

P(BA-EHA)/PVC 复合胶乳的制备及表征*

潘明旺 张留成**

(河北工业大学高分子科学与工程研究所 天津 300130)

摘 要 采用乳液聚合法合成了丙烯酸丁酯与丙烯酸 2-乙基己酯交联共聚物[P(BA-EHA)]乳液,以 P(BA-EHA)乳液为种子通过与氯乙烯(VC)聚合制备了 P(BA-EHA)/PVC 复合胶乳.考察了 P(BA-EHA)乳液用量对复合胶乳粒径及其材料力学性能的影响,借助透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)和动态力学分析(DMA)等手段对复合胶乳粒子及其所制材料的形态结构进行了表征. DMA 研究表明,橡胶相 P(BA-EHA)与基体 PVC 间相容性得到了良好改善.随着 P(BA-EHA)含量的增加,低温区材料的力学损耗峰较纯聚氯乙烯增强,且峰位逐渐向高温区移动. TEM 照片显示,复合胶乳粒子具有清晰的核壳结构;P(BA-EHA)非常均匀地分散在 PVC 中,两相界面模糊.由 SEM 照片可见,材料缺口断面表现为很好的韧性断裂.含 4.2% P(BA-EHA)材料的缺口抗冲强度是 PVC 的 11 倍,断裂伸长率较 PVC 提高近两倍.

关键词 核壳结构, 聚氯乙烯, 复合胶乳, 聚丙烯酸酯接枝氯乙烯, 种子乳液聚合, 形态结构

目前,乳液聚氯乙烯(PVC)树脂已广泛应用于建筑、室内装饰材料、电器仪表、玩具、日用品等行业.然而,由于其树脂本身存在着耐热老化性能差、缺口冲击强度低等缺点,从而大大限制了它在某些领域的应用.因此,长期以来人们采用了各种改性方法,致力于 PVC 树脂的改性研究,尤其是对其进行抗冲改性.其中,将抗冲改性剂添加到 PVC 树脂中进行物理共混改性是常用方法^[1,2],但此法往往存在着 PVC 与改性剂之间相容性不理想,容易产生相分离以及分散不均的问题,因而使得增韧改性效果差、效率低.对于使用增塑剂改性的 PVC 产品,增塑剂的加入尽管可以明显增加材料的延展性、柔韧性和耐寒性,但是制品的软化点温度和模量大幅度降低.同时增塑剂对制品表面的迁移和渗出使得产品易污损,结果导致产品性能变劣,增塑剂的挥发更造成了对周围环境的污染.

与其它弹性体相比,聚丙烯酸酯增韧剂具有耐候性好、改性效果优的特点,它在提高 PVC 材料抗冲强度的同时,最大限度地保持了 PVC 原有的高硬度等力学性能.为此,本文详细研究了丙烯酸丁酯与丙烯酸 2-乙基己酯共聚[P(BA-EHA)]乳液存在下的聚氯乙烯复合胶乳的制备及其结构和性能.近年来有关这方面的研究工作文献报道较多的有日本专利公开等^[3-6].

1 实验部分

1.1 主要实验原料及其处理

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸 2-乙基己酯(EHA),工业品,北京东方化工厂生产,使用前均采用减压蒸馏精制;交联剂,丁二醇二丙烯酸酯(BDA);乳化剂,十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯;引发剂,过硫酸钾($K_2S_2O_8$),化学纯,用水重结晶精制;十水硼酸钠,化学纯, pH 调节剂;氯乙烯单体(VC),工业聚合级,含量 > 99.99%,天津化工厂提供.

1.2 丙烯酸酯共聚物[P(BA-EHA)]乳液的制备

在 250 mL 四口瓶中加入适量 SDS、 $K_2S_2O_8$ 、去离子水,搅拌、通氮气 20 min 后,加入 BA、EHA、BDA 混合溶液.用 $Na_2BO_4 \cdot 10H_2O$ 溶液调节反应液的 pH 值在 8~9,于 80℃下保温反应 2~3 h,直至单体聚合完全.所得乳液供制备 P(BA-EHA)/PVC 复合胶乳用.

1.3 P(BA-EHA)/PVC 复合胶乳的合成

在 2 L 不锈钢高压釜中加入一定量去离子水、十二烷基硫酸钠、过硫酸钾以及计算量的 P(BA-EHA)胶乳,用 5%~10% NaOH 溶液调节混合反应液的 pH 值在 9~11 范围.充氮气,抽真空.反复三次后,加入氯乙烯单体搅拌升温反应.维持反应温度在 $(50 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,待釜内压力下降

* 2002-09-09 收稿,2002-10-25 修稿;河北省重大攻关资助项目(项目号 01213074D);** 通讯联系人

0.2 MPa时,快速降温,抽真空脱除未反应的氯乙烯单体,出料、过滤、取适量乳液样品供测试用。

其余乳液经破乳、真空干燥得 P(BA-EHA)/PVC 树脂粉末。

1.4 复合胶乳粒径及其分布的测定

采用动态光散射法测定胶乳粒径及其分布,所用仪器为美国 Coulter Model N4md Sub-micron Particle Analyzer, Coulter Electronics Inc.

1.5 力学性能测试试样的制备

将 1.3 节中树脂粉末与一定量加工助剂配制好后,放在高速混合机中混合 10 min.然后把混好的物料在双辊机上混炼,控制辊温在 170 ~ 175℃,薄通次数为 12 次,出片厚度约 1.1 mm.将所出片材按要求厚度叠放在模具中,于 180℃ 液压机中预热 10 min,再加压至 15 MPa 保压 4 min,接着在 12 MPa 下冷至室温,所制板材供裁制冲击和拉伸样条用。

1.6 力学性能测试

1.6.1 冲击强度测试 将 1.5 板材按 GB/T1043-93 要求用万能制样机裁成缺口冲击样条,至少放置 24 h 后,于 20℃ (或 -25℃) 下 X CJ-40 Charpy 简支梁冲击试验机(河北承德试验机厂生产)上进行冲击试验。

1.6.2 拉伸性能测试 按 GB/T1040-92 要求将 1.5 节中所制板材切成哑铃型样条,用 RGT-10A 型微机控制电子万能试验机测试其拉伸强度,拉伸速度 20 mm/min,测试温度 26℃. 每组试样数为 5 个,实验结果取其算术平均值 $\bar{X}$,并计算标准偏差 S ,其变异系数 $CV = S/\bar{X} \leq 1.7\%$ 。

1.6.3 动态力学分析(DMA) 试样尺寸为

40 mm × 7 mm × 2 mm,用德国 NETZSCH DMA 242 型动态粘弹谱仪测试,升温速度为 3 K/min,测量温度范围为 -110℃ ~ 130℃,频率为 1 Hz。

1.7 电镜分析

1.7.1 扫描电镜(SEM)分析 将冲击样条的断面端锯下,使断面端长约 3 ~ 4 mm,在真空条件下将样品断面镀金,用 Philips XL30 型电镜观察断面表面的形貌特征。

1.7.2 透射电镜(TEM)分析 将冲击样条经液氮冷冻后进行超薄切片,切片用铜网支撑,经 RuO₄ 熏染后采用日立公司 EM-H-800 型透射电镜观察复合材料的形态结构。

P(BA-EHA)/PVC 复合胶乳经超声分散,取少量滴于铜网上凉干,经 RuO₄ 熏染后观察胶乳粒子的形态结构。

2 结果与讨论

2.1 乳液的粒径及其分布

丙烯酸酯共聚物乳液和 P(BA-EHA)/PVC 复合胶乳的粒径分布见图 1(a), (b), 其中 P(BA-EHA)乳液平均粒径为 90 nm. 改变 P(BA-EHA)乳液种子量所合成的复合胶乳的平均粒径示于图 2。

由图 1 可见,复合胶乳与丙烯酸酯共聚物乳液具有相近的粒径分布,复合胶乳粒子并未形成双峰分布和很大的粒径偏差,但其平均粒径(174 nm)明显增大。

图 2 表明,在以 P(BA-EHA)胶乳为种子的氯乙烯乳液聚合反应中,随着 P(BA-EHA)乳液种子量的增加,复合胶乳的平均粒径随之减小. 显然, P(BA-EHA)乳液加入量越大,氯乙烯单体聚合的

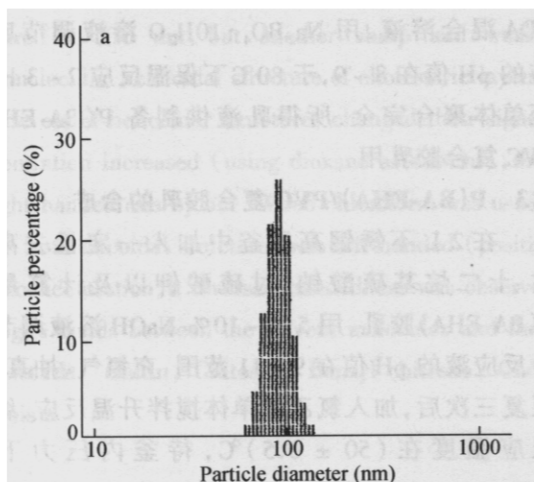


Fig. 1a Particle diameter distribution of P(BA-EHA) latex
BA:EHA:BDA = 70 g:30 g:1.5 g

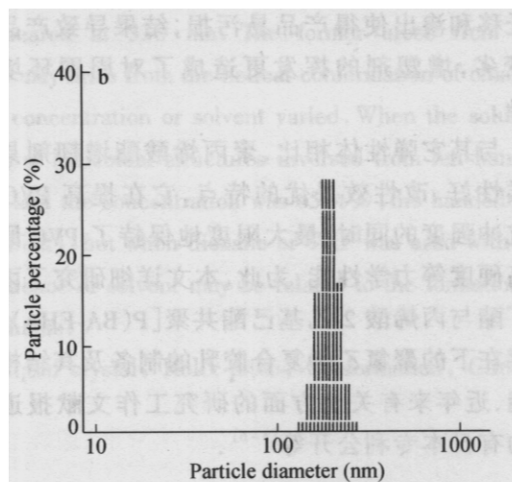


Fig. 1b Particle diameter distribution of P(BA-EHA)/PVC latex
P(BA-EHA):6.3wt% solid

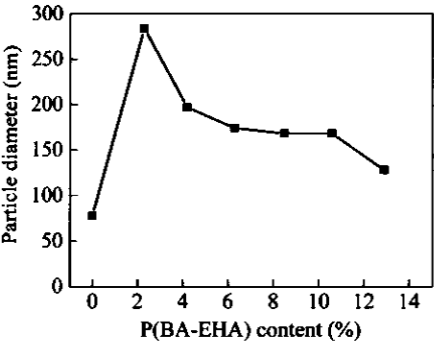


Fig. 2 Influence of P(BA-EHA) amount on the particle diameter of composite latex
BA: EHA: BDA = 70 g:30 g:1.5 g

种子数目相应愈多.对于相同的 VC 投料量,复合胶乳的平均粒径必然相应减小.但是,橡胶含量不同的复合胶乳各自的平均粒径均比丙烯酸酯共聚物乳液平均粒径(90 nm)大许多,而未加 P(BA-EHA)种子的纯 PVC 乳液平均粒径仅有 78 nm.上述实验结果说明,氯乙烯聚合反应确实在 P(BA-EHA)粒子表面发生并增长,PVC 大分子包覆了橡胶粒子形成了核-壳结构.这一点可从图 3 中复合胶乳粒子的透射电镜照片进一步得到证实.

2.2 复合胶乳粒子的形态结构

P(BA-EHA)/PVC 复合胶乳粒子形态见图 3.

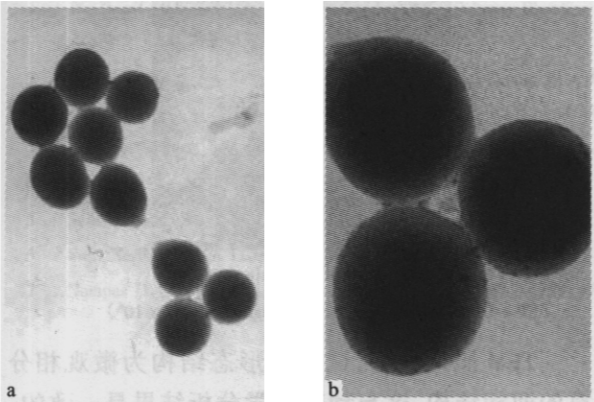


Fig. 3 TEM graphs of composite latex particles
BA:EHA:BDA = 70 g:30 g:1.5 g, P(BA-EHA):4.2wt% solid
Magnification: a) 5 × 10⁴; b) 15 × 10⁴

由图 3 可见,复合胶乳粒子呈现明显的核-壳结构,且粒径大小均匀.其中,含有 PVC 微粒的 P(BA-EHA)橡胶相因被 RuO₄ 染色而呈现黑色,图中浅色部分为不易染色的 PVC 相.因为在以 P(BA-EHA)胶乳为种子进行 VC 聚合时,大量 VC 单体溶胀于 P(BA-EHA)乳胶粒内,聚合后形成大量细小的 PVC 粒子分散于 P(BA-EHA)橡胶相内,

使表观橡胶相体积增大.同时存在有聚合的 PVC 粒子凝聚包覆于橡胶粒子表面,因而构成了如图 3 所示的核-壳结构形态.

2.3 动态力学分析

不同 P(BA-EHA)含量的聚氯乙烯树脂及纯 PVC 样品的动态力学性能比较示于图 4.

由图 4 可见,PVC 样品在 -100℃ ~ 0℃ 呈现一宽广的 β 次级转变,而 P(BA-EHA)/PVC 试样在 -45℃ ~ +10℃ 范围均具有一个比 PVC 强的力学损耗峰(tgδ).此峰随着 P(BA-EHA)含量的增加明显增强,且峰位向高温方向移动.图中 PVC、1、2 和 3 号试样的 tgδ 最高峰位置分别在 -56.9℃、-43.2℃、-18.0℃、-12.4℃.显然,试样的低温转变是由 P(BA-EHA)的低温玻璃化转变和 PVC 的 β 松弛共同作用的结果,DSC 测得试样中丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯的交联共聚物的低温玻璃化转变温度(T_g)为 -47.9℃.

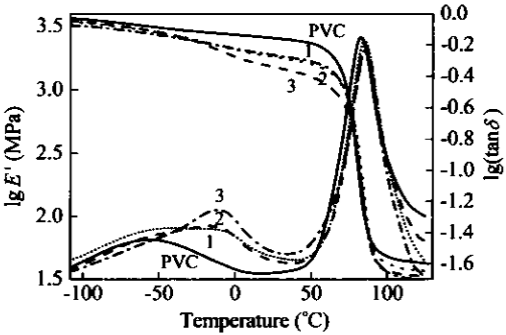


Fig. 4 DMA spectra of composite samples
P(BA-EHA) content:1) 6.3%,2) 8.5%,3) 13.8%

对于相同的氯乙烯投料量,P(BA-EHA)种子胶乳加入量越大,VC 聚合所形成的复合胶乳粒子数目就越多.在 PVC 大分子包覆橡胶粒子过程中,因 VC 单体扩散或 PVC 大分子迁移进入橡胶相形成(接枝)过渡层的机会增大.所以,橡胶相低温区 T_g 必然逐步移向高温,其力学损耗峰随之增强,PVCβ 松弛的影响作用相应减弱.高、低温区两转变峰之间距离随橡胶含量增加而减小的实验结果说明 P(BA-EHA)与 PVC 之间相容性变好,所研制的材料具有较好相容性的两相体系.

2.4 橡胶相含量对材料力学性能的影响

2.4.1 不同 P(BA-EHA)含量对材料缺口冲击强度的影响 图 5 表明,P(BA-EHA)/PVC 树脂所制材料的常温(或低温)缺口抗冲强度均随 P(BA-EHA)含量的增加显著提高.

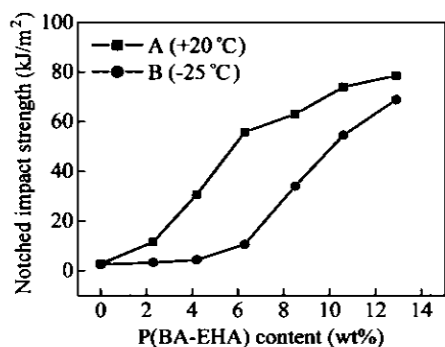


Fig. 5 Influence of P(BA-EHA) content on notched impact strength of materials

对于脆性或缺口敏感的聚合物材料, Groeninckx 等^[7]认为,韧性的提高可以通过聚合物基体中分散的橡胶粒子获得,但橡胶改性聚合物发生脆韧转变存在着一个临界粒子间距(IPD).对于粒径一定的橡胶粒子,在橡胶含量较小(4%以下)时,可以增韧的橡胶粒子数较少,橡胶粒子平均粒间距大于其 IPD,所以基体发生剪切屈服困难,使得材料韧性提高不明显.

当 P(BA-EHA) 含量在 4% 以上时,橡胶粒子平均粒间距小于其 IPD 可能性增大,冲击强度迅速增加.其中橡胶粒子充当应力集中中心,由于其模量低,易在应力方向上产生形变,诱发大量银纹或剪切带,同时橡胶颗粒发生空穴化.在银纹与剪切带的引发、增长以及橡胶粒子穴化过程中,可以吸收大量的能量.此外,橡胶粒子又能及时将其产生的银纹终止而不致于发展成破坏性裂纹,从而使得橡胶粒子周围的 PVC 连续相免受外界冲击能的作用而破坏^[1].随着 P(BA-EHA) 含量增加,橡胶粒子数目增多,引发银纹、剪切带或空穴化的机会和数量也在增加,从而吸收更多的能量,导致材料冲击性能的显著提高.

2.4.2 P(BA-EHA) 含量对材料拉伸强度的影响

其它条件相同的情况下,不同 P(BA-EHA) 加入量所制备的复合材料拉伸强度与断裂伸长率见图 6 所示.

由图 6 可见,随着橡胶相含量的增加,材料的拉伸强度逐渐下降,韧性越大的材料,其拉伸强度下降得越多.同时材料的断裂伸长率却有大幅度提高.同纯聚氯乙烯相比,对于冲击强度提高 10 倍的聚合物材料,试样的抗拉强度下降约 11%,而材料的断裂伸长提高近 2 倍. P(BA-EHA) 含量继续增加,材料的断裂伸长率提高更多.

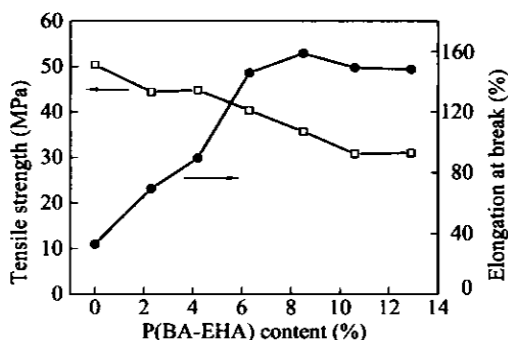


Fig. 6 Influence of P(BA-EHA) content on the tensile strength and elongation at break of materials

2.5 透射电镜分析(TEM)

P(BA-EHA) 含量为 8.5% 的材料试样经切片染色后的 TEM 照片示于图 7 中(并参照图 3).图中黑色部分主要为 RuO_4 染色的丙烯酸丁酯(BA)与丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)交联共聚物橡胶相(当然,其中必含有因 VC 单体扩散,溶胀于橡胶相内聚合后形成的 PVC 大分子),PVC 基体不易被染色.

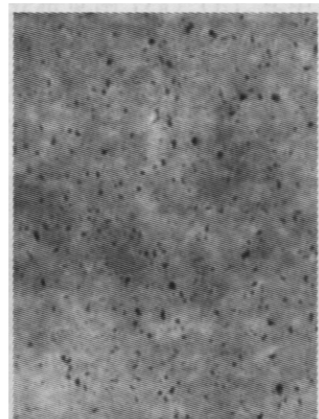


Fig. 7 TEM photograph of composite sample
P(BA-EHA) content: 8.5wt% (Magnification 2×10^4)

TEM 照片显示,试样的形态结构为微观相分离的两相结构,这与动态力学分析结果是一致的.复合树脂的橡胶相在基体 PVC 中处于高度的分散状态.原因是 PVC 大分子链(接枝)包覆于良好分散的橡胶粒子表面形成了核-壳型复合胶乳粒子,而未产生自粘性强的 P(BA-EHA)粒子的凝并和团聚.改善的相容性使得观察到的橡胶相与基体之间界面模糊,橡胶相优良的分散性为试样抗冲击强度的显著提高提供了保证.

2.6 扫描电镜分析(SEM)

纯 PVC 和含 6.3% P(BA-EHA)复合树脂的缺口冲击样条断面形貌示于图 8 中.

从图 8 看到,纯 PVC 的断口表现为整齐光滑的片层状脆性断裂,而含 6.3% P(BA-EHA)的缺口试样断面呈现典型的韧性断裂形态特征,其断面上存在很多大小不一的蜂窝状的孔穴,且表面

聚合物呈现长长的拉丝.检查样品的断口发现,试样断口大部分区域表现应力发白.因此断口表面形态与图 5、图 6 所示力学性能测试结果是一致的.

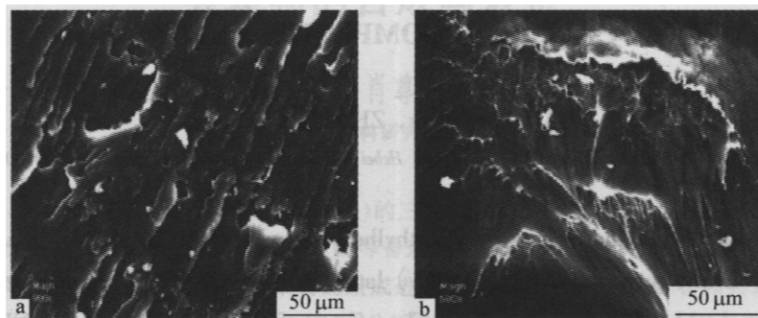


Fig. 8 SEM photographs of fractured surface for PVC and composite samples
a) Pure PVC P(BA-EHA) 0%; b) P(BA-EHA) 6.3wt%

综上所述,随着 P(BA-EHA)乳液种子量的增加,复合胶乳的粒径逐渐减小.复合胶乳粒子形态呈现清晰的核-壳结构.复合树脂的 DMA 谱在低温区具有比纯 PVC 的 β 转变更强的力学损耗峰,随着 P(BA-EHA)含量的增加该峰变得愈加明显且向高温方向移动,高、低温转变峰之间距离随之减小,P(BA-EHA)与 PVC 间的相容性得到改善.

P(BA-EHA)/PVC树脂所制材料的缺口抗冲强度和断裂伸长率均随橡胶相含量的增加而显著提高,抗拉强度有着不同程度的下降.材料的橡胶相在基体 PVC 中处于高度的分散状态,比共混法中橡胶相分散的均匀程度高,增韧效率明显提高.样条断面呈现的韧性断裂特征与材料所表现的力学性能是完全一致的.

REFERENCES

- 1 Wu Peixi(吴培熙),Zhang Liucheng(张留成). Polymer Blending Modification(聚合物共混改性). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社),1996.98 ~ 107
- 2 Zhang Baolong(张保龙),Wang Shufang(王淑芳),Huang Jifu(黄吉甫),Ding Peiyuan(丁培元),Du Zongjie(杜宗杰),Song Moudao(宋谋道),Zhang Banghua(张邦华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),1994,(2):211 ~ 218
- 3 Oomura Takahiro,Hatakeyama Hiroshi,Suenaga Yoshinobu. JP patent,C08L,11228642 A2.1999-08-24
- 4 Morikawa Takeo,Tomita Hiroshi. JP patent,C08F,2000080241 A2.2000-03-21
- 5 Seiki Atsushi,Matsumura Kenichi. JP patent,C08L,2000038493 A2.2000-02-08
- 6 Fujii Noriki,Shinko Tadashi. JP patent,C08L,11181033 A2.1999-07-06
- 7 Dompas D,Groeninckx G. Polymer,1994,35(22):4750 ~ 4759;4760 ~ 4765

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(BUTYL ACRYLATE-ETHYLHEXYL ACRYLATE)/POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITE LATEX

PAN Mingwang, ZHANG Liucheng

(*Institute of Polymer Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

Abstract The crosslinked poly(butyl acrylate-co-2-ethylhexyl acrylate)[P(BA-EHA)] latex was synthesized by emulsion polymerization. In the presence of P(BA-EHA) latex, P(BA-EHA)/PVC composite latex was prepared by copolymerization with vinyl chloride in an autoclave. The effects of the amount of P(BA-EHA) latex on the latex particle diameters and mechanical properties of P(BA-EHA)/PVC materials were investigated. The morphology of the materials or the composite latex particles was characterized with the aid of TEM or SEM and dynamic mechanical analysis (DMA). DMA measurements illustrated that the compatibility between P(BA-EHA) and PVC was well improved. With increasing the P(BA-EHA) content, the loss peak in low temperature range became higher than that of pure PVC, and the maximum value of the loss peak gradually shifted to higher temperature. TEM studies showed that the composite particles had a clear core-shell structure, P(BA-EHA) uniformly dispersed in PVC matrix, the interface between the two phases was indistinct. The fractured surface of the notched sample exhibited clear toughness characteristics. The notched impact strength of the material with 4.2% P(BA-EHA) was eleven times as large as that of PVC, and the elongation percentage at break was about three times that of PVC.

Key words Core-shell structure, PVC, Composite latex, Polyacrylate grafting vinyl chloride, Seeded emulsion polymerization, Morphological structure