

文章编号: 1673-3851 (2011) 01-0001-05

CPE 对软质聚氯乙烯基隔声复合材料性能的影响

唐晓杰, 姚跃飞, 程乐利, 潘 涵, 刘 慧

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 将氯化聚乙烯(CPE)加入到聚氯乙烯(PVC)基隔声复合材料中,利用双声道分析仪,探讨 CPE 对复合材料隔声性能的影响。利用动态热机械分析仪、SEM、万能材料试验机对填充了 CPE 的复合材料的动态力学性能、结构形态、静态力学性能等进行了测试;用热重分析法(TGA)研究 CPE 对复合材料热降解过程的影响。结果表明:随着 CPE 含量的增加,复合材料的“吻合谷”逐渐变浅、拉伸强度呈下降趋势、断裂伸长呈增大趋势,热稳定性降低,但阻燃抑烟性能增强。

关键词: 氯化聚乙烯; 复合隔声材料; PVC; 热稳定性

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

0 引 言

含有炼钢炉渣粉(SSP)的聚氯乙烯基隔声复合材料具有良好的隔声性能^[1-2]。其基体材料 PVC 是一种主要成分为聚氯乙烯的极性非结晶性高聚物,硬度很大,因其较高的含氯量而具有良好的阻燃性能。为满足复合材料的柔软性和可使用性,复合材料中需添加邻苯二甲酸二辛酯(DOP)等增塑剂,但 DOP 等增塑剂的加入会降低材料的阻燃性^[3-6]。因此,可以通过适当减少 DOP 含量,增加其他含氯的辅助增塑剂使复合材料具有一定柔软性的同时,提高材料的阻燃性能。

以氯化石蜡为辅助增塑剂,使 PVC、DOP、氯化石蜡的质量比为 100 : 40 : 20,能够在降低成本的同时,使氯化石蜡显示出一种与增塑剂类似的增塑效果,并有利于 DOP 增塑性能的充分发挥^[7-8]。但由于隔声复合材料中 SSP 的质量分数已高达 70%,单以 DOP 和氯化石蜡为增塑剂使复合材料达到的柔软程度不足以满足使用要求。CPE 可作为软质或半硬质 PVC 的辅助增塑剂,并能提高其韧性、加工性和阻燃性^[9-11]。所以本研究从实验的角度出发,在含有 SSP 的聚氯乙烯基隔声材料的基础上,添加了具有增塑作用的 CPE,研究其加入对隔声复合材料的隔声性能、拉伸性能、刚柔度以及热稳定性等产生的影响。

1 实验原料及制备方法

1.1 原料

聚氯乙烯树脂(PVC,白色粉末,杭州电化集团有限公司,SG5 型)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP,透明油状液体,杭州金生塑化有限公司提供)、环氧大豆油(ESO,浅黄色粘稠油状液体,浙江桐乡市嘉澳化工有限公司)、氯化石蜡(淡黄的粘稠液体,玉明化工有限公司,52 型)、氯化聚乙烯(CPE,白色粉末,杭州科利化工有限公司,135A 型,含氯量 36%)、钢渣粉(SSP,灰黑色不规则颗粒,粒径 74 μm 以下,上海宝钢集团提供转炉钢渣实验室研磨制得)。

1.2 试样制备

将 PVC、DOP、ESO、氯化石蜡按质量比为 100 : 40 : 6 : 20 混合均匀。以 SSP 为填充物,将占总质量

70%的 SSP 与以 PVC 质量为 100 的 x 份的 CPE 混合后,加入到 PVC 基体材料中,然后放入到高速混合机中混合 10 min。将混合好的粉料放在 145℃ 的开炼机中炼制成片,最后将片放入 170℃ 的硫化机中用 3 MPa 加压 15 min。取出试样冷却至室温。其中 x 分别取 0、6、8、10、15、20 份。

1.3 试样隔声性能的测试

对尺寸为 250 mm×250 mm 的试样采用 BSWA VS-302USB 双通道声学分析仪测试隔声性能,并用 Spectra LAB 软件分析数据。声望 VS302USB 系统、无指向性声源和 BSWA-100 型功率放大器等系统按照图 1 连接。参照 GB/T19889.3—2005、GB/T19889.10—2006 建筑及建筑构件的隔声测量标准进行测量。静音箱体积为 1 000 mm×1 000 mm×1 000 mm。采用粉红背景噪声源和常用的 1/3 倍频程,其中声音的取样频率取 48 000 Hz;抽取速率选择位取 1;快速傅立叶变换样本数取 4 096(对应 200~20 000 Hz 的 1/3 倍频程频)。

先在没有试样的情况下,测试噪声的自由衰减量及原始声压级降。再把同试样固定在测试孔上,测试此时的声音衰减量(总衰减量)及总声压级降。试样对声音的实际衰减量即为总衰减量减去自由衰减量;试样对声音的实际声压级降为总声压级降减去原始声压级降。最后,通过 Spectra LAB 软件分析测试数据,处理得到试样在不同频率下的一系列衰减量,并取平均值。为减少实验误差,不同 CPE 含量的试样各取 5 块进行隔声测试,取最终平均值绘制隔声曲线。

1.4 试样拉伸性能测试

拉伸试验在标准大气条件下(温度(20±2)℃,相对湿度(65±2)%),用万能材料试验机进行测试。该试验机由计算机控制,数据自动采集。试样沿纵轴方向被施加拉伸载荷而破坏。采用 10 mm/min 的拉伸速度,试样的预加张力为 2 N,其中夹距为 170 mm。

1.5 试样动态力学性能测试

采用动态热机械分析仪进行测试。振动频率 10 Hz,升温速度 3 ℃/min,温度范围-60~60℃。

1.6 热稳定性能的测试

热重实验在动态氮气气氛中进行测试,其流速 20 mL/min,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物,升温速率 20 ℃/min,温度范围 50~700℃。

1.7 微观形貌观察

用扫描电镜对复合材料试样的横截面进行观察并拍照。电压 5 kV。

2 实验结果与分析

2.1 CPE 含量对复合材料动态力学性能的影响

图 2 为不同 CPE 含量的 DMA 曲线。随着 CPE 含量的增加,复合材料的损耗因子的峰值逐渐增大,损耗峰也有变宽的趋势。说明 CPE 的加入提高了复合材料的阻尼性能,这样当声波作用于材料上时,增加了应力与应变之前的相对滞后,有利于增大复合材料的声能损耗^[12-14]。

2.2 CPE 含量对复合材料的隔声性能的影响

由图 3 可知,在中低频区(<1 000 Hz),CPE 含量的变化对材料的隔声性能的影响并不显著。而在高频区(>1 000 Hz),受吻合效应的影响,复合材料的隔声量有一个较大的降低,出现“吻合谷”,而且 CPE 含量越多,“吻合谷”越浅。这主要是因为材料在中低频的隔声量主要是受到质量定律的控制,隔声量随着面密度的增加而增加。当面密度相近时,材料的隔声量也相近。在高频区,“吻合谷”的深浅与材料的阻尼特性有关,阻尼损耗越大,“吻合谷”越浅。图中 CPE 含量的增多使“吻合谷”变浅的现象与上文提到的 CPE 含量对材料阻尼性的所产生影响相一致。

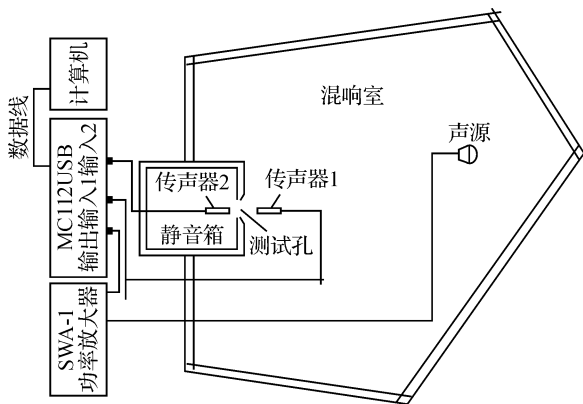


图1 隔声测试系统

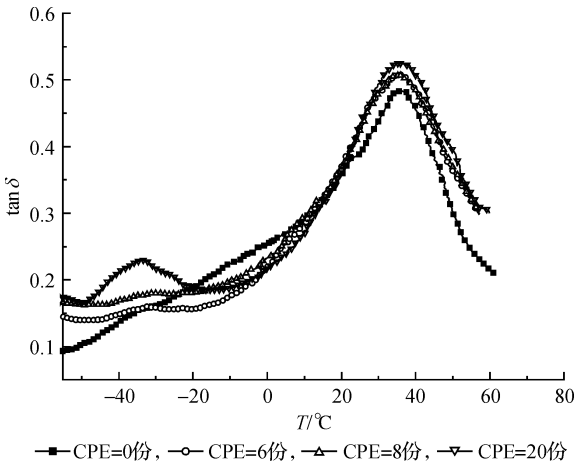


图 2 CPE 含量对复合材料动态力学性能的影响

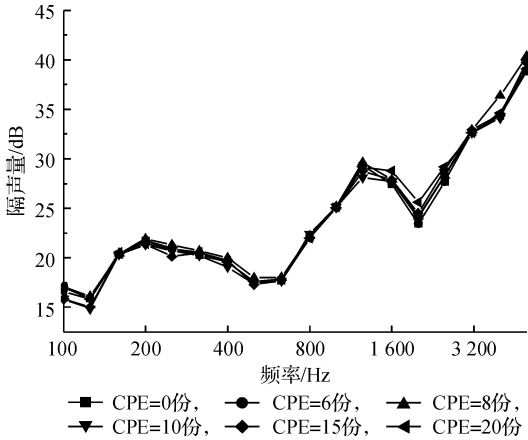


图 3 CPE 含量对复合材料隔声性能的影响

2.3 CPE 含量对复合材料力学性能的影响

不同 CPE 含量的试样各取 5 块,测定材料的断裂强度和断裂伸长率并计算平均值和方差,如表 1 所示。表 1 可见,试样的断裂强度和断裂伸长率的方差并不大,说明测试结果波动性较小,数值比较稳定。选择其中较具代表性的数据绘制应力 - 应变曲线,如图 4 所示。

由表 1 和图 4 可知,随着 CPE 含量的增加,复合隔声材料的断裂强度逐渐减小,断裂伸长率逐渐增大。断裂强度降低的原因是:首先,含氯量超过 36% 的 CPE 属橡胶类聚合物,其拉伸强度本身就比较 PVC 低;其次,作为增塑剂的 CPE 与 PVC 具有很好的相容性,它能降低和削弱 PVC 大分子间的作用力,导致强力降低。断裂伸长率增大的原因是:首先,具有橡胶弹性 CPE 的加入,其弹性网络结构如同橡胶软胎中的纤维网一样,当材料受到外力作用时,网络能够传递和分散能量;其次,CPE 的加入能够使 SSP 粒子在基体体系中分布更加均匀,粒子周围的树脂在外力作用下发生剪切屈服,形成剪切带而吸收大量的形变能,使材料不容易断裂,断裂伸长相应增大。

2.4 CPE 的加入对复合材料的刚度的影响

不同 CPE 含量的试样各取 5 块,测定其弹性模量并计算平均值和方差,绘制曲线如图 5 所示。观察图 5 可知,添加 CPE 后,复合材料的弹性模量即刚度随 CPE 含量的增加而减小。这可能是因为增塑剂 CPE 的加入能够削弱 PVC 聚合物分子之间的次价键,即范德华力,从而增加了聚合物分子链的移动性,降低了聚合物分子链的结晶性,在宏观上就表现为复合材料刚度的下降。从图 5 可知 CPE 含量 $m_{CPE}=8$ 时,复合材料的刚度下降到 150 MPa 左右,已经能够满足柔性隔音材料的使用要求。

表 1 不同 CPE 含量的复合材料力学性能测试结果

CPE 含量 /份	断裂强度 /MPa	断裂伸长率 /%	断裂强度 的方差	断裂伸长率 的方差
0	3.51	50.67	0.03	2.01
6	3.48	78.55	0.02	2.16
8	3.40	81.52	0.03	1.93
10	3.21	109.59	0.02	2.18
15	3.19	110.88	0.01	2.12
20	3.17	119.19	0.01	1.91

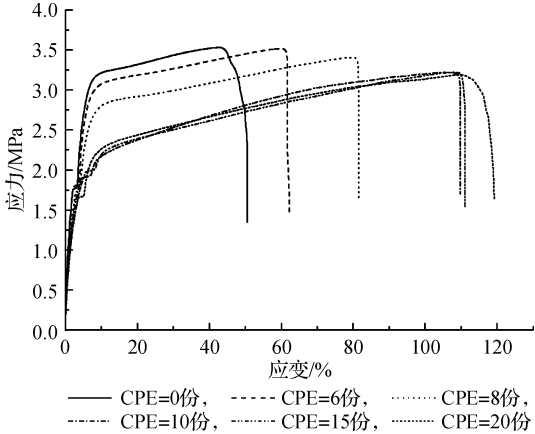


图 4 不同 CPE 含量复合材料的应力-应变曲线

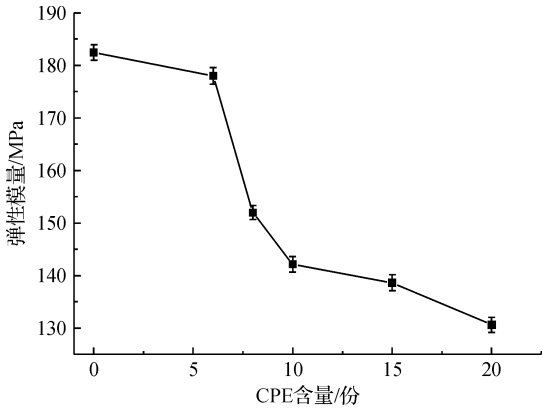


图 5 CPE 含量对复合材料刚度的影响

2.5 CPE 的加入对复合材料热稳定性的影响

图 6 为试样的 TG-DTG 曲线。从初始分解温度来看, $T(m_{\text{CPE}}=20 \text{ 份}) (263.41^{\circ}\text{C}) > T(m_{\text{CPE}}=10 \text{ 份}) (260.05^{\circ}\text{C}) > T(m_{\text{CPE}}=8 \text{ 份}) (259.12^{\circ}\text{C}) > T(m_{\text{CPE}}=0 \text{ 份}) (259.07^{\circ}\text{C})$, 从第一个热失重峰的速率来看, CPE 含量越多, 分解速率越大。这主要是因为 CPE 的分解温度在 165°C 左右, 温度升高时, CPE 分解释放出的 HCL 是促进 PVC 分解脱氯的催化剂。所以 CPE 含量越多, 对 PVC 降解的催化作用越明显。从各试样的最终残留量来看, 最终残留量 $m(m_{\text{CPE}}=20 \text{ 份}) (78.45\%) > m(m_{\text{CPE}}=10 \text{ 份}) (77.86\%) > m(m_{\text{CPE}}=8 \text{ 份}) (77.84\%) > m(m_{\text{CPE}}=0 \text{ 份}) (77.33\%)$ 。这是因为 CPE 大分子结构中含有较大比例的氯元素, 它的加入对 PVC 具有一定的交联成碳作用, 能提高复合材料的最终含碳量和阻燃抑烟性能。但由于试样中添加的 CPE 的量相对较少, 能起到的交联成碳有限, 所以 CPE 含量的变化对最终残留量的影响也是有限的。

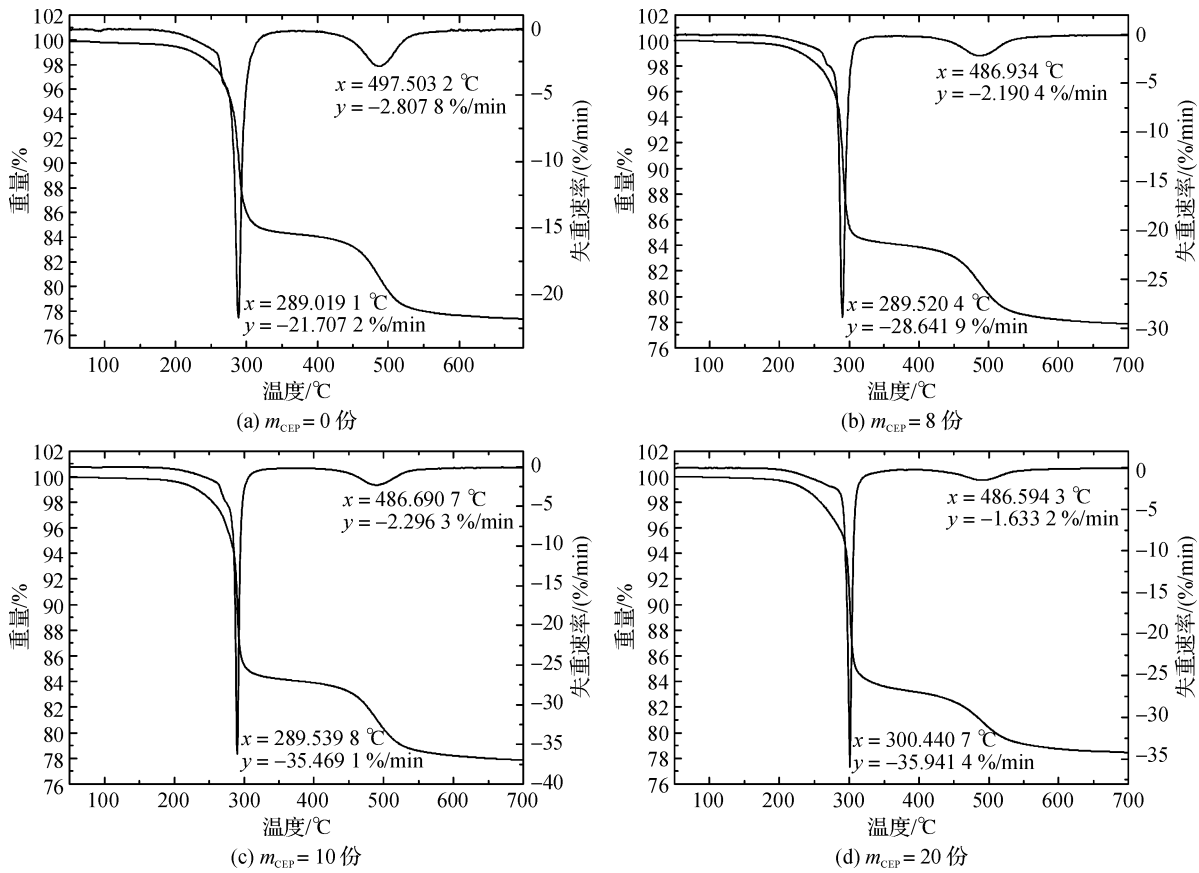


图 6 不同 CPE 含量的试样的 TG-DTG 曲线

2.6 CPE 的含量对复合材料形态结构的影响

通过扫描电镜对不同 CPE 含量的复合材料进行观察, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 当 $m_{\text{CPE}}=0$ 份时, SSP 在基体材料中分散较差, 容易出现团聚现象, PVC 也出现“结块”现象。当 $m_{\text{CPE}}=8$ 份时, SSP 的团聚现象和 PVC 的“结块”现象减少。当 $m_{\text{CPE}}=20$ 份时, PVC 的“结块”已基本消失, SSP 分散得更加均匀。这主要是因为 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, 其中极性的氯乙烯链段和

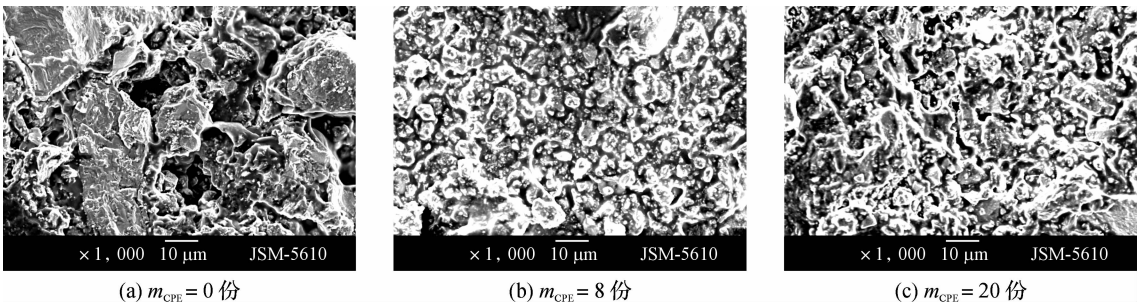


图 7 不同 CPE 含量的复合隔声材料的 SEM 照片

PVC 具有很好的相容性,而非极性的聚乙烯嵌段和粉体表面烷基具有很好的相容性^[15],CPE 能够作为中间的“桥梁”改善 SSP 与 PVC 的相容性。

3 结 论

CPE 的加入,提高了隔音复合材料的阻尼性能,从而使复合材料的“吻合谷”变浅。CPE 对 PVC 有一定的交联成碳作用,从而能够在一定程度上提高复合材料阻燃抑烟性能。

随着 CPE 加入量的增加,复合材料的刚度下降,热稳定性和拉伸强度也下降。因此,本文认为 CPE 的含量选在 8 份左右是合适的,其柔软性已能满足使用要求,又能保证材料对使用强度的要求。

参考文献:

[1] 罗勇波,姚跃飞,高磊,等. 炼钢炉渣粉填充聚氯乙烯隔音声材料的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2007, 24(5): 513-517.

[2] 姚跃飞,罗勇波,高磊,等. 聚氯乙烯基隔音材料中填充炼钢炉渣粉[J]. 复合材料学报, 2008, 25(2): 74-79.

[3] 石万聪,石志博. 增塑剂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 29-31.

[4] 徐长亚,陈连星,王娟春,等. PVC 软制品阻燃体系的设计[J]. 塑料制造, 2007(6): 82-84.

[5] 顾国芳,黄士庆. 阻燃型 PVC 半硬质塑料地板的研究[J]. 化学建材, 1999, 15(4): 13-14.

[6] 高磊,姚跃飞,杨琼丽,等. 软质聚氯乙烯的阻燃抑烟性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(4): 490-494.

[7] 杨学习. 氯化石蜡增塑作用的探讨和应用[J]. 中国氯碱, 2003(3): 18-19.

[8] 程倡柏. 精细化工产品的合成及应用[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1992: 207-217.

[9] 卢树人. CPE 树脂知多少[J]. 原料助剂, 2003(4): 38-42.

[10] 杨丹,贾德民. 氯化聚乙烯的研究与应用[J]. 合成树脂及塑料, 2005, 22(3): 80-83.

[11] 杨小兵,金子明,钟蔚华. PIB/PVC/CPE 共混体系阻尼特性的研究[J]. 塑料技术, 2003(1): 35-38.

[12] 张人德,赵钧良. 减振降噪阻尼材料及其应用[J]. 上海金属, 2002, 24(2): 18-23.

[13] 周洪,黄光速,陈喜荣,等. 高分子吸声材料[J]. 化学进展, 2006, 16(3): 450-455.

[14] 高磊. 柔性聚氯乙烯基隔音声复合材料的性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2008.

[15] 孙水升,李春忠,张玲,等. CPE 对纳米 CaCO₃ 增韧 PVC 复合材料界面和性能的影响[J]. 过程工程学报, 2005, 5(5): 568-571.

The Effect of Chlorinated Polyethylene on the Properties of Flexible PVC-Composite Sound Insulation Material

TANG Xiao-jie, YAO Yue-fei, CHENG Le-li, PAN Han, LIU Hui

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Adding the chlorinated polyethylene(CPE) into PVC-Composite sound insulation material, the effect of CPE on the sound insulation performance of composite is analyzed by the two-channel acoustic analyzer. The dynamic mechanical property,the structural morphology and the static mechanical property of material are measured by DMA, SEM, universal material testing machine. The effect of CPE on the thermal degradation of treated PVC is studied by TGA. The results show:increasing the content of CPE can shallow the “consistent”, decline the tensile strength, increase the breaking elongation, decrease the thermal stability, while the flame-retardance and smoke suppression properties are enhanced.

Key words: CPE; sound insulation material; PVC; thermal stability

(责任编辑: 张祖尧)