

含环氧基的丙烯酸酯弹性体的合成 及其对聚氯乙烯改性研究*

张保龙 王淑芳 黄吉甫 丁培元 杜宗杰

(南开大学化学系, 天津, 300071)

宋谋道 张邦华

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

摘 要

以丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为原料, 通过分段乳液聚合, 合成了一系列具有不同组成结构的三元共聚物——P(B-M-G)弹性体, 并对此弹性体改性的PVC的抗冲击性能进行了系统研究。结果表明: 改性剂组成结构的变化对改性体系的冲击性能有较大影响, 改性PVC的冲击性能最高可达 79kJ/m^2 。动态力学及SEM实验表明, PVC与改性体系部分相容的共混体系, 其断裂行为呈明显的韧性断裂特征。本文还对改性体系的力学性能进行了研究。

关键词 甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸酯弹性体、聚氯乙烯、共混、改性剂

丙烯酸酯类弹性体(ACR)作为聚氯乙烯(PVC)的抗冲击改性剂, 已有不少文献报道^[1-3], 但对将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)作为第三单体引入ACR外层, 合成具有三层结构的新型ACR改性剂, 并对其组成与PVC基质之间的相互作用对改性PVC冲击性能的影响等方面, 尚有待进一步研究。本工作旨在合成一系列新型ACR弹性体——聚(丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚体(P(B-M-G)), 通过改变其组成结构, 探讨本系列改性剂组成结构与改性PVC冲击性能之间的关系。此外, 还对改性PVC的动态力学性能、拉伸行为和微观形态结构进行考察, 以期对P(B-M-G)改性PVC的增韧机制进行初步解释。

实 验 部 分

1. P(B-M-G)弹性体的制备

原料: 丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)均为分析纯, 用前重蒸。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 实验室试剂, 用前重蒸, 收集 $60-61\text{ }^\circ\text{C}/133\text{Pa}$ 馏份, 二

* 1992年2月1日收到; 孙玉娥、侯 信、丛者峰参加了部分工作

甲基丙烯酸乙二酯 (EGDM), 工业级, $b.p = 91 - 92\text{ }^{\circ}\text{C}/399\text{Pa}$. 十二烷基苯磺酸钠、过硫酸钾均为分析纯。

聚合反应 参照文献制备同类型核-壳结构弹性体的方法^[4], 本实验采用三步乳液聚合法合成了 P(B-M-G) 弹性体. 在反应瓶中加入适量蒸馏水、乳化剂、引发剂, 在氮气保护搅拌下, 按表 1 所设计配方, 首先加入第一单体 BA 和交联剂 EGDM, 于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 3—4 小时, 待体系出现淡蓝色后继续反应 1—2 小时, 即形成轻度交联的聚丙烯酸丁酯 (PB) 胶核, 然后再加入适量引发剂, 加入第二单体 MMA, 反应 2 小时后加入第三单体 GMA, 并补加适量引发剂, 继续反应 2 小时后升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应约 1 小时, 停止反应. 所得乳液用硫酸镁溶液凝聚, 经洗涤、干燥后即得具有三层结构的共聚体. 产率均大于 90%.

Tab.1 Monomer compositions for synthesis of P(B-M-G)

No.	Monomer comp. BA : MMA : GMA (w)	Reactants added at the first step		MMA added at the sec. step. (g)	GMA added at the third step. (g)
		BA (g)	EGDM (g)		
A-1	70 : 15 : 15	105.0	1.05	22.5	22.5
A-2	70 : 20 : 10	105.0	1.05	30.0	15.0
A-3	70 : 25 : 5	105.0	1.05	37.5	7.5
B-1	65 : 20 : 15	97.5	0.975	30.0	22.5
B-2	65 : 25 : 10	97.5	0.975	37.5	15.0
B-3	65 : 30 : 5	97.5	0.975	45.0	7.5
C-1	60 : 25 : 15	90.0	0.90	37.5	22.5
C-2	60 : 30 : 10	90.0	0.90	45.0	15.0
C-3	60 : 35 : 5	90.0	0.90	52.5	7.5
D-1	50 : 35 : 15	75.0	0.75	52.5	22.5
D-2	50 : 40 : 10	75.0	0.75	60.0	15.0
D-3	50 : 45 : 5	75.0	0.75	67.5	7.5

2. 样品制备条件及测试方法

P(B-M-G) 的红外光谱分析 将试样粉末压制成 0.05mm 厚的薄片, 在美国 Nicolet 公司 5DXFTTR 光谱仪上测试.

共混试样冲击性能测试 将 PVC (天津化工厂, SG-3 型)、P(B-M-G) 和热稳定剂在混练机上于 $180 - 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下混炼 7 分钟后, 再将若干薄片在油压机上于 $180 - 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下压制 4mm 厚的光洁板材, 制成冲击样条, 按国家标准 GB-1043-79 在国产 CH-ARPYSCJ-500 型冲击试验机上测试.

动态力学分析 将所测试样制成约 0.02cm 厚的薄片, 切成 $2.00 \times 0.20 \times 0.02\text{cm}$ 样条, 在日本 RHEOVIBRON DDV-II EA 型动态粘弹谱仪上测试.

冲击样条断面扫描电镜观察 将无损伤的冲击样条断面经真空喷金-钼合金后在日本 HI-TACHI X-50 型扫描电子显微镜 (SEM) 下观察形貌.

结 果 和 讨 论

1. P (B-M-G) 弹性体性能表征

对合成配比 BA : MMA : GMA 为 70 : 30 : 0; 65 : 35 : 5; 50 : 40 : 10 三种试样进行 FTIR 测试表明, 各试样 FTIR 谱图中均存在酯羰基伸缩振动吸收峰 (1737cm^{-1}) 和 752cm^{-1} 处的亚甲基伸缩振动峰. 以 752cm^{-1} 的亚甲基伸缩振动峰作参比, 经计算机归一化处理后, 得三试样波数从 600cm^{-1} 至 950cm^{-1} 的放大红外谱图 (图 1). 由图可见, 当改性剂中 GMA 含量逐渐增加时, 911cm^{-1} 的环氧基特征吸收峰逐渐增强. 表明 GMA 确已聚合到共聚物中.

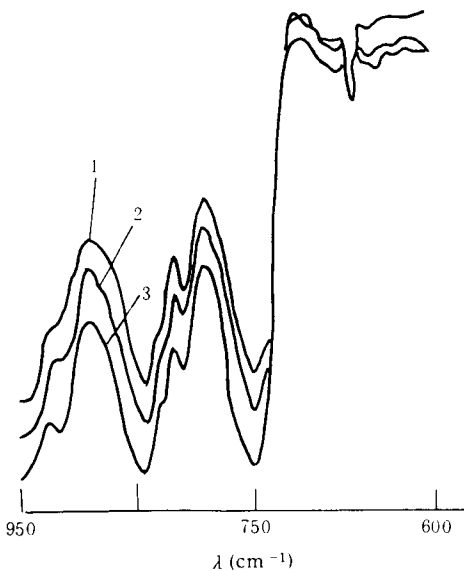


Fig.1 Normalized IR spectra for the prepared P (B-M-G) copolymers with different composition

- 1, BA : MMA : GMA = 70 : 30 : 0;
- 2, BA : MMA : GMA = 65 : 30 : 5;
- 3, BA : MMA : GMA = 50 : 40 : 10

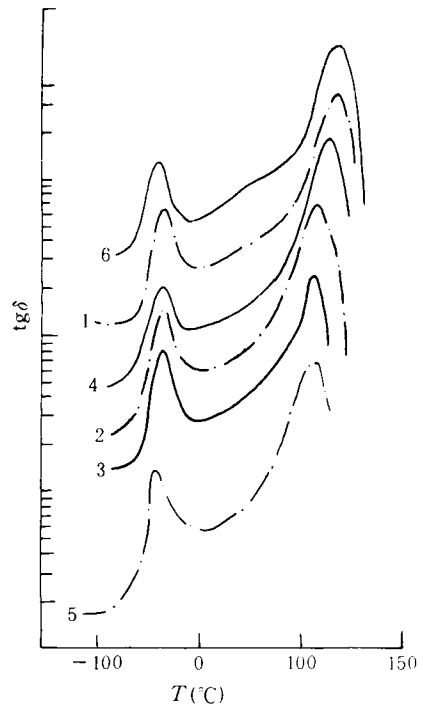


Fig.2 Dynamic mechanical spectra of copolymer P (B-M-G) BA : MMA : GMA (w):

- 1 60 : 35 : 5 2 65 : 30 : 5 3 60 : 30 : 10
- 4 50 : (45+5) - two layers 5 70 : (25+5) - two layers
- 6 60 : (35+5) - two layers

图 2 为各纯共聚物的 $\text{tg}\delta$ 对 T 关系曲线. 各共聚物的 $\text{tg}\delta - T$ 关系曲线均出现两个明显的损耗峰. 其中低温损耗峰所对应的温度主要为 PBMG 中 PB 的玻璃化转变所贡献^[5], 而高温区的转变温度则为共聚物的主玻璃化转变温度. 各试样均显示两个玻璃化转变温度无疑说明: 共聚物为软段 PBA 和硬段 PMMA-PGMA 所组成的两相结构体系.

2. PVC/P (B-M-G) 共混体系的冲击性能

(1) P (B - M - G) 的壳层结构对 PVC 增韧效果的影响

表 2 为不同壳层结构的 P (B - M - G) 改性 PVC 时的冲击强度. 其中 P (B - M - G) 与 P (B - G - M) 分别以 GMA、MMA 为第三单体聚合在最外层, 而 P (B - M + G) 则是以 MMA 与 GMA 一次加料而共聚在 PBA 外层. 显然, P (B - M - G) 中外层 GMA 含量最高, P (B - M + G) 次之, 而 P (B - G - M) 外层则基本上无 GMA 存在. 由表中数据可知, 改性 PVC 的冲击强度随 P (B - M - G) 外层结构不同而改变, 当 BA : MMA : GMA = 60 : 30 : 10 时, 以 GMA 聚合到改性剂的最外层时冲击强度为最高. 这可能与 GMA 中所含极性环氧基增强了丙烯酸酯弹性体与 PVC 之间的相互作用有关.

(2) P (B - M - G) 中各组份含量变化对 PVC 增韧效果的影响

Tab.2 Dependence of the composition and structure of P (B - M - G) (BA : MMA : GMA = 65 : 30 : 5) on the impact strength of the modified PVC

Structures of P (B - M - G)	Weight fraction of P (B - M - G) in PVC (%)				
	0	8	10	13	15
	Impact strength (kJ/m ²)				
P (B - M - G)	4.0	14.5	10.6	38.5	57.1
P (B - M + G)	4.0	6.9	11.6	7.6	8.0
P (B - G - M)	4.0	7.1	4.9	5.4	5.2

Tab.3 Relations of copolymer P (B - M - G) compositions to the impact strength of the modified PVC

No.	monomer comp. BA : MMA : GMA (w)	P (B - M - G) % (w)						
		0	5	8	10	13	15	18
		Impact strength (kJ/m ²)						
A-1	70 : 15 : 15	4.0		11.0	12.0	12.5	19.0	19.5
A-2	70 : 20 : 10	4.0		— *	— *	— *	— *	
A-3	70 : 25 : 5	4.0	9.0	— *	— *	— *	— *	12.0
B-1	65 : 20 : 15	4.0		9.0	14.0	13.0	19.0	13.0
B-2	65 : 25 : 10	4.0		13.0	13.0	12.0	18.0	
B-3	65 : 30 : 5	4.0	7.0	20.0	43.0	60.0	79.0	15.0
C-1	60 : 25 : 15	4.0		5.5	7.0	8.5	9.0	9.0
C-2	60 : 30 : 10	4.0	9.5	14.5	20.5	38.5	57.0	— *
C-3	60 : 35 : 5	4.0	5.7	19.0	35.5	49.0	64.0	24.0
D-1	50 : 35 : 15	4.0		4.0		14.0	20.0	
D-2	50 : 40 : 15	4.0	5.5	13.0	6.0	6.5	8.0	
D-3	50 : 45 : 5	4.0	7.0	7.0	5.0	4.5		

* The specimens were split into layers

表 3 为四个系列 P (B - M - G) 对 PVC 冲击改性结果. 由表中数据可知, 当改性剂中 BA 含量达 70% 时, 冲击试样分层现象严重, 这显然与 PBA 与 PVC 相容性不好, 当 BA 含量过高时, 改性剂易与 PVC 发生相分离有关, 而 A 组中 GMA 含量为 15% 的试样没有出现分层现象, 则可能与 GMA 与 PVC 相容性较好有关; 对于 D 组试样,

由于改性剂中 PBA 含量过低, 虽不出现分层, 但冲击强度均不高, 这与交联 PBA 含量偏低, 试样受冲击时不能很好地缓解和分散能量有关; 而对于 B、C 两组试样, 改性 PVC 的冲击强度随改性剂中 GMA 含量的增加而下降, 以 GMA 含量为 5% 时为最好. 显然, 此时 P (B-M-G) 既具有合适的核层结构, 其外层与 PVC 之间又具有适宜的相容性和粘结力.

(3) 改性 PVC 试样与改性剂用量之间的关系

图 3 为 B-3、C-3、C-2 三种改性剂的用量与冲击强度关系曲线. 由图可见, 改性 PVC 试样的冲击强度先随 P (B-M-G) 含量增加而逐渐提高, 当含量大于 8% 时, 冲击强度则迅速地成倍增加, 但当其含量超过 15% 时, 冲击强度却又急剧下降.

改性剂含量较低时, 分散在 PVC 基材中的改性剂颗粒不足以有效地引发银纹和剪切带, 也不能终止银纹, 因而对 PVC 增韧作用不明显. 相反, 改性剂含量过高 (高于 15%), 材料虽呈韧性断裂, 但强度不高. 只有共混物中改性剂含量合适时 (10—15%), 改性剂弹性体颗粒才能达到引发和终止银纹的适宜尺寸, 从而提高共混物的冲击强度. 此时, 冲击样条断面显示明显的应力发白现象.

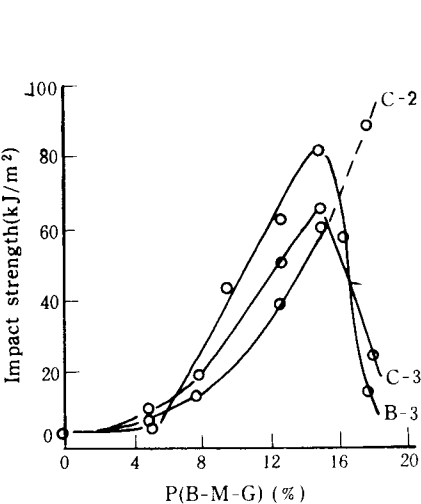


Fig. 3 Relations of the impact strength to the P (B-M-G) content for the modified PVC

	BA	: MMA	: GMA
B-3	65	30	5
C-3	60	35	5
C-2	60	30	10

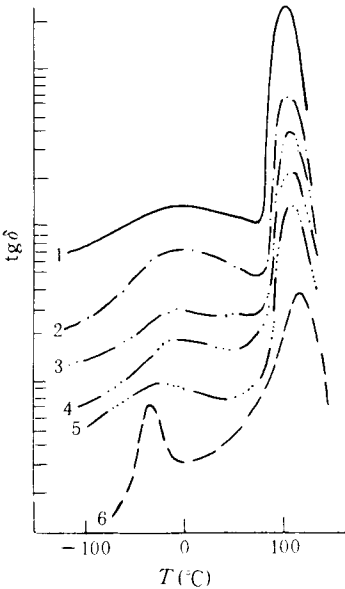


Fig.4 Dynamic mechanical spectra for blended system of PVC/P (B-M-G) (w) :1, 100/0; 2, 92/8; 3, 87/13; 4, 85/15; 5, 82/18; 6, 0/100

3. 共混试样的动态力学行为

图 4 为不同用量改性剂改性 PVC 的动态力学谱图. 其高、低温转变温度列于表 4. 由图可见, 共混体系的动态力学谱显示两个明显的转变, 但无论高温、还是低温转变峰的位置与纯 PVC 及纯改性剂的高低温转变温度均不相同, 显然, 共混试样的高温转变是由 PVC 与改性剂的主玻璃化转变共同所贡献, 而低温转变则为 P (B-M-G) 的低

Tab.4 Glass transition temperatures for blends of PVC and P (B-M-G)

Monomer comp. (w)		Weight fraction of P (B-M-G) in PVC					
BA : MMA : GMA		0	8	10	13	15	18
65 : 30 : 5	$T_{g1}(^{\circ}\text{C})$	4.5	-10.0	-14.5	-15.0	-15.0	-31.0
	$T_{g2}(^{\circ}\text{C})$	104.5	106.0	107.0	110.0	111.0	116.5

温转变和PVC的 β 松弛共同作用而形成。PVC与P(B-M-G)的高、低温转变峰不复存在这一事实无疑证明了改性剂与PVC形成了部分相容的两相体系^[9]。表4数据(P(B-M-G)含量为18%)和图中曲线5说明,改性剂加入过多,其动态力学谱图中两转变峰位置又与纯改性剂的高低温转变峰几乎相重合,这显然与改性剂量的增加,导致共混体系相分离程度增加所致。此时,试样冲击强度自然会降低,此推论与冲击实验结果相吻合,并可由后面SEM实验所证实。

4. 共混体系的形态结构

图5为不同用量的改性剂增韧PVC冲击样条断面的SEM照片。由照片可见,纯PVC冲击样条的断面黑白界线清晰,表现出明显的应力集中,显示出较明显的脆性断裂特征。随改性剂用量的增加,共混试样断面界限渐趋模糊,当改性剂量达15%时,断面呈明显的缨束状结构,缨束间有较多的微孔存在,且出现撕拉状线条(D、E),显示典型的韧性断裂特征。缨束和微孔结构的形成,说明试样断裂时存在着剪切、屈服现象,这无疑使试样的冲击强度大大提高。但当改性剂量达到18%时,则又显示出类似纯PVC的断裂特征。SEM实验结果为冲击实验、动态力学分析结果提供了很好的微观解释。

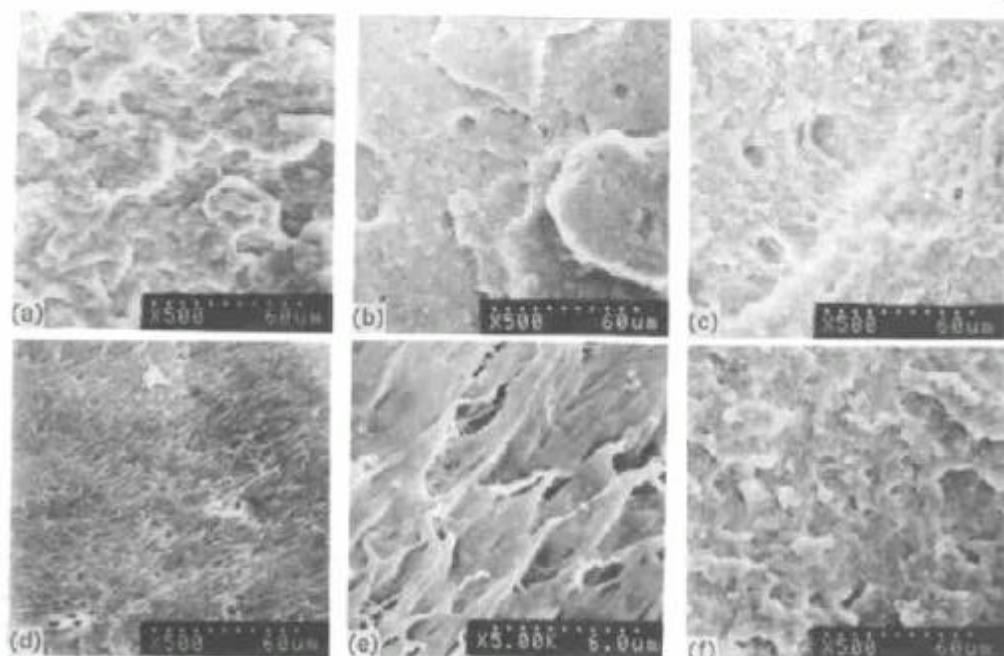


Fig.5 SEM micrographs of the impact fractured surface for the blends. (BA : MMA : GMA = 65 : 30 : 5) PVC/P (B-M-G): A. 100/0; B. 92/8; C. 87/13; D. 85/15; E. 85/15; F. 82/18

5. 共混试样的应力-应变行为

图 6、7 分别为改性 PVC 试样的应力—应变曲线和屈服强度 σ_y 与 P (B—M—G) 用量的关系曲线。由图可见, 随改性剂用量增加, 共混体系的断裂伸长率增大, 屈服强度降低, 说明共混物由脆性向韧性转变。表 5 列出了加入不同量的改性剂时共混体系的弹

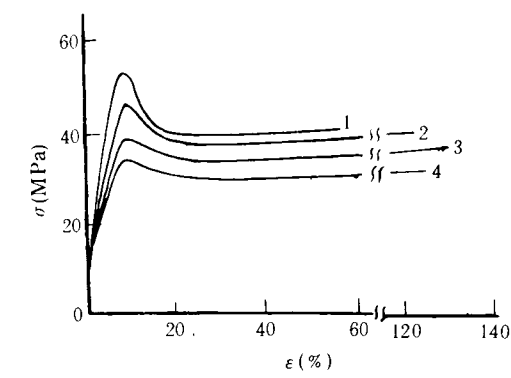


Fig.6 Stress vs. strain curves for the blend systems
BA : MMA : GMA=65 : 30 : 5 (w)
PVC/P (B—M—G): 1, 100/0; 2, 90/10;
3. 85/15; 4, 82/18

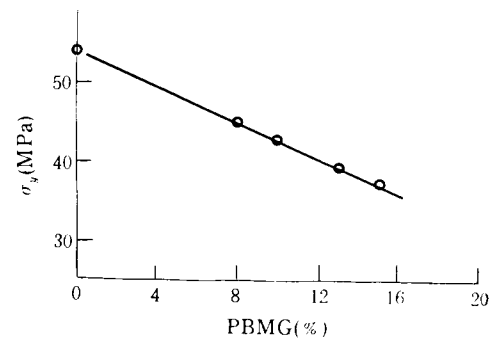


Fig.7 Dependence of yield strength (σ_y) of the modified PVC on the weight fraction of P (B—M—G)
(BA : MMA : GMA=65 : 30 : 5)

Tab.5 Dependence of modulus (E) of the blend system of the weight fraction of P (B—M—G)

Composition BA : MMA : GMA (w)	Weight fraction of P (B—M—G) (w%)				
	0	8	10	13	18
65 : 30 : 5	0.69		0.62	0.62	0.53

性模量, 说明 P (B—M—G) 改性 PVC, 当其用量低于 18% 时, 在大幅度提高冲击强度的同时 (表 3), 并未使共混体系的模量明显降低。

参 考 文 献

[1] Detrich, R. P., *Polym. Eng. Sci.*, **1973**, 13 (4), 248
[2] Stoloff, A., *Soc. Plast. Eng.*, **1979**, 25, 394
[3] 张邦华、宋谋道、郑俊文、丁培元、宋云丽、樊廷玉, 高分子学报, **1988**, 3, 182
[4] Nakamura, Y., Tabata, H., Suzuki, H., Iko, K., Okubo, M., Matsumoto, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 32, 4865
[5] 天森英三, “丙烯酸酯及其聚合物”, 化学工业出版社, **1983**
[6] 张邦华、陈俊杰、宋谋道、郑俊文、何炳林, 高分子材料科学与工程, **1987**, 5, 49

SYNTHESIS OF ACRYLATE RUBBER WITH EPOXY GROUP AND THE MODIFICATION FOR PVC

ZHANG Baolong, WANG Shufang, HUANG Jifu

DING Peiyuan, DU Zongjie

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

SONG Moudao, ZHANG Banghua

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, 300071)

ABSTRACT

A series of terpolymers of butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), and glycidyl methacrylate (GMA) were prepared by sequential emulsion copolymerization. The obtained acrylate elastomers with different structures were used as the modifier for PVC. The results showed that the impact strength of the modified PVC were greatly related with the components and structures of the terpolymers. The utmost impact strength of the modified PVC might reach the level of 20 times over that of the unmodified PVC. Based on the tests of dynamic mechanical analysis and the observation of SEM, it might be proved that the blends of PVC and the studied acrylate modifiers are partially compatible system. The appearance of the fracture surface of the modified PVC behaves typical tough characters. Moreover, the mechanical properties of the modified system were also investigated and discussed.

Key words Glycidyl methacrylate, Acrylate elastomer, Poly (vinyl chloride), Blend, Modifier