

研究简报

# 纳米级 $\text{CaCO}_3$ 对聚氯乙烯/丙烯酸酯橡胶的增韧改性

吴立波 华幼卿\* 黄玉强  
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 采用丙烯酸酯橡胶 (ACR)、纳米级  $\text{CaCO}_3$  对聚氯乙烯 (PVC) 进行增韧改性, 并对该体系的断裂面形貌和加工流变性能进行了研究。结果表明, 纳米级  $\text{CaCO}_3$  能进一步改善 PVC/ACR 共混合金的冲击性能; 其加工流变性能不仅没有降低, 而且略有提高。

**关键词:** 聚氯乙烯; 丙烯酸酯橡胶; 纳米级  $\text{CaCO}_3$ ; 抗冲性能; 加工流变性能

**中图分类号:** TQ 325.3

聚氯乙烯/丙烯酸酯橡胶 (PVC/ACR) 是一种性能优良的门窗型材专用树脂, ACR 的加入显著提高了 PVC 的冲击韧性<sup>[1,2]</sup>。近年来, 随着无机粒子微细化技术和粒子表面处理技术的发展, 特别是纳米级无机粒子的出现, 塑料的增韧改性已由在塑料中加入橡胶类弹性体向加入超细粒子方向发展。鉴于纳米粒子以其独特的“表面效应”、“体积效应”及“量子效应”而显著地区别于一般的颗粒与块体材料, 将其用于聚合物的填充体系, 可制备高性能的复合材料<sup>[3,4]</sup>。本文采用新型超重力反应结晶法合成的纳米级  $\text{CaCO}_3$  和 ACR 共同增韧 PVC, 欲使材料达到超韧化水平, 进一步扩展其使用温度范围。

## 1 实验部分

### 1.1 原料规格

聚氯乙烯树脂 (PVC), SG-5, 天津化工厂; 丙烯酸酯橡胶 (ACR) 冲击改性剂, KM355P, 新加坡吴羽有限公司; 加工助剂 ACR-401, 苏州安立化工有限公司; 纳米级  $\text{CaCO}_3$ , 日本进口; 纳米级  $\text{CaCO}_3$  (平均粒径约 20 nm), 本校纳米材料实验室研制, 并进行了表面改性。

### 1.2 设备与仪器

双辊筒炼塑机, SK-160B/160  $\times$  320, 上海橡胶机械厂; 平板硫化机, XQLB-350  $\times$  350, 上海第一橡胶机械厂; 简支梁冲击试验机, XJ-40A, 吴忠材料试验机厂; HAAKE 转矩流变仪, Rheomix600p;

扫描电子显微镜, Cambridge250M K3, 英国剑桥仪器厂。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 试样的制备与冲击性能测试** PVC, ACR, 纳米级  $\text{CaCO}_3$  及其它助剂在高速搅拌机中捏合 4 min, 于开炼机上 170 ~ 180  $^{\circ}\text{C}$  下塑炼 8 ~ 9 min, 再在平板硫化机上于 175  $^{\circ}\text{C}$  下热压成板材。将板材按 GB1043—79 制成缺口冲击试验样条, 按 GB1043—79 测定冲击性能。

**1.3.2 流变性能测试** 采用 Rheomix600P HAAKE 转矩流变仪, 加入已混合好的物料约 70 g, 仪器设定温度为 175  $^{\circ}\text{C}$ , 转速为 30 r/min, 测定试样的熔融时间, 最大、最小及平衡扭矩。

**1.3.3 形态结构分析** 采用英国 Cambridge 250M K3 型扫描电子显微镜观测 PVC/ACR/纳米  $\text{CaCO}_3$  共混合金冲击断裂面形貌。已冲断样条断面截取 2 ~ 3 mm, 将断口朝上, 用导电胶粘附于样台上, 镀金, 置于 SEM 样品室观察, 拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVC/ACR/纳米级 $\text{CaCO}_3$ 的冲击性能

为了考察纳米级  $\text{CaCO}_3$  对 PVC/ACR 共混合物冲击性能的影响, 在 PVC/吴羽 ACR (100/10, 质量比) 中分别加入日本产及本校纳米级  $\text{CaCO}_3$ , 其简支梁缺口冲击强度试验结果见表 1。

由表 1 可知, 国内研制的纳米级  $\text{CaCO}_3$  和日本同类产品一样, 随着  $\text{CaCO}_3$  用量的增加, 体系缺口冲击强度显著上升, 用量在 6 份时, 冲击强度达到最大值, 其值比改性前分别提高了 46 % (日本纳米级

收稿日期: 2000-11-03

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

表 1 纳米级  $\text{CaCO}_3$  对 PVC/ACR(100/10, 质量比)  
共混物冲击性能的影响

Table 1 The effect of nanometer  $\text{CaCO}_3$  contents on impact  
strength of PVC/ACR(100/10, mass ratio) blends

共混物组成 $m/g$			缺口冲击强度 $^*/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	
PVC	ACR	$\text{CaCO}_3$	日本产	本校研制
100	10	0	42.58	42.58
100	10	2	57.68	46.2
100	10	6	62.2	62.1
100	10	10	53.6	57.9
100	10	14	46.4	55.1

\* 测试温度 23

$\text{CaCO}_3$ ) 和 47 % (本校研制纳米级  $\text{CaCO}_3$ )。这是由于随着填料的微细化, 粒子比表面积增大, 与基体接触面积增大, 材料受到冲击时, 会产生更多的银纹, 吸收冲击能。进一步分析可知, 表面改性后的纳米级  $\text{CaCO}_3$  与基体树脂粘合良好, 在与基体脱粘之前, 当受到外界拉伸应力时, 基体对纳米粒子的作用力在两极处为拉应力, 在赤道位置则为压应力。同时由于力的相互作用, 球粒附近位置的基体树脂也受到来自纳米级  $\text{CaCO}_3$  粒子的反作用力, 三个轴向应力的协同作用有利于基体的屈服。此外, 界面脱粘后, 离子周围形成一个空穴, 由应力分析可知, 空穴应力为拉应力, 其大小为原基体应力的三倍, 因此, 当基体树脂应力尚未达到其屈服应力时, 局部就已经开始产生屈服。上述应力集中和界面脱粘产生的基体屈服均需消耗更多的能量, 从而使纳米级  $\text{CaCO}_3$  对 PVC 具有显著的增韧作用。但当纳米级  $\text{CaCO}_3$  用量增大时, 粒子过于接近, 所引发的银纹组合成大的裂纹, 材料冲击强度反而下降。且纳米级  $\text{CaCO}_3$  用量增加后, 在基体中分散更加困难, 易使粒子聚团。而团聚的粒子表面缺陷容易引起 PVC 基体树脂损伤而产生应力集中, 也是造成冲击强度下降的原因。因此, 纳米级  $\text{CaCO}_3$  的加入量不可过多, 否则会使性能下降。

## 2.2 PVC/ACR/纳米级 $\text{CaCO}_3$ 的断裂形貌

PVC 及 PVC/ACR/纳米级  $\text{CaCO}_3$  断面形态如图 1~3 所示。

由图 1 可知, 纯 PVC 的断裂面比较光滑, 仅有小纤维状拉丝, 说明其韧性很差。图 2 表明, PVC/ACR 共混合金的断裂面比纯 PVC 粗糙, 而且有大量的微纤状拉丝, 说明其韧性比纯 PVC 显著改善。图 3 表明, PVC/ACR/纳米级  $\text{CaCO}_3$  的断裂面十分

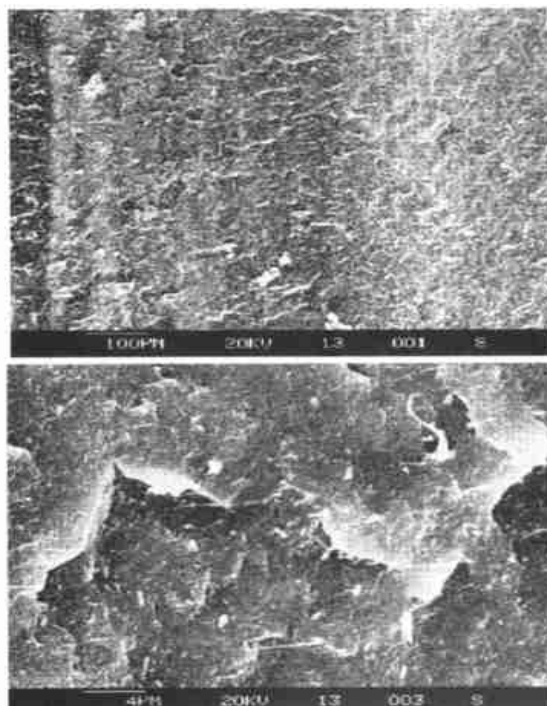


图 1 不同放大倍数的纯 PVC 断裂面扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photo of fractured surface of PVC

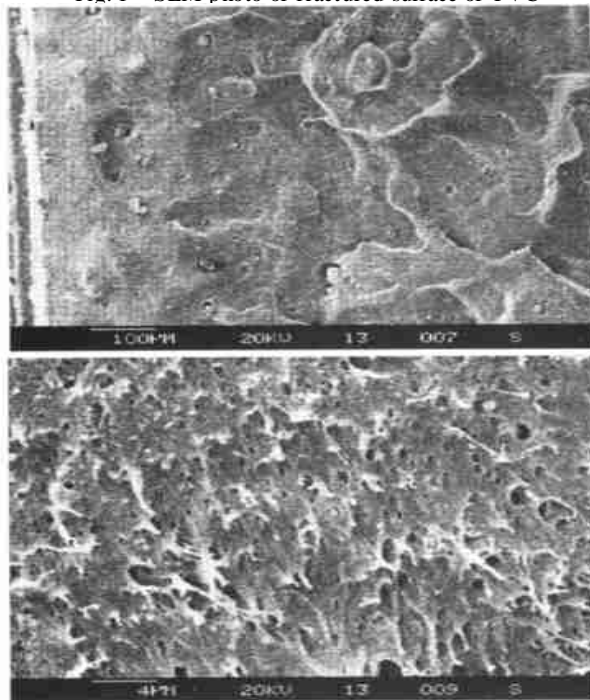


图 2 不同放大倍数的 PVC/吴羽 ACR(100/10)  
断面扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photo of fractured surface of PVC/ACR  
(100/10) blends

粗糙, 有大量的等轴韧窝, 抛物线韧窝以及微纤状拉丝, 具有典型的韧性断裂特征。而且纳米级  $\text{CaCO}_3$  在基体树脂中分散良好, 与基体结合也较好, 说明其

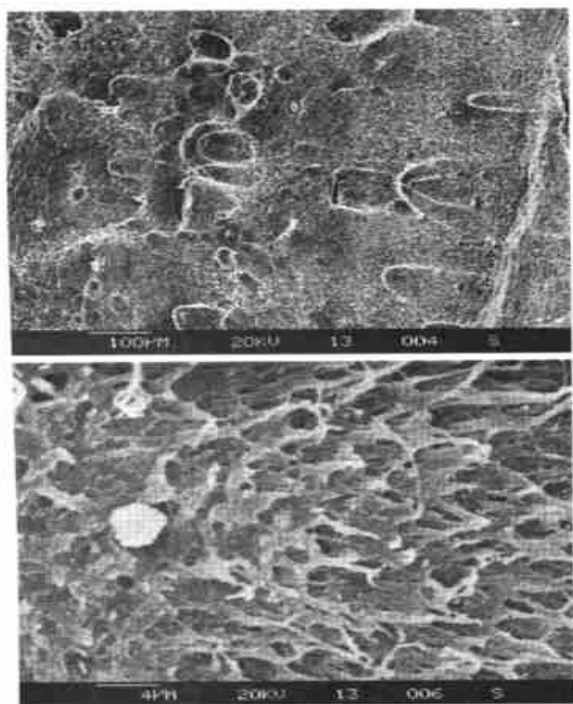


图 3 不同放大倍数的 PVC/ 吴羽 ACR/ 纳米级 CaCO<sub>3</sub> (100/ 10/ 6) 断面扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photo of fractured surface of PVC/ ACR/ nanometer CaCO<sub>3</sub> (100/ 10/ 6) blends

韧性最好。

2.3 PVC/ ACR/ 纳米级 CaCO<sub>3</sub> 的加工流变性能

PVC/ACR/ 纳米级 CaCO<sub>3</sub> 的转矩流变实验结果如表 2 所示。由表 2 可知,纳米级 CaCO<sub>3</sub> 改性的 PVC/ ACR 体系与未改性体系比较,前者塑化时间变化不大,但有降低趋势,说明在本实验条件下,该种新型填料在改善体系力学性能的同时,加工流变性能仍然良好。同时平衡扭矩值略有下降,这可能

表 2 纳米级 CaCO<sub>3</sub> (日本产)对 PVC/ ACR(100/ 10) 共混物流变性能的影响

Table 2 The effect of nanometer CaCO<sub>3</sub> (produced in Japan) contents on rheology property of PVC/ ACR(100/ 10) blends

塑化时间 / min	塑化温度 /	扭矩/ (N ·m)			平衡温度 /
		最小	最大	平衡	
0.69	165	25.5	35.7	25.0	189
0.88	167	19.3	35.8	23.4	189
0.66	163	28.0	36.8	23.3	190
0.53	160	24.0	36.0	22.9	189
0.55	165	20.0	40.0	22.2	189

是由于外覆表面改性剂的 CaCO<sub>3</sub> 在 PVC 塑化时受到表面改性剂的影响而具润滑作用,导致分子间摩擦力减少,流动性提高。

致谢:本文所用纳米级 CaCO<sub>3</sub> 是由本校化学工程学院陈建峰、王玉红老师提供的,在此深表谢意。

参 考 文 献

[1] 潘祖仁,邱文豹. 塑料工业手册:聚氯乙烯. 北京:化学工业出版社,1999

[2] John T, Ldtz J R. Impact modifiers for PVC. J of Vinyl Technology, 1993, 15(2): 82~99

[3] Stevenson J C. Impact modifiers: Providing a boost to impact performance. J of Vinyl & Additive Technology, 1995, 1(1): 41~45

[4] 韩宝仁,刘善元,刘荣梅,等. 硬质 PVC 门窗异型材用聚丙烯酸酯类 (ACR) 抗冲击改性剂. 塑料, 1997, 26(6): 28~42

Study on toughening of PVC/ ACR by the way of blending with nanometer CaCO<sub>3</sub>

WU Li-bo HUA You-qing HUANG Yu-qiang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The improvement of impact strength of polyvinyl chloride (PVC) by the way of blending with acylic rubber (ACR) and nanometer CaCO<sub>3</sub> was discussed. The fractured surface and processing rheology property were also analysed. Results show that the nanometer CaCO<sub>3</sub> can further improve the impact strength of PVC/ ACR blend and the rheology property of the system.

**Key words:** polyvinyl chloride; acylic rubber; nanometer CaCO<sub>3</sub>; impact resistance; processing rheology