

MBS对硬质PVC透明的改性研究

王百提 陈伊克 龙攀

浙江中财管道科技股份有限公司, 浙江 绍兴 312000

[摘要] 本文分别以BTA-717、B-513为抗冲击改性剂, 采用共混的方法制备增韧PVC粒料, 研究了MBS的量对PVC粒料的物理机械性能的影响, 并用流变仪验证了各配方的加工性能, 透光仪测试材料的透光度, 获得了性能较好的配方体系, 可以对生产具有一定的帮助。

[关键词] 聚氯乙烯; 透明性; 配方; 共混改性

Study on the Modification of Rigid PVC Transparent by MBS

WANG Baiti, CHEN Yike, LONG Pan

Zhejiang Zhongcai Pipeline Technology Co., Ltd., Zhejiang Shaoxing, China 312000

Abstract: In this thesis, anti-impact agents BTA-717 and B-513 were selected to toughen PVC by melting blending methods. The effect of MBS content on the physical and mechanical properties of PVC granules was studied. The rheological properties of the formulations were verified by rheometer. The transmittance of the materials was tested by transmitter. The formulation system with better properties was obtained, which could be helpful to production.

Keywords: PVC; Transparency; Formulation; Blending modification;

引言

聚氯乙烯(PVC)是五种通用热塑性树脂之一, 产量仅次于聚乙烯, 因为它具有灵活的分子链, 具有优异的耐磨损、阻燃、透光性等优点, 而且价格低廉, 在国民经济发展的各个行业中均会出现它的身影, 比如: 管材、薄膜、防腐材料等, 但是PVC也存在缺点, 热稳定性差、韧性不足、抗冲击性差, 如何改变PVC的缺陷, 以满足不同领域的需要, 具有很重要的现实意义^[1]。目前, 研究者们对PVC增韧、增强方面做了大量的改性, 其中共混改性是常用的方法, 最常使用的是MBS增韧改性PVC, 它是甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(SM)接枝聚合在丁二烯-苯乙烯橡胶(SBR)或聚丁二烯上的共聚物。该助剂属于热性弹性体, 既有橡胶的性质, 又有塑料的性质, 目前得到多数研究者认可的主要有两种理论:

(1) 剪切屈服-银纹化机理^[2-4]: 其机理是存在于MBS中的弹性体主要是通过粒子的形式分散在PVC中, 在受到较大的冲击时, 这些位置处的粒子应力集中, 从而会导致诱发银纹或剪切带, 吸收大部分能量, 冲击强度可以明显提升, 达到增韧目的。

(2) 网络增韧机理: MBS中的弹性体和PVC的相容性比较好, 可以在周围形成网络结构, 当施加较大的外力后, 这些网络结构可以吸收、缓冲大部分能量, 避免造成材料的应力集中, 相对提高了材料的抗冲击性能;

增韧机理因为其折光系数跟PVC的相匹配, 极性相近, 溶解度参数相近, 不仅不会降低制品的透明性, 还能改善硬PVC体系的加工性^[5]。

1 主要仪器设备原辅材料

1.1 主要原辅材料

PVC, US-60, 泰州联成塑胶工业有限公司;
有机锡, SAK-MT9001, 新加坡三益化学;
润滑剂, G78和GH4, 意慕利油脂化学(德国)有限公司;
抗冲剂, BTA-717, 陶氏化学; B-513, 日本钟渊;
硬脂酸锌(ZnSt), 工业级;
OB-1、群青均为市售;

1.2 主要生产设备

转矩流变仪, RM-200A, 哈普电气技术有限责任公司;
 维卡软化温度测试仪, HDT-V1104, 金德检测仪器有限公司;
 冲击试验机, JJ-25, 长春智能试验机研究所;
 电子拉力万能试验机, CMT6104, 美斯特工业系统(中国)有限公司;
 双辊筒塑炼机, BL-6175A, 宝轮精密检测仪器;
 光电雾度计, WGW, 上海第三光学仪器厂;
 平板硫化机, QLB-25D/Q, 无锡新锐橡塑机械有限公司;
 电子天平, FA2004N, 上海精密科技有限公司;
 压片机, CP-25, 上海化工机械四厂。

2 硬质透明PVC配方设计要求

2.1 PVC树脂的选择

目前透明料选用最多的是乙烯法生产的聚氯乙烯, 该法生产的聚氯乙烯白度高, 具有较好的力学性能、热稳定性, 颗粒粒径分布范围比电石法生产的粒径窄^[6], 光学性能优异, 我们在综合各厂家的因素, 考虑选择泰州联成塑胶工业生产的 PVC。

2.2 稳定剂的选择

PVC 热稳定剂的作用是防止 PVC 受热分解, 抑制 PVC 的变色, 吸收 HCl 阻止其自催化作用外, 还需要和 PVC 相容性好, 对制品的耐候性、力学性能有一定改善作用。透明制品中应用较广泛的稳定剂是硫醇化甲基锡稳定剂, 具有用量小, 稳定效果好, 同时具有较好的耐候性能、耐硫化污染, 和一定的润滑效果^[7], 但是缺点是价格昂贵, 因此综合考虑我们添加 2~3 份为宜。

2.3 润滑体系的选择

在配方设计中, 润滑体系的选择尤为重要, 按作用可以分为外润滑剂和内润滑剂两类。硬质透明 PVC 基料由于不含增塑剂, 物料的粘性相对较大, 因此润滑剂的量应该有所提高, 用量在 2~3 份。常用的 PVC 润滑剂有金属皂类、脂肪酸类、脂肪酸脂类、高效复合润滑剂等多种, 本文采用多元醇硬脂酸 G78 和蓖麻油酸酯 GH4 作为润滑体系, 其中 G78 的特点是在外润滑剂的特点是在物料和机器之间形成一个润滑层, 降低混合物料和机器的机械摩擦, 减少塑料与金属表面的粘附力; GH4 有内润滑的作用, 能够降低熔体粘度, 提高塑料的熔融速率, 改善塑化性能。

2.4 其他助剂的选择

PVC 制品带有微黄色, 为了改善外观、光泽度, 需要加入群青、分散紫配合使用; 在实践中根据拼色原理, 加入一定的荧光增白剂 OB-1 基础上, 加入群青、分散紫、塑料蓝能达到淡紫色的效果, 能够满足用户需求; 由于生产中用量均较少, 需要提前用 PVC 将母料进行稀释至一定倍数, 可以提高准确性。

3 配方及工艺流程

3.1 试验配方

根据经验选择该配方进行验证

表1 A组实验配方

编号 配比 样品	A1	A2	A3	A4	A5	A6
PVC-7	100	100	100	100	100	100
有机锡	2	2	2	2	2	2
BTA-717	5	8	10	13	15	20
ACR	1	1	1	1	1	1
G78	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
GH4	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
316A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ZnSt	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
群青	适量					
OB-1	适量					

表2 B组实验配方

编号 配比 样品	B1	B2	B3	B4	B5	B6
PVC-7	100	100	100	100	100	100
有机锡	2	2	2	2	2	2
B-513	5	8	10	13	15	20
ACR	1	1	1	1	1	1
G78	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
GH4	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
316A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ZnSt	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
群青	适量					
OB-1	适量					

3.2 混料工艺

实验室工艺路线如下：

将 PVC 树脂及助剂按照一定比例混合，低速至 50℃，然后高速至 120℃后放料搅拌冷却至室温；取所配基料和不同牌号的 MBS 在双辊开炼机塑炼，温度控制在 150℃，混炼 6min 下片，裁剪合适的片材，放入一定厚度的模具中，在平板硫化机上 185℃保压 5min，时间到后取出模具，冷却至室温制得样片；

4 性能测试

拉伸性能测试：按照 GB/T 8804.2-2003 标准制样。测试条件：拉伸速率为 50mm/min，温度为 23℃。

冲击性能测试：按照 GB/T1043.2-2018 标准制作样条，样条尺寸 80×10×4mm，表面光滑、无气泡、无留痕；

维卡软化点测试：按照 GB/T 8802-2001 标准测定，将样片切割成 10×10mm，厚度 4mm 左右的小片。

透光率和雾度测试：按照 GB/T 2410-2008 标准测定，样品制作为半径 50mm，厚度 1mm 的圆片。

流变性能测试：称取 60gPVC/MBS 共混基料，塑炼 5min，（温度设定为 185℃，转速设定为 40rpm），得到转矩、温度 - 时间曲线，从中可以得到平衡扭矩和最大扭矩。

5 结果分析

5.1 拉伸性能

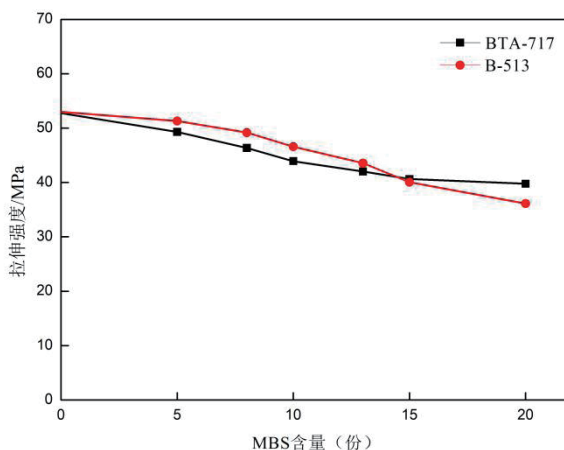


图5.1 拉伸强度随MBS含量变化的影响

根据图 5.1 拉伸强度随 MBS 含量变化的影响可知，两种牌号的拉伸强度均随着 MBS 含量的增加而呈不同程度的下降趋势，其中 MBS 含量在小于 13 份时，B-513 共混体系的拉伸强度优于 BTA-717，当 MBS 含量大于 15 份后，B-513 共混体系的拉伸强度下降趋势明显。这是因为 MBS 含有一定量的橡胶成分，这部分起到增韧作用，对材料的强度有减弱的作用，因此随着 MBS 的量的提高会降低共混体系的拉伸强度，一般添加量在 5~10 份为宜。

5.2 冲击性能

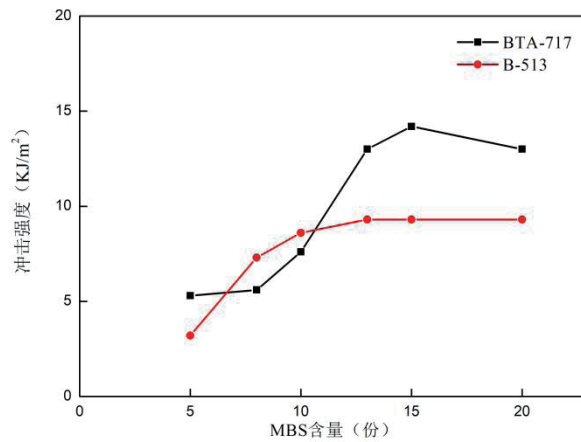


图5.2 冲击强度随MBS含量的变化

图 5.2 是冲击强度随 MBS 含量变化的关系曲线，随着 MBS 的增加，两种牌号的冲击强度均有一定提高，但是 BTA-717 的冲击强度相对 B-513 增加的比较明显；BTA-717 的 MBS 含量当高于 13 份后，增加的趋势变弱，牌号 513 的 MBS 含量高于 8 份后，增加的趋势也逐渐变缓；造成上述的原因是，随着 MBS 含量的增多，两者的溶度参数比较接近，互相润湿又不完全相容，逐渐在 PVC 基体中形成了分散型的“海岛”结构，从而可以吸收多余能量，宏观表现为冲击强度提升，但是 MBS 过量后又会造成冲击强度下降，这是因为 MBS 粒子间距离太短，会发生凝聚，未吸收的应变转为热能对材料造成破坏。

5.3 断裂伸长率

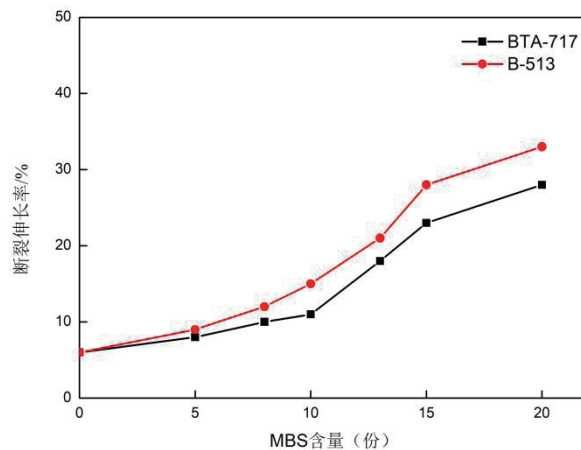


图5.3 断裂伸长率随MBS含量的变化

图 5.3 是断裂伸长率随 MBS 含量的变化曲线，随着 MBS 在体系中其含量逐渐增加，B-513 的断裂伸长率要高于 BTA-717，在 10 份到 15 份之间上升幅度明显，大于 15 份后上升幅度变缓。这是因为，随着 MBS 粒子在 PVC 中相容性较好，随着含量的提高，逐步提升了体系的界面粘结合力，避免产生应力集中，而且 MBS 的丁二烯弹性体含量增加进一步提高了体系的弹性形变，因此断裂伸长率随 MBS 增加而增大。

5.4 加工性能

表3 不同配方的流变数据

项目 数据 编号	熔融时间 (s)	最小扭矩 (N/m)	最大转矩 (N/m)	平衡转矩 (N/m)
无MBS	75	16.6	24.7	15.6
A1	41	27	30	16.5
A2	36	33.1	34.1	16.7
A3	32	38.2	38.6	17.8
A4	30	40.8	41.7	18.1

A5	28	39.2	41.4	18.7
A6	30	39.0	39.1	17.6
B1	40	29.3	31.2	15.8
B2	34	34.3	35.2	16.3
B3	32	34.2	35.4	16.6
B4	31	38.7	39.7	17.3
B5	29	39.6	40.2	17.3
B6	29.2	39.5	40.1	17.7

从表 3 不同配方的流变数据可以知道，一方面随着 MBS 的含量逐渐增加，熔融时间缩短的比较明显，这是因为 MBS 和 PVC 相容性好，分子链之间不断缠结、剪切逐渐增大，从而促进了塑化，生产中可以改善加工性能，减少物料在螺杆的停留时间；另一方面随着 MBS 的用量增加，初始、最大扭矩也是有增加的趋势，但是平衡扭矩改变较少，说明 MBS 的加入主要起到内摩擦作用，可以适当增加外滑来改善流动性能。

5.5 维卡软化点

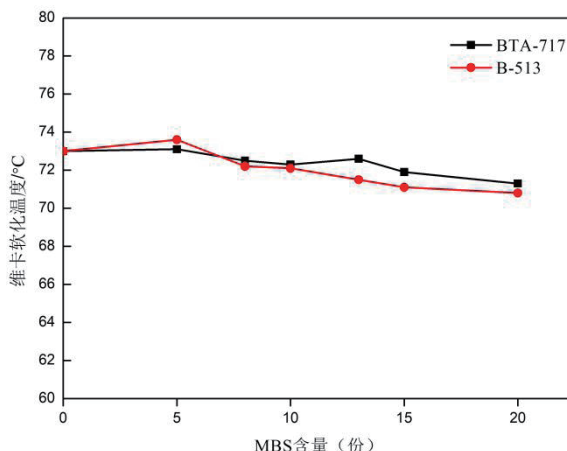


图5.5 维卡软化点随MBS含量变化的关系

图 5.5 是维卡软化点随 MBS 含量变化的曲线图，从图中可以看出，随着 MBS 的含量增加呈下降趋势，但是总体趋势比较平缓。其中 B-513 的维卡软化点随 MBS 的增加变化幅度较大，推测可能是由于该牌号含有的橡胶相含量较多导致的。

5.6 透明度和雾度

表4 透光率和雾度随MBS含量变化的关系

编号	MBS含量 (份)	透光率	雾度
无MBS	0	79.2	12.6
A1	5	82.5	8.6
A2	8	85.0	8.0
A3	10	86.5	7.2
A4	13	87.3	7.4
A5	15	87.7	7.4
A6	20	88.3	6.3
B1	5	82.3	11.3
B2	8	86.1	7.0
B3	10	87.3	6.5
B4	13	88.0	6.0
B5	15	89.1	5.9
B6	20	89.5	5.6

从表 4 可以看出，随 MBS 的加入增加，共混体系透光率呈上升趋势，雾度值呈下降趋势，显示出了所合成的共混物具有良好的透光度；当 MBS 在 8 份左右，透光率提升幅度大，当含量大于 10 份，体系的透光率上升趋势变平缓；一般来说 PVC 透明度由透光率和雾度决定，透光率越大，雾度越小，则透明度越大，反之透光率小，雾度大，则透明度较差，在实际中 MBS 用量一般选择 8 份左右较能满足需求；

结论

(1) 随着 MBS 含量的提高，断裂伸长率、冲击强度有逐渐升高趋势，当 BTA-717 含量在 8-13 份之间时，冲

击强度上升幅度较大,大于13份后增速较慢,B-513含量大于8份后增速逐渐平稳;随MBS含量增加对共混物的拉伸强度有降低的作用;

(2)加工性能方面,随着MBS的增加两种牌号均具有提高平衡扭矩的效果,但是塑化时间减小幅度较大,可以避免物料在螺杆的停留时间,有利于改善加工性能;

(3)透明性结果来看,MBS含量在8份左右,体系的透明度可以达到很好的要求,当大于10份后,体系透光率上升及雾度下降趋势均变缓慢,从配方成本、实际应用方面考虑8份较合适。

[参考文献]

- [1]贺均林,李宁,王建平.浅谈硬质PVC的共混改性研究[J].广州化工,2014,12(14):25-29.
- [2]熊英,陈光顺,郭少云.聚氯乙烯增韧改性研究进展[J].聚氯乙烯,2004.(2):1-5.
- [3]王克智.PVC抗冲改性剂[J].现代塑料加工应用,1996(6):40-45.
- [4]郑辉林,李志君,赵红磊.物理增韧改性PVC的机理与研究进展[J].热带农业科学,2007,27(3):74-78.
- [5]胡文涛,李建厂,丁雪佳.增塑聚氯乙烯的改性研究[J].中国塑料,2014,28(7):22-25.
- [6]相臣,程祥,焦志伟.电石法与乙烯法PVC树脂性能对比[J].塑料工业,201812(07):95-98.
- 作者简介:王百提(1977-),大专,中级工程师,从事塑料管道产品的研究与开发。