

PVC/ACR 共混物微观结构与性能*

张邦华 宋谋道 郑俊文 丁培元 宋云丽 樊廷玉

(南开大学高分子研究所, 天津)

摘 要

本文研究了聚氯乙烯/丙烯酸酯类共聚物 (PVC/ACR) 共混物的应力-应变行为和冲击强度对 ACR 用量的依赖关系。ACR 对 PVC 有良好的增韧作用, 提高了 PVC 抗冲击性能。考察了三盐基性硫酸铅和硬脂酸钡-硬脂酸镉稳定剂对共混体系的影响, 实验结果说明不同的热稳定体系对 ACR 改性 PVC 的效果有差别。动态力学性能测定结果表明 PVC/ACR 共混物存在两个玻璃化转变温度, 证明 PVC 与 ACR 不相容性; 而两个转变温度随共混物组成改变而变化, 说明 PVC 与 ACR 之间存在着相互作用, PVC/ACR 为部分相容体系。通过透射电子显微镜观察 PVC/ACR 共混物的微观结构形态表明: PVC 与 ACR 为两相体系, ACR 呈粒状分布在 PVC 连续相中。但是, 采用硬脂酸钡-硬脂酸镉稳定体系时, 随着 ACR 用量增加, ACR 的分散形态由粒状分散逐渐形成网络结构形态, 与此相对应的共混物具有更好的抗冲击性能。

关键词 聚氯乙烯、丙烯酸酯类共聚物、共混物

采用氯乙烯与其它单体共聚^[1]或是将 PVC 与高分子弹性体共混^[2-10]的方法可以克服 PVC 脆性, 增加其韧性, 提高它的机械性能。ACR (丙烯酸酯类共聚物) 是改性 PVC 高分子弹性体之一, 应用研究得较多^[11-13]。ACR 分为加工型和抗冲击型两类。抗冲击型 ACR 兼有加工助剂的作用和优异的耐气候性质^[14, 15]。本文研究了 PVC/ACR 共混物的应力-应变行为和冲击强度对 ACR 用量的依赖关系, 并通过动态力学分析以及电子显微镜观察, 讨论了共混物宏观性能与微观结构形态之间的关系。

实 验 部 分

将 PVC(XS-3 型, $\bar{M}_n = 1 \times 10^5$, 天津化工厂产品)、ACR (丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物, 牌号为 ACR-BM, $T_g = -29^\circ\text{C}$, 北京化工研究院提供)、热稳定剂(三盐基性硫酸铅或硬脂酸钡-硬脂酸镉, 工业品)按设计的配方投料, 在捏合机中 (2000 转/分) 混合 15 分钟。在 XK-160 开放式炼胶机上进行混炼, 塑炼温度 175°C , 塑炼时间 5 分钟。然后, 将塑炼好的片材放在加热式油压机上, 于 175°C 、 $170-175 \text{ kg/cm}^2$ 压力下压制 10 分钟, 得到 4—5mm 的厚片。

* 中国科学院科学基金资助的课题。本刊于 1985 年 10 月 8 日收到。

用上述厚片裁成 $50 \times 25 \times 4(\text{mm})$ 试片, 置于 $162 \pm 2^\circ\text{C}$ 的液体石蜡中, 浸泡 5 分钟, 进行整体性实验。按国家标准 GB1040-70 和 GB1043-70 加工成试条, 84°C 处理 4 小时。在 WD-1 型电子万能试验机上进行拉伸实验, 温度 25°C , 拉伸速度 $5\text{mm}/\text{min}$ 。冲击强度用 Charpy X CJ-500 型冲击试验机, 用冲击储能为 $75\text{kg} \cdot \text{cm}$ 锤进行测定, 温度 23°C 。

动态力学分析 (DMA) 用 RHEOVIBRON DDV-II EA 型动态粘弹谱仪, 振动频率为 110Hz , 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 测量温度范围 $-150^\circ - 200^\circ\text{C}$ 。所用共混物试样组成均与厚片试样相同。

参考刘晓明等人的方法^[16], 从厚片切下的试样用氯磺酸腐蚀, 经四氧化钼染色, 用 PHILIPS EM-400-ST 透射电子显微镜 (TEM) 观察共混物的微观结构形态。

结果与讨论

1. PVC/ACR 共混物力学性能

ACR 改性硬质 PVC 效能可以由共混物的应力 (σ)-应变 (ε)、屈服强度 (σ_y)、弹性模量 (E) 与 ACR 用量 (C), 冲击强度 (I) 与 ACR 用量等关系中反映出来。

图 1 表示 PVC/ACR 共混物的应力-应变曲线。经 ACR 改性的 PVC 的断裂伸长比未经改性的 PVC 要大得多。从图 2 和图 3 看出随着 ACR 用量增加, 弹性模量和屈服强度随之降低, 说明 ACR 有增韧 PVC 的效果。

2. PVC/ACR 共混物冲击性能

ACR 改性 PVC 可以大大提高共混物的冲击强度, 见图 4。随着 ACR 用量增加, 共混物的冲击强度随之增高。在本实验条件下, ACR 用量在 8—18% 之间, 可获得较高的冲击强度, 较之 PVC 的冲击强度, 在三盐基性硫酸铅稳定体系中提高了 3—5 倍; 在硬脂酸钡-硬脂酸镉稳定体系中提高了 6—9 倍。

3. PVC/ACR 共混物动态力学性能

聚合物及 PVC/ACR 共混物的动态力学性能结果, 见图 5 和图 6。由图中 $E \sim T$ 曲线和 $\text{Tan}\delta \sim T$ 曲线可知, 无论是以三盐基性硫酸铅或是以硬脂酸钡-硬脂酸镉为热稳定剂, 不同组成的 PVC/ACR 共混物均有二个玻璃化转变温度。低温区的转变温度反映了 ACR 中聚丙烯酸丁酯主链的玻璃化转变温度; 高温区的转变温度是共混物的玻璃化转变

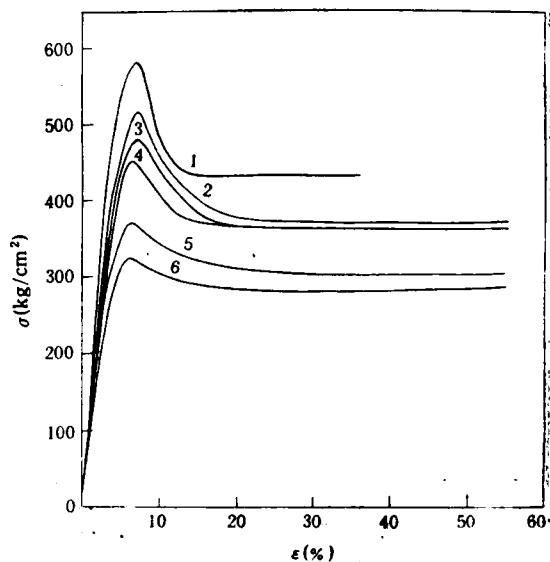
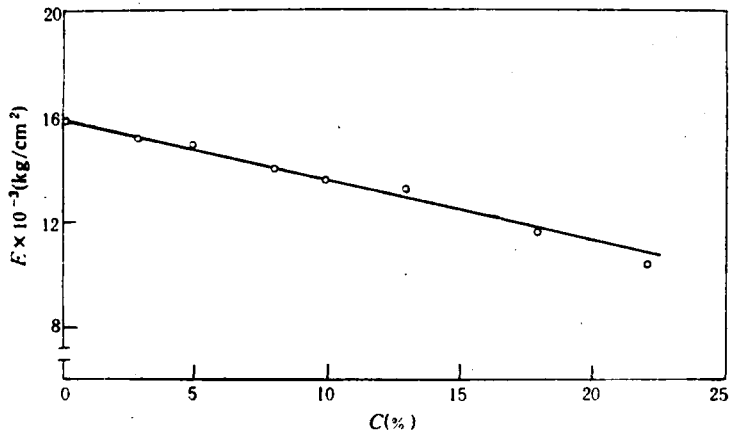
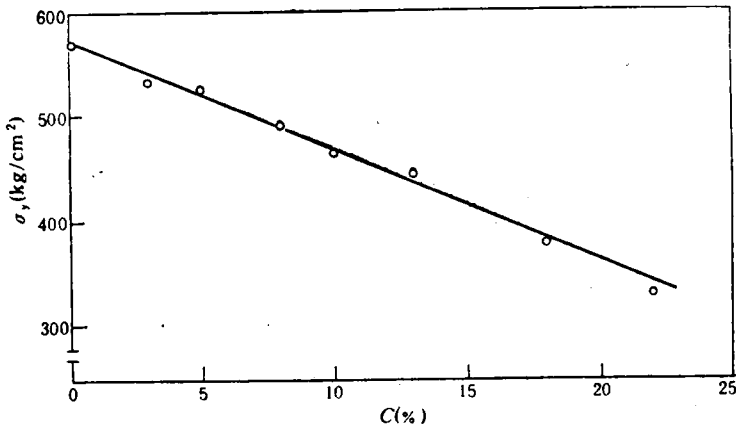


图 1 PVC/ACR 共混物应力-应变曲线

1. PVC; 2. PVC/ACR(95/5); 3. PVC/ACR(92/8);
4. PVC/ACR(87/13); 5. PVC/ACR(82/18); 6. PVC/
ACR(78/22)

图2 弹性模量(E)与 ACR 用量(C)的关系图3 屈服强度(σ_y)与 ACR 用量(C)的关系

温度,高于 PVC 的 T_g , 低于 ACR 中聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的 T_g , 说明 PVC、PMMA 本身的玻璃化转变温度不复存在,证明它们是相容的。但就 PVC/ACR 共混物整体而论, PVC 与 ACR 则是部分相容的,保持着微观上的两相结构。

共混物的两个转变温度并不完全等同于两种纯聚合物 (ACR、PVC) 的玻璃化转变温度,而且,随着 ACR 含量增加,低温区的转变温度逐渐移向 ACR 中聚丙烯酸丁酯主链的玻璃化转变温度;而高温区转变温度则更高于 PVC 的玻璃化转变温度,逐步移向 ACR 中聚甲基丙烯酸甲酯主链的玻璃化转变温度。这种转变的变化,说明 PVC 和 ACR 两相间存在着相互作用。这种两相间的相互作用是 ACR 增韧 PVC 的内在原因,使得 PVC/ACR 共混物具有较高的冲击性能。

4. PVC/ACR 共混物微观结构形态

通过透射电子显微镜 (TEM) 观察 PVC/ACR 共混物结构形态为两相体系,见图 7,黑色部分为 ACR,白色区域为 PVC 相。这和动态力学分析 PVC/ACR 共混物为部分相

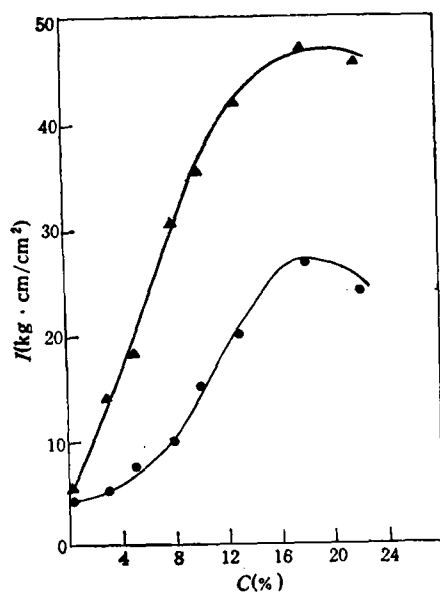


图4 冲击强度(I)-ACR用量(C)的关系

●Pb 盐稳定体系; ▲Ba-Cd 盐稳定体系

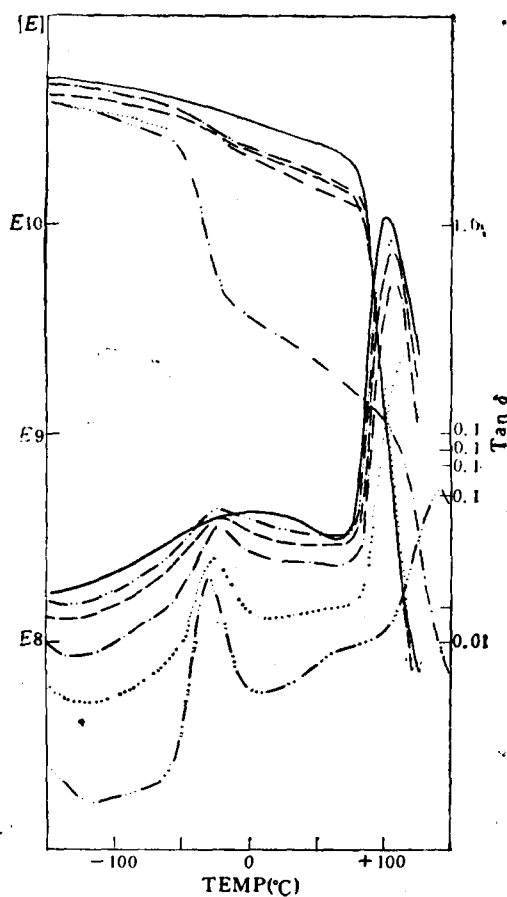


图5 PVC/ACR 共混物的 E 、 $\text{Tan}\delta$ - T 关系
(Pb 盐稳定剂)

PVC/ACR—100/0; ----87/13; ----82/18; ---78/22; ...50/50 -----0/100

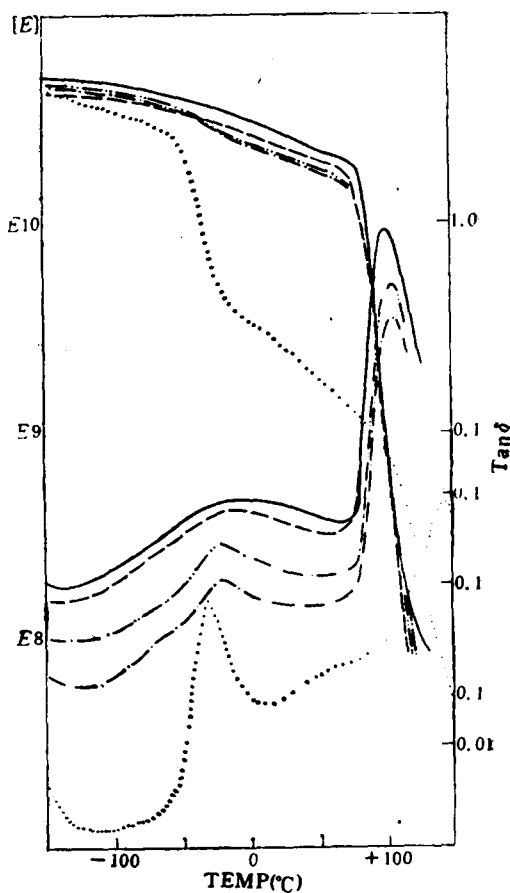


图6 PVC/ACR 共混物的 E 、 $\text{Tan}\delta$ - T 关系
(Ba-Cd 盐稳定剂)

—100/0; ----95/5; ----87/13; ---82/18; ...0/100

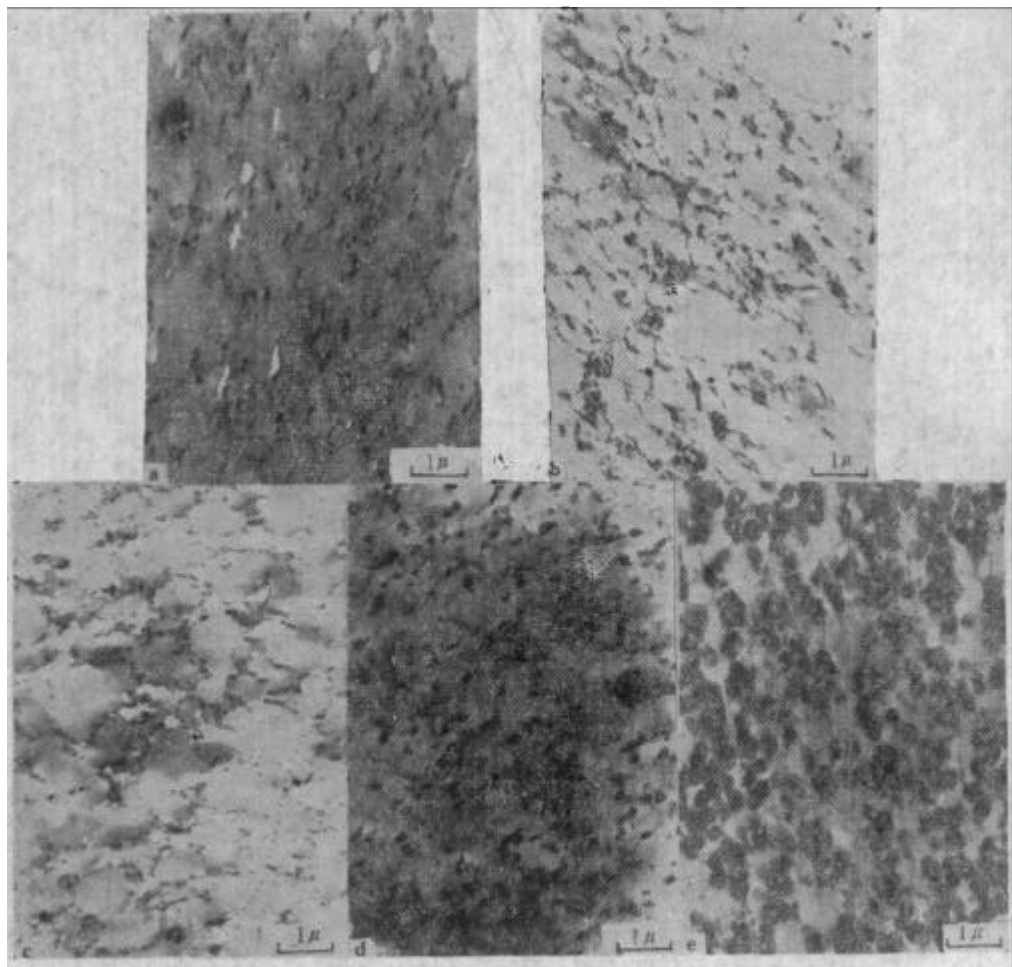


图 7 PVC/ACR 共混物透射电子显微镜照片

Ba-Cd 稳定剂: (a) PVC/ACR(92/8); (b) PVC/ACR(87/13); (c) PVC/ACR(82/18);
Pb 盐稳定剂: (d) PVC/ACR(87/13), (e) PVC/ACR(82/18)

容的两相结构的结果是一致的。用两种热稳定体系(其它条件相同)加工得到的共混物的微观结构形态是不同的。采用硬脂酸钡-硬脂酸镉稳定体系,随着 ACR 用量增加,ACR 的分散形态由粒状分散逐渐形成网络结构形态,见图 7(a)、(b)、(c)。而在三盐基性硫酸铅稳定体系中,ACR 呈粒状分散在 PVC 连续相中。将图 4、图 7 结合起来分析,可以认为共混物的冲击强度依赖于改性剂 ACR 的用量和 ACR 的分散状态。ACR 形成网络结构形态时,其共混物具有更高的冲击强度。

用高分子弹性体改性玻璃态聚合物,以提高其冲击强度的事例很多,但是其理论尚不完善。一般认为改性剂呈颗粒状分散或是呈连续的网络结构分布,都能起到改性作用。在外力作用下,改性剂吸收能量,产生诱变形变,将其能量传递给相邻改性剂,耗散能量,使已产生的裂纹不再发展,因而提高材料抗冲击性能^[17]。而玻璃态聚合物难以阻止在外力作用下产生的裂纹急剧扩大成裂口而破坏。有人^[18]认为用于改性 PVC 的改性剂应是有极性的高分子弹性体,而非极性弹性体是不能改善共混物的冲击性能的。这意味着弹性

体改性剂与被改性的玻璃态聚合物形成的两相结构界面之间的粘接作用是重要的^[17]。

5. 热稳定体系对 PVC/ACR 共混物冲击性能的影响

在相同加工条件下, 分别采用三盐基性硫酸铅和硬脂酸钡-硬脂酸镉作为热稳定剂, 所制备的共混物其冲击强度有较大差别。由图 4 表明: 以硬脂酸钡-硬脂酸镉为稳定剂时, 共混物具有较高的抗冲击性能。从图 7 电镜照片看出, 在这两种稳定体系中, ACR 分散形态存在着差别。在硬脂酸钡-硬脂酸镉稳定体系中, 随着 ACR 用量增加, ACR 分散形态由粒状分散逐渐过渡到形成网络结构形态。网络结构可能更有利于应力集中和耗散, 从而能更大地提高共混物的冲击强度。图 7(a) 表明: 采用硬脂酸钡-硬脂酸镉稳定体系时, PVC/ACR(92/8) 共混物的微观形态, ACR 分布形态是一种由粒状分散向网络结构过渡形态。与此相对应的共混物的冲击强度, 与三盐基性硫酸铅体系中 PVC/ACR(82/18) 共混物的冲击强度相当, 见图 4。在三盐基性硫酸铅稳定体系中, ACR 呈粒状分散, 随着 ACR 用量增加, 颗粒数量由少变多, 未形成网络结构, 见图 7(d)、(e)。造成共混物微观结构形态的差异, 归因于热稳定体系的不同。可能是有机的硬脂酸钡-硬脂酸镉盐比无机的三盐基性硫酸铅盐对 PVC 与 ACR 共混起到更好的加工分散作用。

致谢 本工作承蒙何炳林教授关怀、指导, 还得到北京化工研究院霍金生同志的支持, 并提供 ACR-
BM 试样, 谨此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Jp* 58, 217, 541, 17, Dec 1983.
- [2] 张邦华等, 高等学校化学学报, 1987, 8(12), 1131.
- [3] 张邦华等, 待发表工作.
- [4] Konovalenko, N. G., Fedotov, B. G., *Plast. Massy*, 1983, (1), 12.
- [5] Wang, C. B., Cooper, Stuart L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21(1), 11.
- [6] Sztankai, G. et al., *Kunststoffberater*, 1982, 27(7—8), 30.
- [7] Siegmann, A. and Hiltner, A., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24(11), 869.
- [8] McGill, W. J. et al., *Plast. Rubb. Process. Appl.*, 1983, 3(1), 77.
- [9] Memering, L. J., *U. S. US* 4, 373, 051, 08, Feb 1983.
- [10] Siresinka, J. et al., *Petrochemia*, 1980, 20(3—4), 106.
- [11] Hubeny, H. et al., *Colloid Polym. Sci.*, 1981, (2), 259; 182.
- [12] *U. S. US* 4, 440, 905, 03, Apr 1984.
- [13] *Jpn. Kokai Tokkyo Koho, Jp* 58, 206, 648, 01, Dec 1983.
- [14] Stoloff, A., *Plast Eng.*, 1978, 35(7), 29.
- [15] Stoloff, A., *Eur. Pat. Appl. Ep.* 80, 837, 08, Jun 1983.
- [16] 刘晓明等, “高分子学术论文报告会预印集”, 杭州, 1983, 第 569 页.
- [17] Paul, D. R. and Seymour, N., “Polymer Blends”, New York, 1978, Vol. 2, p. 64; 40.
- [18] Simek, J. et al., *Sb. Vys. Sk. Chem-Technol. Praze, (Oddil)*, 1983, 59, 205.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF PVC/ACR BLENDS

ZHANG Banghua, SONG Moudao, ZENG Junwen, DING Peiyuan,
SONG Yunli and FAN Tingyu

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The microstructure-properties of Poly(vinyl chloride)/acrylic copolymer (PVC/ACR) blends have been studied by using dynamic mechanical analysis (DMA), transmission electron microscopy (TEM), stress-strain, and impact testing. Experimental results indicated that the PVC/ACR had a good impact property, and it was evident that the barium-cadmium stearate stabilizer was better than the tribasic lead sulfate for PVC/ACR blends. Two transition temperatures of each blend revealed by the DMA spectra showed that they varied as the composition of the blend changed, therefore the PVC/ACR blends were semi-compatible. TEM records illustrated that they exhibited two phase systems with ACR dispersed as a particle in PVC phase. In the barium cadmium stearate system when the ACR content was high, the ACR was presented as a network structure in PVC phase. The blend having the above corresponding morphology has a high impact strength.

Key words Polyvinylchloride, Acrylic Copolymer, Polyblends