

· 研究简报 ·

刚性有机粒子对聚氯乙烯/氯化聚乙烯 共混体系形态和增韧机理的研究*

周丽玲 吴其晔 杨文君 刘士龙 张 漫

(青岛化工学院橡胶系 青岛 266042)

关键词 刚性有机填料、聚氯乙烯 PVC、氯化聚乙烯 (CPE) 形态、增韧机理

在共混改性中,弹性体增韧硬质聚氯乙烯(RPVC)已经取得了良好的效果,但这种方法引起原材料的刚性和强度明显下降,本文按照塑料增韧改性新概念,采用刚性有机粒子(Rigid Organic Filler简称ROF,下同),增韧改性具有一定韧性的RPVC基体,实验结果表明,通过添加刚性粒子,能使材料维持一定程度的刚度和强度,或在基体刚性和强度不继续下降的条件下,进一步提高其抗冲能力,达到既增韧又增强的效果,相关的实验研究结果已陆续见诸报道^[1~3].本工作主要采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM),考察了多元共混体系的冲击断面形态和拉伸试样的形态变化,研究刚性有机粒子对硬聚氯乙烯韧性体的增韧作用和机理,结果发现,刚性有机粒子的添加促使了基体中CPE网络结构的形成和完善,拉伸试样颈缩区域的刚性粒子发生脆-韧转变而冷拉变形,这些共同作用促使了材料性能的提高.

1 样品与测试

聚氯乙烯与氯化聚乙烯共混,添加不同份数的刚性有机粒子:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和苯乙烯-丙烯脂共聚树脂(SAN),制成试片,冲击强度按GB-1043-79标准测试,拉伸强度按GB-1040-79标准测试,用日本产JEM-2000EX电镜,观察冲击断面形态(SEM)采用四氧化锇(OsO₄)和四氧化钌(RuO₄)染色,观察拉伸试样形态(TEM).

2 刚性有机粒子改性PVC/CPE共混体系

非弹性体增韧塑料,不同于传统的弹性体增韧,要求被增韧基体有一定的韧性(根据ROF增韧RPVC韧性体的条件^[4]),实验结果得到,添加刚性有机粒子改性PVC/CPE共混体,对基体有一选择.在PVC中添加CPE后,体系的冲击强度随CPE用量的增加,呈现S型曲线.用电镜观察其断面,可根据其冲击特性分为三个区域,脆性断裂区(CPE用量较低),高韧性区和处于两者之间的“脆-韧”转变区^[2](CPE用量8~5份)而刚性粒子添加增韧改性效果最明显的,唯在“脆-韧”转变区,CPE用量为(8~15份)时的PVC/CPE共混体.

3 两种刚性粒子用量对PVC/CPE共混体力学性能的影响

在PVC/CPE(100/10)共混体中加1.5份PMMA,体系的冲击强度由原来的20 KJ/m

* 1994-04-19收稿;国家自然科学基金资助项目

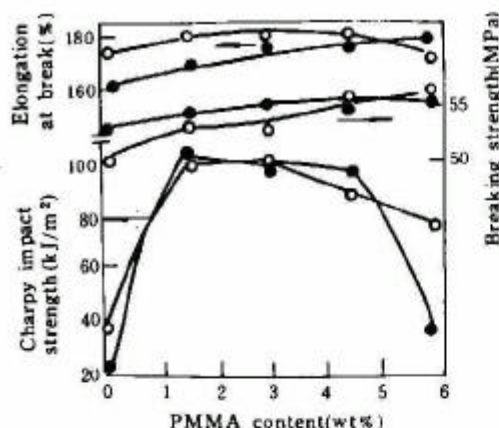


Fig.1 Influence of PMMA content on the properties of PVC/CPE/PMMA blends

● PVC/CPE = 100/10 ○ PVC/CPE = 100/15

提高到 100 KJ/m, 而在 PVC/CPE (100/15) 共混体中, 冲击强度由原来的 40 KJ/m 上升为 93 KJ/m, 见图 1。

在 PVC/CPE 共混体中加入 SAN, 随 SAN 用量的增加, 共混体的冲击强度逐渐增加, 当 SAN 用量为 3 份时, 共混体系的冲击强度由原来的 20 KJ/m 上升到 44 KJ/m, 见图 2。

上述结果表明, 在 PVC/CPE 共混体系的“脆-韧”转变区范围内 (CPE 用量 10~20 份), 添加少量刚性有机粒子, 能明显提高体系的抗冲击强度, 而对其拉伸强度影响不大, 但添加量过多, 效果不好, 对不同的刚性粒子, 又有不同的适宜的用量。少量的刚性粒子的这种作用, 可以归结为它的加入, 有利于促进 PVC/CPE 二元基体“脆-韧”转变行为的发生; 或者说, 有利于提高“脆-韧”转变的效率, 从而起到进一步增韧改性的作用。下面通过电镜分析加以佐证。

4 PVC/CPE/ROF 共混体形态结构

从 SEM 电镜观察得到, 添加少量的刚性有机粒子, 原来是脆性的 PVC/CPE 二元体

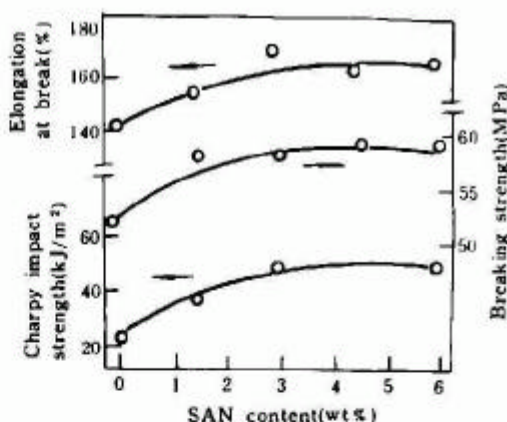


Fig.2 Influence of SAN content on the properties of PVC/CPE/SAN blends

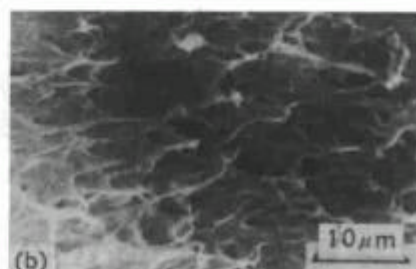
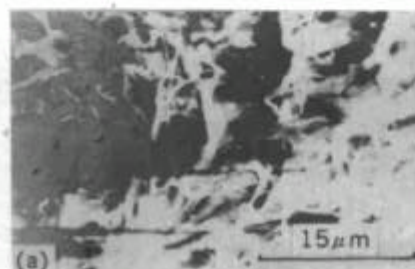


Fig.3 The SEM photographs of impact break surface of PVC/CPE/ROF blends

a. PVC/CPE/PMMA = 100/10/1.5 b. PVC/CPE/SAN = 100/10/3

系出现了网丝结构, 产生大量的须根, 表现出典型的韧性断裂特征, 见图 3。图中可见丰富的网丝结构, 这是添加了 1.5 份的 PMMA 或 3 份的 SAN, 结果促进了体系的“脆-韧”转变。在 CPE 用量较少的情况下提前发生了“脆韧”转变, 从图中还可以看到, 由于 ROF 的加入, 共混体系的网丝结构变得更细、更长、更密。图中的网丝结构都非常致密完善, 宏观上就表现为体系的韧性增加。

5 PVC/CPE/SAN 共混体系的形态结构

文献表明, PVC/CPE 共混时, CPE 在基体内呈网状分布^[4], 这种网状结构反映出体系的相容性和分散状态的优劣, 宏观上反映出 CPE 的增韧效果。体系中加入 SAN 后, CPE 的网状结构更趋完善说明了 SAN 的加入增强了 PVC/CPE 的相容性, 促进了 CPE 的分散, 使其增韧效果提高。图 4 是 PVC/CPE/SAN 拉伸试样颈缩部分和未拉伸试样的 TEM 照片 (用 RuO_4 熏染), 暗灰色为 CPE 相, 深黑色粒子为 SAN 相。

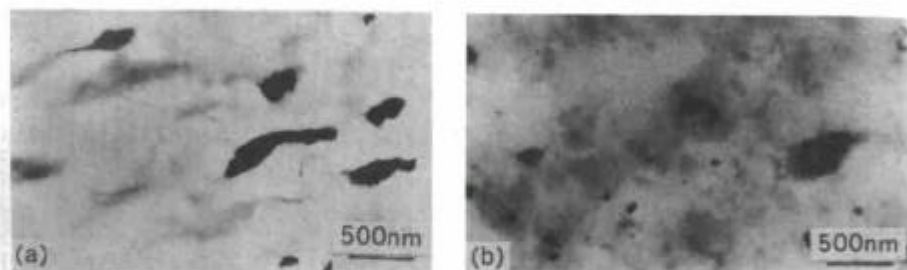


Fig.4 The TEM photographs of sample of PVC/CPE/SAN blends
a. non-drawn; b. drawn

图中可以看到 SAN 在体系中呈粒子状分布, 粒子的尺寸为 200—400 nm。SAN 粒子与 CPE 一起与基体结合较紧密, 界面较模糊, 说明 SAN 与 PVC 相容性很好。

文献曾报道, 试样在拉伸取向过程中, 刚性有机粒子在强压应力作用下发生“脆-韧”转变的“冷拉”现象, 粒子发生大的形变, 吸收了能量, 同时它还引发周围的基体屈服, 发生较多的塑性形变, 变形量可达 100—400%^[4], 实验发现 SAN 粒子在拉伸试样中也发生较大的变形, 见图 4。在拉伸颈缩区域, SAN 粒子大多数沿拉伸方向呈不规则条状分散, 变形量可达 50—200%。SAN 为脆性粒子, 断裂伸长率 <20%。现在发生大形变, 可以认为是在基体强压应力下, 发生“脆-韧”转变的结果, 或称冷拉大变形, 从图中还可同时发现, 在 SAN 粒子周围出现方向不同的微裂纹, 这些微裂纹就是 SAN 粒子在“冷拉”时, 使基体屈服而产生的, 可以认为除了 SAN 粒子本身“冷拉”吸收了能量外, 它引发的微裂纹也吸收了一部分能量, “冷拉”和“屈服”的共同作用, 使材料的韧性大幅度提高。

6 增韧机理的讨论

综上所述, 可以认为, 刚性有机粒子改性 PVC/CPE 共混体, 使其既增韧又增强, 是由于其一, 刚性粒子促进了 CPE 网络结构的形成和完善, 使之更加细微、致密, 添加 SAN 时, 由于 SAN 与 PVC 相容性极好, 它的加入, 促进了 CPE 的分散, 增强了与

PVC的相容性,这种影响就更明显.其二,刚性粒子在试样拉伸时,产生“冷拉”变形,微粒周围基体发生屈服,吸收大量能量,上述二个因素共同作用使得材料韧性提高.

参 考 文 献

- [1] 吴其晔,李 明,李 琳等.塑料,1992, 21(4): 18
- [2] 吴其晔,杨文君,裘择明等.高等学校化学学报,1993, 14(3): 440
- [3] 裘择明,吴其晔,王 鹏等.塑料,1993, 22(4): 24
- [4] 杨文君,杨玉兰,吴其晔等.青岛化工学院学报,1992, 13(4): 38
- [5] SIEGMANN A, HILTNERA. Polymer Engineering and Science. MID-August, 1984, 24: 11
- [6] Kurauchi T, Ohta T. J Mat Sci. 1984, 19: 1699

STUDIES ON THE MORPHOLOGY AND TOUGHENING MECHANISM OF PVC/CPE/RIGID ORGANIC FILLER BLENDS

ZHOU Liling, WU Qiye, YANG Wenjun, LIU Shilong, ZHANG Man

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract The morphology of PVC/CPE blended with rigid organic fillers (ROF) and toughening mechanism were studied by TEM and SEM. The results showed that the obvious toughening effect was obtained by filling ROF to PVC/CPE matrix. As a result some fibril formed on the broken surface of samples, and CPE distributed in form of network structure in PVC matrix, and ROF in form of particles. Cold drawing of ROF occurred and the brittle-ductile transformation of matrix was observed when the samples were stretched, so that the toughenss of the blends was increased.

Key words Rigid organic fillers, PVC, CPE, Toughening mechanism