

硬质 PVC 复合改性界面研究进展

李学锋^{1,2*}, 袁 亚^{1,2}, 黄大华^{1,2}, 陈明敏^{1,2}, 徐 恒^{1,2}

(1. 湖北工业大学 材料科学与工程学院, 武汉 430068;

2. 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘要:综述了增强增韧硬质 PVC 方面所做的研究工作及最新的研究进展,探究了增强、增韧 PVC 的方法以及机理,机理包括:多重银纹,剪切屈服,剪切屈服-银纹化,逾渗,空穴。目前的改性方法包括:改性无机粒子增强增韧 PVC,如微米粒子、纳米粒子、“核-壳”结构粒子、其它无机粒子;聚合物和无机粒子/聚合物以及接枝改性增强增韧 PVC。

关键词:PVC; 增强; 增韧

引言

当前,聚氯乙烯(PVC)属于五大通用塑料之一,其年产量仅次于聚乙烯,适用广泛且加工生产简单,易于市场化,具有很优异的物理性能,如密度小、强度高、耐油性好、耐药品腐蚀、透明度高、阻燃性能优异、绝缘性高,而且价格便宜,被广泛用于各个行业和领域中,已经成为第二大通用塑料。但是从我国塑料生产情况上来看,硬质聚氯乙烯(PVC-U)的产量约占其 PVC 总产量的 60%,说明我国在通用塑料的生产和使用上正在朝着高强度高韧性的工程塑料使用领域不断发展。然而在 PVC 材料作为工程塑料应用在实际生产中仍然存在一些急需解决的科学难题。因此,对聚氯乙烯(PVC)进行增强和增韧,提高其机械强度,大力开发廉价的高强度高韧性材料代替一些用量大且价格昂贵的工程塑料势在必行^[1],所以 PVC 塑料的工程化研究具有很深远的意义。

聚氯乙烯(PVC)因其良好可塑性且价格便宜而被广泛用于现代工业化生产中,然而又因为其低温脆性、强度以及刚度无法达到实际应用要求,必然要对其改性。目前,增强增韧硬质 PVC 的方法主要有改性粒子复合 PVC、热塑性弹性体或热塑性弹性体/无机粒子复合 PVC 和 PVC 接枝改性等。本文重点阐述了多相增强增韧 PVC 的方法和国内外的研究成果以及增强增韧机理。

1 无机粒子复合 PVC

无机粒子与聚氯乙烯复合能够起到增强增韧的效果,对其增强增韧的机理分析尚不完全,一般认为增强增韧的机理在于以下三个方面:(1)刚性的无机粒子,能够在基体受外力作用时,无机填料与基体良好的界面作用,在基体内形成空间网状结构,能够有效地传递和分散应力;另一方面无机粒子的加入限制了聚合物分子链的运动能力,提高了复合材料的力学性能^[2,3];(2)复合材料受外力冲击时,无机粒子从高分子链上脱落下来形成空穴^[4]及“钉扎”^[5]效应起到了增强增韧的作用;(3)无机粒子的加入所引起作用能够引发通过应力形变的方式耗散冲击能,如基体的剪切屈服和应力集中生成的剪切银纹带^[6]。总而言之,当无机粒子均匀分散到基体中且有良好的界面作用,这样就能达到增强增韧的效果。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.08.002

收稿:2015-12-14;修回:2016-03-25;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273059);

作者简介:李学锋(1973—),男,教授,博士,主要从事复合型高分子环境友好材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail:li_xf@mail.hbut.edu.cn.

1.1 微米粒子

在用微米粒子复合 PVC 的过程中,微米粒子的表面形态以及粒子直径、长径比均会影响到 PVC 复合材料的各项性能。石俊等^[7]使用湿法和偶联剂改性伊利石的方法使伊利石的内部结构发生改变,片层增多,片层变薄,片层边缘变得更毛糙,改性的伊利石填充 PVC 复合材料大幅提高了其力学性能,当伊利石添加量到 6 份时,拉伸强度达到峰值为 15.01MPa;添加量为 2 份时,其冲击强度达到 2.693kJ/m²^[8]。

微米粒子的粒径及长径比都会对 PVC 复合板材的力学性能造成较大的影响。曹新鑫等^[9]将不同粒径的改性粉煤灰与 PVC 复合制得的 PVC 复合材料,扫描电子显微镜(SEM)测试发现:当粉煤灰平均粒径为 34.5μm 时,无机粒子能够在基体内均匀分布,粉煤灰含量达 7%,复合材料综合性能最佳,拉伸强度达到 66MPa,冲击强度可达到 16.46kJ/m²,更有研究指出^[10],粒径越小,改性无机粒子与 PVC 基体结合更紧密,拉伸强度和冲击强度不断提高。研究者进一步研究了具有长径比的无机粒子如改性玻纤^[11]、改性 CaSO₄ 晶须^[12,13]等,发现改性无机粒子能够提高复合材料的力学性能,随着粒子长径比的逐渐增大,复合材料的力学性能包括拉伸强度以及抗冲击强度会逐渐提高。

表 1 微米粒子复合 PVC 力学性能
Table 1 Mechanical property of PVC blended with micron particles

微米粒子	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
改性伊利石 ^[8]	15.01	210	2.693(缺口)
煤粉 ^[9]	66	84	16.46(无缺口)
粉煤灰微珠 ^[10]	47	—	46(缺口)
改性玻纤 ^[11]	58	—	2.26(缺口)
改性 CaSO ₄ 晶须 ^[12]	23.20	380.85	—

1.2 纳米粒子

纳米粒子是那种直径在 1nm~100nm 的粒子,纳米粒子的粒径小、表面缺陷多、非配对原子多、比表面积大,可与聚合物基体产生很强的界面作用^[14],纳米粒子的表面修饰以及纳米粒子的粒径大小与间距都会影响到 PVC 复合材料的各项力学性能。将经过简单表面修饰的纳米粒子^[15,16]与 PVC 复合得到的复合材料,其纳米颗粒能在基体中分散均匀,其复合材料的拉伸强度和断裂伸长率、屈服强度和模量都得到提高^[17,19],进一步对改性的纳米粒子进行物理机械处理,纳米粒子变小^[20],结果发现:超声分散和高能强球磨机处理过的无机粒子粒径分布更均匀,PVC 复合材料的抗冲击强度分别由未处理过的 21.2J/m²提高到 52.90J/m² 和 59.60J/m²;其断裂伸长率由未处理的 136%变为 209.0%和 207.0%,其增强增韧机理在于,由于物理作用导致无机粒子的表明生成了活性自由基,一定数量的活性自由基点可以与部分 PVC 脱氢生成的自由基相互反应生成化学键,增强了无机粒子与基体的界面作用力,更有利于传递和分散应力,促进银纹和基体剪切屈服,耗散能量,起到了增韧的作用^[21]。更有研究者指出^[22]无机粒子的存在会产生应力集中,导致基体的塑性形变,其形变的区域在无机粒子的边缘地区,其形变形状为椭圆,其形变区域面积大小与纳米粒子的尺寸和纳米粒子之间的距离成正比,塑性形变区域面积越大,耗散能量越多。

1.3 “核-壳”结构粒子

“核-壳”结构的粒子,一方面可限制增塑剂迁移,另一方面提高无机粒子的分散性,同时实现了增塑、增强、增韧,提高热稳定性的目的。“核-壳”结构粒子的粒径大小、壳层聚合物的接枝率、核壳的质量比以及核壳改性剂的加入量对 PVC 复合材料的力学性能有很大影响。Yang 等^[23]研究发现三层由里往外组成分别为聚苯乙烯、聚丁二烯、聚甲基丙烯酸甲酯简称(PSBM)的核壳粒子在粒径在 110nm 直径下仍然能够起到增强与增韧的效果,其粒径为 110nm 与 PVC 复合材料的拉伸应力达到了 57MPa,缺口冲击强

度达到了 1.3kJ/m^2 左右。进一步研究指出,核壳尺寸改变能够改变复合材料增强增韧的机理,因其机理不同导致最后的增强增韧效果大致相同^[24]。

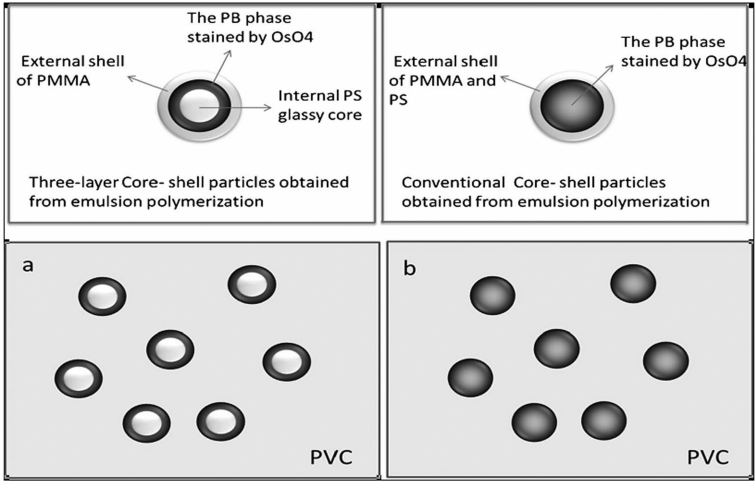


图 1 PVC 与核壳粒子的共混物图示

a. PSBM 粒子与 PVC 共混物; b. 传统的 MBS 粒子与 PVC 共混物^[23]

Figure 1 The scheme of core-shell particles and PVC blends

a. PVC blends with three-layer PSBM core-shell particles; b. PVC blends with conventional MBS core-shell^[23]

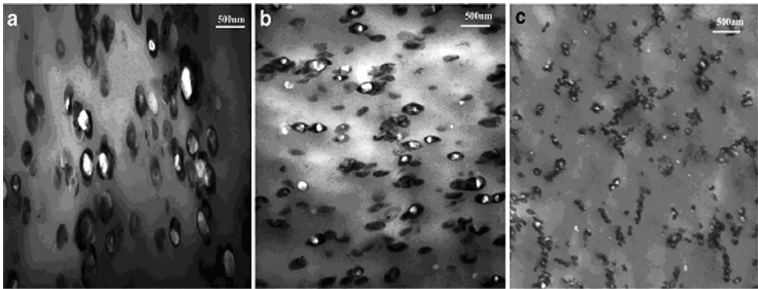


图 2 PVC/PSBM 共混物冲击断面应力发白区的 TEM 扫描电镜图

a. PSBM1; b. PSBM2; c. PSBM3^[23]

Figure 2 TEM micrographs of stress-whitening zone in PVC/PSBM blends under impact test

a. PSBM1; b. PSBM2; c. PSBM 3^[23]

壳层聚合物的核壳质量比以及接枝率对 PVC 复合材料的力学强度有很大影响。Wu 等^[25]研究发现核壳质量比为 80:20 和钠离子改性的蒙脱土质量分数为 0.4% 时,当加入量为 10 份时可以使复合材料的脆性断裂转变到韧性断裂,缺口冲击强度达到了 1kJ/m^2 ,复合材料的拉伸强度和杨氏模量的大小与加入的改性核层粒子的量基本无关,表明了改性的“核”粒子起到了强化核-壳结构的抗冲改性剂增韧的效果^[26,28]。进一步的研究指出,壳层聚合物接枝率越高,“核-壳”粒子与树脂基体的界面作用力更强,复合材料的力学性能越优异^[29,32]。

1.4 其它粒子

金属氧化物、碳纳米管、纳米晶等无机粒子依然对 PVC 有一定的增强增韧作用。王占瑞等^[33]研究了氧化铝(Al_2O_3)熔融改性制得了 PVC/纳米 Al_2O_3 复合材料,采用细观力学方法比较试验值与理论值的偏差,测试结果得出纳米 Al_2O_3 的体积分数为出 $c=2.65\%$ 时,纳米材料分散性较好;试验的冲击强度和拉伸弹性模量随着纳米 Al_2O_3 填充量的增加而增大,当填充量为 3% 试样的拉伸强度最高;纳米 Al_2O_3 的添加量对材料的泊松比基本上没有影响。采用^[34,36]纳米晶与 PVC 复合,有显著的增强增韧作用,其复

合材料的拉伸强度、冲击强度均增强。纳米晶在加工成型时是不熔化的是一种“自成核剂”，纳米晶的比表面积大能均匀分散于基体树脂中，微晶起着物理交联点的作用提高了 PVC 的强度、刚度和韧性。为了再次提高填料与树脂基体的接触面积，将改性碳纳米管(CNTs)与 PVC 复合^[37]，由于 CNTs 比表面积大，活性高，与 PVC 基体接触面积大，界面作用力更强，有效地传递并分散了应力，提高了其力学性能。

2 聚合物改性 PVC

2.1 聚合物接枝改性 PVC

PVC 上接枝的侧链的聚合物种类以及接枝量都会对复合材料的力学性能有很大影响。王金明等^[38]采用氯化原位在 PVC 主链上接枝上了含氟丙烯酸酯共聚物，研究发现填充量为 5% 时，改性 PVC 树脂，加工性能得到改善，力学性能较好。通过在 PVC 主链接枝含氟的基团，提高了 PVC 的极性，使其与基体的相容性更好，界面作用力更强，起到了增强的作用，为了进一步提高材料的综合性能，采用熔融接枝在 PVC 主链接枝上了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[39]，PMMA 弹性体微粒与 PVC 大分子链发生接枝共聚反应，体系大分子链缠结量增加，分子间作用力增加，拉伸强度增加的同时，分子链的缠结导致体系密度增加，分子链缠结的过程中就会产生微空隙，当复合材料受外力作用时，微空隙会发生形变，抵抗外力吸收能量，提高了复合材料的抗冲击强度。

2.2 聚合物共混改性 PVC

在用聚合物尤其是热塑性弹性体复合 PVC 时，其聚合物的颗粒大小、聚合物相的组成比例以及相的分布都会对 PVC 复合材料的力学性能造成影响。Wang 等^[40]采用不同粒径的完全硫化的丁腈橡胶粉末与 PVC 复合，发现其冲击强度有一定幅度的提高，特别是粒径越小，冲击强度越高：颗粒的尺寸越小，能够促使 PVC 基体与橡胶颗粒的界面产生更多的银纹，与此同时尺寸越小的橡胶颗粒，其颗粒之间的距离越小，能够更好地延展银纹，降低了基体大的宏观破裂几率。有研究者发现^[41]，超细聚苯乙烯颗粒(UPS)与 PVC 复合能够提高其综合力学性能，其增韧机理与橡胶颗粒的增韧机理有所不同。

聚合物的相组成以及在基体树脂内的相分布对材料的力学性能有很大影响。Zhou 等^[42,43]发现将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)与 PVC 复合时，聚氯乙烯(PVC)在复合材料中占主体时，其复合材料的增韧机理在于基体剪切屈服和橡胶颗粒的空穴耗散能量增韧；当聚苯乙烯丙烯腈共聚物(SAN)在复合材料中占主体时，由于 SAN 的刚性引发应力集中，诱导基体产生银纹，耗散能量；对其聚合物相形态的进一步研究^[44,45]发现，如果网状结构形态的聚合物与基体树脂之间有良好的界面作用力，能够更好地分散和传递应力，网状结构分布较“海岛”结构能够更有效地耗散应力，从而可以保证少量橡胶粒子的加入能够在增韧的同时，不降低复合体系的刚度。有研究报道^[46]，三相体系的复合通过改变加工条件，促进多相的形成，可提高复合材料的韧性。

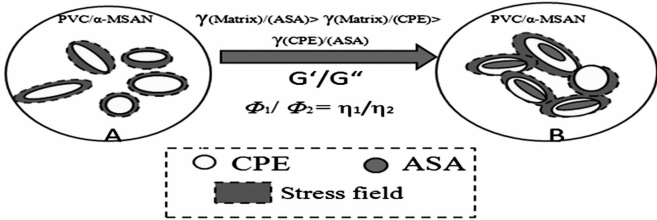


图 3 增韧机理示意图

(A)PVC/PVC/α-MSAN/CPE(70/30/15)；(B)PVC/α-MSAN/CPE(70/30/15/10)^[44]

Figure 3 Schematic representation of the toughening mechanism

(A) PVC/α-MSAN/CPE(70/30/15)；(B)PVC/α-MSAN/CPE(70/30/15/10)^[44]

2.3 聚合物/无机粒子共混改性 PVC

聚合物/无机粒子共混改性 PVC,其聚合物与无机粒子的质量比和无机粒子的表面包裹形态对其复合材料的力学性能有很大影响。张周达等^[47]研究指出,橡胶和纳米 CaCO_3 “包裹态”与 PVC 复合使用,能够降低橡胶粒子之间距离,有利于体系发生脆-韧转变,提高复合材料的韧性。

聚合物与无机粒子的质量比也会影响复合材料的力学性能。王世财等^[48]采用反应挤出一步法制备聚氨酯(PU)/nano- CaCO_3 共同增韧 PVC 复合材料,通过研究其三组份的质量比选取 PU/nano- CaCO_3 的质量配比为 4:1 时其增韧效果最佳,PVC/PU/nano- CaCO_3 质量比为 100:20:5 时其综合性能最佳,冲击强度到达 58.3kJ/m^2 ,拉伸强度为 51.5MPa 增强增韧显著。文献报道^[59,50],多相复合改性 PVC 共混体系中,聚合物与无机粒子能够协同增强增韧硬质 PVC,大幅提高 PVC 复合材料的力学性能。

3 结论与展望

现阶段可就 PVC 改性分别做以下两个方面研究:一方面提高粒子的分散性能,增大粒子在基体内的分散体积分数,更好地分散、传递应力;另一方面努力解决对于在 PVC 基体内引入其它相之后,两相甚至多相之间的界面问题,重点解决界面的分散和作用强度,进一步的研究应注重以可视化的理论模型为基础来探讨 PVC 增强增韧机理。

对于 PVC 增强增韧改性,PVC 树脂作为基体材料最严重的缺点在于脆性,韧性差;目前,国内外的进展都是在 PVC 的基体内引入其它相来提高其力学强度,同时改善其韧性;其它相的加入究竟对 PVC 的力学性能提高多少,这个度取决于 PVC 树脂的本身性能,然而由于 PVC 本身韧性差,引入其它相对其韧性的提高幅度不会很大。经过长时间的理论研究,增强增韧 PVC 应致力于 PVC 树脂基本性能的研究,PVC 树脂结晶度低,约为 7% 左右,低结晶度可能是导致其力学性能差的原因;可通过引入离子簇,如在聚氯乙烯单体聚合时,在其主链上引入离子交联型聚合物,通过离子-偶极相互作用,促进 PVC 的结晶,提高其结晶度,各方面力学性能可能会有大幅度的提升,至于如何去证实其理论的可行性,有待于进一步的实验探索。

参考文献:

- [1] Sadat-Shojai M, Bakhshandeh G R. Polym Degrad Stab, 2011, 96(4): 404~415.
- [2] Hassan A, Haworth B. J Mater Process Technol, 2006, 172(3): 341~345.
- [3] Sun S, Li C, Zhang L, et al. Polym Int, 2006, 55(2): 158~164.
- [4] Kuvshinova S A, Burmistrov V A, Koifman O I, et al. Nanotechnol Russia, 2015, 10(1/2): 1~12.
- [5] 欧宝立,李笃信. 复合材料学报, 2009, 26(1): 48~54.
- [6] Wang N, She Q, Xu H, et al. J Appl Polym Sci, 2010, 115(3): 1336~1346.
- [7] 石俊,余志伟,郑举功,等. 东华理工大学学报:自然科学版, 2014, 37(1): 84~87.
- [8] 宋连根,毛佩林,杨良,等. 新型建筑材料, 2014, 07: 54~57.
- [9] 曹新鑫,罗四海,何小芳,等. 功能材料, 2013, 7(44): 954~957.
- [10] 刘珊,周玉生,刘建辉,等. 塑料科技, 2012, 40(11): 45~48.
- [11] 朱宝宁,宇平,陈晋阳,等. 聚氯乙烯, 2014, 42(10): 19~23.
- [12] 张书华,王锦成,沈攀,等. 功能材料, 2012, 43(18): 2546~2551.
- [13] 杨炳训,宋如鸿,曾子恒,等. 塑料科技, 2010, 38(11): 31~33.
- [14] 谭井华,王小萍,贾德民. 塑料科技, 2008, 36(7): 88~94.
- [15] Guo Y, Wang M, Zhang H, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 107(4): 2671~2680.
- [16] Kemal I, Whittle A, Burford R, et al. J Appl Polym Sci, 2013, 127(3): 2339~2353.
- [17] Yang L, Hu Y, Guo H, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 102(3): 2560~2567.
- [18] Zhao L, Zhang Y, Miao Y, et al. Powder Technol, 2016, 288: 184~190.
- [19] Wu D, Wang X, Song Y, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4): 2714~2723.
- [20] Chen S, Tian M, Guo S. J Macromol Sci, Part B, 2006, 45(5): 709~725.

[21] Chen N, Wan C, Zhang Y, et al. Polym Test, 2004, 23(2): 169~174.

[22] Kemal I, Whittle A, Burford R, et al. Polym, 2009, 50(16): 4066~4079.

[23] Yang B, Chen M, Wang C, et al. J Polym Res, 2014, 21(3): 1~7.

[24] Zhou C, Liu H, Chen M, et al. Polym Eng Sci, 2012, 52(12): 2523~2529.

[25] Wu G, Yang F, Tan Z, et al. Iran Polym J, 2012, 21(11): 793~798.

[26] Chen M, Zhou C, Liu Z, et al. Polym Int, 2010, 59(7): 980~985.

[27] Chen M, Wang S, Zhou C, et al. Polym Plast Technol Eng, 2013, 52(8): 814~819.

[28] Xiong Y, Guang shun C, Shaoyun G. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2008, 46(10): 938~948.

[29] Wang H L, Tan H S, Li Y J, et al. J Appl Polym Sci, 2013, 129(6): 3466~3472.

[30] Guo Y, Wang M, Zhang H, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 107(4): 2671~2680.

[31] Yang L, Hu Y, Guo H, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 102(3): 2560~2567.

[32] Zhu A, Shi Z, Cai A, et al. Polym Test, 2008, 27(5): 540~547.

[33] 王占瑞,雷华,叶敏,等. 应用力学学报, 2007,24(1):111~116.

[34] 熊传溪,王涛,董丽杰,等. 中国塑料,2003,17(7):15~20.

[35] Zhang S H, Gan W J, Sun W X, et al. Adv Mater Res, 2011, 335: 234~239.

[36] 张书华,王锦成,沈攀,等. 功能材料,2012,43(18):2546~2551.

[37] 文海荣,赵晓玲,曹柳男,等. 塑料科技,2014,42(04):79~82.

[38] 王金明,董建国,毕晓红. 聚氯乙烯,2012,40(5):16~21.

[39] 樊文静,唐晓朝,揣成智. 塑料科技,2009,37(11):36~38.

[40] Wang Q, Zhang X, Liu S, et al. Polym, 2005, 46(24): 10614~10617.

[41] Zhou Q, Yang W, Wu Q, et al. Eur Polym J, 2000, 36(8): 1735~1740.

[42] Zhou C, Bao X Y, Tan Z Y, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44(4): 687~695.

[43] Qiao W W, Wang H, Zhao Y H, et al. Adv Mater Res. 2011, 217: 1170~1173.

[44] Zhang Z, Zhao X, Wang S, et al. RSC Adv, 2014, 4(105): 60617~60625.

[45] 王莹麟,张明耀,任亮. 塑料工业,2014,42(2):39~43.

[46] Zhou C, Gao Y, Qi X, et al. J Vinyl and Addit Techn, 2013, 19(1): 11~17.

[47] 张周达,陈雪梅,董源,等. 复合材料学报,2012,29(6):19~25.

[48] 王士财,张晓东,李志国. 塑料,2009,38(4):16~19.

[49] Wang S S, Chen K J. Adv Mater Res, 2013, 788: 81~84.

[50] 张正红. 山东化工,2014,43(12):47~50.

Study on the Interfacial Modification of Rigid PVC

LI Xue-feng^{1,2*}, YUAN Ya^{1,2}, HUANG Da-hua^{1,2}, CHEN Ming-min^{1,2}, XU Heng^{1,2}
(1. School of Materials Science & Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;
2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of
Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract;Researches on the factors enhancing and toughening rigid PVC were descried. The latest progress in enhancing and toughening rigid PVC were reviewed. The methods and mechanism of modifying interfacial compatibility between the matrix and filler or other polymers were discussed, the mechanism including multiple crazings, shear yielding, shear yielding-crazings, percolation theory, holes. The methods contain PVC/modified inorganic filler, such as micron particles, nanoparticles, core-shell structure particles and other inorganic particles; polymers, inorganic/polymers and graft modification.

Key words;PVC; Enhancing; Toughening