

SBA/PVC 复合树脂的制备与表征^{*}

武佳伟 潘明旺^{**} 袁金凤 刘 通 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 采用聚丙烯酸正丁酯(PBA)改性的丁苯(SBR)胶乳为种子乳液(SBA),通过乳液接枝共聚氯乙烯制备了 SBA/PVC 复合树脂.通过粒径分析仪、动态力学分析仪(DMA)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)等测试手段,表征了复合胶乳粒的粒径与形态,以及材料的形态结构.粒径分析表明 PVC 确实包覆在 SBA 上;TEM 研究结果显示 SBA/PVC 胶乳粒子呈现明显的核壳结构,PBA 加入可提高 SBR 在复合材料中的分散性;DMA 分析表明 SBA/PVC 复合树脂在低温区呈现了一个宽而弱的转变峰,揭示了接枝过渡层的微观结构特征.研究了交联剂和 PBA 用量对材料性能的影响,结果表明在 PBA 含量较低时,SBA/PVC 复合树脂就显示了优良的冲击性能,且 SEM 照片显示材料断面形貌为特征性韧性断裂.

关键词 丁苯胶乳改性,接枝共聚氯乙烯,种子乳液聚合,核壳结构

丁苯胶乳(SBRL)是由丁二烯(B)和苯乙烯(St)经过乳液聚合得到的一种固含量为 30%~50%的水性乳液,其产量很大.SBRL 除主要用于丁苯橡胶的制备外,因其具有较其它胶乳成本低等特点,而被广泛用于造纸的增强、涂料、纺织、建筑和黏合剂等各个领域^[1,2].由于丁苯橡胶的高分子链上无极性基团,分子间作用力较弱,且不易与极性材料相复合.为进一步改善丁苯胶乳的性能,拓展其应用范围,人们进行了一系列的改性研究^[3~7].本文采用具有极性的丙烯酸正丁酯(BA)为原料首先改性丁苯胶乳,然后通过乳液接枝共聚氯乙烯制备出 SBA/PVC 树脂,并对复合树脂材料的形态结构、力学性能、热稳定性等进行研究,期望改性丁苯可用于原位增韧改性聚氯乙烯材料中.

1 实验部分

1.1 实验原料

丁苯胶乳(固含量 48%,丁二烯:苯乙烯=40:60),SBRL-40 型,工业品,天津市华欣黏合剂厂.丙烯酸正丁酯(BA),工业品,北京东方化工厂.使用前经减压蒸馏精制,置于冰箱中储存.二乙烯基苯(DVB),工业级,蒸馏后使用.乳化剂,十二烷基磺酸钠,引发剂,过硫酸钾($K_2S_2O_8$),化学纯,重结晶后使用.四氢呋喃,分析纯,天津市科锐思精细化工有限公司.氯乙烯(VCl),工业聚合级,

纯度 99.99%,天津化工厂提供.

1.2 SBRL 的交联反应

取 100 g 丁苯乳液,加入去离子水 92 g,稀释至 25% 固含量,加入一定量的交联剂和 0.10 g 引发剂,室温下搅拌 2 h,然后升温至 75℃,保温反应 2 h 即得交联的 SBR 乳液.

1.3 SBA 乳液的制备

在装有搅拌、温度计、回流冷凝管、恒压滴液漏斗以及鼓氮气装置的 250 mL 四口瓶中加入 1.2 节方法制备的交联 SBR 120 g,20 min 后加入 5 g BA,室温搅拌 2 h 后加热至设定温度,滴加定量引发剂溶液(0.14 g $K_2S_2O_8$ 溶于 15 g 去离子水中)引发聚合,滴加完毕后,75℃ 下保温反应 2 h,降温出料.

1.4 SBA/PVC 复合树脂的合成

在 2 L 不锈钢高压釜中按比例加入一定量去离子水、乳化剂、SBA 乳液、 $K_2S_2O_8$,用 1% NaOH 溶液调节反应液的 pH 值.充氮气,抽真空,反复 3 次后,加入 VC 单体搅拌升温反应.控制反应温度在 $(50 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,待釜内压力下降至 0.2 MPa 时,快速降温,减压脱除未反应的氯乙烯,出料、过滤,取适量乳液样品供测试用.其余乳液经冷冻破乳、真空干燥得 SBA/PVC 树脂粉末.同时进行未改性丁苯胶乳接枝 PVC 复合树脂的合成,以做比较.

^{*} 2008-08-26 收稿,2008-12-09 修稿.河北省教育厅项目(项目号 2004420)和河北省自然科学基金(基金号 B2006000014)资助项目;

^{**} 通讯联系人,E-mail: mwpn@126.com

1.5 抽提实验

将一定量的 SBA 乳液放入真空烘箱中烘干,或 SBA/PVC 复合树脂,取适量放入索氏抽提器中抽提 48 h,除去均聚物,抽提后剩余物于 40℃ 下真空干燥至恒质量备用.

1.6 SBA/PVC 复合树脂的加工

将干燥的树脂粉料与加工助剂(京锡-8831、硬脂酸钙、十八醇)按配比(100:2.5:1.0:1.0)在高速混合机中混合 10 min,将混好的物料在双辊上混炼 8 min 左右,辊温控制在 170~175℃,出片后在 175℃ 左右下压制成片.按国标要求制成一定尺寸样条,进行力学、DMA 及维卡软化点等性能测试.

1.7 接枝共聚物的表征

将 SBA 共聚物及 SBA/PVC 复合树脂经过四氢呋喃抽提后的残余物,与 KBr 粉末混合,研磨,压片,采用德国 BRUCK 公司 Vector-22 型红外光谱仪对其组成进行红外光谱分析.

采用 Marlven Zetasizer 3000HS 型微观粒径分析仪进行粒径分析,测定了乳胶粒的尺寸及其分布.

将 SBR 和 SBA 胶乳放入自制的纸盒内,在 40℃ 的鼓风烘箱内烘干,制成所需的试样进行动态力学分析.并将 SBA/PVC 树脂压制成片,试样尺寸为 40 mm × 7 mm × 2 mm.采用英国 Tritec-2000 型动态力学分析仪在拉伸模式下进行测试,升温速度 3 K/min,测量温度范围为 -110~150℃,频率为 1 Hz.

冲击强度测试是将制得的 4 mm 厚板材按 GB/T1043-93 用万能制样机制成缺口冲击样条,放置 72 小时,消除样条应力后,在 ZBC-4 Charpy 简支梁冲击试验机上进行冲击试验,测试温度 23℃.

按照 GB/T1040-92 用切刀裁切成哑铃型拉伸样条,在 CMT-6104 型微机控制电子万能试验机上进行拉伸性能测试.拉伸速度为 30 mm/min,测试温度 23℃.

根据 GB1633-79(维卡)软化点的测试方法,用 XWB-300F 型热变形维卡软化点温度测定仪对复合树脂材料维卡软化点测试,升温速度为 50 K/h.

将 SBR/PVC 或 SBA/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,接着用磷钨酸对乳胶粒子中的 SBR 或

SBA 相进行染色,然后用 TECNAIG²20 型透射电镜(TEM)观察胶乳粒子形态;将样条在液氮冷冻下超薄切片,用 OsO₄ 对复合树脂材料中 SBR 或 SBA 橡胶相染色,观察材料中分散相的形态结构.

将缺口样条断面端锯下,使距断面端长 3~4 mm,真空下将断面镀金,用 Philips XL30 型扫描电子显微镜观察断口表面的形貌.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 SBA 经四氢呋喃抽提后剩余物的红外光谱图.由图 1 可见,谱图上 1734 cm⁻¹ 处为饱和链状酯类羰基强吸收峰,同时在 3026 cm⁻¹ 处出现了不饱和 C—H 键伸缩振动峰,1493 cm⁻¹ 为苯环的 C=C 振动吸收,在 759 cm⁻¹、699 cm⁻¹ 出现了苯环单取代特征吸收峰,说明 PBA 接枝在了 SBR 上,其接枝效率(GE=接枝于弹性体 SBR 上的 PBA 质量/所含 PBA 总量×100%)如表 1 所示.由此可见,SBA 结构是由部分线型 PBA 分子链与交联 SBR 构成的半互穿网络同 PBA 与 SBR 接枝或交联共聚物构成的复合结构.

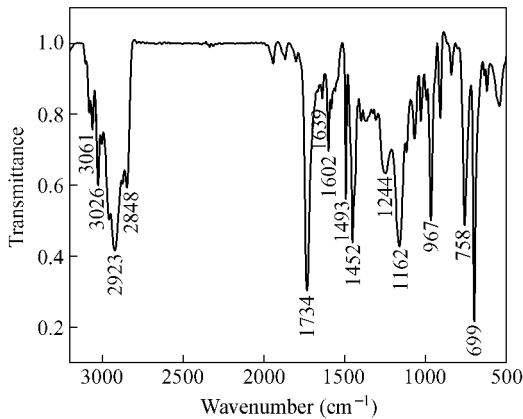


Fig. 1 FTIR spectrum of the remainder after SBA extracted with tetrahydrofuran (THF)

Table 1 The grafting efficiency of SBA composites

Sample no.	Weight ratio of BA:SBR	GE (%)
1	SBR	0
2	BA:SBR = 2:10	18.2
3	BA:SBR = 5:10	43.7

在 SBA/PVC 树脂抽提后剩余物的红外光谱图中,除了出现 SBA 的特征峰外,在 618 cm⁻¹ 处有 C—Cl 的特征峰,说明 PVC 确实接枝在 SBA 上,接枝效率(接枝于弹性体 SBA 上的 PVC 质量/所含 PVC 总量×100%)为 8%^[8].因此,在种子与壳层

聚合物间存在化学键合.

2.2 粒径分析

从图 2 可以看出,SBR 经 PBA 改性前后乳胶粒的平均粒径变化不大,主要原因是 BA 的加入量很少.此外,SBR 接枝 PBA 后粒径分布反而变窄,说明在 SBR 乳液中未形成均聚的 PBA 粒子.否则,粒径分布将变宽或形成双峰分布.主要原因

是,为了防止新的 PBA 粒子的形成,本聚合阶段没有补加乳化剂,并采用种子溶胀的合成方法,PBA 大分子链起到了接枝,或与 SBR 大分子链中聚丁二烯残余双键的交联作用.而 SBA/PVC 的平均粒径却比 SBA 增加了约 95 nm,可以确信 PVC 在 SBA 粒子上进行了包覆,与图 3 电镜照片的结果相吻合.

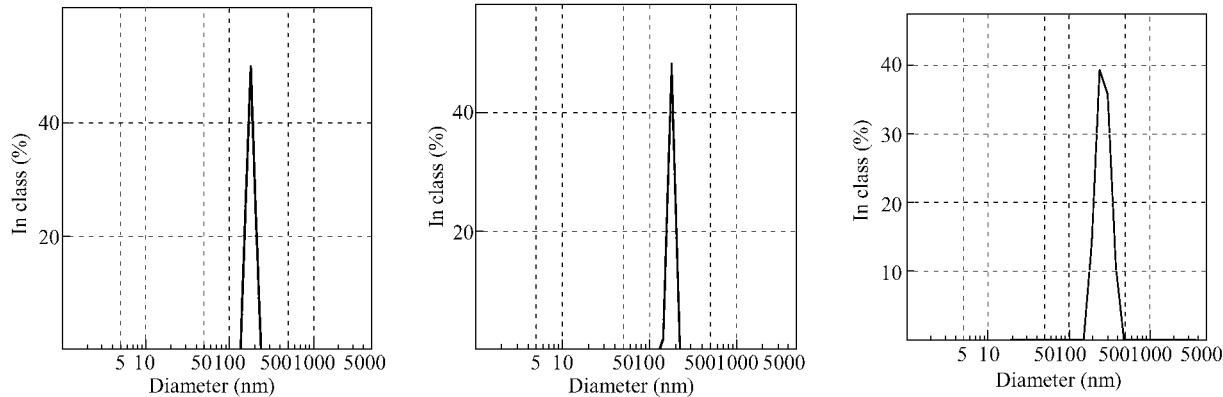


Fig. 2 Particle diameter distributions of SBR, SBA and SBA/PVC latexes
a) SBR ; b) SBA ; c) SBA/PVC ; SBR:BA = 10:2 ; DVB : 2 wt% SBR

2.3 复合粒子的形态结构

图 3 为经磷钨酸染色后的 SBR/PVC 和 SBA/PVC 复合粒子的 TEM 照片,其中呈现深色的部分为易染色的 SBR 和 SBA 组分,而浅色部分为不易染色的聚氯乙烯.从图 3 可以看出 SBR/PVC 和 SBA/PVC 复合粒子均具有核壳结构,但是 SBR/PVC 复合粒子之间发生了部分粘连,且形态不够规整,说明 PVC 未完全包覆 SBR 粒子.相对而言,SBA/PVC 复合粒子由最外层的 PVC、含有 SBA-*g*-PVC 接枝共聚物的过渡层及 SBA 内核构成了完整清晰的核-壳形态.事实上,这里 SBA/PVC 粒子不是严格意义上的核壳复合物,在核壳界面层间存在有弥散的聚合物过渡层(互穿层),其中不可避免地含有核壳聚合物间的化学键合(接枝)^[9].

2.4 BA 加入量对 SBA 与 VC 共聚反应时间的影响

在 SBA 与 VC 共聚反应过程中,我们发现 BA 的加入量对 SBA 与 VC 的共聚反应时间有明显影响,如图 4、图 5 所示.由图 4、图 5 可以看出,在与 VC 反应过程中随着 SBA 中 PBA 质量的增加,聚合时间缩短.原因可能是丁二烯是高活性单体,但其自由基的活性较低,再加上 SBR 大分子链中苯环的空间位阻作用,使反应过程中形成的自由基活性降低,(接枝)共聚反应变得困难.所以随

PBA 质量份数的增加,SBR 相对含量减小,共聚反应更加容易,反应时间不断减少.

2.5 复合材料的形态结构

图 6 中黑色的分散相为 SBR 及 SBA 粒子,PVC 不易着色,呈现连续相.复合材料的形态结构

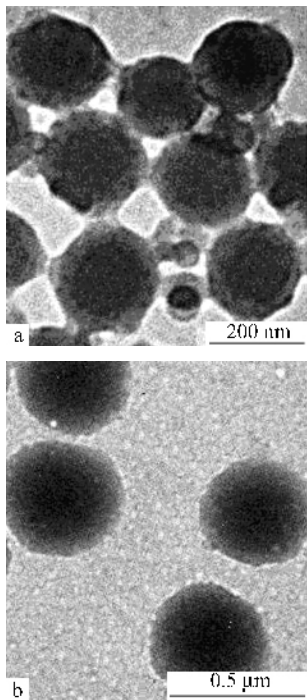


Fig. 3 TEM graphs of SBR/PVC (a) and SBA/PVC (b) latex particles stained with phosphotungstic acid

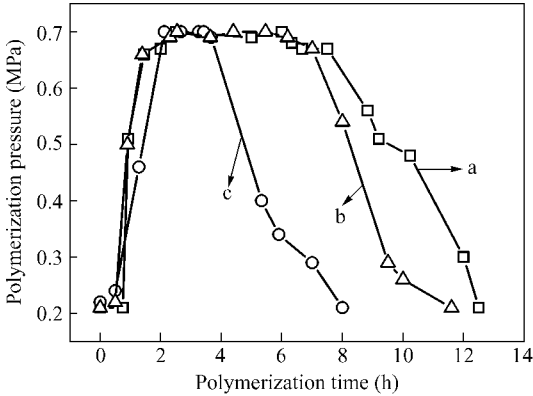


Fig. 4 Influence of adding PBA amount on process of SBA and VC copolymerization
a) BA = 0 ; b) BA:SBR = 2:10 ; c) BA:SBR = 5:10

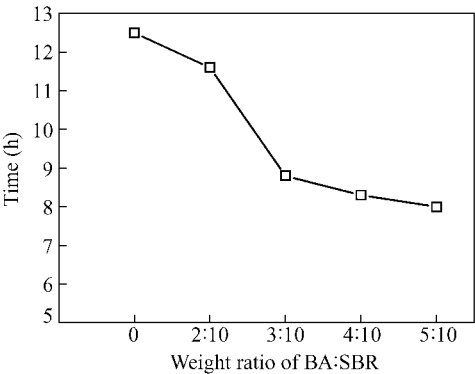


Fig. 5 Influence of adding PBA amount on copolymerization time of SBA and VC

表现为微观相分离的“海岛”型两相结构,其中分散相含量为 6.0 wt% . 在 SBR/PVC 材料中,SBR 粒子之间产生部分凝并和团聚,而且橡胶粒子变形严重. 主要原因是极性的 PVC 大分子可能未完全包覆非极性的 SBR 粒子,另外 SBR 由于未经 PBA 改性处理,粒子强度不够,所以在加工过程中受强剪切力作用而产生变形;而在 SBA/PVC 材料中 SBA 粒子之间未产生明显的凝并、团聚及粒子形变,并且相当均匀地分散在 PVC 基体中,主要原因是 PBA 与 SBR 发生接枝共聚与交联反应,或 PBA 与 SBR 形成接枝的半互穿网络结构,从而提高 SBR 粒子强度,并且由于 PBA 大分子极性使得 PVC 极性大分子链易于(接枝)包覆 SBA 粒子形成核-壳型复合粒子(参见图 3),使得 SBA 在连续相中分散性得到提高.

2.6 动力学性能分析

从图 7 可以看出,SBR 经过 2 wt% DVB 交联后的 $\lg(\tan\delta)$ 曲线在 19.6℃ 出现最大值,理由是

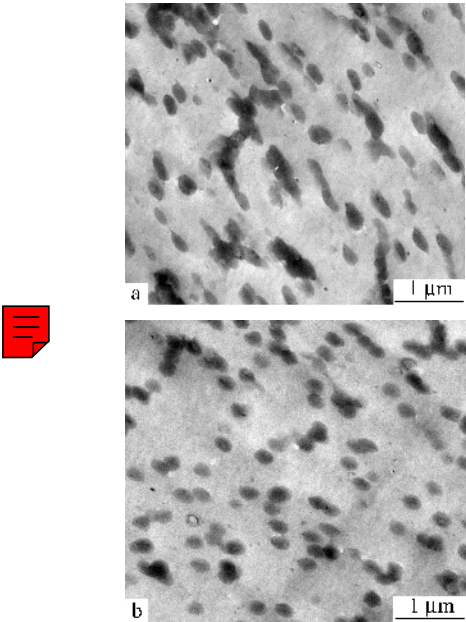


Fig. 6 TEM photographs of composite samples
a) SBR/PVC, SBR = 6 wt% ; b) SBA/PVC, SBA = 6 wt%

这里所用的丁苯胶乳中聚苯乙烯含量较高(60%),且为二乙烯基苯交联;由于 SBR 和 BA 发生了接枝反应或形成了半互穿网络结构,使得 SBA 中对应于 SBR 链段的玻璃化转变温度(在 19.0℃)稍有降低. 在 -40℃ 附近出现一个小峰最可能为 PBA 链段的玻璃化转变峰. 由于 SBA 加入量少,加上 SBA 接枝共聚 PVC 过渡层及 PVCβ 转变峰的影响,导致 SBA/PVC 复合树脂的 DMA 曲线上对应 SBA 复合物的低温区域呈现了一个宽而弱的转变过程. 在高温区,其转变温度与纯乳液 PVC 的 T_g 相近.

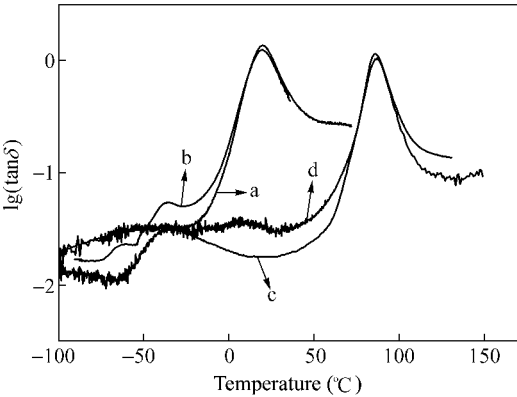


Fig. 7 The $\lg(\tan\delta)$ of SBR, SBA, pure PVC and SBA/PVC versus temperature
a) SBR, b) SBA, SBR:BA = 10:2, W/W ; c) Pure PVC ; d) SBA/PVC, SBA = 6 wt%

2.7 力学性能分析

由图 8 可以看出,随着 PBA 相对 SBR 质量比的增加,材料缺口冲击强度呈现先上升后下降的变化,在 PBA/SBR 质量比为 4/10 时,缺口冲击强度达到最大值.可见,在一定范围增加 PBA 的量,可以增加 SBA/PVC 复合树脂的冲击强度.因为 PBA 的 T_g 低,其本身是一个优异的增韧剂;PBA 量的增加,在一定范围内可以提高 SBA 的接枝率和交联密度,改善 SBA 和 PVC 之间的界面结合力,从而提高 PVC 复合树脂的缺口冲击强度.但过高的交联密度会引起粒子弹性降低,导致复合树脂的冲击强度呈下降趋势.材料的拉伸强度随其韧性的增加稍有下降^[8~10].

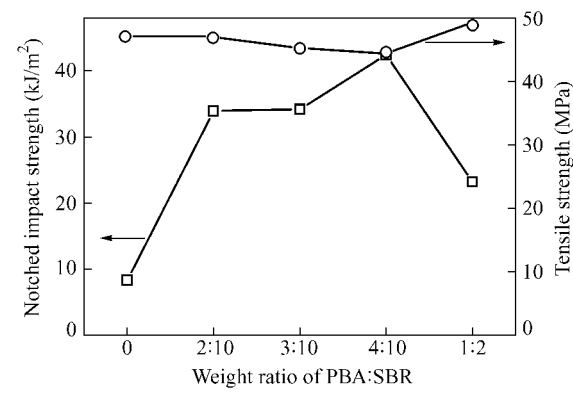


Fig. 8 Influence of adding PBA amount on mechanical properties of the SBA/PVC composites
DVB :2 wt% SBR, SBA :6 wt%

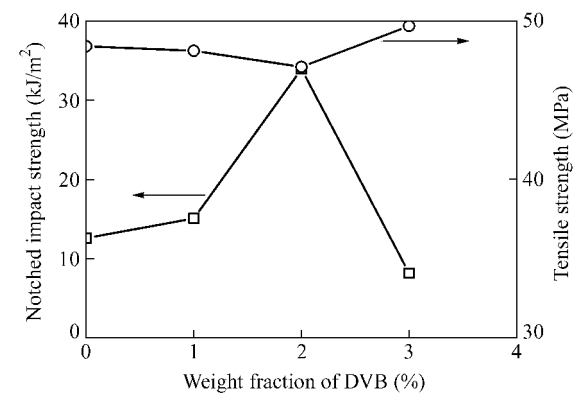


Fig. 9 Influence of adding DVB amount on mechanical properties of the SBA/PVC composites
BA:SBR = 2/10, W/W ; SBA content :6 wt%

从图 9 可以看出,在 DVB 含量为 2 wt% SBR 时,SBA/PVC 复合树脂的缺口冲击强度最大.一般而言,对于弹性体增韧 PVC,少量交联剂的加入可以有效保持橡胶粒子在加工过程中形态不受破

坏,更好地发挥材料橡胶相在外力作用下应力集中点的作用,从而引发银纹和剪切带,使冲击强度提高.但是,交联剂的用量不宜过多,因为对于橡胶弹性体而言,交联剂过多会导致橡胶相弹性受损,从而影响材料的韧性,因此交联剂的加入量应根据测试材料的力学性能而定.

2.8 维卡软化点温度

如图 10 考察了 DVB 用量一定时,BA 的加入量对材料维卡软化温度的影响,体系维卡软化点温度随 BA 质量分数的增加呈上升趋势.主要原因可能是随着 PBA 含量的增加,SBA 自身的交联度和接枝率增加,PBA 接枝 PVC 活性高于 SBR 接枝 PVC 活性,而且 PBA 比 SBR 具有更优良的热稳定性.

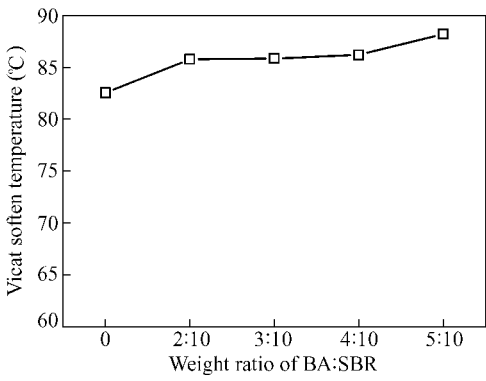


Fig. 10 Influence of adding BA amount on Vicat soften temperatures of the SBA/PVC materials
DVB :2 wt% SBR, SBA :6 wt%

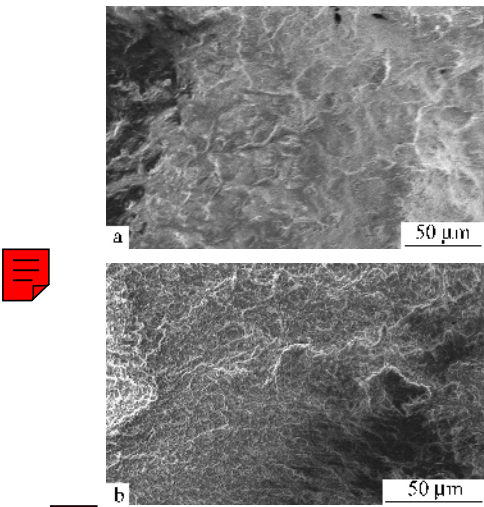


Fig. 11 SEM photographs of fractured surfaces for the SBR/PVC and SBA/PVC samples
SBR or SBA content :6 wt% ; a) SBR/PVC ; b) SBA/PVC ;BA:SBR = 2:10, W/W

2.9 扫描电镜分析

图 11(a)所示为 SBR/PVC 样条的缺口冲击断面形貌,该断面呈现皱褶不平的基体屈服网状结构,但未见明显的拉丝状断裂,表明材料仅具有一定的韧性;而 SBA/PVC 样条冲击断面呈现出与 SBR/PVC 明显不同的网状形貌(见图 11b),该基体屈服断面层密布有短纤维状拉丝,因此呈现出典型特征的韧性断裂.

3 结论

采用 PBA 改性后的 SBR 为种子,通过与 VC

单体进行种子乳液共聚合,制备了 SBA/PVC 复合树脂.SBA/PVC 复合粒子较 SBA 种子粒径明显增大,说明 PVC 确实较好包覆了 SBA 乳胶粒,同时 TEM 照片证实了复合乳胶粒的核壳形态;TEM 分析结果显示 PBA 的加入可改善 SBR 在复合材料中的分散性;SBA/PVC 复合树脂缺口韧性明显受交联剂 DVB 和 PBA 加入量的影响.当 DVB 为 2 wt% SBR 和 PBA/SBR 为 4/10(W/W)时,冲击强度达到最大值.因此经 PBA 改性后丁苯胶乳原位共聚 VC 树脂的冲击强度得到显著提高.

REFERENCES

1 Barluenga G,Hernandez-Olivares F. Cem Concr Res,2004,34 527 ~ 535

2 Biswas T, Das A, Debnath S C, Naskar N, Das A R, Basu D K. Eur Polym J,2004,40 847 ~ 854

3 Shi Shuxian(石淑先), Kou Yi(寇奕), Xia Yuzheng(夏宇正), Dong Hanpeng(董汉鹏), Li Xiaoyu(李效玉). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2000, 23 (6) 348 ~ 351

4 Kondo Y, Miyazaki K, Yamaguchi Y, Sasaki T, Irie S, Sakurai K. Eur Polym J, 2006, 42 1008 ~ 1014

5 Zhou Chunhua(周春华), Zhang Shuxiang(张书香), Liu Wei(刘威), Xie Zhubo(解竹柏), Zhen Juhua(甄菊华). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20 (1) 58 ~ 61

6 Zhang Wei(张伟), Zhong Ningqing(钟宁庆), Liu Xiaolin(刘小林), Zhang Ling(张凌). Journal of Shaanxi University of Science & Technology(陕西科技大学学报), 2004, 22 (3) 41 ~ 44

7 Xia Haibing(夏海兵), Peng Jing(彭静), Qiao Jinliang(乔金梁), Wei Genshuan(魏根拴). Rubber Industry(橡胶工业), 2003, 50 138 ~ 142

8 Pan M W, Zhang L C, Wan L Z, Guo R Q. Polymer, 2003, 44 7121 ~ 7129

9 Pan Mingwang(潘明旺), Zhang Liucheng(张留成), Yuan Jinfeng(袁金凤), Wang Xiaomei(王小梅). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2005, (1) 47 ~ 52

10 Pan Mingwang(潘明旺), Zhang Liucheng(张留成). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2003, (4) 513 ~ 518

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SBA/PVC COMPOSITE RESINS

WU Jiawei, PAN Mingwang, YUAN Jinfeng, LIU Tong, ZHANG Liucheng

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

Abstract Poly(butadiene-styrene) rubber latexes (SBRL) modified by poly(*n*-butyl acrylate) (PBA) were used as seeds (SBA), then SBA/PVC composite resins were prepared through seeded emulsion copolymerization with vinyl chloride monomer. Diameter distributions, morphological structure of the latex particles and morphology of composite materials were characterized with the aid of particle diameter analyzer and transmission electron microscope (TEM). Dynamic mechanical properties of the samples and breaking surfaces' morphology of the notched bars were determined and characterized *via* a dynamic mechanical analyzer (DMA) and scanning electron microscope (SEM), respectively. TEM and particle diameter analysis showed that the PVC was assuredly coated onto the SBA particles, and the SBA/PVC particles presented clearly core-shell morphology. TEM studies indicated that the composite particles of the SBR modified by the PBA were uniformly dispersed in the PVC matrix. DMA results revealed that the SBA/PVC sample showed a weak and extensive glass-transition in low-temperature range. It was suggested that there should be a transition layer of microstructure where the SBA-grafted PVC macromolecules were embedded. The mechanical properties' research showed that the SBA/PVC composite resin had good impact strength at a low level of the PBA. SEM studies showed that the fractured surface of the composite sample exhibited better toughness than that of the SBR/PVC sample.

Keywords Modification of poly(butadiene-styrene) latex, Grafting vinyl chloride copolymerization, Seeded emulsion polymerization, Core-shell structure