复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 22 卷 第 3 期 6 月 2005 年
Vol. 22 No. 3 June 2005

文章编号: 1000-3851(2005)03-0030-05

AIM 核壳增韧剂/ PVC 树脂共混体系性能

吴广峰[1,2,*], 赵俊枫[2], 杨海东[2], 冯之榴[1,3], 张会轩[2,3]
(1. 东北大学 理学院, 沈阳 110004; 2. 长春工业大学 化学工程学院, 长春 130012;
3. 中国科学院 长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘 要: 采用自制的丙烯酸丁酯接枝甲基丙烯酸甲酯核壳结构增韧剂(PBA-g-PMMA, AIM)与聚氯乙烯(PVC)树脂熔融共混, 制备了 AIM/ PVC 共混物。研究了增韧剂粒子在 PVC 中的分散和空洞化、AIM/ PVC 共混物的断裂与脆韧转变。结果表明, 球形的增韧剂粒子能够在 PVC 树脂中均匀分散并对 PVC 有很好的增韧作用, 在 PVC 树脂中加入质量分数为 6.5%AIM 时, 冲击样条以韧性方式断裂; 样条冲击断面周围应力发白区域内产生了空洞。提出 AIM 增韧 PVC 的机理是橡胶粒子的空洞化与塑料基体剪切屈服协同作用。

关键词: 核壳粒子; 丙烯酸酯抗冲击改性剂; 脆韧转变; 空洞化
中图分类号: TB332; TQ325.3 **文献标识码**: A

PROPERTIES OF CORE-SHELL MODIFIER AIM/ PVC BLENDS

WU Guangfeng[1,2,*], ZHAO Junfeng[2], YANG Haidong[2], FENG Zhiliu[1,3], ZHANG Huixuan[2,3]
(1. Institute of Science, Northeast University, Shenyang 110006, China;
2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;
3. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Core-shell structured acrylate impact modifier (AIM) particles of poly (butyl acrylate) grafted poly (methyl methacrylate) (PBA-g-PMMA) were synthesized, which were used to prepare AIM/ PVC blends by melting process. AIM particles distribution and its cavitations in PVC resin, the fracture and brittle-ductile transition of AIM/ PVC blends were investigated. The results show that spherical AIM particles well disperse in the PVC matrix and toughen the PVC resin effectively. The impact test samples with 6.5% (mass fraction) AIM modifiers broke in ductile failure. It was found that cavitations are formed in the stress-whitened area near the fracture surface. The toughening mechanism of PVC is synergistic toughening by cavitations of the rubber particles and shear yielding of the matrix.

Keywords: core-shell particles; acrylic impact modifier (AIM); brittle-ductile transition; cavitation

聚氯乙烯(PVC)树脂广泛应用于民用、建筑、工业等领域, 世界总产量仅次于聚烯烃, 位居第二。但聚氯乙烯自身的缺陷限制了其应用范围的扩大, 主要表现为热稳定性差、加工性能不佳、低载荷速度下为韧性断裂而高载荷速度下却为脆性断裂、缺口敏感性高等。为克服这些缺点, 国内外对 PVC 展开了大规模的增韧、增强、防老化和提高耐热性等改性研究工作[1~3]。

对 PVC 进行增韧改性的手段主要是加入增韧改性剂, 如ABS[4] (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、MBS[5] (甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯)、CPE[6,7] (氯化聚乙烯)、NBR[8] (丁腈橡胶)以及 AIM [9] (丙烯酸酯类抗冲击改性剂)等制备改性剂/ PVC 树脂复合体系, 从而用橡胶粒子实现对 PVC 塑料的改性。其中性能最好, 发展最快的是 AIM 类增韧剂。研究还表明, 加入的少量增韧组分在基体中的分散性也影响 PVC 共混物的力学性能[10]。本文中介绍了利用种子乳液聚合手段制备的 AIM 核壳结构增韧剂粒子对聚氯乙烯树脂的增韧情况, 提出了新的增韧机理。

收稿日期: 2004-05-28; **收修改稿日期**: 2004-09-07
基金项目: 国家自然科学基金(50273039); 长春工业大学科学研究基金资助(20040001)
通讯作者: 吴广峰, 博士生, 副教授, 主要从事塑料增韧改性研究工作 E-mail: gfwu@mail.ccut.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验部分

1.1 原料

PVC 树脂(SG-5 型), 吉林化学工业公司产品, 工业级。核壳结构丙烯酸酯类抗冲击改性剂 AIM, 自制。其它助剂均为吉林化学工业公司提供, 工业级。

1.2 AIM/ PVC 复合体系的制备

将 PVC 树脂、干燥的 AIM 粉料与各种助剂按比例混合均匀, 在 SK-160B 型双辊塑炼机上于 180 ℃塑炼 5 min, 再将塑炼好的片材叠合在一起, 在平板硫化机上于 185 ℃模压 5 min, 按照 GB/ T 1843 标准切成 63.5 mm ×12.7 mm ×4 mm 带有 V 型缺口的冲击样条。

1.3 测试样品制备

断面形貌分析: 将冲击断裂样条断面喷金后用 JSM-5600 扫描电子显微镜观察样条断面形貌。

空洞化的观察: 将冲击试验所得的断裂样条按照图 1 所示方法制样, 劈裂面表面喷金后对应力白化区内的不同位置(a、b、c)进行 SEM 分析[11,12]。

采用切面-刻蚀法观察 AIM 粒子的分散。切取 AIM/ PVC 共混物样条并修成圆柱形, 之后将圆柱形样条一端修成梯锥形, 在 - 100 ℃冷冻条件下用 Lecica AG Ultracut 超薄切片机, 利用玻璃刀将样条的梯锥形端面切平, 在室温下于甲苯中刻蚀 2 h 后, 表面镀金, 观察 AIM 粒子在样品中的分散。

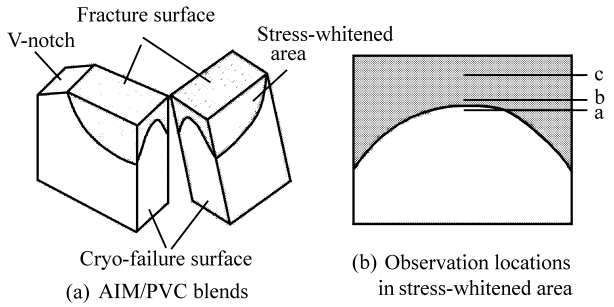


图 1 AIM/ PVC 共混物试样制备方法与 SEM 观察位置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the sample preparation used for examination of deformation mechanisms in AIM/ PVC blends and observation locations

1.4 测试与表征

样条的缺口冲击强度用 UJ-22 型悬臂梁冲击试验机测定, 测试温度为 23 ℃; 用 JSM-5600 扫描电子显微镜(SEM)观察样条断裂表面形态、断裂白化区内的橡胶粒子空洞化; 用场发射扫描电子显微镜(ESEM)观察橡胶粒子在 PVC 树脂中的分布。

2 结果与讨论

2.1 AIM 增韧剂粒子在 PVC 树脂中的分散

图 2 是采用切面-刻蚀法制备试样的场发射扫描电子显微镜照片。从照片可清楚地看到, 被甲苯溶剂刻蚀掉的 AIM 粒子在树脂基体中留下了无数的圆形孔穴, 从这些孔穴的分布情况可以判断, AIM 粒子能够均匀地分布在 PVC 树脂基体中。

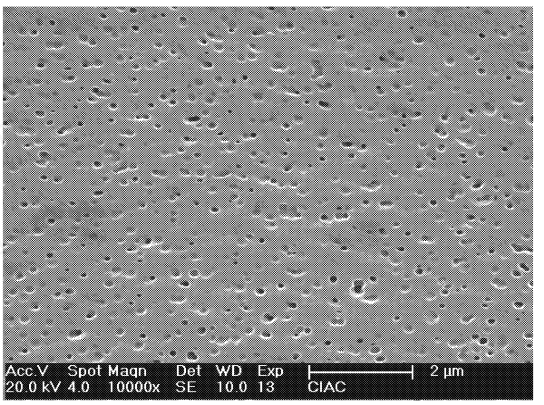


图 2 AIM 核壳结构粒子在 PVC 中的分散

Fig. 2 Dispersion of AIM core-shell particles in PVC matrix (mass fraction of AIM: 8 %)

用此制备方法可以制备出十分精美、平整的 SEM 分析试样, 能够直观地反映出 AIM 粒子在 PVC 树脂中的分散情况。但这种制样方法也存在一定的缺陷, 即照片上的孔穴不能完全代表 AIM 粒子的真实粒径, 只有那些切面正好经过 AIM 球形粒子赤道线的粒子留下的孔穴直径才等于真实粒子的粒径, 在其余位置的切面, 粒子留下的孔穴直径都较真实粒径值小。事实上由于 AIM 粒径为 0.1～0.3 μm 左右, 特别小, 上述粒径不均一的现象表现得不十分明显。图 2 的 ESEM 照片可以客观地反映出 AIM 粒子在 PVC 树脂中的空间分布状态。

2.2 AIM/ PVC 共混物的力学性能

图 3 为 AIM/ PVC 共混物的力学性能与 AIM 加入量的关系曲线。从图 3 中可以看出, 在 PVC 树脂中加入 AIM 的质量分数小于 6.5 %时, 共混物的冲击强度随体系组成变化不明显, 冲击强度值低, 约 70 J/ m 左右, 属脆性断裂; 当 AIM 加入的质量分数大于 6.5 %时, 共混物的冲击强度值迅速增至 1000 J/ m 以上, 是纯 PVC(冲击强度约为 50 J/ m)的 20 倍, 为韧性断裂, 此时样条断口周围有

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

较大范围的应力白化区，断口处材料的塑性形变明显。这一曲线转折点叫作冲击强度的脆韧转变点。对于 AIM/ PVC 共混体系，在保持测试环境温度一定的条件下，脆韧转变点出现的越早表明 AIM 增韧剂的增韧效率和增韧效力越高，性能越优秀，在型材工业生产中越能降低产品成本，越具有市场竞争力。

图 3 中的拉伸实验数据表明，AIM 增韧剂加入量大于 6.5 %时，共混物的拉伸性能稍有下降，但不明显，说明 AIM 粒子在对 PVC 增韧的同时，没有过多地损失拉伸性能。

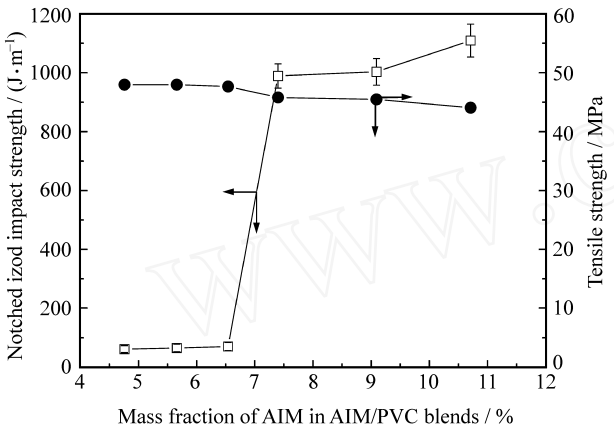


图 3　AIM/ PVC 共混物的力学性能曲线

Fig. 3　Mechanical properties of AIM/ PVC blends

2.3　AIM 增韧 PVC 的机理

众所周知，脆性断裂的试样断裂表面平整、光滑，吸收能量少，而韧性断裂试样的断裂表面粗糙，吸收外界能量多。图 4 所示为冲击韧性断裂样条的冲击断裂表面 SEM 照片(位置见图 1)。从照片中可以看到，断裂表面粗糙，类似蜂窝状，表面有许多因延性形变而产生的屈服纤丝。正是这些屈服的纤丝在试样冲击断裂过程中吸收大量外功，有效消耗了冲击能量，才使试样表现为韧性断裂。仔细观察照片会发现，分布于已经发生屈服形变的塑料中的橡胶粒子也已形变，有的因出现了孔洞而体积胀大，有的已经完全被破坏，还有些正处于刚要破坏的动态过程中，说明这些橡胶粒子的破坏与基体的剪切屈服同步发生。

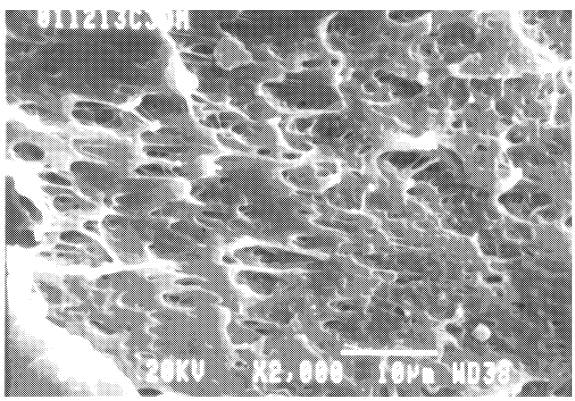


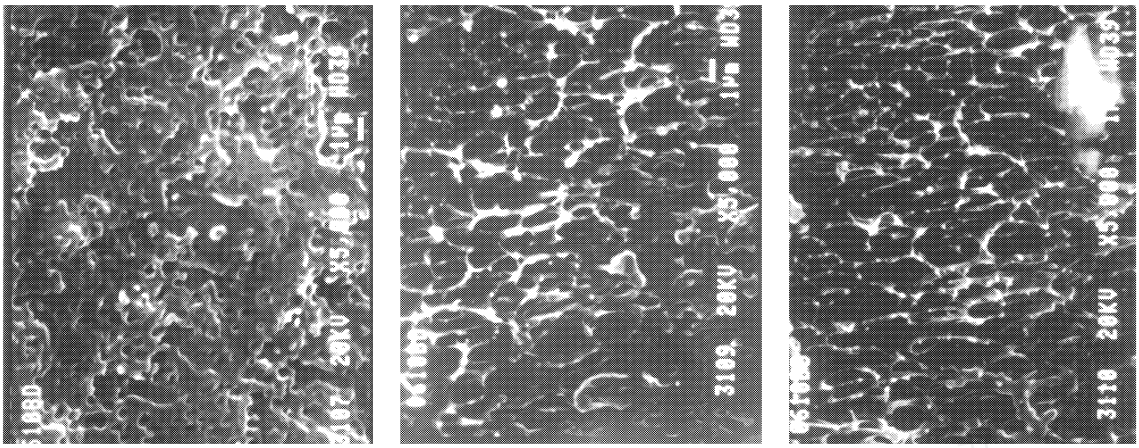
图 4　AIM/ PVC 共混物样条断裂表面 SEM 照片

Fig. 4　Fracture surface SEM photograph of AIM/ PVC blend (mass fraction of AIM: 8 %)

从纯塑料的受力剪切屈服理论可知[13]，在单轴拉应力作用下，在塑料基体中与外力成 45°角的切面方向上产生的切应力最大，会导致塑料基体在这个方向上屈服而发生滑移以致断裂。样条的缺口冲击实验相当于对试样作高速拉伸，在某一瞬间等同于单轴拉伸力场，可以用单轴拉伸理论分析。在塑料中加入 AIM 粒子后，由于 AIM 橡胶粒子的模量小，拉伸时球形粒子周围的平面应力场相互重叠，橡胶粒子随塑料一起发生形变，因为橡胶粒子的弹性形变能力强，使塑料的基体屈服可以继续发展而不发生断裂。塑料基体的屈服再度发展，橡胶粒子只能发生空洞化来适应整个材料的形变。橡胶粒子的空洞化促进 PVC 塑料基体发生更明显的剪切屈服，而 PVC 基体的剪切屈服反过来又使空洞化进一步加剧，这样二者相互促进，大大扩展了材料的塑性形变区域，结果使 AIM 粒子能够有效地增韧 PVC。

为了进一步证实以上现象，观察了断口周围应力白化区内的橡胶粒子形态，见图 5，制样方法及观察位置见图 1。图 5(a) ～ 5(c) 为距离试样断裂表面由远及近的 SEM 照片。可以看出，在距离断裂表面远的位置(a)，基体的塑性形变小，橡胶粒子形态基本没有发生变化，还是呈圆球状粒子分布在 PVC 中。但靠近断裂表面(b，c)，基体 PVC 树脂发生了显著的塑性形变，橡胶粒子也发生严重的变形，体积增大明显，而且在橡胶粒子所处的位置出现了空穴，空穴的尺寸比橡胶粒子大得多，由此可以判定此处的材料发生了空洞化。在 AIM/ PVC 共混材料中，空洞化和塑性形变的共同作用使橡胶粒子之间的 PVC 基体产生典型的延性形变、微纤化甚至断裂，结果导致橡胶粒子沿剪切方向伸长成为椭圆形，变形严重的胶粒已成为条状。这种现象不是偶然的，它还可以用增韧塑料的 Tresca 屈服判据加以解释[14]。在 AIM/ PVC 共混物体系中，连续相是塑料，分散相是橡胶。当样条受到外界冲击作用时，体系内部会产生三轴静张应力。由于橡胶

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



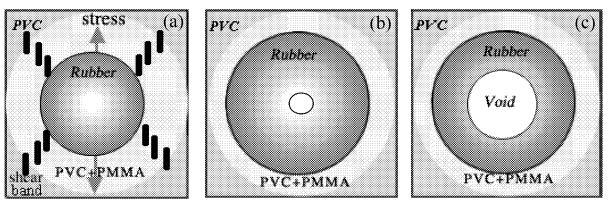
(a) Location a (b) Location b (c) Location c

图 5 AIM/ PVC 共混物样条应力白化区内 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of stress-whitened area of AIM/ PVC blend (mass fraction of AIM: 8 %)

的模量小，强度低，会发生空洞化，释放掉三轴静张应力，吸收能量；空洞化又降低了材料的屈服强度，使屈服过程容易发生，也就促进了塑料相的剪切屈服，增加了材料的韧性。所以，空洞化与剪切屈服共同作用，使 AIM/ PVC 共混材料由脆性断裂转变为韧性断裂。这些与 Yee[15～17]、Polato[18] 和 Bucknall[19,20] 等人研究橡胶改性环氧树脂与 PBT 时的结论一致：基体材料在形变时产生尖锐裂缝，裂缝尖端处于高度静张应力区，静张应力迅速引起橡胶粒子空洞化，使体积增大，体系松驰掉静张应力。这种空洞化紧接着引发了基体局部的剪切屈服。

按照空洞化的形变原理，AIM/ PVC 共混体系产生形变的过程可以模型化为图 6。当样条受到拉伸应力作用时，相当于对微观 AIM 粒子施加了应力，如图 6(a)；在外界应力作用下，AIM 橡胶粒子发生体积增大，增大到一定程度，会在橡胶粒子中产生小孔洞，释放掉内应力，如图 6(b)；在橡胶粒子内部一旦产生小孔洞，则这些小孔洞会迅速扩大，吸收大量能量，如图 6(c)。进而随着两个 AIM 粒子之间的 PVC 基体产生塑性流动而形变，最终发生断裂，表现为基体层被拉伸成为与断裂面 SEM 照片一致的塑性形变纤丝。



(a) Initial stress state of AIM/ PVC blend,
(b) Volume strain due to stress,
(c) Void appearing to release stress

图 6 AIM 增韧 PVC 的空洞化机理模型

Fig. 6 Cavitation mechanism model of AIM toughened PVC

3 结 论

(1) AIM 粒子能够在 PVC 树脂基体中均匀分散，粒子之间没有发生聚集，呈现规则的空间点阵布列，这是 AIM/ PVC 共混体系具有优异力学性能的前提与保证。

(2) 在 AIM/ PVC 共混物的脆韧转变点处，AIM 加入量为 6.5 %(质量分数)，AIM 加入量 < 6.5 %时，样条的冲击强度值很低，没有应用意义。

(3) 微观结构表明，在 AIM/ PVC 共混物中 AIM 橡胶粒子产生空洞化，AIM 增韧 PVC 的机理是橡胶粒子空洞化与基体的剪切屈服协同作用。

参考文献：

[1] Liu Zhehui, Zhu Xiaoguang, Wu Lixin, *et al*. Effects of interfacial adhesion on the rubber toughening of poly (vinyl chloride) I: Impact tests [J]. *Polymer*, 2001, 42(2): 737 - 746.

[2] Walsh D J, Makeown J G. Compatibility of polyacrylates and polymethacrylates with poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer*, 1980, 21(4): 1330 - 1334.

[3] Lesser A J, Crawford E. Mechanics of rubber particle cavitation in toughened polyvinyl chloride (PVC) [J]. *Polymer*, 2000, 41(7): 5865 - 5870.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[4] Breuer H, Haaf F, Stabenow J J. Stress whitening and yielding mechanism of rubber modified PVC [J]. *Macromol Sci Phys*, 1977, B14(3): 387 - 417.

[5] Dompas D, Groeninckx G, Isogawa M, *et al*. Cavitation versus debonding during deformation of rubber-modified poly (vinyl chloride) [J]. *Polymer*, 1995, 36(3): 437 - 443.

[6] Lee B L. Mechanically compatible, polyphase blend of poly (vinyl chloride), chlorinated polyolefin, polyolefin, and graft copolymer of polyolefin, and rigid fiber-reinforced composite [P]. US, 4767817. 1988-08-30.

[7] **武德珍, 宋勇志, 金日光**. PVC/弹性体/纳米 $CaCO_3$ 复合体系的加工和组成对力学性能的影响[J]. **复合材料学报**, 2004, 21(1): 119 - 124.
Wu Dezhen, Song Yongzhi, Jin Riguang. Effect of processing and composition on the properties of PVC/elastomer/nano-$CaCO_3$ composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(1): 119 - 124.

[8] Manoj N R, Depp J. Self-crosslinkable plastic-rubber blend system based on PVC and acrylonitrile-co-butadiene rubber [J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49(1): 132 - 136.

[9] Robin Madgwick, Bernard Cora. New impact modifier improves mechanical and physical properties of vingl profiles [J]. *Plastics Additive and Compounding*, 2002, 4(9): 16 - 18.

[10] **杨巧珍, 李 峰, 段 雪**. 镁铝碳酸根型LDH与聚氯乙烯的复合性能研究[J]. **复合材料学报**, 2003, 20(5): 82 - 86.
Yang Qiaozhen, Li Feng, Duan Xue. Study on properties of composite material of layered double hydroxide and polyvinyl chloride [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(5): 82 - 86.

[11] **张会轩, 戴 英, 杨海东**. 核壳结构聚丙烯酸酯增韧剂改性PVC的研究[J]. **应用化学**, 1997, 14(3): 93 - 95.
Zhang Huixuan, Dai Ying, Yang Haidong. Impact modification of PVC with PBA/PMMA core shell composite particles [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1997, 14(3): 93 - 95.

[12] **张会轩, 鲍晓野, 杨海东**. 塑料的增韧机理 [J]. **长春工业大学学报**, 2002, 23(8): 77 - 79.
Zhang Huixuan, Bao Xiaoye, Yang Haidong. Toughening mechanism of plastics [J]. *Journal of Changchun University of Technology*, 2002, 23(8): 77 - 79.

[13] **金日光, 华幼卿**. **高分子物理** [M]. **北京: 化学工业出版社**, 2001. 176 - 185.
Jin Riguang, Hua Youqing. Polymer Physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 176 - 185.

[14] Bucknall C B. Toughened Plastics [M]. America: Applied Science Publishers, 1977. 150.

[15] Yee A F, Pearson R A. Toughening mechanism in elastomer modified epoxies [J]. *J Mater Sci*, 1986, 21(7): 2462 - 2466.

[16] Yee A F, Pearson R A. Toughening mechanism in elastomer modified epoxies [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24(7): 2571 - 2577.

[17] Pearson R A, Sue H J, Yee A F. Toughening of Plastics [M]. Washington D C: American Chemical Society, 2000.

[18] Polato F. Toughened polybutylene tenephthalate compounds [J]. *J Mater Sci*, 1985, 20(4): 1455 - 1459.

[19] Bucknall C B, Heather P S, Lazzeri A. Rubber toughening of plastics [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24(7): 2255 - 2259.

[20] Michler G H, Bucknall C B. Blends containing core-shell impact modifiers [J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2001, 30(3): 110 - 115.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net