

# PVC/VC-BA/纳米碳酸钙复合体系组成及加工工艺对材料力学性能的影响

王士财,李宝霞,楼涛,张晓东  
(青岛大学化工学院,山东 青岛 266071)

**摘要:**对纳米碳酸钙(nano-CaCO<sub>3</sub>)表面恰当处理后,与聚氯乙烯(PVC)、氯乙烯-丙烯酸丁酯共聚弹性体(VC-BA)组成三元复合体系,详细研究了该复合体系的加工工艺及其组成与所制材料力学性能之间的关系。当复合母粒中 VC-BA 与 CaCO<sub>3</sub> 的质量比为 2:3 时,材料的力学性能最佳,CaCO<sub>3</sub> 对材料具有补强作用,并且 CaCO<sub>3</sub> 和 VC-BA 能协同增韧 PVC,使材料的冲击强度得到大幅度提高,当 PVC 和复合母粒质量比为 100:20 时,材料的冲击强度达到 49.5 kJ/m<sup>2</sup>,拉伸强度仍高达 51.0 MPa。

**关键词:**聚氯乙烯;氯乙烯-丙烯酸丁酯共聚弹性体;纳米碳酸钙;增韧;补强

**中图分类号:**TQ327.8

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2007)05-0035-03

## Effects of composition and processing on properties of PVC/VC-BA/nanometric calcium carbonate composite

WANG Shi-cai, LI Bao-xia, LOU Tao, ZHANG Xiao-dong  
(Chemical Engineering Institute, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Poly(vinyl chloride)/(vinyl chloride-butyl acrylate)/nanometric calcium carbonate composite was prepared on the basis of investigating nanoCaCO<sub>3</sub> surface treatment and the processing of (PVC)/VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub> ternary-phase composite, and the relationship between the mechanical properties and the processing and composition was also studied in detail. The best general mechanical properties of the prepared composite can be gotten when the mass proportion of VC-BA to nanoCaCO<sub>3</sub> in the master batch was 2:3; the reinforcing effect of nanoCaCO<sub>3</sub> on PVC and good cooperation effect of nanoCaCO<sub>3</sub> and VC-BA on the toughness can be obtained during this forming process, the impact strength of PVC/VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub> composite can be improved greatly, arriving at 49.5 kJ/m<sup>2</sup> when the proportion of PVC to the master batch (VC-BA: nanoCaCO<sub>3</sub> = 2:3) was 100:20, at the same time the tensile strength of the composite can also reach 51.0 MPa.

**Key words:** PVC; VC-BA copolymer; nanoCaCO<sub>3</sub>; toughness; reinforcement

聚氯乙烯(PVC)具有强度高、耐油、耐化学药品、电气性能优良且价格低廉等特点而得到广泛应用,但因其抗冲击性能低、耐低温性不良等缺点而使其作为硬质制品材料使用时受到了相当的限制,因此,为了提高和改善 PVC 的性能,对其进行改性始终备受关注<sup>[1-3]</sup>。利用弹性体增韧硬 PVC,能有效改善其韧性<sup>[4-6]</sup>,但同时也往往会导致拉伸强度、弯曲强度及模量等的损失。刚性无机物填料对提高聚合物的刚性有一定的贡献<sup>[7-8]</sup>,但却因无机物与有机物的界面结合牢度较差,又会使材料韧性下降。随着纳米技术的兴起和发展,利用纳米粒子具有大的比表面积、表面原子处于高度活化状态及其与聚合物界面强的相互作用等性质,研制聚合物/纳米粒子复合材料已成为新的研究热点<sup>[9-10]</sup>,有研究者利用纳米刚性粒子加入橡胶增韧的聚丙烯(PP)体系,

明显改善了 PP 的力学性能。笔者在前期氯乙烯/丙烯酸乙酯(VC-EA)共聚物增韧 PVC 研究的基础上<sup>[11]</sup>,利用纳米 CaCO<sub>3</sub>(nanoCaCO<sub>3</sub>)和 VC-BA 共聚弹性体,共同对 PVC 进行改性,着重研究加工工艺及其组成对复合体系力学性能的影响,以期研制高性能化的改性 PVC 复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PVC 树脂(S-1000),齐鲁石化公司氯碱厂;氯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(VC-BA),自制;纳米碳酸钙,粒径为 40~80 nm,广东恩平化工厂;表面改性剂硬脂酸、铝酸酯类、钛酸酯类等,市售;三盐基硫酸铅、二盐基硫酸铅、硬脂酸钙、硬脂酸钡、石蜡等,市售工业级。

## 1.2 主要设备仪器

高速混合机, GH-10, 北京塑机厂; 双辊塑炼机, SK-160B, 上海橡胶机械厂; 液压成型机 45 t, 上海第一橡胶机械厂; 万能制样机, ZHY-W, 河北承德实验机厂; 万能实验机, AG-2000A, 日本岛津 (SHIMADZU) 公司; 冲击实验机, Charpy 型, 德国威凯 (CARVE) 公司。粒度分析仪, Mastersizer2000 型, 英国 Malvern 公司; 接触角测定仪, JC-98A 型, 北京杜威远大科技有限公司。

## 1.3 共混成型工艺

PVC/VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub> 复合体系成型工艺分为一次成型和二次成型工艺。纳米 CaCO<sub>3</sub> 一次分散成型工艺: PVC 树脂、nanoCaCO<sub>3</sub>、VC-BA 共聚物和其他助剂, 经过捏合、混炼、压制标准试样。纳米 CaCO<sub>3</sub> 二次分散成型工艺: nanoCaCO<sub>3</sub>、VC-BA 共聚物经捏合、混炼为 (VC-BA)/nanoCaCO<sub>3</sub> 复合母粒, 再同 PVC 树脂与其他各种助剂进行捏合、混炼、压制标准试样。

## 1.4 分析测试

采用粒度分析仪测定纳米碳酸钙粒子的粒径。采用接触角法测定纳米碳酸钙的疏水性。拉伸性能按 GB/T 1040-92 标准测定。冲击强度按 GB/T 1043-93 标准测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米碳酸钙的选择及其表面处理

纳米碳酸钙在商品包装情况下处于团聚状态, 且国内纳米碳酸钙产品规格不同、质量不一, 通过测试比较, 选择广东恩平化工厂生产的纳米碳酸钙, 粒径规格为 40~80 nm。其粒度分布从粒子数的分布情况看, 粒子的粒径在 100 nm 以下占 97%, 在 80 nm 以下的占 86%, 粒径在 100 nm 以上的只占 3%; 按粒子所占体积的分布情况看粒子的粒径在 112 nm 以下的占 80%。

用压片法对不同表面处理剂(硬脂酸、钛酸酯和铝酸酯)处理的纳米碳酸钙进行表面疏水性的测试, 结果显示未处理的纳米碳酸钙被水相浸润, 而处理过的纳米碳酸钙表面疏水性好(接触角分别为 110°、90°、100°), 故本实验选用的经硬脂酸处理过的纳米 CaCO<sub>3</sub>。

### 2.2 不同成型工艺对材料力学性能的影响

表 1 是完全相同的二组配方分别按不同工艺所制的复合材料的力学性能, 从表中可知与纯 PVC 相比, 复合材料的拉伸强度下降、断裂伸长率增加, 冲

击强度大幅度提高, 而二次分散成型的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度均远远高于一次分散成型的。这是由于随 CaCO<sub>3</sub> 和 VC-BA 的加入, CaCO<sub>3</sub> 和 VC-BA 在 PVC 基体中形成分散相, 当材料受到拉伸时产生应力集中, 容易诱发基体发生银纹和剪切屈服, 使得复合材料的拉伸强度低于纯 PVC。二次分散成型工艺和一次分散成型工艺相比, 由于增加一道成型工艺, 势必有利于 CaCO<sub>3</sub> 的分散, 减少无机粒子之间的团聚, 从而降低分散相粒子的尺寸, 减小应力集中, 使得二次分散成型的拉伸强度高于一次分散成型的拉伸强度; 又由于分散相粒子越小, 数量就越多, 粒子之间的距离就越近, 不同粒子之间产生的银纹之间的干扰就越大, 这样易诱发基体产生剪切屈服和塑性流动, 所以二次分散成型的断裂伸长率高于一次分散成型的。同样道理, 随着 CaCO<sub>3</sub> 分散程度的增加, 分散相粒子越小、数量越多, 复合材料在受到冲击时, 引发的银纹就越多, 能吸收更多的冲击能量, 并更易诱导基体发生屈服形变, 使复合材料的断裂机理由银纹方式向剪切方式转变, 吸收更多冲击能量, 因此二次分散体系的冲击强度远远高于一次分散体系的。由此可见二次分散成型工艺更有利于 PVC 性能的改善。

表 1 不同成型工艺对材料力学性能的影响

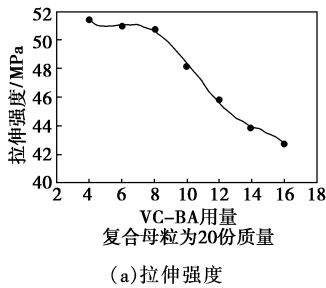
	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>
PVC	51.8	32.5	4.9
一次分散成型	33.5	56.8	22.6
二次分散成型	48.2	89.2	49.6

注: VC-BA 和 nanoCaCO<sub>3</sub> 用量各为 PVC 质量的 10%。

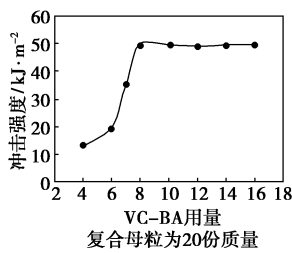
### 2.3 VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub> 不同配比的复合母粒对材料力学性能的影响

图 1 为不同 VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub> 配比所制的复合母粒对 PVC/VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub> 复合材料力学性能的影响。由图 1(a) 可知, 随着复合母粒中 VC-BA 比例的增加, 复合材料的拉伸强度逐渐减小, 开始时减小速度比较缓慢, 但当 VC-BA 用量超过 8% (设定 PVC 的质量为 100%, 下同) 后, 拉伸强度迅速下降; 而由图 1(b) 可知复合材料的冲击强度, 随着复合母粒中 VC-BA 比例的增加而增加, 当复合母粒中 VC-BA 用量较少时, 冲击强度增加幅度较小, 这主要是由于当复合母粒中 VC-BA 用量不足时, VC-BA 不能对刚性粒子进行有效地包覆, 不能实现弹性体和刚性粒子的协同增韧, 而当 20% 母粒中的 VC-BA 用量超过 6% 后, 冲击强度大幅度提高, 当 VC-

BA用量达到8%后,材料冲击强度的增加幅度又明显减小,这主要是由于当复合母粒中VC-BA用量为6%~8%时,VC-BA的量足以对刚性粒子进行有效包覆,实现弹性体和刚性粒子的协同增韧,使得材料的冲击强度得到大幅度提高,此时复合材料已经完成了脆性转变,之后再继续增加母粒中VC-BA的比例,冲击强度增加的幅度逐渐降低。综合考虑复合材料的冲击性能和拉伸性能,20%复合母粒中VC-BA用量为8%、纳米CaCO<sub>3</sub>为12%,即VC-BA和纳米CaCO<sub>3</sub>的质量比为2:3最佳。



(a) 拉伸强度



(b) 冲击强度

图1 VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub>不同配比  
对材料力学性能的影响

#### 2.4 复合母粒用量对材料力学性能的影响

表2为VC-BA、nanoCaCO<sub>3</sub>及复合母粒用量对材料力学性能的影响。由表2可知,就VC-BA共聚弹性体单独改性PVC而言,随VC-BA用量的增加,材料的冲击强度逐渐升高,而拉伸强度逐渐下降,这与笔者前期研究的VC/EA增韧PVC结果相一致<sup>[11]</sup>;就纳米CaCO<sub>3</sub>单独改性PVC材料而言,随纳米CaCO<sub>3</sub>用量的增加,材料的拉伸强度逐渐升高,在8%左右出现最大值,之后又逐渐下降,但在所考察的纳米CaCO<sub>3</sub>用量范围内,材料的拉伸强度均高于纯PVC,材料的冲击强度随着纳米CaCO<sub>3</sub>用量增加而有所改善。这是由于纳米级CaCO<sub>3</sub>粒子的细微化,使得其比表面积增大,因而与基体树脂接触面积增大,对聚合物产生一定的吸附作用,增加了PVC基体与纳米CaCO<sub>3</sub>粒子之间的界面结合,无机刚性粒子如同刚性链条一样对聚合物起着增强作用,同时由于刚性粒子的集中能有效地引发银纹、阻止银

纹和诱导基体产生剪切屈服吸收更多的冲击能;而由VC-BA和纳米CaCO<sub>3</sub>所组成的复合母粒(VC-BA/nanoCaCO<sub>3</sub>质量比2:3)对PVC进行改性时,随复合母粒用量的增加,材料的拉伸强度逐渐下降,但与单独的VC-BA改性PVC相比,下降幅度大为减小,如当PVC与母粒质量比为100:20时,材料的拉伸强度为51.0 MPa,而单独使用8%VC-BA对PVC进行改性时,其拉伸强度只有46.2 MPa,这说明纳米CaCO<sub>3</sub>具有增强作用;而材料的冲击强度随母粒用量的增加大幅度提高,其冲击强度值大于分别使用VC-BA和纳米CaCO<sub>3</sub>改性的总和,如当PVC与母粒用量比为100:20时,材料的冲击强度为49.5 kJ/m<sup>2</sup>,而单独使用8%VC-BA和单独使用12%纳米CaCO<sub>3</sub>对PVC进行改性时,冲击强度分别为21.6 kJ/m<sup>2</sup>和8.3 kJ/m<sup>2</sup>,总和只有29.9 kJ/m<sup>2</sup>,这说明母粒中VC-BA和纳米CaCO<sub>3</sub>粒子在PVC基体中起到了协同增韧的作用。

表2 VC-BA、nanoCaCO<sub>3</sub>及复合母粒用量  
对材料力学性能的影响(PVC质量计为100%)

VC-BA用量/%	0	2	4	6	8	10	12
拉伸强度/MPa	51.8	48.2	47.3	46.7	46.2	44.8	43.2
冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>	4.9	5.5	9.6	15.8	21.6	23.5	24.8
nanoCaCO <sub>3</sub> 用量/%	0	3	6	9	12	15	18
拉伸强度/MPa	51.8	53.3	54.6	55.9	57.2	55.8	53.6
冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>	4.9	5.4	6.2	7.5	8.3	8.8	9.5
(VC-BA)/nanoCaCO <sub>3</sub> <sup>①</sup>	0	5	10	15	20	25	30
复合母粒用量/%							
拉伸强度/MPa	51.8	52.2	51.9	51.3	51.0	50.2	49.5
冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>	4.9	13.8	27.3	38.5	49.5	49.3	49.8

注:①VC-BA与nanoCaCO<sub>3</sub>质量比为2:3。

### 3 结语

将VC-BA和纳米CaCO<sub>3</sub>先制成复合母粒,再与PVC树脂进行共混的二次分散成型工艺,有利于纳米CaCO<sub>3</sub>粒子在基体中的分散,所制材料的力学性能明显高于将三者直接进行共混的一次性分散成型的工艺;当复合母粒中VC-BA和纳米CaCO<sub>3</sub>的质量比为2:3时,材料的综合力学性能达到最佳;复合母粒中的纳米CaCO<sub>3</sub>对材料具有补强作用,纳米CaCO<sub>3</sub>和VC-BA能协同增韧PVC,大幅度提高材料的抗冲击性能。

(下转第39页)

液体种子培养基:葡萄糖 2%,蛋白胨 1%,酵母膏 1%,自然 pH。

摇瓶发酵培养基:葡萄糖 4%,蛋白胨 0.5%,酵母膏 0.5%,pH 6.0。

完全培养基:葡萄糖 2%,蛋白胨 2%,酵母膏 1%,琼脂 2%,pH 6.0。

二苯胺初筛培养基:将二苯胺溶解后,分别以 50~500 mol/L 的不同浓度添加到完全培养基中,制成不同浓度的二苯胺平板。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 试样准备

取活化后的菌株两环接至盛有 50 mL 种子培养液的 250 mL 三角瓶中,28℃振荡(150 r/min)预培养 24 h,再分别取 0.5 mL 预培养种子液接种于 40 瓶盛 30 mL 种子培养液的 250 mL 三角瓶中。28℃振荡(150 r/min)培养,比浊法测定菌体浓度,使细胞数达到  $10^6 \sim 10^7$ ,生长处于对数生长期。将该种子液混合摇匀,取 1 000 mL 在 4 000 r/min 下离心,用无菌生理盐水洗涤,再次离心。将离心过的酵母细胞悬浮于 1 000 mL 浓度为 40 mmol/L 的 Tris-HCl 缓冲液中(pH 为 7.3),分装到高温灭菌过的聚丙烯袋中。

### 1.2.2 超高压处理

采用 800-15L 型超高压设备,其最高压力为 800 MPa,最大容积为 15 L,传压方式为外部加压,加压保压卸压均为自动控制。

按预定方案选取压力与保压时间做双因素全面试验,每个条件做 3 个平行,以分装好但未进行高压处理的出发菌株作为对照。将样品分装袋放入装水的聚丙烯袋内,封口后放入超高压处理设备内,进行

高静水压处理,其间恒温( $25 \pm 2$ )℃。

### 1.2.3 突变株筛选

将处理后的样品在完全培养基中培养 24 h 后离心,以无菌生理盐水稀释呈浓度梯度,涂布于二苯胺初筛培养基上,置于 28℃下培养 48 h,挑选生长并变红的菌落。

### 1.2.4 生物量测定及 $\beta$ -胡萝卜素的抽提<sup>[12]</sup>

#### 1.2.5 $\beta$ -胡萝卜素的 HPLC 测定

使用 Waters 600 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),其主要测定条件如下:色谱柱为 RP-CDS C<sub>18</sub> 分离柱(Hypersil 公司,250 mm × 4.6 mm),柱温 30℃,流动相为乙腈、二氯甲烷、甲醇体积比 80:10:10。 $\beta$ -胡萝卜素丙酮抽提液 5 mL 在 N<sub>2</sub> 保护下吹干称重后,用甲醇、二氯甲烷体积比 1:1 溶解,定容 5 mL 进行测定。进样流速 0.8 mL/min,进样量 20  $\mu$ L,检测波长 450 nm,对照  $\beta$ -胡萝卜素标准样以峰面积积分法定量。

#### 1.2.6 限制性片段长度多态性分析(RFLP)

分别提取出发菌株 RG5 和  $\beta$ -胡萝卜素产量最高的高压突变株 RG5-3 的 DNA<sup>[13]</sup>。以纯化后 DNA 作为底物进行酶切处理,用 Hind III、Eor I、BamH I、Hae III(华美生物工程公司产品)分别处理,反应严格按照酶切说明书进行,0.01 g/mL 琼脂糖凝胶进行电泳,电压 70 V,电泳时间 1.5 h。溴化乙啶染色,拍照。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 高静水压处理存活曲线

图 1 是 *Rh. glutinis* RG5 在 100~500 MPa 高静

(上接第 37 页)

### 参考文献

- [1] Doujes D, Greenick G. Toughening behavior of rubber-modified thermoplastic polymers in poly(vinyl chloride)/methyl-methacrylate-butadiene styrene graft copolymer blends[J]. Polym, 1994, 35: 22-31.
- [2] 王士财. 原位悬浮聚合 PVC/纳米 CaCO<sub>3</sub> 的制备及其性能[J]. 合成树脂及塑料, 2005, 22(3): 26-29.
- [3] 王士财. 改性石油树脂增容 PVC/HDPE 共混体系的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2004, 17(6): 30-33.
- [4] Zarraga A, Pena J J, Munoz M E, et al. Thermorheological analysis of PVC blends[J]. Polymer Science, 2000, 38(3): 469-477.
- [5] 王士财, 李宝霞. 耐老化 ABS/PVC 共混塑料的研制[J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21(3): 55-58.
- [6] 王士财, 李宝霞. 改性石油树脂的合成及其增容 PVC/PE 共混物的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(7): 44-47.
- [7] Demjen Z, Pukanszky B, Nagy J. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO<sub>3</sub> composites[J]. Composites Part A, 1998, 29(3): 323-329.
- [8] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12-15.
- [9] Emphet P R, Horanont P. Influence of stearic acid treatment of filler particles on the structure and properties of ternary-phase polypropylene composites[J]. Applied Polymer Science, 1999, 74(14): 3445-3454.
- [10] 容敏智, 章明秋, 郑永祥, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 1-4.
- [11] 王士财, 李宝霞. 聚氯乙烯/氯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物/高密度聚乙烯合金的制备及其性能研究[J]. 现代化工, 2004, 24(1): 31-33. ■