

橡胶粒子和刚性纳米粒子对注塑级硬质聚氯乙烯 复合材料断裂行为的影响*

都佩华^{1,2} 于 杰² 林鹏飞¹ 宋义虎^{1,2**} 郑 强^{1,2**}

(¹浙江大学高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

(²国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550014)

摘 要 采用核壳型丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物 (ABS) 和纳米碳酸钙 (CaCO_3) 协同改性聚氯乙烯 (PVC), 制备了注塑级硬质 PVC 纳米复合材料. 通过透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM)、力学性能测试研究了其结构与性能, 并采用有限元模拟方法研究了 ABS 与纳米 CaCO_3 粒子对复合材料断裂行为的影响. 当 CaCO_3 含量低于 12 phr 时, ABS 和纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中分散均匀, 可起协同增韧作用. 在外力作用下, ABS 粒子形变主要以内空化方式进行. CaCO_3 未发生团聚时, CaCO_3 与 PVC 基体界面在外力作用下形成微孔; CaCO_3 发生团聚时, CaCO_3 与 PVC 基体界面处形成较大的裂纹. 有限元分析结果表明, 未发生团聚时, CaCO_3 和 ABS 粒子均可提高 PVC 基体的局部内应力, 促使材料发生局部塑性屈服, 导致复合材料屈服强度降低、冲击强度提高.

关键词 聚氯乙烯, 纳米复合材料, 断裂, 有限元分析

共混与填充改性是改善高分子材料性能的简便有效的方法. 橡胶粒子可提高脆性高分子材料的韧性, 但往往会降低其模量; 无机纳米刚性粒子常用于改善高分子材料的韧性和模量, 并降低成本, 但纳米粒子在分子基体中的分散较难控制. 综合橡胶粒子与无机刚性粒子的优点, 采用二者协同改性高分子材料备受关注^[1-16]. 尽管高分子材料的粒子增韧理论包括银纹-剪切带理论、网络增韧理论、空穴增韧理论等^[17-27] 被广泛采用, 橡胶粒子和刚性粒子的协同作用对高分子材料力学性能与断裂行为影响的研究尚不多见.

聚氯乙烯 (PVC) 是一种应用广泛的通用高分子材料, 具有阻燃、耐腐蚀、成本低廉等优点, 但同时存在韧性差、加工困难等缺点. 本文采用核壳结构丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物 (ABS) 粒子和硅烷偶联剂处理的纳米碳酸钙 (CaCO_3) 粒子协同改性 PVC, 通过挤出、注塑工艺制备了综合力学性能优异的硬质 PVC/ABS/ CaCO_3 纳米复合材料, 研究复合材料的结构与性能, 并采用有限元模拟方法分析 ABS 与 CaCO_3 粒子对 PVC 基体应力和

断裂行为的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

PVC, 牌号为 S700, 齐鲁石化股份有限公司产品; 核壳型 ABS, 高橡胶含量, 韩国锦湖产品; 硅烷偶联剂处理的纳米 CaCO_3 , 牌号 VK-CaC112, 杭州万景新材料有限公司产品; 硫醇锡类稳定剂, 浙江海普顿化工科技有限公司产品; 丙烯酸酯类加工助剂 (ACR), 牌号 401, 上海智强塑料助剂厂产品; 氧化聚乙烯蜡 (OPE), 上海华熠化工助剂有限公司产品; 硬脂酸单甘油酯 (GMS), 杭州油脂化工有限公司产品.

1.2 样品制备

将 PVC 树脂与有机锡稳定剂在高速混合机 (规格 10 L, 武汉怡扬塑料机械制造有限公司) 中混合, 温度达 60℃ 时加入 ACR 与 GMS; 温度达 90℃ 时加入 OPE, 继续混合至 100℃ 后加入 ABS 与 CaCO_3 ; 温度达 120℃ 时出料冷却. 固定 ABS 添加量为 20 phr, CaCO_3 含量为 0 ~ 28 phr.

* 2010-12-30 收稿, 2011-03-04 修稿; 国家科技支撑计划 (项目号 007BAE10B04) 资助; ** 通讯联系人, E-mail: s_yh0411@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10375

采用锥形双螺杆挤出机(型号 SJSZ-35, 武汉怡扬塑料机械制造有限公司)将混合物料挤出造粒, 挤出机各段温度依次为 170℃ (机头)、170℃、172℃、174℃、165℃. 采用注塑机(型号 BOY55, 德国 Dr. Boy 公司)将挤出粒料注塑成标准测试样条, 注塑机各段温度依次为 170℃、173℃、170℃、162℃.

1.3 力学性能测试

采用万能试验机(型号 CMT 4204, 深圳市新三思材料检测有限公司)按 GB16421-1996 标准测试哑铃形样条的拉伸力学性能测试, 拉伸速率为 50 mm/min, 测试温度为 20 ~ 23℃, 每个样品至少重复 5 次. 按 GB/T 1043. 1-2008 标准测试长 80 mm、宽 10 mm、厚 4 mm 的缺口冲击样条(缺口深度 2 mm, 曲率半径 0.25 mm)的冲击性能. 先将试样在恒温箱中放置 1 h, 温度范围为 -60 ~ 60℃, 迅速取出试样, 采用摆锤冲击试验机(牌号 ZBC-4B, 深圳市新三思材料检测有限公司)进行简支梁缺口冲击实验, 每个样品重复 10 次.

1.4 形貌观察

采用扫描电镜(SEM)(牌号 S-4800, 日本 Hitachi 公司)观察喷金冲击断口的形貌. 分别从试样中部和冲击断口应力白化区进行超薄切片取样, 用浓度 2% 的四氧化锇溶液氧化 12 h, 采用透射电镜(TEM)(牌号 JEM-1230, 日本 JEOL 公司)观察 ABS 与 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中的分散.

1.5 有限元分析(FEA)

根据 TEM、动态热机械分析及断口分析结果, 假设(1) ABS 与 PVC 基体间具有良好的相容性, 外力作用下不发生界面剥离;(2) CaCO_3 粒子与 PVC 基体间无相互作用. 建立二维有限元模型, 研究 ABS 与 CaCO_3 粒子对 PVC 基体应力分布的影响. 材料参数根据 PVC 与 ABS 的拉伸应力-应变曲线及厂家提供的数据确定, 形态参数根据 TEM 观察结果确定. 对有限元模型施加纵向单轴拉伸力, 研究其应力分布.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

ABS 粒子的加入, 使 PVC 屈服强度降低, 冲击强度和断裂伸长率升高, 并使脆-韧转变温度降低. ABS 含量为 20 phr 时, PVC/ABS 合金具有较好的综合力学性能. 图 1 给出 PVC/ABS (100/20) 合金的 TEM 形貌. 由图 1(a) 可见, ABS 相在 PVC 中分散均匀, 平均粒径约 0.2 μm . ABS 粒子与基体间形成模糊的过渡层, 表明二者相容性良好. 由于 PVC 极性高于 ABS, 纳米 CaCO_3 粒子优先分布于 PVC, 但 CaCO_3 含量显著影响其分散状态. CaCO_3 含量低于 12 phr 时(图 1(b)), 纳米 CaCO_3 粒子均匀分散于 ABS 粒子之间; CaCO_3 含量较高时, 纳米 CaCO_3 粒子开始在 PVC 基体中团聚(图 1(c)、1(d)), 形成尺寸较大的团聚体.

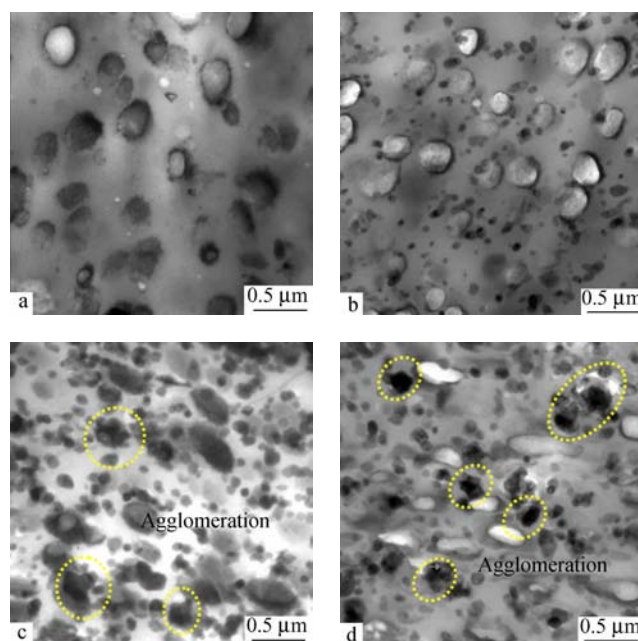


Fig. 1 TEM photographs of PVC/ABS (100/20) blend (a) and PVC/ABS/ CaCO_3 composites containing 4 phr (b), 16 phr (c) and 28 phr CaCO_3 particles (d)

2.2 力学性能

图 2(a) 给出 CaCO_3 纳米粒子含量对 PVC/ABS (100/20) 合金拉伸应力-应变关系曲线的影响. 复合材料的屈服应变为 13% ~ 17%, 屈服强度与断裂伸长率均随 CaCO_3 含量增加而降低, 而弹性模量在 CaCO_3 含量 20 phr 时最大. 图 2(b) 给出 CaCO_3 纳米粒子对 PVC/ABS (100/20) 合金缺口冲击强度-温度关系的影响. 温度低于 -20°C 时, 冲击强度低于 7 kJ/m^2 , 复合材料以脆性模式断裂; $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ 范围内, 冲击强度随温度升高而迅速增大, 复合材料发生脆-韧转变; 温度高于 20°C 时, 复合材料冲击强度均高于 60 kJ/m^2 , 发生韧性断裂. 在给定温度下, 复合材料的冲击强度约在 8 phr CaCO_3 含量时最高.

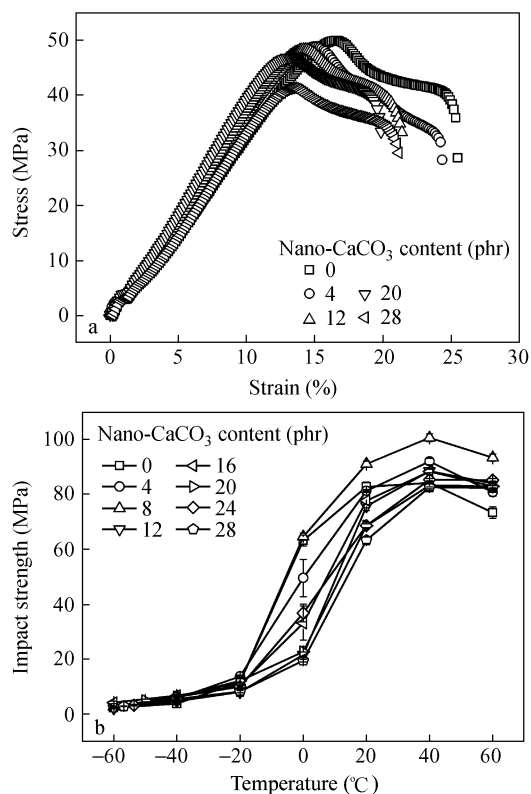


Fig. 2 Influence of CaCO_3 content on tensile stress-strain relationship (a) and impact strength (b) for the PVC/ABS/ CaCO_3 ternary composites containing 20 phr ABS

2.3 断口形貌观察

图 3 给出 20°C 下 PVC 与 PVC/ABS (100/20) 合金的断口裂纹扩展区形貌. PVC 断口光滑, 而 PVC/ABS 合金断口呈剪切屈服形貌, 无明显空化现象.

图 4 给出 PVC/ABS/ CaCO_3 纳米复合材料的断口裂纹扩展区微观形貌. 可见, 8 phr 纳米

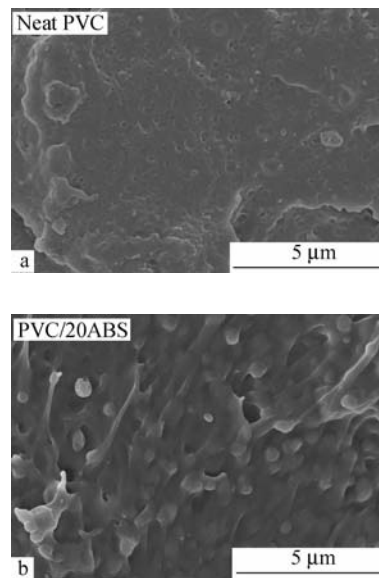


Fig. 3 SEM micrographs of impact fractured surfaces of neat PVC (a) and PVC/ABS (100/20) blends (b)

CaCO_3 粒子在 PVC 中分散良好, CaCO_3 与 PVC 基体间无明显裂隙, 纳米 CaCO_3 粒子作为应力集中诱发 PVC 基体发生局部塑性屈服, 吸收能量, 提高复合材料冲击强度. 20 phr 纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中发生团聚, 团聚体与基体出现明显的界面分离, 易引发裂纹, 冲击强度降低.

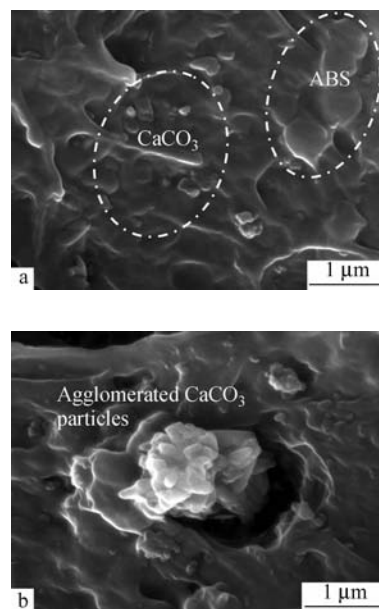


Fig. 4 SEM micrographs of impact fractured surfaces of PVC/ABS/ CaCO_3 composites containing 20 phr ABS and 8 phr (a) and 20 phr CaCO_3 particles (b)

2.4 应力白化区形貌分析

图 5 给出 PVC/ABS (100/20) 合金冲击断口应力白化区 TEM 形貌. 在外力作用下, ABS 经由

内空化和界面剥离发生形变. 统计分析表明, 经由内空化机理而形变的 ABS 粒子约占 94%, 经由界面剥离而形变的 ABS 粒子约占 6%. 可见, ABS 形变主要以内空化方式进行. 图 5(c) 与 5(d) 分别给出含 8 phr 与 20 phr CaCO_3 粒子纳米复合材料

的冲击断口应力白化区 TEM 形貌. 可以看出, CaCO_3 未发生团聚时, CaCO_3 -PVC 界面在外力作用下形成微孔 (图 5(c)); CaCO_3 发生团聚时, CaCO_3 -PVC 界面形成较大的裂纹 (图 5(d)).

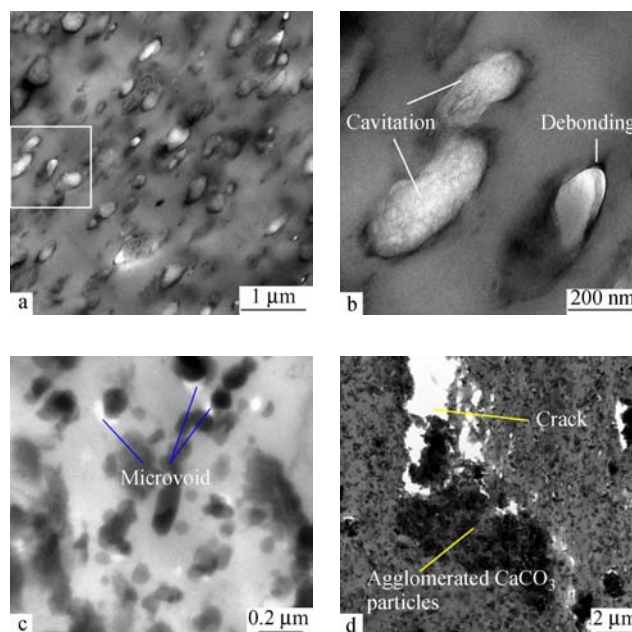


Fig. 5 TEM photographs of stress-whitening zone in PVC/ABS (100/20) blend (a and b) and the PVC/ABS/ CaCO_3 composites containing 20 phr ABS and 8 phr (c) and 20 phr CaCO_3 particles (d)

Part (b) is the further magnification of part (a).

2.5 断裂机理

常用 Wu 逾渗理论^[19,20]解释韧性塑料及通过基体屈服来耗散能量的橡胶增韧聚合物的力学行为. 硬质 PVC 本身是脆性塑料, 但经 ABS 增韧改性后, PVC 基体能够在载荷下发生屈服并吸收能量, 满足 Wu 理论的适用条件. Wu 逾渗理论可用于计算硬质 PVC 合金的基体层厚度^[28~31]. 根据 Wu 理论, 当外力作用下局部屈服区贯穿整个基体时, 复合材料发生脆-韧转变. 脆-韧转变与基体内最大局部应力及最大应力区间距有关. 基体内应力越大, 高应力区间距越小, 材料越易发生脆-韧转变. ABS 粒子与 CaCO_3 刚性粒子均能降低基体层厚度, 但对 PVC 基体局部应力分布的影响不同. 图 6 给出 PVC/ABS (100/20) 合金、PVC/ABS/ CaCO_3 (100/20/4) 复合材料在 20 MPa 下的应力云图, 图 7 显示二体系的最大应力值, 图 8 显示二体系屈服时的应力云图. 根据有限元模拟结果, 在 20 MPa 外力作用下, PVC/ABS (100/20) 合金的高应力区出现在 ABS 粒子赤道附近; 低应力区出现在两极附近. ABS 存在情况下, 合金内

PVC 基体的最高应力比所施加的宏观应力约高 16 MPa, 存在应力放大效应. 随外力增大, 高应力区首先达到 PVC 基体的屈服强度, 导致 PVC 基体发生局部屈服. 局部屈服区相贯通 (逾渗) 时, 复合材料发生屈服, 吸收大量能量. 在 PVC/ABS/ CaCO_3 复合材料中, 纳米 CaCO_3 粒子周围的应力分布云图与 ABS 橡胶粒子相似, 但刚性纳米 CaCO_3 粒子使 PVC 基体的应力值提高幅度更大. 在外力作用下, 纳米 CaCO_3 粒子周围形成更多的局部屈服区, 有利于纳米 CaCO_3 粒子的赤道高应力区与 ABS 粒子两极附近的高应力区相互贯通 (逾渗), 促使复合材料在宏观应力作用下发生屈服. 根据有限元分析, PVC/ABS (100/20) 合金与 PVC/ABS/ CaCO_3 (100/20/4) 复合材料的屈服强度分别为 49.5 MPa 与 47.5 MPa, 预测值与实验值相近. 该模拟结果解释了图 2(a) 中纳米 CaCO_3 粒子所导致的复合材料屈服强度的降低.

刚性 CaCO_3 粒子与 PVC 间无相互作用, PVC 基体在冲击作用下发生局部塑性屈服变形, 导致 CaCO_3 粒子与基体界面处形成空隙, 吸收能量, 从

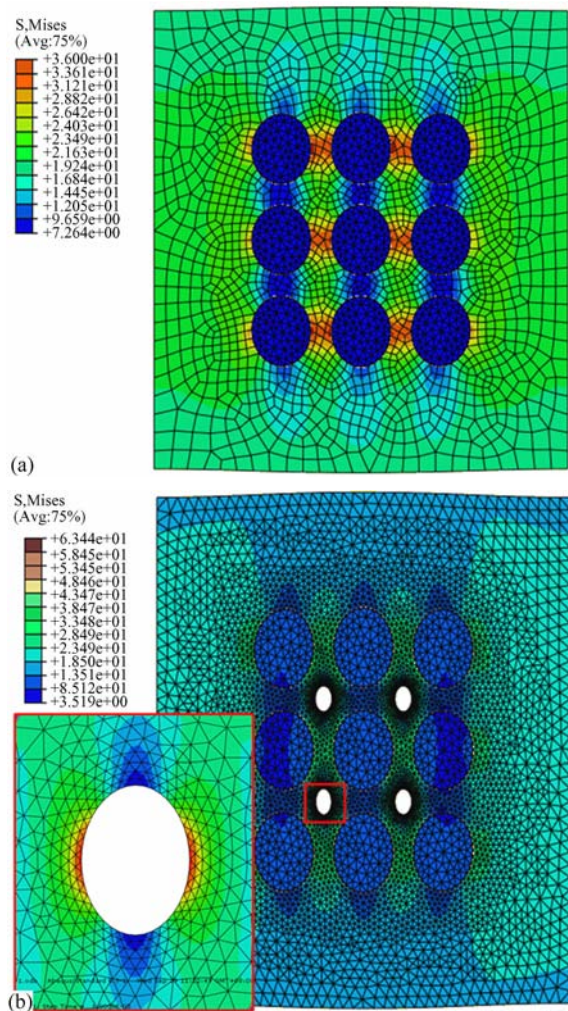


Fig. 6 Contour plots of von Mises stress of FEA model for PVC/ABS (100/20) blend (a) and PVC/ABS/nano-CaCO₃ (100/20/4) composites (b) at an applied tensile stress of 20 MPa showing the independent stress field

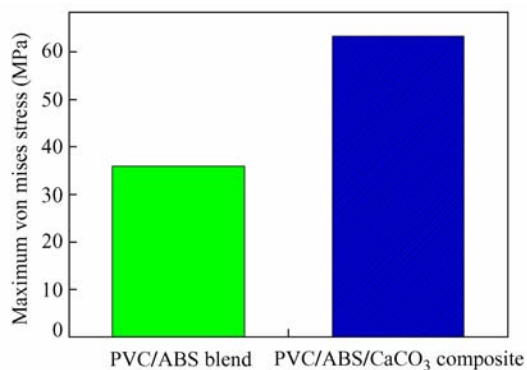


Fig. 7 The maximum von Mises stress of FEA model for PVC/ABS (100/20) blends and PVC/ABS/nano-CaCO₃ (100/20/4) composites at an applied tensile stress of 20 MPa

而提高复合材料韧性. CaCO₃ 粒子添加量为 8 phr 时, PVC/ABS/CaCO₃ 复合材料冲击强度最高.

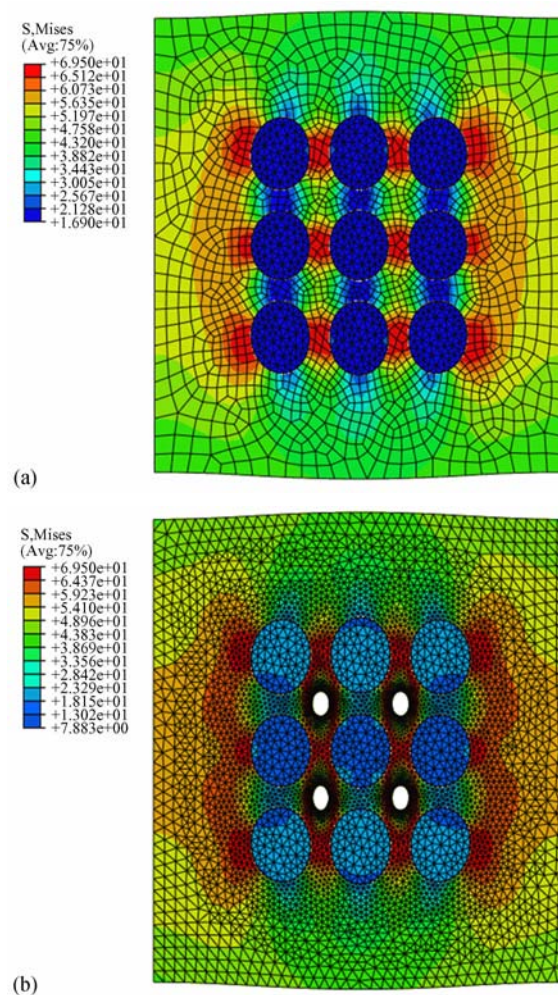


Fig. 8 Contour plots of von Mises stress of FEA model for PVC/ABS (100/20) blend (a) and PVC/ABS/nano-CaCO₃ (100/20/4) composite (b) at yielding point of 49.5 MPa and 47.5 MPa, respectively

CaCO₃ 粒子含量较高时,易形成团聚体. 冲击断面孔隙尺寸随 CaCO₃ 含量增加而增大(图 4、图 5),致使复合材料韧性降低(图 2(b)).

3 结论

采用注塑工艺制备了硬质 PVC/ABS/CaCO₃ 纳米复合材料. 20 phr ABS 粒子在 PVC 基体中分散均匀, CaCO₃ 含量低于 12 phr 时分散均匀. CaCO₃ 的加入使复合材料屈服强度和断裂伸长率均降低,弹性模量和冲击强度在一定 CaCO₃ 含量时最高. 外力作用下,未团聚的 CaCO₃ 与 PVC 基体界面处形成微孔,而 CaCO₃ 团聚体与 PVC 基体界面处形成较大的裂纹. 有限元分析结果表明, ABS 粒子与未团聚的纳米 CaCO₃ 粒子均能提高 PVC 基体内应力,促使粒子周围更多局部区域发

生屈服,降低 PVC 的屈服强度并提高韧性.

REFERENCES

- 1 Yang H, Zhang Q, Guo M, Wang C, Du R N, Fu Q. *Polymer*, 2006, 47(6): 2106 ~ 2115
- 2 Yang H, Zhang X Q, Qu C, Li B, Zhang L J, Zhang Q, Fu Q. *Polymer*, 2007, 48(3): 860 ~ 869
- 3 Yang H, Li B, Wang K, Sun T C, Wang X, Zhang Q, Fu Q, Dong X, Han C C. *Eur Polym J*, 2008, 44(1): 113 ~ 123
- 4 Ning N, Luo F, Pan B F, Zhang Q, Wang K, Fu Q. *Macromol*, 2007, 40(24): 8533 ~ 8536
- 5 Su R, Wang K, Zhao P, Zhang Q, Du R N, Fu Q, Li L B, Li L. *Polymer*, 2007, 48(15): 4529 ~ 4536
- 6 Ning N Y, Yin Q J, Luo F, Zhang Q, Du R N, Fu Q. *Polymer*, 2007, 48(25): 7374 ~ 7384
- 7 Zhao P, Wang K, Yang H, Zhang Q, Du R N, Fu Q. *Polymer*, 2007, 48(19): 5688 ~ 5695
- 8 Wang K, Wang C, Li J, Su J X, Zhang Q, Du R N, Fu Q. *Polymer*, 2007, 48(7): 2144 ~ 2154
- 9 Yang J H, Wang C Y, Wang K, Zhang Q, Chen F, Du R N, Fu Q. *Macromol Eculues*, 2009, 42(18): 7016 ~ 7023
- 10 Cao W, Wang K, Zhang Q, Du R N, Fu Q. *Polymer*, 2006, 47(19): 6857 ~ 6867
- 11 Na B, Zhang Q, Fu Q. *Macromolecules*, 2006, 39(7): 2584 ~ 2591
- 12 Wu D Z, Wang X D, Song Y Z, Jin R G. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92(4): 2714 ~ 2723
- 13 Xie X L, Liu Q X, Li R K Y, Zhou X P, Zhang Q X, Yu Z Z. *Polymer*, 2004, 45(19): 6665 ~ 6673
- 14 Ren J, Wang J, Wang H, Zhang J, Yang S. *J Macromol Sci B*, 2009, 48(6): 1069 ~ 1080
- 15 Yang Fengxia(杨风霞), Zhou Chengjuan(周成娟), Du Rongni(杜荣妮), Yang Jinghui(杨静晖), Fu Qiang(傅强), Su Run(苏润), Zhang Qin(张琴). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (7): 849 ~ 856
- 16 Gu Ju(古菊), Xiong Qiang(熊强), Jia Demin(贾德民), Luo Yuanfang(罗远芳), Cheng Rongshi(程镭时). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (4): 326 ~ 331
- 17 Crawford E, Lesser A. *Polymer*, 2000, 41(15): 5865 ~ 5870
- 18 Dompas D, Groeninckx G. *Polymer*, 1995, 36(2): 437 ~ 441
- 19 Takaki A, Narisawa I, Kuriyama T. *Polym Eng Sci*, 2001, 41(3): 575 ~ 583
- 20 Liu Z H, Zhang X D, Zhu X G, Li R K Y, Qi Z N, Wang F S, Choy C L. *Polymer*, 1998, 39(21): 5019 ~ 5025
- 21 Wu S. *Polymer*, 1985, 26(12): 1855 ~ 1863
- 22 Wu S. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35(2): 549 ~ 561
- 23 Liu Z H, Zhang X D, Zhu X G, Qi Z N, Wang F S. *Polymer*, 1997, 38(21): 5267 ~ 5273
- 24 Liu Z H, Li R K Y, Tjong S C, Choy C L, Zhu X G, Qi Z N, Wang F S. *Polymer*, 1999, 40(11): 2903 ~ 2915
- 25 Yao W G, Wang L Q, He D Y, Jiang S C, An L J, Zhang H X. *Chinese J Polym Sci*, 2005, 23(3): 703 ~ 710
- 26 Qin S H, Yu J, He M, Yan W. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(5): 703 ~ 710
- 27 He Z B, Wang Y, Bai H W, Song B. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(3): 285 ~ 290
- 28 Kemal I, Whittle A, Burford R, Vodenitcharova T, Hoffman M. *Polymer*, 2009, 50(16): 4066 ~ 4079
- 29 Yu J Y, Feng P C, Zhang H L. *Polym Eng Sci*, 2010, 50(2): 295 ~ 301
- 30 Si Q B, Zhou C, Yang H D, Zhang H X. *Eur Polym J*, 2007, 43(7): 3060 ~ 3067
- 31 Zhao C Z, Wu G F, Zhou C, Yang H D, Zhang H X. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2006, 44(4): 696 ~ 702

EFFECT OF RUBBER AND INORGANIC RIGID PARTICLES ON FRACTURE BEHAVIOR OF INJECTION-MOLDED PVC NANOCOMPOSITES

DU Peihua^{1,2}, YU Jie², LIN Pengfei¹, SONG Yihu^{1,2}, ZHENG Qiang^{1,2}

(¹Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization of Ministry of Education,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014)

Abstract ABS particles with core-shell structure and nano-CaCO₃ particles were employed to modify hard PVC simultaneously. The phase morphology and fracture behavior of the composites were investigated by means of transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and mechanical tests. Based on reasonable assumptions and material parameters obtained by the true stress-strain curve, finite element simulation employing the two-dimensional representative volume element model was carried out to explore the effects of ABS and CaCO₃ particles on the fracture behavior of the composites. Results showed that ABS and CaCO₃ particles have a synergistic toughening effect at nano-CaCO₃ contents lower than 12 phr. The TEM observation revealed that the ABS particles deformed mainly by cavitation rather than interfacial debonding. The finite element analysis (FEA) results indicated that the blend yields when local yielding areas in the matrix begin to interconnect throughout the interstitial matrix between the particles. The predicted yield stresses for the PVC/ABS binary blend and the PVC/ABS/nano-CaCO₃ ternary composite are consistent with experimental values. Moreover, the FEA results implied that both ABS and CaCO₃ particles could toughen the PVC matrix, and the well-dispersed CaCO₃ particles had a better toughening effect. If the CaCO₃ particles are agglomerated, however, the large crevices between CaCO₃ agglomerates and PVC matrix would initiate cracks at the interface and lead to decrease of mechanical properties.

Keywords PVC, Nanocomposites, Fracture behavior, Finite element analysis