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃

的激光粒度分析仪的测试结果。由图 2 粒度分布的表征结果显示: 从粒子数的分布情况看, 粒子的粒径在 100nm 以下占 97%, 在 80nm 以下的占 86%, 粒径在 100nm 以上的只占 3%; 按粒子所占体积的分布情况看粒子的粒径在 112nm 以下的占 80%, 由此可见, 实验所选用的碳酸钙为纳米粒子。表 2 是用压片法对不同表面改性剂改性的纳米碳酸钙表面疏水性的测试结果。由表 2 可知, 未改性的纳米碳酸钙水相浸润, 改性的纳米碳酸钙表面疏水性好。本实验选用的纳米 CaCO₃ 表面是经硬脂酸处理的。

表 2 表面处理对纳米 CaCO₃ 疏水性的影响

Table 2 Effect of surface treatment on water resistance of n-CaCO₃

n-CaCO ₃ by treated differently	Contact angle
n-CaCO ₃ (non-treated)	Sprawl
n-CaCO ₃ treated by aluminate ester	110
n-CaCO ₃ treated by titanate ester	90
n-CaCO ₃ treated by stearic acid	100

2.2 不同成型工艺对材料力学性能的影响

表 3 是完全相同的二组配方分别按一次分散和二次分散成型工艺加工所制的 PVC/(VC/EA)/n-CaCO₃ 复合材料的力学性能。由表 3 可知, 与纯 PVC 相比, 复合材料的拉伸强度下降、断裂伸长率增加, 冲击强度大幅度提高, 而二次分散成型的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度均远远高于一次分散成型的。这是由于随 CaCO₃ 和 VC/EA 的加入, CaCO₃ 和 VC/EA 在 PVC 基体中形成分散相, 当材料受到拉伸时产生应力集中, 容易诱发基体发生银纹和剪切屈服, 使得复合材料的拉伸强度低于纯 PVC。二次分散成型工艺和一次分散成型工艺相比, 由于增加一道成型工艺, 势必有利于 CaCO₃ 的分散, 减少无机粒子之间的团聚, 从而

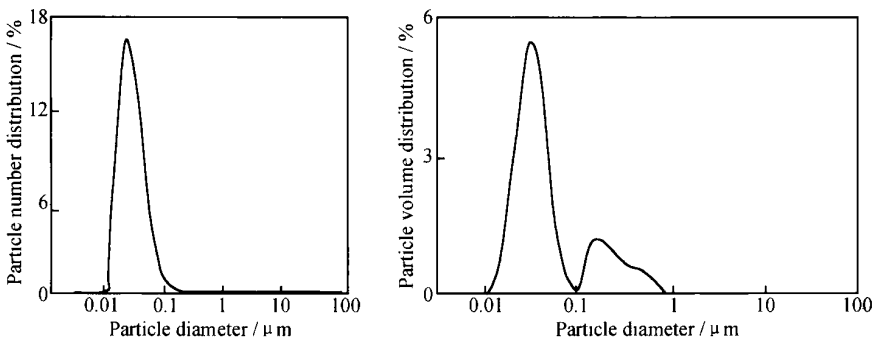


图 2 纳米碳酸钙粒径分布

Fig. 2 Particle diameter distribution of nanometer calcium carbonate

降低分散相粒子的尺寸,减小应力集中,使得二次分散成型的拉伸强度高于一次分散成型的拉伸强度;又由于分散相粒子越小,数量就越多,粒子之间的距离就越近,不同粒子之间产生的银纹之间的干扰就越大,这样易诱发基体产生剪切屈服和塑性流动,所以,二次分散成型的断裂身长率高于一次分散成型的。同样道理随着 CaCO_3 分散程度的增加,分散相粒子越小、数量越多,复合材料在受到冲击时,引发的银纹就越多,能吸收更多的冲击能量,并更易诱导基体发生屈服形变,使复合材料的断裂机理由银纹方式向剪切方式转变,吸收更多冲击能量,因此二次分散体系的冲击强度远远高于一次分散体系的。由此可见二次分散成型工艺更有利于 PVC 性能的改善。

表 3 不同成型工艺对材料力学性能的影响

((VC/EA)和 n-CaCO_3 各为 10 份)

Table 3 Effect of the different forming process on mechanical properties

	Tensile strength/MPa	Elongation /%	Impact strength / (kJ · m ⁻²)
PVC	51.8	32.5	4.9
The once dispersion forming process	32.5	55.8	19.6
The twice dispersion forming process	47.9	88.2	38.5

表 4 (VC/EA)/ n-CaCO_3 不同配比对材料力学性能的影响

Table 4 Effect of different (VC/EA)/ n-CaCO_3 ratio on mechanical properties

Mass fraction of (VC/EA) / 20% masterbatch	4	6	8	10	12	14	16
Tensile strength/MPa	51.5	51.2	50.8	47.6	45.8	43.9	42.5
Impact strength/(kJ · m ⁻²)	11.2	16.6	38.2	38.9	39.2	39.5	39.6

Annotate: masterbatch / PVC = 20/100

2.4 复合母粒用量对材料力学性能的影响

表 5 为 VC/EA, n-CaCO_3 及复合母粒用量对材料

2.3 (VC/EA)/ n-CaCO_3 不同配比的复合母粒对材料力学性能的影响

表 4 为不同 (VC/EA)/ n-CaCO_3 配比所制的复合母粒对 PVC/(VC/EA)/ n-CaCO_3 复合材料力学性能的影响。由表 4 可知,随着复合母粒中 VC/EA 比例的增加,复合材料的拉伸强度逐渐减小,开始时减小速度比较缓慢,但当 20 份(质量比,下同)复合母粒中 VC/EA 用量超过 8 份后,拉伸强度迅速下降;而复合材料的冲击强度,随着复合母粒中 VC/EA 比例的增加而增加,当复合母粒中 VC/EA 用量较少时,冲击强度增加幅度较小,这主要是由于当复合母粒中 VC/EA 用量不足时,VC/EA 不能对刚性粒子进行有效地包覆,不能实现弹性体和刚性粒子的协同增韧,而当 20 份母粒中 VC/EA 用量超过 6 份后,冲击强度大幅度提高,当 VC/EA 用量达到 8 份后,材料冲击强度的增加幅度又明显减小,这主要是由于当复合母粒中 VC/EA 用量为 6~8 份时,VC/EA 的量足以对刚性粒子进行有效包覆,实现弹性体和刚性粒子的协同增韧,使得材料的冲击强度得到大幅度提高,此时复合材料已经完成了脆性转变,此后再继续增加母粒中 VC/EA 的比例,冲击强度增加的幅度逐渐降低。综合考虑复合材料的冲击性能和拉伸性能,20 份复合母粒中 VC/EA 用量为 8 份、纳米 CaCO_3 的用量为 12 份,即 VC/EA 和纳米 CaCO_3 的质量分数比为 2:3 最佳。

力学性能的影响。由表 5 可知,就 VC/EA 共聚弹性体单独改性 PVC 而言,随 VC/EA 用量的增加,材料

的冲击强度逐渐升高,而拉伸强度逐渐下降,这与前期的研究结果相一致^[10];就纳米CaCO₃单独改性PVC材料而言,随纳米CaCO₃用量的增加,材料的拉伸强度逐渐升高,在8份左右出现最大值,之后又逐渐下降,但在所考察的纳米CaCO₃用量范围内,材料的拉伸强度均高于纯PVC,材料的冲击强度随着纳米CaCO₃用量增加而有所改善。这是由于纳米级CaCO₃粒子的细微化,使得其比面积增大,因而与基体树脂接触面积增大,对聚合物产生一定的吸附作用,增加了PVC基体与纳米CaCO₃粒子之间的界面结合,无机刚性粒子如同刚性链条一样对聚合物起着增强作用,同时由于刚性粒子的集中能有效地引发银纹、阻止银纹和诱导基体产生剪切屈服吸收更多的冲击能;而由VC/EA和纳米CaCO₃所组成的复合母粒((VC/EA)/ η -CaCO₃=2:3)对PVC进行改性时,随复合母

粒用量的增加,材料的拉伸强度逐渐下降,但与单独的VC/EA改性PVC相比,下降幅度大为减小,如当PVC与母粒用量比为100/20时,材料的拉伸强度为50.8MPa,而单独使用8份VC/EA对PVC进行改性时,其拉伸强度只有46.2MPa,这说明纳米CaCO₃具有增强作用;而材料的冲击强度随母粒用量的增加大幅度提高,其冲击强度值大于分别使用VC/EA和纳米CaCO₃改性的总和,如当PVC与母粒用量比为100/20时,材料的冲击强度为38.2kJ·m⁻²,而单独使用8份VC/EA和单独使用12份纳米CaCO₃对PVC进行改性时,冲击强度分别为19.6kJ·m⁻²和8.3kJ·m⁻²,总和只有27.9kJ·m⁻²,这说明母粒中VC/EA和纳米CaCO₃粒子在PVC基体中起到了协同增韧的作用。

表5 VC/EA, η -CaCO₃及复合母粒用量对材料力学性能的影响(以PVC100份计)

Table 5 Effect of the content of VC/EA, η -CaCO₃ and masterbatch on mechanical properties

Mass fraction of (VC/EA)	0	2	4	6	8	10	12
Tensile strength / MPa	51.8	48.9	47.6	46.9	46.2	44.8	43.2
Impact strength/(kJ·m ⁻²)	4.9	5.2	8.9	14.5	19.6	22.5	23.8
η -CaCO ₃ content/ %	0	3	6	9	12	15	18
Tensile strength / MPa	51.8	53.3	54.6	55.9	57.2	55.8	53.6
Impact strength/(kJ·m ⁻²)	4.9	5.4	6.2	7.5	8.3	8.8	9.5
(VC/EA)/ η -CaCO ₃ (2:3) masterbatch/ %	0	5	10	15	20	25	30
Tensile strength/ MPa	51.8	52.2	51.9	51.3	50.8	50.2	49.5
Impact strength/(kJ·m ⁻²)	4.9	11.8	21.3	30.5	38.2	41.3	42.6

3 结论

(1) 将VC/EA和纳米CaCO₃先制成复合母粒,再与PVC树脂进行共混的二次分散成型工艺,有利于纳米CaCO₃粒子在基体中的分散,所制材料的力学性能高于将三者直接进行共混的一次性分散成型工艺的。

(2) 当复合母粒中VC/EA和纳米CaCO₃的比例为2:3时,材料的力学性能达到最佳;复合母粒中的纳米CaCO₃对材料具有补强作用,VC/EA和纳米CaCO₃能协同增韧PVC,大幅度提高材料的抗冲性能。

参考文献

[1] 王士财.原位悬浮聚合PVC/纳米CaCO₃的制备及其性能[J].合成树脂及塑料,2005,22(3):26-29.

[2] 王士财.改性石油树脂增容PVC/HDPE共混体系的研究[J].石油化工高等学校学报,2004,17(6):30-33.

[3] 王士财,李宝霞.改性石油树脂的合成及其增容PVC/PE共混物的研究[J].塑料工业,32(7):44-47.

[4] ZARRAGA A, PENA J J, MUNOZ M E, et al. Thermorheological Analysis of PVC Blends[J]. Polymer Science, 2000, 38(3): 469-477.

[5] 王士财,李宝霞.耐老化ABS/PVC共混塑料的研制[J].合成树脂及塑料,2004,21(3):55-58.

[6] DEMJEN Z, PUKANSZKY B, NAGY J. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites[J]. Composites Part A, 1998, 29(3): 323-329.

[7] 欧玉春.刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J].高分子材料科学与工程,1998,14(2):12-15.

[8] EMPHET P R, HORANONT P. Influence of stearic acid treatment of filler particles on the structure and properties of ternary-phase polypropylene composites[J]. Applied Polymer Science, 1999, 74(14): 3445-3454.

[9] 伍勇,肖泽仪,黄卫星,等.聚吡咯/纳米氧化钨复合材料结构与性能研究[J].现代化工,2004,24(1):37-39.

[10] 王士财,李宝霞.聚氯乙烯/氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物/高密度聚乙烯合金的制备及其性能研究[J].现代化工,2004,24(1):31-33.

收稿日期:2005-11-28;修订日期:2007-03-23

作者简介:王士财(1966—),男,教授,硕士,从事高分子材料和应用化学的教学与科研工作,联系地址:青岛大学化工学院(266071)。