

ACR-*g*-PVC 复合粒子结构与对 PVC 的增韧效率*

潘明旺** 张留成 袁金凤 王小梅

(河北工业大学高分子科学与工程研究所 天津 300130)

摘 要 采用丙烯酸丁酯(BA)和丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)交联共聚物为核,BA 与 EHA 或甲基丙烯酸甲酯(MMA)与苯乙烯(St)或 MMA 与丙烯酸乙酯(EA)交联共聚物为壳,合成了 3 种聚丙烯酸酯(ACR)[P(BA-EHA)、ACR I、ACR II]胶乳.以 3 种 ACR 胶乳为种子,分别与氯乙烯(VC)进行乳液接枝共聚,制备了相应 3 种复合粒子(ACR-*g*-PVC).借助动态光散射法和透射电镜考察了 ACR 与复合乳胶粒的粒径与结构,表征了所研制材料的形态和冲击韧性.研究表明,3 种 ACR-*g*-PVC 材料的常温缺口冲击强度随 ACR 含量增加而显著提高,其突跃点的发生具有等橡胶量效应,其临界橡胶含量约为 4%,并采用脆-韧转变的临界粒子间距模型对其进行了解释;P(BA-EHA)比核-壳 ACR I 或 ACR II 具有更高的增韧效率,依据复合粒子的两种理想结构模型对其增韧效率进行了分析.

关键词 核壳结构, PVC, 乳液共聚, 聚丙烯酸酯-*g*-聚氯乙烯, 增韧效率

聚丙烯酸酯(ACR)接枝氯乙烯(VC)树脂的制备方法大体有 3 种 (1)ACR 乳液存在下的 VC 乳液接枝 (2)ACR 粒子存在下的 VC 悬浮接枝 (3)ACR 乳液存在下的 VC 悬浮接枝^[1-4],其中关于 ACR 接枝 VC 乳液树脂的研究报道还不多见^[5-7].乳液法生产的 PVC 树脂常用于卷材、涂层、防水布、玩具、电器仪表等产品的制造,然而它存在着缺口冲击强度小、延伸率低、耐寒与耐热老化性能差等缺点.本文合成的 3 种接枝树脂(ACR-*g*-PVC)即是以 3 种 ACR 胶乳为种子,分别与 VC 进行原位乳液接枝共聚制得的改性 PVC 树脂.它将纳米尺寸的弹性体引入 PVC 基体树脂中,由此形成的弹性体-接枝共聚过渡区-基体聚合物结构可使改性 PVC 材料获得令人满意的韧性和耐候性^[6,7].其中 ACR 弹性体可溶解于基体 PVC 部分充当了增塑剂,解决了低分子增塑剂增塑 PVC 产品中的增塑剂迁移和老化问题.因此,复合粒子结构与增韧效率的关系研究对于开发应用前景好的 ACR 接枝 VC 树脂具有重要意义.

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)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、丙烯酸乙酯(EA),均为工业品,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(BDDA);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,用去离子水重结晶精制;十水硼酸钠($Na_2BO_4 \cdot 10H_2O$),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 聚丙烯酸酯(ACR)乳液的制备

在 500 mL 四口瓶中加入适量 SDS、 $K_2S_2O_8$ 、去离子水,搅拌并通氮气.20 min 后加入核层单体混合液,其中 BA 28.0 g、EHA 15.0 g、BDDA 0.65 g,用 $Na_2BO_4 \cdot 10H_2O$ 溶液调节乳化液 pH 值为 8~9,于 80℃ 下保温反应 2~3 h(此时所合成的 P(BA-EHA)交联共聚物乳液可直接用于 VC 接枝共聚反应).然后,继续滴加 17.5 g MMA、11.5 g St(或 23.0 g MMA、6.0 g EA)、0.29 g BDDA 壳层单体混合液,直至壳层单体反应完全.制得核壳比为 60:40 的 ACR I(或 ACR II)胶乳,分别用作接枝 VC 反应.

1.3 ACR-*g*-PVC 复合胶乳的合成^[5-7]

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)(或 ACR I、ACR II)乳液,用 5%~10% NaOH 溶液调节混合反应液的 pH 值在 9~11 范围.充氮抽真空排氧,反复 3 次后,加入氯乙烯单

* 2003-11-10 收稿,2004-01-06 修稿;河北省重大攻关资助项目(项目号 01213074D)和河北省教育厅资助项目(项目号 2004420);** 通讯联系人

体搅拌升温反应,维持反应温度在 $(50 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。待釜内压力下降至 0.2 MPa 时快速降温,脱除未反应的 VC 单体,出料、过滤、取适量乳液样品供测试用。其余乳液经破乳、真空干燥得复合树脂粉末。

1.4 胶乳粒径的测定

采用动态光散射法测定,仪器为美国 Coulter Model N4md Sub-micron Particle Analyzer, Coulter Electronics Inc.

1.5 力学性能测试板材的制备

将 1.3 复合树脂与一定量加工助剂配制好后,放在高速混合机中混合 10 min。然后把混好的物料放在双辊机上混炼(辊温为 $170 \sim 175^\circ\text{C}$),薄通 12 次后出片。将厚约 1.1 mm 的片材按要求厚度叠放在模具中,于 180°C 液压机中预热 10 min,再加压至 15 MPa 保压 4 min,接着在 12 MPa 下冷压至室温即得。

1.6 冲击性能测试

将 1.5 板材按 GB/T1043-93 要求用万能制样机裁成 $55 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 缺口冲击样条,至少

放置 24 h 后,于 25°C (或 -25°C) 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。

1.7 透射电镜分析

将 ACR 或 ACR-g-PVC 胶乳用去离子水稀释,经超声分散后用洁净滴管取少量乳液滴在铜网上晾干,材料试样经冷冻后切片,接着用 RuO_4 对乳胶粒和切片试样中的 P(BA-EHA) 及 PS 相进行染色,然后用 H-800 型透射电镜(TEM)观察胶乳粒子和材料的形态结构。

2 结果与讨论

2.1 ACR 与复合胶乳粒径

由表 1 可见,分别以 P(BA-EHA)、ACR I 或 ACR II 胶乳为种子接枝 VC 所制复合粒子的平均粒径均比 ACR 粒径大许多,而未加 ACR 种子的纯 PVC 乳液粒径仅有 78 nm。该结果说明 VC 聚合确实在 ACR 粒子表面发生并增长,PVC 包覆橡胶粒子形成了核-壳结构,这可从图 1 复合粒子的 TEM 照片进一步得到证实。

Table 1 Mean particle diameters of ACR and composite latices

Kinds of particles	P(BA-EHA)	ACR I	ACR II	PVC	P(BA-EHA)-g-PVC	ACR I-g-PVC	ACR II-g-PVC
ACR content (wt%)	100	100	100	0	4.2	6.6	7.3
Particle diameter (nm)	90	114	107	78	197	206	196

P(BA-EHA): BA:EHA:BDDA(g) = 28.0:15.0:0.65; ACR I: BA:EHA:BDDA(g) = 28.0:15.0:0.65, MMA:St:BDDA(g) = 17.5:11.5:0.29;

ACR II: BA:EHA:BDDA(g) = 28.0:15.0:0.65, MMA:EA:BDDA(g) = 23.0:6.0:0.29

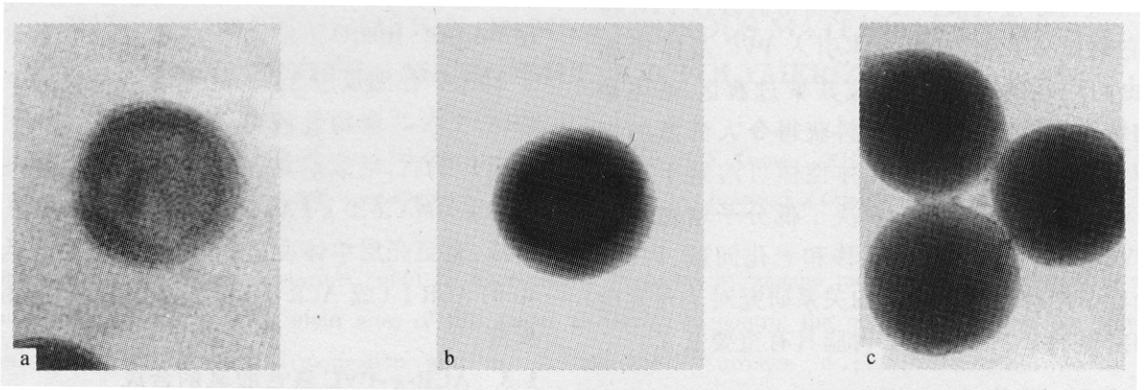


Fig. 1 TEM photographs of ACR I (a) ACR I-g-PVC(b) and P(BA-EHA)-g-PVC(c) composite latex particles

a) ACR I core/shell: 60/40, BA%: 65%, St%: 40%; b) ACR I cont: 6.5 wt% solid; c) P(BA-EHA) cont: 4.2 wt% solid

Magnification: a) 30×10^4 ; b) 15×10^4 ; c) 15×10^4

2.2 ACR 与复合乳胶粒的形态结构

ACR I、ACR I-g-PVC、P(BA-EHA)-g-PVC 乳胶粒的形态结构分别见图 1 (a)、(b)、(c)。图中黑色部分是被 RuO_4 染色的 P(BA-EHA) 橡胶相和 PS

相部分,复合乳胶粒最外层的浅色部分为不易染色的 PVC 相。

在图 1(a) 中 ACR I 乳胶粒外部有一明显的暗环,中心区域比边缘亮。这是由于 PS 比 P(BA-

EHA)更易着色,所以 PS 相部分颜色较深.这个结果表明 PS 相部分确实包覆在了 P(BA-EHA)核的外层呈现明显的核-壳结构.ACR I-*g*-PVC、P(BA-EHA)-*g*-PVC 复合胶乳粒子分别呈现 3 层与 2 层的核-壳结构.由于在以 ACR I 或 P(BA-EHA)胶乳为种子与 VC 进行接枝共聚时,一些 VC 单体溶胀于 ACR I 或 P(BA-EHA)乳胶粒子内部,聚合后形成细小的 PVC 粒子分散其中,含有 PVC 微粒的 P(BA-EHA)橡胶相因被 RuO_4 染色而显黑色,使表观橡胶相体积增大;ACR I-*g*-PVC 复合粒子中因 ACR I 壳层含有易被染色的 PS 相,故存在一深黑色中间层,同时聚合的 PVC 粒子凝聚包覆于 ACR 粒子表面,因而构成了如图 1(b)、(c)所示的核-壳形态.但是,由于在利用 3 种 ACR 乳液与 VC 进行原位乳液接枝共聚时补加了乳化剂,且接枝共聚的 VC 单体量大,因此在 PVC 接枝包覆 ACR 形成核-壳 ACR/PVC 复合乳胶粒的同时,难免会生成均聚的 PVC 乳胶粒.尽管我们在利用染色法观察复合粒子形态结构的实验中未观察到新生纯 PVC 乳胶粒,但鉴于电子显微镜观察范围的局限性和均聚 PVC 乳胶粒生成的随机性,所以不能断言共聚中完全形成了 ACR-*g*-PVC 复合乳胶粒,应可能有少量纯 PVC 乳胶粒存在其中.

2.3 研制材料的形态结构

图 2(a)中黑色的分散相为 P(BA-EHA)橡胶粒子,PVC 呈连续相;(b)中分散相均呈现椭圆形结构,且大小、分布很均匀,椭圆形的外边有一断断续续的黑色圆圈.形成该结构的主要原因是由于复合粒子在受热与强剪切以及压制成型过程中,P(BA-EHA)橡胶核或 ACR I 初级粒子的形状因受外界作用力而变形,同时 ACR I 的壳层 P(MMA-St)中所含有的聚苯乙烯链段比 P(BA-EHA)更易着色.由此可见,研制材料的形态表现为微观相分离的“海岛”型两相结构,且分散相高度均匀地分散在 PVC 基体中.原因是 PVC 大分子链(接枝)包覆于良好分散的 ACR 粒子表面形成了核-壳型复合粒子,而未产生 P(BA-EHA)或 ACR I 粒子之间的凝并和团聚.存在于两相之间的牢固化学键合改善了彼此间的相容性,使得观察到的橡胶相与基体之间界面模糊.橡胶粒子优良的分散性为材料冲击韧性和耐候性的显著改善提供了必要条件,从而增进了 ACR 改性剂的增韧效果.

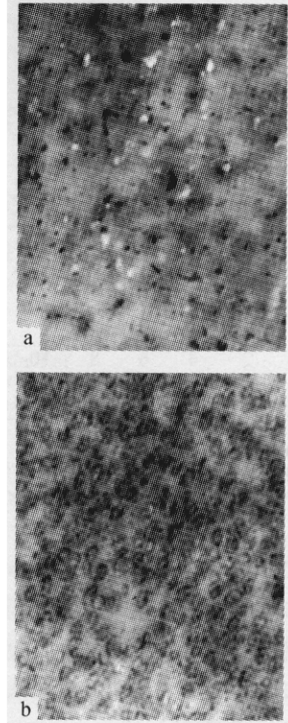


Fig. 2 TEM photographs of P(BA-EHA)-*g*-PVC and ACR I-*g*-PVC composite samples (Magnification: 2×10^4)

a) P(BA-EHA) cont: 4.2 wt%; b) ACR I cont: 6.5 wt%

2.4 材料的冲击性能与 ACR 的增韧效率分析

3 种 ACR 其橡胶相含量对复合树脂所制材料常温与低温冲击性能的影响结果示于图 3(a)和 (b)中.

由图 3(a)和(b)可见,由于 ACR I 及 ACR II 核壳比均为 60:40,假使在相同 ACR 含量下,P(BA-EHA)-*g*-PVC 材料比 ACR I or ACR II-*g*-PVC 具有更好的韧性,且前者还具有很好的低温冲击性能.考虑到 ACR I (或 ACR II)壳层不能起到增韧作用,主要是增加 PVC 与 ACR 之间的相容性.所以,增大 ACR 的核壳比即减少壳层含量有利于提高其增韧效果^[7].对于本文所研究的 PVC 接枝包覆 ACR 体系,其增韧效果主要取决于橡胶相的含量,等橡胶含量的 3 种 ACR 应具有大致相当的增韧效果.然而由图 3 可见,即便在橡胶含量相同的情况下即 P(BA-EHA)含量相同,P(BA-EHA)-*g*-PVC 材料仍比 ACR I (或 ACR II)-*g*-PVC 具有更高的缺口冲击强度.说明 P(BA-EHA)比 ACR I (或 ACR II)具有更高的增韧效率.

Groeninckx, Wu 等^[8-12]认为,对于脆性或缺口敏感的聚合物材料,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一个临界的粒子间距(IPD):

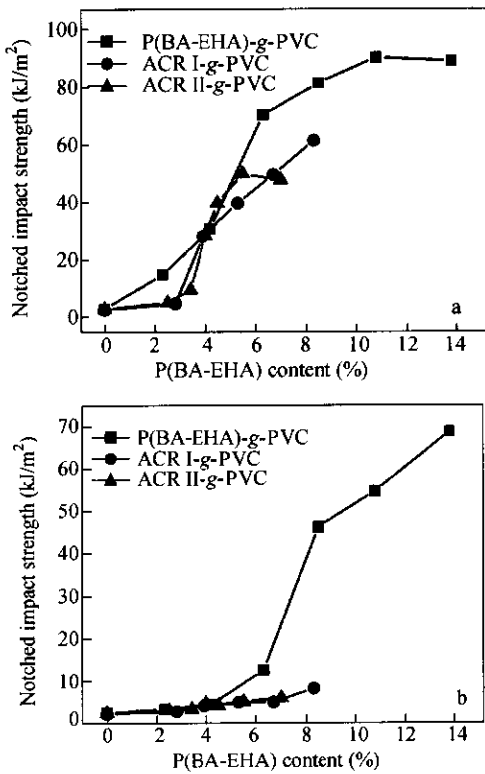


Fig. 3 Influence of P(BA-EHA) content on notched impact strength of materials
Core/shell ratio of ACR I or ACR II : 60/40; a) Testing at +25°C; b) Testing at -25°C

$$IPD = d_0 \{ (\pi/6\phi_c)^{1/3} - 1 \}$$

式中, d_0 为橡胶粒径, ϕ_c 为橡胶体积分数。

同时, Wu 认为临界粒子间距反映了基体材料的性质, 它不依赖于橡胶相的体积分数和粒径。因此橡胶增韧体系发生脆-韧转变的一般条件是平均粒间距 L 必须小于临界粒间距, 同时 L 也决定了基体韧带厚度 τ , 如图 4 所示, 因此 τ 则是决定一个聚合物与橡胶共混体系是韧性还是脆性的单一参数。当平均韧带厚度小于某一临界值时, 聚合物就是韧性的, 否则是脆性的。

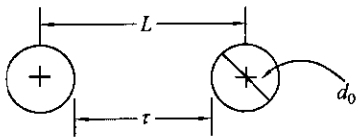


Fig. 4 Schematics of surface to surface interparticle distance (i.e. matrix ligament thickness τ) and center to center interparticle distance L

所以对于粒径一定的橡胶粒子, 在 ACR 含量较小时, 可以增韧的橡胶粒子数较少, 橡胶粒子的平均粒间距大于其临界 IPD , 基体的剪切屈服难

以发生, 使得材料韧性提高不明显。由于我们合成的 P(BA-EHA) 平均粒径约为 90 nm, 假设橡胶粒子增韧复合树脂材料的脆-韧转变发生在 $\phi_c = 4\%$ (体积分数), 则这个存在的临界 IPD 应等于 122 nm 或临界基体韧带厚度等于 32 nm。那么, 对于橡胶相含量小于 4% (体积分数), 基体的剪切屈服就难以发生。在 ACR I 或 ACR II-g-PVC 体系中, 其橡胶相含量小于 ACR 表观用量。因为 ACR I 及 ACR II 核壳比均为 60:40, 所以当其含量为 7% 左右时, 才达到橡胶量的临界值 (4%), 这与实验事实相符 (由图 3a 的数据推算即得)。

对于 P(BA-EHA)-g-PVC, 其初级乳胶粒子应具有典型的简单核-壳结构, 参见图 1(c)、图 2(a) 和图 5(a)。即其外层为 PVC 大分子层, 过渡层主要为 P(BA-EHA) 接枝氯乙烯共聚物。因 P(BA-EHA) 与 PVC 的相容性差, 接枝物的存在改善了两两者之间的相容性, 增进了两者之间的亲合力。但与 ACR I (或 ACR II)-g-PVC 复合乳胶粒子相比, 其过渡层较薄。此外, 在复合胶粒子合成过程中, 由于氯乙烯单体可通过扩散与渗透进入交联的 P(BA-EHA) 内部, 而 P(BA-EHA) 粒子自身没有壳层和过渡层, 所以氯乙烯单体扩散进入橡胶相内部的机会理应比本身具有壳层和过渡层的 ACR I (或 ACR II) 大。那么, VC 单体在橡胶相内部聚合形成刚性粒子增容橡胶相的份量比 ACR I 及 ACR II 的情况要大, 因而在相同橡胶相含量下, P(BA-EHA) 的增韧效果就好。

对于 ACR I or ACR II-g-PVC 复合粒子, 其最外层为 PVC, 接着由外向内依次为 ACR I (或 ACR II) 与 VC 的接枝过渡层、ACR I (或 ACR II) 壳层、ACR I (或 ACR II) 自身核壳形成的接枝过渡层 (或互穿层) 以及 P(BA-EHA) 内核, 参见图 1(b)、图 2(b) 和图 5(b)。此外, ACR I (或 ACR II) 壳层使得其内核橡胶相的玻璃化转变温度 (T_g , -42.8°C) 高于纯 P(BA-EHA) 的 T_g (-47.9°C), ACR I 或 ACR II 与 VC 的接枝主要发生在其壳层, 那么该复合粒子接枝过渡层的 T_g 也因此会高于纯 P(BA-EHA) 接枝 VC 过渡层的 T_g , ACR I 或 ACR II 壳层与 PVC 之间良好的相容性更是促进该过渡层变厚, 内核橡胶相的有效体积相应减小。那么, 在外界高速冲击力作用下, 内核橡胶相未能最有效地耗散冲击能而使得增韧效果降低。

与 ACR I 或 ACR II-g-PVC 不同的是 P(BA-

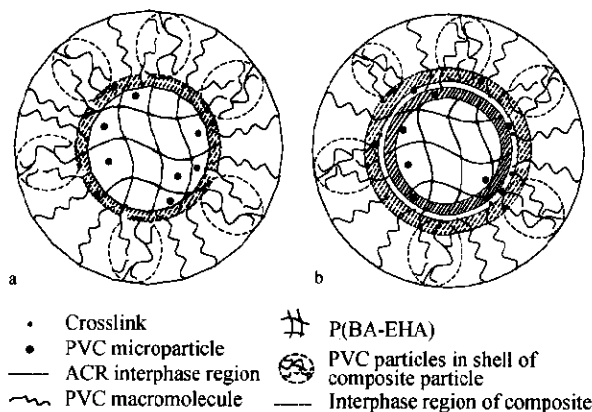


Fig. 5 Schematic structure of composite particles

a) P(BA-EHA)-g-PVC; b) ACR I (ACR II)-g-PVC

EHA)与 VC 的接枝直接发生在橡胶粒子上,其过渡层薄,处于低温(-25°C)状态下的 P(BA-EHA)内核 T_g 受到的影响小.在冲击力作用下,冲击能很快传递至材料中的橡胶粒,使之成为应力集中点先行发生剪切形变甚至“空穴化”^[13,14],耗散冲击能的效果较好,因而该材料显示出优良的低温冲击韧性.

总之,P(BA-EHA)、ACR I (或 ACR II)接枝氯乙烯所制得的复合乳胶粒子具有典型规整的核壳结构形态,复合树脂中的橡胶相在基体 PVC 中处于高度的分散状态,比共混改性中橡胶相分散的均匀程度高,使其增韧效率有了明显提高^[15].复合树脂的抗冲性能,尤其是 P(BA-EHA)-g-PVC,

优于相同增韧剂含量下 ACR 共混改性 PVC^[15]和 ACR-g-PVC 悬浮树脂^[1,4,16].因此,该树脂具有良好的应用前景.并且研究结果发现,ACR-g-PVC 研究材料的常温(缺口)冲击强度随聚丙烯酸酯含量增加而显著提高,其突跃点的发生具有等橡胶量效应,其临界橡胶含量约为 4%.在相同 ACR 含量下,P(BA-EHA)-g-PVC 比 ACR I 或 ACR II-g-PVC 具有更好的常温(或低温)冲击韧性,P(BA-EHA)具有更高的增韧效率,复合树脂所表现出的冲击韧性与复合粒子的结构紧密相关.本文利用脆-韧转变的临界粒子间距模型和复合粒子的两种理想结构模型很好地解释了上述规律.

REFERENCES

- 1 Macho V, Králik M, Micka M, Komora L, Sroková I. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83: 2355 ~ 2362
- 2 Macho V, Králik M, Micka M, Komora L, Bakoš D. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 649 ~ 656
- 3 Wypart R W, Stanislawcyk V, Dearth M B, Skillicorn D E. Eur patent, C08f, 0464584A2. 1991-06-25
- 4 Huo Jinsheng(霍金生). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 1998, 27(4): 253 ~ 258
- 5 Pan Mingwang(潘明旺), Zhang Liucheng(张留成), Zhang Jian(张健), Yuan Jinfeng(袁金凤), Li Zuobang(李佐邦). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2002, 31(12): 983 ~ 987
- 6 Pan Mingwang(潘明旺), Zhang Liucheng(张留成). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 513 ~ 518
- 7 Pan M W, Zhang L C, Wan L Z, Guo R Q. *Polymer*, 2003, 44(23): 7121 ~ 7129
- 8 Dompas D, Groeninckx G. *Polymer*, 1994, 35(22): 4743 ~ 4749, 4750 ~ 4759
- 9 Dompas D, Groeninckx G, Isogawa M, Hasegawa T, Kadokura M. *Polymer*, 1994, 35(22): 4760 ~ 4765
- 10 Wu Souheng. *Polymer International*, 1992, 29: 229 ~ 247
- 11 Wu Souheng. *Polymer*, 1985, 26: 1855 ~ 1863
- 12 Wu Souheng. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35: 549 ~ 561
- 13 Crawford E, Lesser A J. *Polymer*, 2000, 41: 5865 ~ 5870
- 14 Yanagase A, Ito M, Yamamoto N, Ishikawa M. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62: 1387 ~ 1393
- 15 Zhang Banghua(张邦华), Song Moudao(宋谋道), Zheng Junwen(郑俊文), Ding Peiyuan(丁培元), Song Yunli(宋云丽), Fan Tingyu(樊廷玉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1988, (3): 182 ~ 187

16 Wen Shaoguo(温绍国), Bao Yongzhong(包永忠), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). *China Plastics* (中国塑料), 2001, 15: 47 ~ 49

STRUCTURE OF ACR-*g*-PVC COMPOSITE PARTICLES AND THEIR EFFICIENCY IN PVC TOUGHENING

PAN Mingwang, ZHANG Liucheng, YUAN Jinfeng, WANG Xiaomei
(*Institute of Polymer Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

Abstract Three kinds of core-shell polyacrylate latices (abbreviated to P(BA-EHA), ACR I and ACR II) were synthesized by multi-stage emulsion polymerization. Butyl acrylate, 2-ethylhexylacrylate and 1,4-butanediol diacrylate were used as components of the ACR core, while butyl acrylate/2-ethylhexylacrylate or methyl methacrylate/styrene or methyl methacrylate/ethyl acrylate were employed as components of the ACR shell, respectively. Using ACR latices as seeds, three kinds of ACR-*g*-PVC resin were prepared by seeded emulsion co-polymerization with vinyl chloride. The structure and sizes of ACR and composite latex particles were investigated through transmission electron microscopy and dynamic laser scattering method. The morphology and impact toughness of the obtained materials were characterized. It was found that the notched impact strength of the three kinds of ACR-*g*-PVC materials at room temperature was enhanced with an increasing ACR content. The abrupt increment of the notched impact strength for the ACR-*g*-PVC materials happened at the same rubbery content of about 4%. This was explained by the change of interparticle distance. The toughening efficiency of P(BA-EHA) was higher than that of ACR I or ACR II. The toughening efficiency of ACR in the materials was discussed according to two ideal-structure models of the ACR-*g*-PVC composite particles.

Key words Core-shell structure, Poly(vinyl chloride), Emulsion copolymerization, polyacrylate-grafted PVC, Toughening efficiency