

聚氯乙烯/热塑性弹性体共混增韧的研究进展

刘运学^{1,2*}, 滕 飞¹, 范兆荣¹, 谷亚新^{1,2}, 焦翠萍¹

(1. 沈阳建筑大学材料学院, 沈阳 110168; 2 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 聚氯乙烯(PVC)是一种性能优良, 价格低廉的通用树脂, 但其脆性大、热稳定性差、加工性能不佳等, 需要进行改性。通过用热塑性弹性体(TPE)对PVC进行共混增韧改性, 可得到高性能的PVC复合材料。共混改性为PVC增韧改性的最简单易行的有效方法。本文概述了聚氯乙烯/热塑性弹性体共混体系的种类和制备方法, 同时对影响热塑性弹性体增韧PVC冲击强度的因素以及对不相容共混体系的增容方法也做了介绍。

关键词: 聚氯乙烯(PVC); 热塑性弹性体(TPE); 共混; 增韧

PVC是性价比最为优越的通用性材料, 突出优点是难燃性、耐磨性、抗化学腐蚀性、气体水汽低渗透性好, 此外综合机械性能、制品透明性、电绝缘性、隔热、消声、消震性也好。热塑性弹性体(TPE)是一种兼具塑料和橡胶特性的高分子材料, 具有加工简单、可重复使用、易回收等优点, 在性能上又接近或超过橡胶, 在近几年得到飞跃发展。

PVC的缺陷是热稳定性和抗冲击性较差, 纯硬质PVC的缺口冲击强度只有 $3 \sim 5 \text{ kJ/m}^2$ ^[1], 属于硬脆材料, 特别是低温韧性差, 降低温度时迅速变硬变脆, 受冲击时极易脆裂。因此, 将PVC和热塑性弹性体进行共混增韧改性就可以解决其脆性和缺口敏感性。PVC的增韧改性可以分为化学改性和物理改性两大类^[2]。化学改性主要是通过分子设计在PVC的分子链上接枝或共聚引入柔性链段, 从而达到增韧目的。物理改性主要是共混, 聚合物必须具有一定的相容性是共混改性的前提。按共混物的不同可以将共混增韧改性分为两大类: 弹性体增韧改性和非弹性体增韧改性。此外, 目前正处于起步阶段的纳米增韧和自增强增韧也是研究的热点。

1 聚氯乙烯/热塑性弹性体共混体系

聚氯乙烯/热塑性弹性体共混体(PVC/TPE)首先由日本三菱孟山都公司开发成功, 最早采用HP-PVC作为基体树脂, 压缩永久变形率在50%左右。通常, PVC/TPE是将PVC和丁腈橡胶(NBR)等橡胶进行共混, 此外乙烯醋酸乙烯共聚物(EVA)、热塑性聚氨酯(TPU)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)等热塑性弹性体均可对PVC进行共混增韧改性。PVC/TPE具有永久变形小、高温保形性好、回弹性大、表面消光性好、耐磨性好、耐老化、耐油、弯曲疲劳强度高和价格低廉等特点。

1.1 几种常见PVC/TPE共混体系

1.1.1 PVC/CPE 氯化聚乙烯(CPE)是聚乙烯经氯化后的产物。氯含量为25%~40%的CPE具有弹性体的性质。其中, 氯含量为35%左右的CPE与PVC的相容性较好, 可用于PVC的共混改性。通常采用氯含量为36%的CPE作为PVC的增韧改性剂^[3]。

在PVC/CPE共混体系中, 体系的组成、共混温度、共混方式、混炼时间和相容性等因素都会影响增韧效果。周丽玲等^[4]研究发现: 随CPE用量的增加, PVC/CPE共混体系的缺口冲击强度逐渐增加, 冲击性能曲线呈“S”型(如图1所示)。当CPE用量小于10份时, 体系的冲击强度随CPE用量增加而缓慢增

收稿: 2011-02-21; 修回: 2011-03-25;

基金项目: 沈阳建筑大学辽宁省重点实验室开放基金项目(CL200904)、辽宁省教育厅科学研究计划项目(LS2010128);

作者简介: 刘运学(1969—), 男, 副教授, 主要从事聚合物改性及复合材料的制备与应用研究;

*通讯联系人: E-mail: 13644004218@163.com; liuyunxue@syzu.edu.cn

加,当 CPE 含量为 15 份时,体系冲击强度突然增加,由 10 份时的 $21\text{kJ}/\text{m}^2$ 突增至 $40\text{kJ}/\text{m}^2$,18 份时达 $70\text{kJ}/\text{m}^2$,当 CPE 用量超过 20 份时,冲击强度趋于平衡,不再随 CPE 用量发生明显变化。Whittle 等^[5]研究了不同含量的 CPE 对 PVC 管韧性的影响后发现,在他们的测试范围内,复合材料的冲击强度与 CPE 的含量几乎呈线性关系。

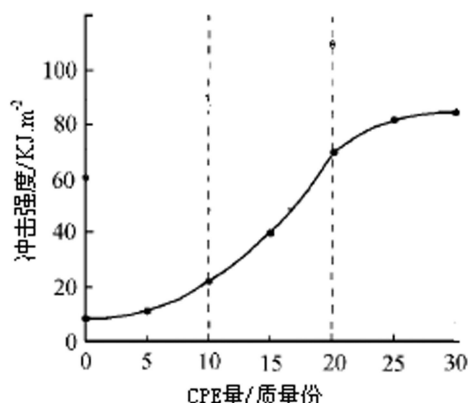


图 1 不同共混比 PVC/CPE 的力学性能

Figure 1 Influence of CPE on the toughness of PVC/CPE blends

1.1.2 PVC/EVA EVA 是乙烯和乙酸乙烯的无规共聚物,适用于室外制品。EVA 的玻璃化温度与 VAC 含量有关,EVA-45(VAC 含量为 45%)的玻璃化温度最低,增韧效果最好^[6]。EVA 与 PVC 的相容性与 EVA 中 VA 含量有关,当 VA 含量为 48%时,EVA 与 PVC 具有较好的相容性。当 EVA 含量为 6%~8%时,共混物的抗冲击强度改进最明显,当 EVA 含量为 7.5%时,EVA 成为连续网络结构,体系冲击强度最大,随 EVA 含量增加,体系的冲击性能,加工性能和热、光稳定性增加,而模量、强度和热变形温度则下降^[6]。

商品名为 ELVALOY 的共聚物是美国杜邦公司开发的新型 PVC 改性剂,它是乙烯、乙酸乙烯酯、一氧化碳三元共聚物(E-V A-CO),一氧化碳的加入降低了聚合物的结晶度,增加了分子的极性和 PVC 的相容性,并提高了制品的耐候性。PVC/ELVALOY 共混物可采取注塑、挤塑、压延、热挤冷压等工艺加工成型。由于共混比例不同,玻璃化温度和熔融温度均不同,所以用各种成型方法成型时,要注意选择恰当的温度。如压延温度一般为 $150\sim 174\text{ }^{\circ}\text{C}$,而挤塑温度为 $182\sim 193\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[7]。在 PVC/ELVALOY 共混物中,ELVALOY 充当 PVC 的高分子增塑剂,而 PVC 又可看作是阻碍 ELVALOY 结晶的稀释剂。该共混物具有优良的耐热性、耐候性、耐腐蚀、耐油性、柔韧性、耐老化性等特点,被广泛应用于化学建材、汽车行业、制造工作靴和电缆电线等领域^[8]。

1.1.3 PVC/TPU TPU 的氨基($-\text{NH}-$)可以和 PVC 上的-Cl 形成类似氢键的结构,因而 TPU 与 PVC 具有一定的相容性,TPU 的结构、组成及共混比对体系的相容性有较大的影响。以 TPU 作为 PVC 的增韧剂,可以使材料具有极好的耐腐蚀、耐油、耐寒等性能。

共混体的相容性主要来自聚氨酯的软段和聚氯乙烯链段。硬段含量增加对共混物的相容性产生不利的影响,TPU 的硬段/软段的比率越低,TPU 与聚氯乙烯共混相容性越好^[9]。TPU 中羰基与 PVC 中 C-Cl 通过偶极相互作用,提高了二者的相容性,从而提高了共混物的相容性^[10]。其中聚酯型 TPU 的酯键的亲合力比醚键大,所以,聚酯型热塑性 TPU 比聚醚型 TPU 与 PVC 的相容性更好^[11]。

Ha 等^[12]采用熔融共混的方法制备了 TPU/PVC 合金,探讨了不同牌号的 TPU(90/70)及不同配比的合金性能,发现 TPU 的加入增加了 PVC 的拉伸强度、冲击强度、抗磨损性能及热稳定性,而其拉伸模量及强度略微降低。

美国专利^[13]介绍:TPU/CPE/PVC 三元共混体系综合了 TPU 的高强度、低温柔顺性和耐撕裂等优良的物理性能,CPE 的低温和 PVC 的抗紫外线、难燃性及良好的加工性。经过共混,不仅降低了成

本,还改善了 TPU 的加工流动性。是一种极有推广应用价值的新型共混材料。

许晓秋等^[14]研究了 PVC/TPU 共混反应的工艺条件,发现共混温度为 160℃,混炼时间为 10min,当 PVC/TPU 的配比为 80/20 时,共混体的性能最佳。另外,在共混体系中加入少量碳酸钙,可以提高共混体的加工性能。肖欢等^[15]采用机械共混的方法制备了 PVC/TPU 共混体,发现随着 TPU 含量的增加,共混体的拉伸强度逐渐下降,在 TPU 为 20 份时趋于平衡,而断裂伸长率和冲击强度是一直在增加,当 PVC/TPU 共混比为 80/20, DOP 为 12 份,有机锡稳定剂为 3 份时力学性能和微观结构最佳。

1.1.4 PVC/MBS PVC 与 MBS 共混能够获得兼有韧性和透光性的 PVC 材料,因此 MBS 被称为 PVC 的透明性冲击改性剂。MBS 是甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元接枝共聚物,其中甲基丙烯酸甲酯使共聚物具有极性,从而使其与 PVC 具备相容性,同时赋予一定的抗冲性;聚丁二烯为柔性链段,赋予共聚物高抗冲性;聚苯乙烯为刚性链段,赋予共聚物一定的刚性和优良的加工型,由于 MBS 与 PVC 的折射率相匹配,极性、溶解度参数均相近,又具有刚、硬、韧综合性能特点,因此, MBS 是 PVC 优良的透明型冲击改性剂。PVC/MBS 共混体凭借其优良的韧性及透明性,几乎占领了所有要求高抗冲和高透明 PVC 制品的应用领域,主要是透明板、膜、管材、仪表壳等,此外还用于生产透明的软、硬工业品和生活日用品等。

在 PVC/MBS 共混体系中,影响共混体冲击强度的因素很多, MBS 的组成及生产工艺对冲击强度有一定的影响^[7]; PVC 的分子量越大,冲击强度提高的幅度越大;在共混体中 MBS 含量少于 8% 时,韧性提高不显著,含量在 10%~17% 时共混的冲击强度最高,含量再高增韧改性效果反而下降。这是因为 MBS 含量过高,使其粒子在 PVC 中难于分散,故而影响了改性效果。

张莹等^[16]发现, MBS 为 PVC 的 12% 时,可使 PVC 的缺口冲击强度从 10kJ/m² 提高到 60kJ/m², 且具有较高的透光率。卢晓等^[17]的研究表明, PVC/MBS 共混物的冲击强度与 MBS 的玻璃化转变温度 (T_g) 有关, T_g 越低,共混物的冲击强度越高。

1.1.5 PVC/SBS(或 SEBS) PVC 含有强极性基团, SBS 则是非极性,且二者的溶解度参数相差较大,两相间相互扩散能力小,界面张力大,从这些方面看, PVC 与 SBS 进行共混有一定的难度,但是通过添加第三组分增容或是将 SBS 改性为极性等方法,可以实现 SBS 增韧 PVC 的效果。

陈绪煌等^[18]以顺酐化聚苯乙烯(PS-g-MAH)作为增容剂,使极性相差较大的 PVC 和 SEBS 的相容性得以改善,当 PVC/SEBS/PS-g-MAH=75/25/6 时,材料的韧性得到极大的改善:常温下共混体系的缺口冲击强度达 50.6kJ/m²,且在 -20℃ 的低温下,该体系的缺口冲击强度也高达 29.8kJ/m²。郝成君等^[19]以通用型 PVC 树脂为基体,使用 SBS-g-MAH 通过双螺杆挤出机对其进行共混改性,结果表明, SBS-g-MAH 的引入可以提高 PVC 树脂的断裂伸长率、冲击强度,而材料的拉伸强度则降低。当 SBS-g-MAH 含量为 5% 时,断裂伸长率出现极大值; SBS-g-MAH 含量为 20% 时,冲击强度出现极大值。陈庆华等^[20]在 PVC/SBS 共混体系的增容技术研究中,借助反应性挤出接枝的方法,在 PVC/SBS 动态硫化过程中引入顺丁烯二酸酐(MAAN),“就地”产生增容,以改善 PVC 与 SBS 间的相容性,此过程可以获得满意的共混效果,可以实现工业化生产。王奇观等^[21]还研究了 PVC/EVA/SBS 三元共混体系,发现由于 EVA 能分别和 PVC、SBS 部分相容,加入到 PVC/SBS 共混体系中可以起到增容作用,而刘春等^[22]也利用 MBS 有效改善 PVC/SBS 共混体系的界面相容性,不但提高了共混体系的缺口冲击强度,而且使其具有较好的光学透明性。徐建波等^[23]采用巴陵石化公司试制的乙烯基吡啶化的极性 SBS(SBSVP 或 SBVP)与 PVC 进行共混,结果表明,极性 SBS 改性 PVC 的效果优于 SBS。作为相容剂使用,与 SBS 复合改性 PVC 的效果优于 EVA、SBS-g-MAH 及 SEBS-g-MAH,和 MBS 与 SBS 复合改性 PVC 的效果相当。邹华维等^[24]研究了经磨盘形力化学反应器碾磨处理后的 PVC/SBS 共混体系的结构与性能。结果表明,经过碾磨的 PVC/SBS 共混体系的 GPC 曲线峰型变宽,峰位向高分子量部分移动, Molau 实验和 FT-IR 均表明在碾磨过程中 PVC-SBS 共聚物生成, SBS 与 PVC 的相容性得到了改善。PVC 的冲击强度为 46kJ/m²,以 PVC 与 SBS 共碾磨产物(MCB)为增容增韧剂可使 PVC/MCB(100/59)的冲击强度高达 68.1kJ/m²。

1.2 聚氯乙烯/热塑性弹性体共混体制备技术

1.2.1 机械共混法 机械共混法是将诸聚合物组分在混合设备如高速混合机、双辊混炼机、挤出机中均匀混合,是应用极为广泛的一种方法。PVC/CPE、PVC/EVA、PVC/TPU、PVC/MBS 和 PVC/SBS 共混物均可采用该方法进行制备。此法具有设备简单、成本低、易操作等优点,是最具工业应用价值的共混方法。

1.2.2 反应共混法 PVC/EVA 共混物除可以采用机械共混法制备外,还可以采用接枝共聚-共混法。此法首先将 EVA 溶于氯乙烯中形成均匀溶液,然后加热预聚合,预聚过程中随聚氯乙烯的生成产生相分离,此后转入悬浮聚合,温度控制在 60℃左右,聚合时间 15h。PVC/TPU 共混物也可以采用反应共混法,即将 PVC 粉料与合成 TPU 的原料一起加入到反应釜中,在进行 TPU 的聚合反应中,同时完成与 PVC 的共混。该法工艺流程简短,生产效率高,但共混物的性能不如机械共混法^[25]。反应共混法还可以在挤出机中实现。Parnell 等^[26]采用反应共混法制得了 PVC/TPU 共混物,并对其反应动力学进行了研究。

1.2.3 动态硫化方法 动态硫化法于 1962 年由 Gessler 首先提出,所谓动态硫化是指橡胶(或弹性体)在与树脂共混时,借助交联剂和强烈的机械剪切应力作用进行硫化反应的过程。此方法可克服简单机械共混法制备的热塑性弹性体的缺陷,同时还能保持简单机械共混法制备的热塑性弹性体的固有特性。共混物的力学性能受硫化体系和加工条件的影响,压缩永久变形、拉断永久变形、耐油等性能均优于简单机械共混物,且共混物为假塑性流体。根据动态硫化过程中橡胶的硫化程度可分为部分动态硫化和动态全硫化。汪济奎等^[27]采用动态硫化法制得了性能优异的 HPVC/CPE 共混物。

2 影响热塑性弹性体增韧 PVC 冲击强度的因素

2.1 基体树脂的影响

由于 PVC 的种类较多,性能各异,其可增韧的幅度也有很大差异。影响 PVC 增韧效果最大的一个因素是其分子量,一般地说,PVC 的分子量增加,其增韧后的冲击强度提高的幅度较大。但 PVC 分子量太大时加工性能下降,反而有损于产品的综合性能。

高聚合度聚氯乙烯(HPVC)通常指平均聚合度在 1700 以上(常用的平均聚合度为 2500)或分子间具有交联结构的聚氯乙烯树脂。与普通 PVC 相比,HPVC 具有力学性能、消光性更好,压缩永久变形和热变形性更小,耐疲劳、耐磨耗、耐热、耐寒、耐溶剂性优异,增塑剂吸收能力更强等优点^[27],是制备 PVC/热塑性弹性体共混体的理想材料。

据文献报道^[28],HPVC 含有一定的微晶结构,这种微晶结构在体系中起着物理交联而形成网络结构的作用,在添加增塑剂的情况下,增塑剂可以进入无定形区的大分子之间,在高温下可塑化加工。但在常温下,大分子链间的滑移困难,能防止一定的塑性形变,显示出一定的类似橡胶的弹性^[29]。另外,HPVC 可以像普通 PVC 一样,以 HPVC 为主体材料,加入改性剂、增塑剂、稳定剂、填充剂、润滑剂等组分制备出比 PVC/TPE 性能更优异的 HPVC/TPE。郭素华等^[30]均采用 HPVC 与 TPU 共混制得了性能优异的高分子合金。

2.2 弹性体性能的影响

弹性体的各项性能中,玻璃化转变温度(T_g)和交联度对增韧效果的影响最大。弹性体的 T_g 越低,则增韧效果越好,一般弹性体的 T_g 在 -40℃以下最好^[7]。这是因为要提高 PVC 的冲击强度,必须产生大量的剪切带和银纹来吸收冲击能,因而就必须有数量较多、强度适当的应力集中场来引发剪切带和银纹。为了使 PVC 中具有这样的应力集中场,所用的弹性体与 PVC 必须是不完全相容的,并且弹性体的模量要大大低于 PVC 的模量。若弹性体的模量低,弹性体就应该处于高弹态,所以弹性体的 T_g 越低,增韧效果就越好。弹性体的交联度也有一个最适宜的范围,交联密度过大,弹性体模量就高,这会失去弹性体的特性,难以发挥增韧的作用;交联密度过小,加工时受剪切作用时弹性体相容易发生变形破裂,这也不利于提高弹性体的增韧效果。最佳的交联密度需要通过实验来确定。

2.3 增韧剂含量的影响

增韧剂含量增加时,银纹的引发、支化及终止速率也增加,冲击强度随之提高。但当增韧剂的含量超过一定限度时,冲击强度提高渐缓。实际上并不能用大量增加增韧剂的方法来提高冲击强度,因为随着增韧剂含量的增加,PVC的耐热、拉伸、弯曲以及表面硬度等指标均有所下降,并且材料的加工性能变坏。所以增韧剂的用量是根据综合平衡来考虑的。PVC品种及增韧剂种类不同,增韧剂的用量各不相同,但大致在5%~20%^[8]。

2.4 弹性体相畴尺寸的影响

若相畴尺寸过大,则分散相与连续相的接触面积小,导致因为和剪切带数量有限,增韧的效果不佳;若相畴尺寸过小(小于银纹尺寸),又起不到终止银纹的作用,冲击强度的提高幅度也极有限,因此相畴尺寸存在一个最佳值。根据PVC和弹性体品种的不同,最佳的相畴尺寸亦有所不同。此外,相畴尺寸较大对引发银纹有利,相畴尺寸小对诱发剪切带有利。因此,从银纹终止和支化的角度来看,将一定范围内大小不同的弹性粒子以适当比例混合起来效果最佳。

2.5 弹性体颗粒内PVC包容物的影响

弹性体与PVC共混后,弹性并非以纯增韧剂形态分散于PVC连续相中,而是其中包覆有PVC粒子。弹性体颗粒内包容物使弹性体相的有效体积增大,银纹可在增韧剂用量较小的情况下,使材料达到较高的冲击强度。但若包容物过多,使弹性体模量过高,接近PVC的模量,就会失去引发和终止银纹的能力,起不到增韧的作用,因此,包容物的含量也有一个最佳值^[7]。

2.6 PVC/弹性体共混体相态结构的影响

弹性体与PVC的相容性以及两相界面的粘合力对共混体的冲击强度影响很大。增韧剂与PVC的相容性有一最佳值,相容性太差,两相的粘合力不足,在使用过程易出现分层、开裂等现象,导致共混物的性能下降或不稳定;相容性太好时,分散相相畴尺寸很小,甚至易于形成均相体系,也不会产生很好的增韧效果。一般增韧剂与PVC的相容性较为接近时效果最佳。通常PVC与其增韧剂的相容性都不是太好,需要进行增容处理。提高相容性的方法有:加入增容剂、加入大分子共混剂、在聚合物分子间引入相互作用的基团、加入嵌段共聚物和采用互穿网络聚合物(IPN)技术等。

两相界面间的粘合力对冲击性能的影响也不容忽视。只有在连续相与分散相间有良好的粘合力时,增容剂粒子才能有效地引发、终止银纹并分担施加的符合。两相结合力较弱时则不能很好地发挥上述三种作用,银纹体系的冲击强度就低。共混体系相容性好有助于界面粘合力的提高,但此时不易形成宏观均相微观分相的结构,增韧效果反而不佳。通常采用加入界面改性剂或采用接枝或嵌段共聚物的方法来增加界面的粘合力。

3 改善PVC/TPE共混体系相容性的方法

当PVC与非极性的热塑性弹性体进行共混时,由于极性差别较大,共混体系易产生相分离,所以必须对共混体系进行增容改性。相分离的共混体系中存在3个区域:即各自独立的相(分散相和连续相)及两相之间的界面层。界面层性质决定着共混体系的稳定性和力学性能。为获得好的界面结构要遵循溶解度参数相近原则和界面张力相近原则。据此,共混体系的增容方式通常可采用以下几种方法。

3.1 通过共聚改性提高体系相容性

PVC与SBS溶解度参数相差较大,两相间相互扩散能力小,因此二者形成的共混物性能较差,SBS对PVC起不到增韧作用。通过共聚改性来提高SBS的极性,可以有效地提高二者的相容性,从而获得性能理想的聚合物材料。陈庆华等^[20]借助反应性挤出接枝的方法,在PVC/SBS动态硫化过程中引入顺丁烯二酸酐(MAAN),MAAN与SBS在挤出的过程中发生接枝共聚反应,从而提高了SBS的极性,改善了二者之间的相容性,实现了SBS对PVC的增韧改性。采用该方法的还有郝成君^[19]。Ahn等^[31]通过氯化乙烯对氯乙烯的共聚改性制备了氯乙烯和氯化乙烯共聚物[P(VDC-VC)],增加了P(VDC-VC)与TPU的相容性。冯晋华等^[32]为进一步改善CPE与PVC的相容性,改善CPE与PVC的界面结合,将甲

基丙烯酸甲酯接枝于 CPE, 开发出接枝共聚产品 CPE-g-MMA, 用其与 PVC 共混, 抗冲改性效果明显优于 PVC/CPE 体系。此外, E-VA-CO 三元共混物与 EVA 相比, 由于在分子结构单元中引入了酮羰基, 使极性提高, 促进了与 PVC 的相容^[7]。

3.2 通过化学改性改善相容性

将聚乙烯氯化或氯磺化制得的氯化聚乙烯(CPE)和氯磺化聚乙烯(CSM)可与 PVC 组成相容性较好的共混体系。Xie 等^[33]以过氧化苯甲酰为引发剂, 顺酐化的 SBS 钠离子聚体为自乳化剂, 在稳定的环己胺/水乳液中成功地将丙烯酰胺接枝到顺酐化的 SBS 钠离子聚体, 研究了接枝共聚物对 PVC/SBS 共混体系的增容效果。结果表明, 接枝共聚比顺酐化的钠离子聚体对 PVC/SBS 的增容剂效果更好, 共混体系的玻璃化温度相互靠近。徐建波等^[23]采用巴陵石化试生产的极性化 SBS(SBSVP 或 SBVP)与 PVC 共混, 抗冲改性效果优于未改性的 SBS。

3.3 加入相容剂改善相容性

聚合物共混物通常为两相体系, 为获得良好的性能, 要求共混组分之间具有良好的相容性。然而, 能够具有良好的相容性并可以直接共混的体系是相当少的。为提高体系的相容性, 可采用各种方法, 采用相容剂是最简单的方法。相容剂的作用机理是富集在两相界面处, 改善两相之间的界面结合。王奇观等^[21]为改善 PVC 与 SBS 的相容性, 加入了与 PVC 和 SBS 均具有部分相容的 EVA 来提高共混体的相容性, 获得较满意的效果。刘春等^[22]在 PVC 与 SBS 共混体系中加入 MBS 从而构成三元共混体系, MBS 在此共混体系中起到了相容剂的作用。方少明等^[34]以 SBS-g-MMA 为增容剂研究 PVC/TPU/SBS-g-MMA 合金体系的物理性能、流变性能时发现, SBS-g-MMA 共聚物对合金 PVC/TPU 具有明显的增容效果, 而且可明显改善 PVC/TPU 合金的加工性能。李春刚等^[35]采用自制的聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯两嵌段共聚物作为 PVC/SBS 共混体系的增容剂, 研究了增容剂的用量、分子结构等因素对共混体系动态力学性能的影响, 研究结果表明增容效果与增容剂的分子结构密切相关。Pita 等^[36]以邻苯二甲酸二异癸酸酯(DIDP)作相容剂制备了 PVC/DIDP/TPU 合金, 并且与 PVC/DOP/TPU 进行了比较研究, 发现 DIDP 与 DOP 对 PVC 的性能影响几乎一样, 但 TPU 的含量对合金 PVC/TPU 的性能有显著的影响。

4 结束语

聚氯乙烯/热塑性弹性体共混体成型加工方便, 能耗低, 可以再生利用, 而且相对于 PVC、热塑性弹性体单一组分, 具有压缩永久变形小、热形变小、回弹性大、耐热、耐寒、耐油、耐光、耐磨、良好的表面特性、粘接性等一系列综合优点, 在汽车领域、电线、电缆及电器、土木建材、管材、日用品等多个领域有很广泛的应用, 国内外对其进行的研究活动也十分活跃。相信今后随着增韧机理的和微观相态结构的进一步深入研究, 对增韧途径、技术的不断探索, PVC/热塑性弹性体共混体会得到更全面更快速的发展。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 塑料工业手册-聚氯乙烯, 北京: 化学工业出版社, 1999, 12
- [2] 苑会林, 姜庆等. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 8~10
- [3] 贾仁广, 何杰, 吴香发. 聚氯乙烯, 2007, (4): 28~30
- [4] 周丽玲, 兰玉胜, 杨静漪, 吴其晔. 中国塑料, 2002, 16(11): 36~39
- [5] Whittle A J, Burford R P, Hoffman M J. Plastics, 2001, 30(9): 434
- [6] 曾仁强, 刘小平, 余乃梅. 厦门大学学报, 1999, 38(3): 422~428
- [7] 吴陪煦, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2003, 207~236
- [8] 高俊刚, 杨丽庭, 李燕芳. 改性聚氯乙烯新材料. 北京: 化学工业出版社, 2002, 56
- [9] 王娟娟, 马晓燕, 王颖, 冯立起. 绝缘材料, 2003, (3): 40~45
- [10] 叶成兵, 张军, 周胜中. 中国塑料, 2004, 18(8): 48~52
- [11] 赵永仙, 潘炯玺, 潘东升, 张敬榕. 塑料科技, 1999, (1): 7~9
- [12] Chang Sik Ha, Yiyeon Kim. Polymer, 1998, 39(20): 765~770

- [13] 周达飞,唐颂超. 高分子材料成型加工. 北京: 中国轻工业出版社, 2000, 60~123
- [14] 许晓秋, 常津, 张爽男, 等. 塑料工业, 1999, 27(4): 9~11
- [15] 肖欢. 热塑性聚氨酯弹性体增韧聚氯乙烯的研究. 西安: 西安科技大学, 2009.
- [16] 张莹, 郝海娟, 郝广杰, 等. 中国塑料, 1998, 12(3): 47~51
- [17] 卢晓, 吕秀玲, 张效全, 等. 化工科技, 2000, 8(4): 18~22
- [18] 陈绪煌, 严海彪, 李纯清. 合成橡胶工业. 2006, 29(5): 380~383
- [19] 郝成君, 刘向云, 陶建红. 河南城建学院学报, 2009, 18(6): 43~45
- [20] 陈庆华, 钱庆荣. 福建师范大学学报(自然科学版), 1998, 14(2): 51~54
- [21] 王奇观, 乔聪震, 高青雨. 化学研究, 2000, 11(1): 43~44
- [22] 刘春, 邹华维, 刘鹏波. 塑料工业, 2007, 35(2): 17~19
- [23] 徐建波, 郭智勇, 夏金魁, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 196~200.
- [24] 邹华维, 徐闻. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 214~217
- [25] 叶成兵, 张军. 中国塑料, 2003, 17(10): 1~7
- [26] Parnell S, Mink. Polymer, 2005, (46): 36~46
- [27] 汪济尧, 饶炬, 程树军. 华东理工大学学报, 2001, 27(6): 651~655
- [28] Marcilla A, Garcia S, Garcia-Quesada J C. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, (71): 457~463
- [29] 严海彪, 柯清泉, 石文鹏. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 1651
- [30] 郭素华, 高留意. 中国塑料, 2001, 15(5): 36~38
- [31] Ahn T O, Han K T, Jeong H M, et al. Polym Int, 1992, 29(2): 115~120
- [32] 冯晋华, 张鹏, 赵季若, 等. 弹性体, 2008, 18(5): 43~46
- [33] Xie H Q, Deng J C, Xie D. J Appl Polym Sci, 2005, 97(3): 1248~1253
- [34] 方少明, 陈志军, 李淑勉, 等. 中国塑料, 1999, 13(5): 31~34
- [35] 李春刚, 郝广杰, 郭天瑛, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 132~134.
- [36] Pita V JRR, Sampaio EEM, Monteiro EEC. Polymer Testing, 2002, 21(5): 545~550.

Progress in Studies on the Toughening Modification of PVC/ TPE Blends

LIU Yun-xue^{1,2}, TENG Fei¹, Fan Zhao-rong¹, GU Ya-xin^{1,2}, JIAO Cui-ping¹

(1. School of Material Science and Engineering, Shenyang Jian Zhu University, Shenyang 110168, China;

2. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Polyvinyl-chloride(PVC) is one kind of general resins with fine performances and low price, but PVC must be modified because of its brittleness, bad thermal stability and poor processability. These problem srestrict its further applications in some high-performance aspects. PVC composites with high performances can be obtained by blending with thermoplastic elastomer (TPE) to carry toughening modification. The blending of toughening PVC is the easiest method. In this thesis, the classification, toughening mechanisms and preparation methods were reviewed. The influencing factors of the early strength to PVC/ TPE and the compatibilizing methods about immiscible polymer blend were also introduced.

Key words: Poly(vinyl chloride); Thermoplastic elastomer; Blending; Toughening modification