

纳米级 CaCO_3 粒子与弹性体 CPE 微粒同时增韧 PVC 的研究*

曾晓飞¹ 陈建峰^{1**} 王国全²

(¹教育部超重力工程研究中心 北京化工大学 北京 100029)(²北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 研究了平均粒径为 30 nm 的超细级纳米 CaCO_3 与氯化聚乙烯(CPE)对聚氯乙烯(PVC)共混体系二元协同增韧效应及机制.结果表明,当共混体系中有一定量的 CPE 时,纳米 CaCO_3 的加入可以明显地提高共混物的韧性,而不降低共混物的强度和刚性.纳米 CaCO_3 在 PVC 基体中达到了纳米级的分散.当纳米 CaCO_3 的用量为 8 份(质量)时,PVC/CPE/纳米 CaCO_3 共混物的冲击断面产生了大量的有规则的网丝状结构,共混物的缺口冲击强度达到 81.1 kJ/m^2 ,比不加纳米 CaCO_3 的共混体系高 7.3 倍.CPE 的加入对共混体系的加工流动性能无影响,纳米 CaCO_3 的加入使共混体系的加工流动性能变差.

关键词 纳米 CaCO_3 , PVC, CPE, 共混, 力学性能, 流变性能

硬质 PVC 具有硬度大、强度高、耐磨、耐老化性好等优点,但硬质 PVC 的缺口冲击强度很低,受冲击时极易脆裂,因此要对其进行增韧改性,才能实用化.传统的增韧方法是在 PVC 中加入弹性体,例如 CPE、丙烯酸酯橡胶(ACR)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)等.近几年来由于纳米级无机粒子的出现和粒子表面处理技术的发展,纳米级无机粒子用于塑料增韧、增强的研究逐步开展起来^[1~4],其中,纳米级 CaCO_3 因其原料易得、成本低,受到了更多的关注.本文将 CPE 及采用独创的超重力法制备的超细级纳米 CaCO_3 粒子填充到 PVC 共混体系中,研究了 CPE 及纳米 CaCO_3 的用量对共混体系形态及性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚氯乙烯树脂,SG-5 型;纳米 CaCO_3 ,教育部超重力工程研究中心利用超重力法制成,平均粒径 30 nm;氯化聚乙烯(CPE)、其它助剂(稳定剂、加工助剂)均为工业级.

1.2 共混及试样制备

采用超重力法制备的纳米 CaCO_3 经湿法表面改性处理,在 105°C 进行烘干,过筛后,制成改性纳米 CaCO_3 粒子.将改性纳米 CaCO_3 粒子、CPE 及其它助剂与 PVC 按配方混合,经高速搅拌,用单

螺杆挤出机进行挤出造粒后,制成 PVC 样条.

1.3 结构形态观察

采用扫描电子显微镜(SEM)观察 PVC/CPE/纳米 CaCO_3 共混物样条冲击断裂面的形态.采用透射电子显微镜(TEM)观察纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中的分散状况.

1.4 性能测试

试样的简支梁缺口冲击强度按 ISO179 的规定(单缺口)进行测试;试样的拉伸强度、断裂伸长率按 GB/T1040-92 的规定进行测试;试样的弯曲强度、弯曲弹性模量按 GB9341-88 的规定进行测试;采用 Brabender 塑化仪测定了 PVC/CPE/纳米 CaCO_3 共混体系的流变性能.

2 结果与讨论

2.1 微观形态

PVC/CPE/纳米 CaCO_3 共混物断面的 SEM 照片如图 1 所示.

图 1(a~c)是共混体系中 PVC/CPE 为 100/8 时,加入不同份(质量)纳米 CaCO_3 的共混物断面形态.当共混体系中无纳米 CaCO_3 时,共混物的断裂面呈脆性断裂形貌(图 1a).加入 4 份(质量)纳米 CaCO_3 的 PVC 共混物冲击断裂面出现凹槽,有拉丝现象产生(图 1b).添加 8 份(质量)纳米 CaCO_3 的 PVC 共混物受到外力冲击时,断面出现明显的、有规则的拉丝现象,PVC 基体产生大量的

* 2001-12-03 收稿,2002-01-10 修稿;国家“十五”重大科技攻关计划(合同号 2002-GG-01)与北京市新星计划资助项目(项目号 715-009-0080);** 通讯联系人

银纹,存在网丝状屈服(图 1c).图 1(a~c)共混物断裂面的微观形态说明当体系中 CPE 的质量份数为 8 份时,纳米 CaCO_3 的加入对 PVC 共混体系具有明显的增韧作用.其增韧机理为^[5]:随着粒子的细微化,比表面积增大,与塑料基体的界面也增大,当共混物受到外力时,微小的刚性粒子可引发塑料基体产生大量银纹和变形,吸收冲击能量,达到增韧的效果.图 1(c~e)是共混体系中 PVC/纳米 CaCO_3 为 100/8 时,加入不同份(质量)CPE 的共混物断面形态.从图 1(c~e)可以看出,CPE 的

用量减少使体系发生了韧脆转变.当 CPE 的用量减到 0 份时,共混物冲击断裂面又呈现脆性断裂形貌.说明当共混体系中无 CPE 时,纳米 CaCO_3 粒子对体系没有增韧作用.PVC 属于脆性塑料,用无机刚性粒子对脆性塑料进行增韧,当共混物受到外力冲击时,粒子引发基体所产生的银纹和变形,需要基体本身具有一定的韧性.因此,首先需要在 PVC 中加入一定量的弹性体 CPE,使 PVC 基体本身具有一定韧性后,纳米 CaCO_3 粒子的加入才能对共混体系具有协同增韧作用.

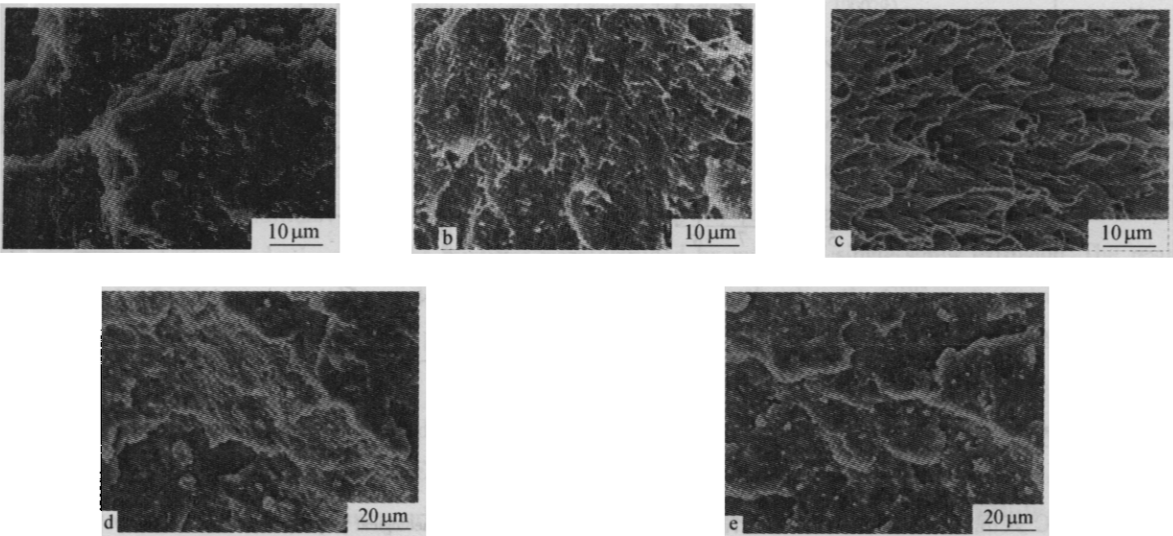


Fig.1 SEM photographs of fracture surface of polyvinyl chloride(PVC)/chlorinated polyethylene(CPE)/nano- CaCO_3 blends
a)PVC/CPE/ CaCO_3 (100/8/0); b)PVC/CPE/ CaCO_3 (100/8/4); c)PVC/CPE/ CaCO_3 (100/8/8)d)PVC/CPE/ CaCO_3 (100/4/8); e)PVC/CPE/ CaCO_3 (100/0/8)

图 2 为纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 复合材料中分散状况的 TEM 照片.从图 2 中可以看出,纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中达到了纳米级的分散,粒子粒径为 65 nm.经适当表面改性剂改性后的纳米 CaCO_3 粒子在高聚物中可以达到纳米级的分散,产生纳米效应.纳米材料作为一种功能性材料对高聚物的性能具有一定的改善作用.

2.2 力学性能

图 3 为 PVC/CPE/纳米 CaCO_3 共混物的冲击强度随 CPE、纳米 CaCO_3 用量变化的实验曲线.

图 3(a)为纳米 CaCO_3 为 8 份(质量)时共混物的缺口冲击强度与 CPE 用量的关系.可以看出,当共混体系中 CPE 用量较低时,纳米 CaCO_3 的加入对共混物的缺口冲击强度没有影响.当 CPE 的用量达到一定值时,纳米 CaCO_3 对体系才具有增韧作用.图 3(b)为共混体系中 CPE 的用量为 8 份

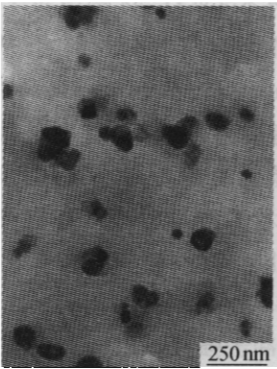


Fig. 2 The state of dispersion of CaCO_3 nanoparticles in PVC matrix

(质量)时,共混物的缺口冲击强度随纳米 CaCO_3 用量增加的变化曲线.从图 3(b)中可以看出,当共混体系中 PVC/CPE 为 100/8 时,共混物的冲击强度随纳米 CaCO_3 加入量的增大有明显地提高.当纳米 CaCO_3 的用量为 8 份(质量)时,共混物的

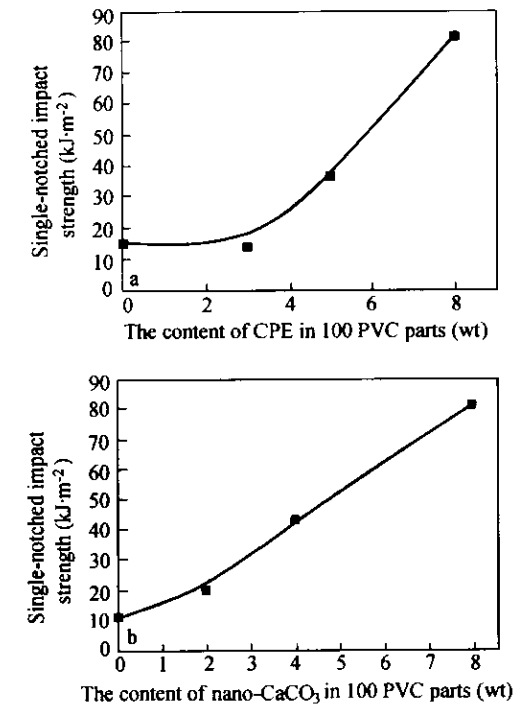


Fig. 3 Notched impact strength of PVC/CPE/nano-CaCO₃ blends

缺口冲击强度比不加纳米 CaCO₃ 的共混物高 7.3 倍.可见,体系中存在一定量的 CPE 时,纳米 CaCO₃ 对 PVC 共混体系有显著的增韧作用.CPE、纳米 CaCO₃ 的用量对 PVC 共混物缺口冲击强度的影响规律与图 1 中共混物断裂面形态的形成是一致的,揭示了二元协同增韧效应的微观机制.

表 1 为纳米 CaCO₃ 的使用对 PVC/CPE 共混体系拉伸性能与弯曲性能的影响.从表 1 中可以看出,纳米 CaCO₃ 的加入,可以提高共混体系的断裂伸长率和弯曲弹性模量,特别是共混体系的断裂伸长率有显著的提高,共混物的拉伸强度略有下降.说明纳米 CaCO₃ 的加入在提高共混物韧性的同时,还可以提高共混物的强度及刚性.而用弹性体(如 CPE、ACR)对脆性塑料(如 PVC)进行增韧时,体系的冲击强度可以得到提高,但体系的拉伸性能及弯曲性能都会有不同程度地下降^[5,6].当

PVC 共混体系中加入 8 质量份 CPE 时,体系的拉伸强度和弯曲弹性模量明显下降,断裂伸长率基本保持不变(见表 1).这一现象体现了刚性粒子部分替代弹性体增韧的优越性.

Table 1 Tensile property and flexural property of blends

PVC/CPE/ nano-CaCO ₃	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Flexural modulus(MPa)
100/0/0	47.0	60	2900
100/8/0	38.8	61	2180
100/0/8	44.1	144	2920
100/8/8	38.6	147	2210

2.3 流变性能

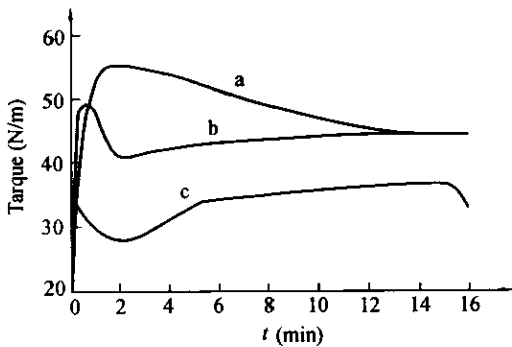


Fig.4 The rheological property of blends
a) PVC/CPE/CaCO₃ = 100/0/8; b) PVC/CPE/CaCO₃ = 100/8/8;
c) PVC/CPE/CaCO₃ = 100/8/0

纳米 CaCO₃、CPE 的使用对共混体系流变性能的影响如图 4 所示.从图 4 中可以看出,纳米 CaCO₃ 加入使共混物料的流变性能变差,平衡转矩增大.纳米 CaCO₃ 粒子具有很大的比表面积,产生的表面效应会使共混体系的熔体粘度增大,增大了体系的平衡转矩.为了改善共混体系的加工流动性能,应考虑在配方中加入一定量的加工流动改性剂,从而改善共混物的加工流动性能.从图 4 中还可以看出,CPE 的加入对 PVC/纳米 CaCO₃ 共混体系的平衡转矩影响不大,塑化时间变长.

REFERENCES

1 Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zheng Yongxiang, Zeng Hanmin, Friedrich K. Polymer, 2001, 42: 3301 ~ 3304
2 Qiu Yiming(裘泽明), Wu Qiye(吴其晔), Yang Haibo(汤海波). Polyvinyl Chloride(聚氯乙烯), 1993, (6): 5 ~ 9
3 Wang Guoquan(王国全), Wang Yuhong(王玉红), Zou Haikui(邹海魁), Chen Jianfeng(陈建峰). Plastics Science and Technology (塑料科技), 2000, (5): 15 ~ 17
4 Hu Shengfei(胡圣飞), Yan Haibiao(严海标). Plastics Industry (塑料工业), 2000, 28(1): 14

- 5 Wang Guoquan(王国全), Wang Xiufen(王秀芬). The Modification of Polymer(聚合物改性). Beijing(北京): Light Industry Press of China(中国轻工业出版社), 2000
- 6 Li Yuan(李远), Tang Songchao(唐颂超), Zhang Dezheng(张德震), Shi Yingde(施英德). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2001, (6): 199 ~ 203

STUDY ON THE TOUGHENED PVC BLENDS WITH NANO- CaCO_3 PARTICLES AND ELASTIC CPE PARTICLES

ZENG Xiaofei¹, CHEN Jianfeng¹, WANG Guoquan²

(¹ Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The effect of nano- CaCO_3 with mean size of 30 nm and CPE on microstructure and properties of PVC blends was investigated. Nanoparticles of CaCO_3 were prepared in a novel rotating packed bed reactor and modified by the selected surface modifiers. Then they were mixed with polyvinyl chloride, chlorinated polyethylene and the other reagents in high-speed stirrer and the mixtures were extruded by means of single-screw extrusion. The results showed that the CaCO_3 nano particles toughen PVC/CPE blends significantly when the CPE content reached a certain value. The rigidity and the tensile strength of the blends were also increased. The notched impact strength of the PVC blend can reach 81.1 kJ/m^2 , which is 7.3 times higher than that of the blends without nano- CaCO_3 . The morphology of the fracture surfaces of blends was observed by SEM. The fracture microstructure of blends implied the mechanism that the toughness of PVC/CPE was remarkably improved by the addition of CaCO_3 nano particles. And the microstructure of dispersed calcium carbonate nanoparticles in the matrix was observed by TEM. It was found that CaCO_3 nanoparticles were well-dispersed in PVC matrix at nano-scale. It is confirmed that calcium carbonate nanoparticles after properly surface-treated can be used as a new functional material. When they are well-dispersed in PVC matrix, the PVC blend is toughened remarkably. The rheological property of PVC/CPE/nano- CaCO_3 blends was also investigated. The final torque of PVC/CPE/nano- CaCO_3 blend in Brabender tests was higher than that of the blend without CaCO_3 nano particles.

Key words Nano- CaCO_3 , PVC, CPE, Blend, Mechanical property, Rheological property