

CPE对纳米CaCO₃增韧PVC复合材料界面和性能的影响

孙水升, 李春忠, 张玲, 曹宏明

(超细材料制备与应用教育部重点实验室, 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 研究了CaCO₃/CPE(氯化聚乙烯)/PVC(聚氯乙烯)纳米复合材料的结构和性能, 探讨了CPE对纳米CaCO₃/PVC复合材料界面作用和力学性能的影响. SEM结果显示, 引入CPE可明显改善纳米CaCO₃颗粒在PVC基体中的分散性和相容性, 提高其界面作用. 引入界面作用参数定量表征纳米CaCO₃颗粒与基体之间的界面结合作用, 证实随着CPE加入量的增大, 基体和颗粒之间的界面作用逐渐增大. 力学性能研究表明, 相对于仅用纳米CaCO₃增韧PVC, 在CPE加入量为PVC的0~8%(ω)范围内, 用CPE和纳米CaCO₃协同增韧可以更好地提高复合材料的冲击强度. 复合材料的冲击强度在CaCO₃/CPE/PVC质量比为25/8/100时达到纯PVC的5.6倍, 是纳米CaCO₃/PVC(25/100)体系的2倍.

关键词: 聚氯乙烯; 氯化聚乙烯; 碳酸钙; 弹性体; 增韧; 界面作用

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)05-0568-04

1 前言

聚氯乙烯(PVC)由于抗冲击强度低, 必须对其进行增韧改性. 氯化聚乙烯(CPE)是一种传统的弹性体, 由于其价格低廉、增韧效果好, 被广泛用来增韧聚氯乙烯. 用其增韧聚氯乙烯虽然使复合材料的韧性得到很大提高, 但降低了材料的强度、刚度和热稳定性及加工流动性^[1,2]. 无机纳米颗粒增韧主要是纳米CaCO₃单独改性聚氯乙烯, 使材料的韧性、强度、刚性等得到提高, 但相对弹性体增韧, 韧性提高有限, 随着无机颗粒填充量的增加出现了无机颗粒分散性和体系流动性变差等缺陷^[3,4], 而且采用无机纳米粒子增韧要求基体具有一定的韧性, 对脆性材料增韧效果不很明显. 为了消除弹性体和无机纳米颗粒改性PVC的弊端, 近年来采用无机纳米颗粒和弹性体协同改性聚氯乙烯, 取得了不错的结果. 国内也有很多学者研究了纳米CaCO₃/CPE/PVC体系的性能, 曾晓飞等^[5]发现, 相对于仅用纳米CaCO₃增韧, 引入CPE能更好地提高PVC复合材料的韧性, 魏刚等^[6]、武德珍等^[7,8]采用二次加工方法, 先将CPE包覆在纳米CaCO₃上, 再与PVC共混, 发现纳米CaCO₃在基体中分散性大大提高. 但他们的研究主要集中在复合材料的性能和分散形态上, 对界面的研究, 特别是定量表征界面结合强度的研究鲜有报道. 为此本研究引入TPT^[9]方程半经验界面作用参数来定量表征聚氯乙烯复合材料基体和纳米CaCO₃颗粒界面的结合情况, 并研究了加入CPE对纳米CaCO₃/PVC复合材料力学界面和机械性能的影响.

2 实验

2.1 实验原料

WS-1000s 聚氯乙烯树脂; 135A 氯化聚乙烯, 上海氯碱化工股份有限公司提供; SP200 纳米碳酸钙, 粒度为60~90 nm, 采用硬脂酸表面包覆, 包覆率2.5%(ω), 上海卓越纳米新材料公司; 其他加工助剂均为工业级, 市售.

2.2 试样制备和性能测试

2.2.1 试样的制备

将聚氯乙烯、纳米CaCO₃、CPE及各种助剂按表1配比从左到右依次加入SHR-10A型高速混合器中, 在1440 r/min转速下高速混合10 min, 然后在170℃的SK-160B双辊筒炼塑机上混料塑化10 min, 在190℃及14.5 MPa系统压力下的QLB-25D/Q型平板硫化机上压成厚4 mm的板材, 冷却到室温后裁剪成标准样条.

表1 原料组成配比

Table 1 The mixture ratio of composite (g)			
PVC	Processing assistants	CPE	Nano-CaCO ₃
300	24.3	0-24	0-90

2.2.2 性能测试

采用Polylab System Rheomix600p型Haake流变仪, 在恒定温度175℃和转速60 r/min下测试材料的转矩曲线, 记录曲线平稳部分的转矩即为平衡转矩. 采用日本岛津AG-2000万能材料试验机按照GB1040测试材料的拉伸性能, 拉伸速率为10 mm/min; 冲击强度采用XJU-2.75型悬臂梁冲击试验机(河北承德材料试验机厂), 将试样裁成GB1843要求形状, 在(23±2)℃下放置

收稿日期: 2004-11-10, 修回日期: 2004-12-30

基金项目: 上海市基础研究重大项目基金资助(编号: 04DZ14002); 国家基础研究重大项目前期研究专项基金资助项目(编号: 2002CCA02200); 国家自然科学基金资助项目(编号: 20236020, 20176009); 教育部《跨世纪优秀人才培养计划》资助项目; 上海市纳米科技基金资助项目

作者简介: 孙水升(1979-), 男, 浙江省上虞县人, 博士研究生, 材料学专业; 李春忠, 通讯联系人.

24 h后,再于(0±1)℃的冰水混合物中放置3 h以上,取出后在10 s之内测试样条的冲击强度.采用JSM-6360LV型扫描电镜(JEOL, Japan)观察纳米CaCO₃在聚氯乙烯中的分散情况.

3 结果和讨论

3.1 纳米复合材料流变性能

图1为不同CPE含量时纳米CaCO₃改性PVC体系的流变曲线.从图可以发现,PVC复合材料体系平衡转矩随着纳米CaCO₃填充量的增加先减小后增大.由于少量无机颗粒进入PVC/CPE体系,使CPE/PVC分子之间的作用力部分被CPE/PVC和纳米CaCO₃之间的作用力替代.由于纳米CaCO₃表面覆盖了长链烷基,其与

PVC/CPE体系的作用比较弱,所以复合体系分子间作用力减小,复合材料体系粘度下降,导致复合体系的平衡转矩变小.随着纳米CaCO₃填充量的增加,无机颗粒之间以及无机粒子与聚合物基体之间的摩擦作用增大,使纳米CaCO₃/CPE/PVC体系流动性变差,平衡转矩增大.在不添加CPE时,纳米CaCO₃/PVC的质量比为10/100时复合材料体系平衡转矩最低;当加入占PVC树脂量4%(ω)的CPE后,纳米CaCO₃/PVC的质量比为5/100时,体系的平衡转矩最低.这可能是由于在CaCO₃/PVC体系中加入CPE后,纳米CaCO₃颗粒在体系中的分散性或颗粒与基体之间的作用力发生了变化,导致体系平衡转矩最低点变化.

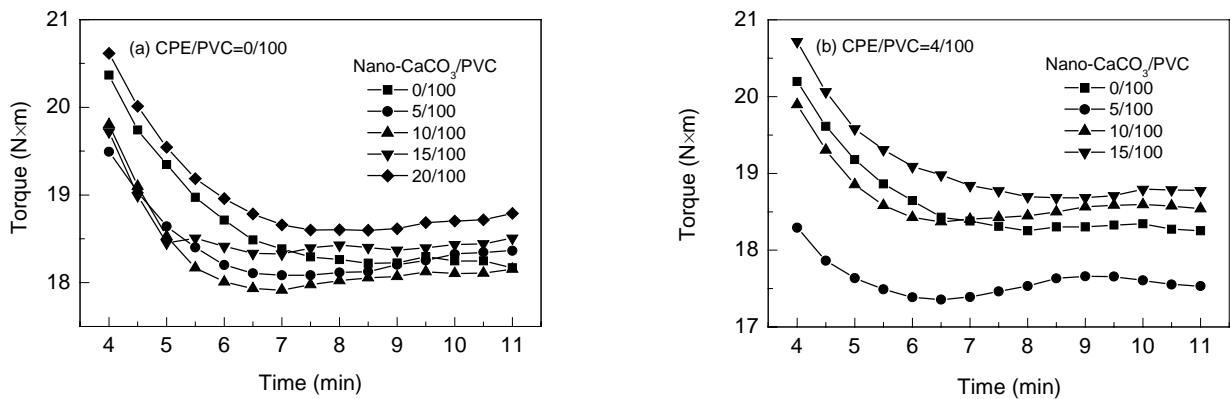
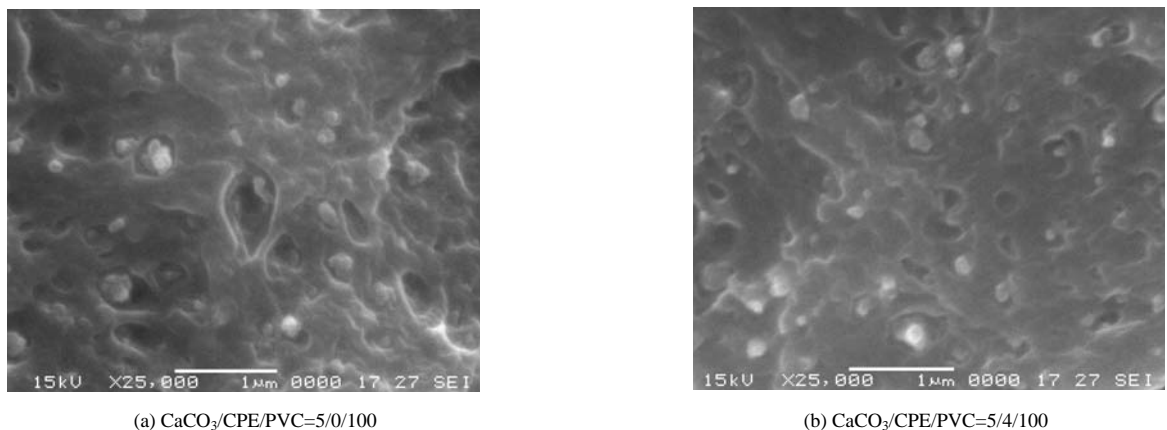


图1 不同CPE含量时纳米CaCO₃/CPE/PVC体系的平衡转矩
Fig.1 Effect of CPE content on the equilibrium torque of CaCO₃/CPE/PVC



(a) CaCO₃/CPE/PVC=5/0/100 (b) CaCO₃/CPE/PVC=5/4/100

图2 纳米CaCO₃颗粒在PVC基体中的分散情况
Fig.2 Dispersion state of CaCO₃ nanoparticles in PVC matrix

3.2 纳米CaCO₃在PVC基体中的分散形貌

图2为CPE/PVC质量比为0/100和4/100时纳米CaCO₃颗粒在PVC基体中的分散形态.从图可以看出,不添加CPE时纳米CaCO₃/PVC断面有很多大孔洞,而且基体和颗粒之间的界面脱落比较严重;而添加CPE

后纳米CaCO₃/PVC断面大的孔洞消失,在材料断面上虽然存在因颗粒脱落产生的空洞,但相对不加CPE时有明显改善,表明纳米CaCO₃颗粒与PVC基体之间的界面相容性得到明显改善.由于CPE可以看成是极性的聚氯乙烯和非极性的聚乙烯的嵌段共聚物,其中极性

嵌段和 PVC 基体结合良好,而非极性嵌段又与纳米 CaCO₃ 表面的长链烷基有很好的相容性,所以 CPE 作为第3组分改善了纳米 CaCO₃ 颗粒和 PVC 基体之间的相容性和界面结合作用.

3.3 纳米复合材料界面作用

对于无机颗粒填充聚合物基复合材料,颗粒与基体之间的界面相结构及界面结合强度对材料力学性能特别是拉伸性能影响很大.一般而言,界面粘接越好,材料拉伸强度越高.在强界面结合情况下,材料拉伸屈服强度随着填料量的增加而上升;而在弱界面结合情况下,材料拉伸屈服强度却随填料量的增加而下降^[10,11].为了从理论上分析加入 CPE 对 CaCO₃ 与基体界面结合的影响,本研究以 CPE/PVC 为基体相,利用 Turczanyi 单参数方程(TPT 方程)进行界面作用的定量分析^[9]:

$$\sigma_{yc} = [(1 - v_f)/(1 + 2.5v_f)] \sigma_{ym} \exp(Bv_f), \quad (1)$$

其中 σ_{yc} 为复合材料体系的拉伸屈服强度, σ_{ym} 为基体的拉伸屈服强度, v_f 为填料碳酸钙的体积分数, B 为界面作用的半经验参数. B 值越大,表明填料颗粒与基体之间的界面结合越好,通过 B 的大小可以定量分析纳米 CaCO₃ 颗粒与基体之间的界面作用强弱.

取 $Q = \sigma_{yc} / [\sigma_{ym}(1 + 2.5v_f)/(1 - v_f)]$, 以 $\ln Q$ 对 v_f 作图得到图 3, 利用最小二乘法求得相应的 B 值. 随着纳米 CaCO₃ 颗粒填充量的增加, 纳米 CaCO₃ 颗粒团聚加剧, 因此选择纳米 CaCO₃/PVC 质量比在 30/100 以下计算 B 值. CPE/PVC 质量比为 0/100, 4/100 和 8/100 时, CaCO₃/CPE/PVC 复合材料体系的 B 值分别为 1.37, 1.47, 1.57. 随着 CPE 含量升高, 纳米 CaCO₃ 颗粒与 CPE/PVC 基体之间作用参数 B 变大. 由于纳米 CaCO₃ 经过表面处理, 在颗粒表面覆盖了硬脂酸的长链烷基而呈现很好的非极性, 而 PVC 分子呈极性, 所以 CaCO₃ 表面处理与基体之间的相容性并不是很好. CPE 分子可以看成

乙烯和氯乙烯的嵌段共聚物, 其中氯乙烯链段和 PVC 具有很好的相容性, 而乙烯嵌段和粉体表面烷基具有很好的相容性, 所以 CPE 的加入改善了 CaCO₃ 和 PVC 的相容性, 使它们之间的界面作用参数变大, 这与 SEM 电镜照片分析吻合.

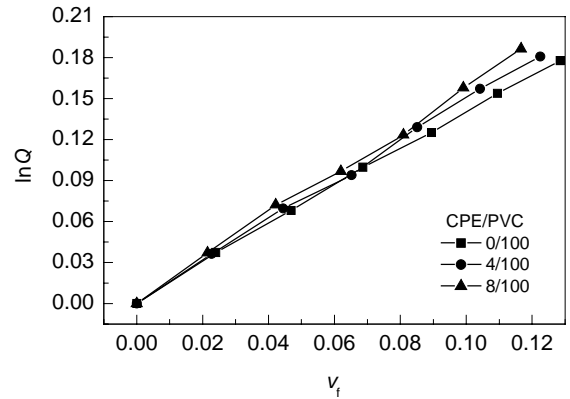


图3 不同 CPE 含量时纳米 CaCO₃ 填充 PVC/CPE 体系的 $\ln Q$ 与 v_f 关系曲线
Fig.3 Curves of $\ln Q$ with v_f of CaCO₃ nanoparticles filled PVC at different CPE contents

3.4 纳米复合材料的力学性能

图 4 为不同 CPE/PVC 质量比时, 纳米 CaCO₃ 颗粒增韧 CPE/PVC 体系的力学性能. 从图可以看出, 在不同 CPE 添加量时复合材料的拉伸强度随着纳米 CaCO₃ 的增加逐渐减小, 冲击强度则随纳米 CaCO₃ 的增加先增加后减小. 随着 CPE 添加量的增加, PVC 复合材料拉伸强度下降而冲击强度增加. 在没有添加 CPE 时, 纳米 CaCO₃ 颗粒增韧 PVC 复合材料冲击强度最高达到纯 PVC 的 3 倍左右; 在 CaCO₃/CPE/PVC 质量比为 25/8/100 时, 纳米 CaCO₃ 颗粒增韧 PVC 最高冲击强度可以达到纯 PVC 的 5.6 倍. 可见 CPE 和纳米 CaCO₃ 颗粒协同增韧 PVC 复合材料时, PVC 复合材料的冲击强度可以得到大幅度的提高.

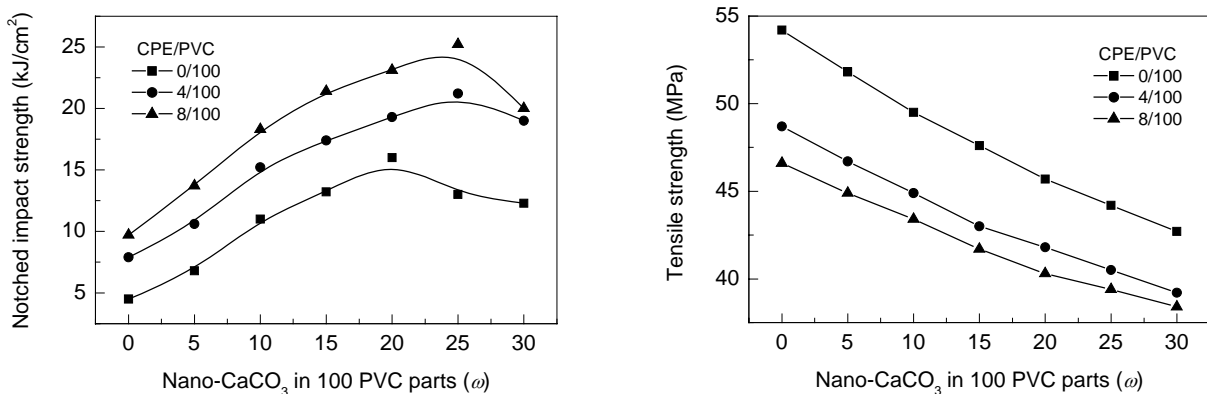


图4 CPE 含量对 CaCO₃/CPE/PVC 纳米复合材料力学性能的影响
Fig.4 The mechanical properties of CaCO₃/CPE/ PVC nanocomposites

CPE 具有很低的玻璃化温度、刚性和强度,与 PVC 之间具有很好的相容性,但复合材料体系中橡胶相承载应力的能力很小. 纳米 CaCO₃/PVC 体系中加入 CPE,一方面使基体承受载荷的有效横截面减小,同时应力很少通过界面转移到 CPE 相,所以拉伸强度随着 CPE 的加入而下降. 随 CPE 加入量的提高,纳米 CaCO₃/PVC 体系冲击强度逐渐升高,这主要是由于 CPE 的玻璃化温度较低,呈现很好的韧性. CPE 加入到纳米 CaCO₃/PVC 体系中后,使纳米 CaCO₃/PVC 体系韧性有所提高;另一方面 CPE 的加入提高和改善了颗粒和基体之间的界面结合,所以复合材料冲击强度大幅度提高.

4 结论

(1) 用 SEM 电镜观察,发现加入 CPE 改善了纳米 CaCO₃ 颗粒与 PVC 基体之间的分散性、相容性和界面结合性.

(2) 利用 TPT 方程半经验界面作用参数 B 定量表征了纳米 CaCO₃/CPE/PVC 复合材料体系的界面结合强弱,发现随着 CPE 含量的增加, B 值变大,界面相互作用逐渐增大.

(3) 采用 CPE 和纳米 CaCO₃ 协同增韧聚氯乙烯可以更好地提高材料的韧性. 与纳米 CaCO₃ 单独增韧聚氯乙烯相比,随着 CPE 用量的增加,CaCO₃/CPE/PVC 复合材料体系拉伸强度缓慢下降,冲击强度大幅度提高. 当纳米 CaCO₃/CPE/PVC 质量比为 25/8/100 时,冲击强度为纯 PVC 的 5.6 倍,为不加 CPE 的纳米 CaCO₃/PVC (25/100)复合材料的 2 倍.

参考文献:

- [1] Eastwood E A, Dadmun M D. Compatibilization of Poly(vinyl chloride) and Polyolefin Elastomer Blends with Multiblock/Blocky Chlorinated Polyethylenes [J]. *Polymer*, 2002, 43: 6707–6717.
- [2] Chen C H, Wesson R D, Collier J R, et al. Studies of Rigid Poly(vinyl chloride) (PVC) Compounds — I. Morphological Characteristics of Poly(vinyl chloride)/Chlorinated Polyethylene (PVC/CPE) Blends [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 58: 1087–1091.
- [3] Xie X L, Liu Q X, Robert K Y, et al. Rheological and Mechanical Properties of PVC/CaCO₃ Nanocomposites Prepared by in situ Polymerization [J]. *Polymer*, 2004, 45: 6665–6673.
- [4] 曾晓飞, 陈建峰, 王国全. 纳米 CaCO₃/PVC 复合材料的结构形态与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(6): 146–148.
- [5] 曾晓飞, 陈建峰, 王国全. 纳米级 CaCO₃ 粒子和弹性体 CPE 微粒同时增韧 PVC 的研究 [J]. *高分子学报*, 2002, 12(6): 738–741.
- [6] 魏刚, 黄锐, 宋波, 等. CPE 包覆纳米 CaCO₃ 对 PVC/纳米 CaCO₃ 复合材料结构与性能的影响 [J]. *中国塑料*, 2003, 17: 35–38.
- [7] 武德珍, 宋勇志, 金日光. PVC/弹性体/纳米 CaCO₃ 复合体系的加工和组成对力学性的影响 [J]. *复合材料学报*, 2004, 21: 119–123.
- [8] Wu D Z, Wang X D, Song Y Z, et al. Nanocomposites of Poly(vinyl chloride) and Nanometric Calcium Carbonate Particles: Effects of Chlorinated Polyethylene on Mechanical Properties, Morphology, and Rheology [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92: 2714–2723.
- [9] Pukanszky B, Turczanyi B, Tudos F. Composites Dependence of Tensile Yield Stress in Filled Polymers [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1988, 7: 160–162.
- [10] Jancar J, Kucera J. Yield Behavior of Polypropylene Filled with CaCO₃ and Mg(OH)₂ — I. “Zero” Interfacial Adhesion [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30: 707–713.
- [11] Jancar J, Kucera J. Yield Behavior of pp/CaCO₃ and pp/Mg(OH)₂ Composites — II. Enhanced Interfacial Adhesion [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30: 714–720.

Interfacial Structure and Mechanical Properties of Nano-CaCO₃/PVC Composites Affected by CPE

SUN Shui-sheng, LI Chun-zhong, ZHANG Ling, CAO Hong-ming

(Key Lab. Ultrafine Mater., Ministry Edu., Sch. Mater. Sci. & Technol., East China Univ. Sci. & Technol., Shanghai 200237, China)

Abstract: The effect of chlorinated polyethylene (CPE) elastomer on microstructure, mechanical properties and interfacial adhesion of PVC composites filled with nano-CaCO₃ particles was investigated. The morphology of the fracture surfaces of the blends was observed by SEM. It was found that the dispersion and interfacial adhesion of nano-CaCO₃ particles in PVC matrix were improved with the addition of CPE elastomer. The interfacial adhesion between nano-CaCO₃ particles and PVC matrix was characterized by interfacial interaction parameter B quoted from TPT equation. It was found that the more the CPE elastomer added, the higher the interfacial adhesion reached. The effect of CPE on the mechanical properties of PVC filled with nano-CaCO₃ particles and CPE was also investigated, and it revealed that compared to the case of only addition of nano-CaCO₃ particles the impact strength of PVC composites increased more dramatically with the addition of CPE elastomer and nano-CaCO₃ particles. The notched impact strength of nano-CaCO₃/CPE/PVC could reach 25.2 kJ/m² with the mass ratio of nano-CaCO₃/CPE/PVC at 25/8/100, which was 5.6 times as high as that of pure PVC composites and 2 times of nano-CaCO₃/PVC (25/100) composites.

Key words: PVC; CPE; CaCO₃ nanoparticles; elastomer; mechanical properties; interfacial adhesion