

聚氯乙烯/氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物/ 高密度聚乙烯合金的制备及其性能研究

王士财 李宝霞

(青岛大学化工学院, 山东 青岛 266071)

摘要:以氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(VC/EA)作为聚氯乙烯(PVC)和高密度聚乙烯(HDPE)的增容剂,研究了共混物的相容性和加工性能,在此基础上研制了聚氯乙烯/氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物/高密度聚乙烯合金,进而研究了合金的力学性能。结果表明,合适配比的共混体系具有一定程度的相容性和良好的流动性能,明显改善了 PVC 的加工性能,并在保持 PVC 材料拉伸强度、弯曲强度等具有较高保持率的前提下,显著提高了材料抗冲性能。

关键词:聚氯乙烯;聚乙烯;氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物;合金

中图分类号:TQ325.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)01-0031-03

Preparation of polyvinylchloride/(vinyl chloride/ethyl acrylate)/ (high density polyethylene) alloy and its properties

WANG Shi-cai, LI Bao-xia

(Chemical Engineering Institute, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The compatibility and process property of PVC/HDPE blends were studied on the basis of using vinyl chloride/ethyl acrylate (VC/EA) copolymer as a compatibilizer, thus polyvinylchloride/(vinyl chloride/ethyl acrylate)/(high density polyethylene), ie. PVC/(VC/EA)/HDPE alloys were prepared and their mechanical properties were also studied. The results showed that VC/EA copolymer was good for compatibility and fluidity of PVC/HDPE blends, and the impact strength of the alloy was obviously improved by keeping at its tensile strength and flexural strength.

Key words: PVC; HDPE; VC/EA blend; alloy

聚氯乙烯(PVC)是最早工业化生产的合成树脂之一,对 PVC 进行改性始终备受关注^[1-3]。而聚乙烯(PE)是一种用途广泛、价格低廉的通用塑料,将其应用于改善 PVC 的韧性、耐寒性和流动加工性具有实际意义。但根据高分子共混理论^[4],PVC 和 PE 不相容,难以形成性能优良的共混合金。笔者采用增容剂增容的办法,从而达到良好共混改性的效果。基于高分子间“相似相容”原则,合成了氯乙烯-丙烯酸乙酯(VC/EA)共聚物作为 PVC/HDPE 的增容剂,讨论了 VC/EA 共聚物的增容效果,并研究了 PVC/(VC/EA)/HDPE 共混物的流变特性和合金的力学性能。

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;高密度聚乙烯(HDPE),齐鲁石化公司;氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(VC/EA),自制;三盐基硫酸铅、二盐基硫

酸铅、硬脂酸钙、硬脂酸钡、石蜡等,工业级,市售。

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, 河北承德试验机厂;万能试验机, AG-2000A, 日本岛津公司;冲击试验机, Charpy, 德国;动态黏弹谱仪, N-VES 型, 日本;哈克流变仪, Haake Buchler System 40 型, 美国。

1.3 PVC/HDPE 共混材料成型工艺

PVC/HDPE 共混成型工艺配方见表 1。PVC 树脂、HDPE 树脂和各种助剂经捏合、混炼、压制等程序制取标准试样。

表 1 PVC/HDPE 共混成型工艺配方

原料	PVC 树脂	三盐基硫酸铅	二盐基硫酸铅	硬脂酸钙
用量/份	100	3	2	0.3
原料	硬脂酸钡	石蜡	HDPE 树脂	VC/EA 共聚物
用量/份	0.2	0.5	变量	变量

1.4 分析测试

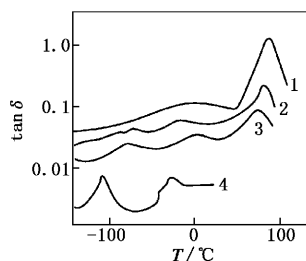
拉伸性能测试按 GB/T1040—92 标准;弯曲性能测试按 GB/T1042—79 标准;冲击强度测试按 GB/T1043—93 标准。动态力学性能测试用动态黏弹谱仪,工作频率 3.3 Hz,升温速度 2℃/min,温度范围 -150~200℃。流变性能测试采用哈克流变仪,转速 45 r/min,投料量 100 g。

2 结果与讨论

2.1 PVC/(VC/EA)/HDPE 共混相容性研究

高分子合金要获得较好的综合性能,必须使两组分之间具有一定程度的相容性,共混相容理论认为,两组分之间要达到良好共混改性的目的,必要条件是两组分的溶度参数要接近,即 $|\delta_1 - \delta_2| = 0.8 \sim 1.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [5]。PVC 的溶度参数为 $19.4 \sim 20.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 左右,PE 的溶度参数为 $16.2 \sim 16.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 左右,两者之间相差 $3.1 \sim 4.1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,相差很大,因而 PVC 和 PE 是不相容的。要使两者之间具有一定程度的相容性,可借助于第三者即合适增容剂的增容作用。根据高聚物分子“相似相容”原则及丙烯酸酯类共聚物能作为 PVC 良好流动改性剂的特点,选用了自合成的氯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(VC/EA)作为 PVC/PE 间的增容剂,因为 VC/EA 共聚物分子中含有一 CH_2CHCl —链段及酯基与 PVC 间存有较强的作用,而使其与 PVC 具有较好的相容性,同时它又含有一 $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ —链段而与 PE 也有较好的相容性[6],因此应使共混体系具有一定程度的相容性,达到良好共混改性的效果。

动态力学性能实验结果证实了上述理论的结论,PVC/(VC/EA)/HDPE 共混物的动态力学谱见图 1。由图 1 可知,VC/EA 的加入,使得高温区 PVC 的玻璃化转变温度(T_g)有所降低,低温区 HDPE 的 T_g 有所升高,两者向中间靠拢,并在高低温 2 个松弛转变之间,产生一个新的次级转变。由此表明,VC/EA 的作用使得 PVC 和 HDPE 之间有了一定程度的相容性。



1—PVC;2— $m(\text{PVC}):m(\text{VC/EA}):m(\text{HDPE})=100:5:0$;
3— $m(\text{PVC}):m(\text{VC/EA}):m(\text{HDPE})=95:5:5$;4—HDPE

图 1 PVC/(VC/EA)/HDPE 的动态黏弹谱图

图 2 为不同用量 VC/EA 对合金冲击性能的影响,进一步证实了 VC/EA 对 PVC/HDPE 共混体系的增容作用。随 VC/EA 用量的增加,合金的冲击强度增大,但当 VC/EA 用量(指相对于 PVC 或 HDPE 的质量分数,下同)达到 14% 后,冲击强度增大幅度明显减小。这主要是由于增容剂已趋饱和,此后冲击强度依然有所增加,主要是由于 VC/EA 还兼起增韧剂的作用。

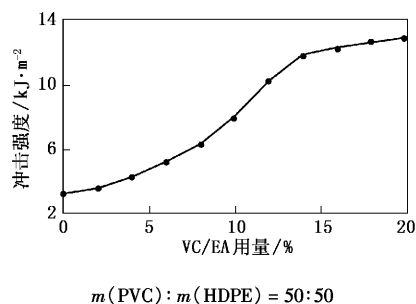


图 2 VC/EA 用量对合金冲击强度的影响

2.2 共混物流变特性研究

表 2 为不同配比的 PVC/(VC/EA)/HDPE 共混物的流变特性参数,可知在 PVC 中加入一定量的 VC/EA,能大大缩短 PVC 的塑化时间,但对流动性影响不大。而在此基础上,再在共混体系中加入 HDPE,不仅塑化时间进一步缩短,流动性也明显提高,并且流动性随 HDPE 用量的增加而增强。

表 2 不同配比 PVC/(VC/EA)/HDPE 共混物的流变特性参数

$m(\text{PVC}):m(\text{VC/EA}):m(\text{HDPE})$	最大转矩/g·m	最大转矩温度/℃	平衡转矩/g·m	平衡转矩温度/℃	塑化时间/min
100:0:0	3890	170	3870	195	7.5
100:14:0	4010	180	3910	192	1.5
100:14:3	4160	183	3860	194	1.0
100:14:6	4190	186	3810	197	0.8
100:14:9	4250	189	3750	200	0.7
100:14:12	4300	191	3700	203	0.5

2.3 合金力学性能研究

表 3 为 VC/EA 和 HDPE 用量对合金冲击强度的影响。由表 3 可知,纯 PVC 的冲击强度为 $4.9 \text{ kJ}/\text{m}^2$,抗冲性能较差。当未用 VC/EA 增容剂时,随 HDPE 用量的增加,PVC/HDPE 材料的冲击强度不增反降,抗冲性能更差。由此进一步证明两者间不相容、无法形成一定厚度的界面层,两相间的作用力很弱,受外力作用时应力无法传递而首先被破坏;而当 HDPE 用量为零时,随 VC/EA 用量的增加,材料抗冲

击强度增加,说明 VC/EA 对 PVC 材料具有较好的增韧作用。这主要是由于 VC/EA 分子中含有—CH₂CHCl—链段及酯基与 PVC 间具有较强的作用而起到了较好的增韧作用之故。

表 3 VC/EA、HDPE 用量对冲击强度的影响 kJ/m²

$m(\text{HDPE}):m(\text{PVC})/\%$	$m(\text{VC}/\text{EA}):m(\text{PVC})/\%$				
	0	3	5	8	10
0	4.9	10.8	5.2	19.6	20.5
4	4.2	31.6	36.5	37.8	38.6
6	—	21.5	76.8	77.2	77.5
8	—	11.2	52.3	68.3	77.8
10	—	—	—	—	68.2
15	—	8.4	18.6	21.6	39.8

当 VC/EA 的用量大于 8 份以后,增韧作用基本趋于平衡。而当 VC/EA 用量固定不变时,合金的冲击强度随 HDPE 用量的增加先升后降。如 VC/EA 用量为 5 份时,当 HDPE 的用量增加到 6 份时,合金的冲击强度增加到 76.8 kJ/m²,比 PVC/VC/EA 材料的冲击强度(15.2 kJ/m²)提高了 5 倍左右,比纯 PVC (4.9 kJ/m²)提高 16 倍,此时 VC/EA 与 HDPE 具有协同效应,使合金韧性得以大幅度提高,但随着 HDPE 用量的继续增加,冲击强度又开始下降,这主要是由于当 VC/EA 用量一定时,它对 PVC 和 HDPE 的增容作用是有一定限度的,当超过这一限度时,VC/EA 的量已不足以增容 PVC/HDPE,从而使其韧性反而下降。而当 HDPE 用量固定不变时,随 VC/EA 用量的增加,合金冲击强度显著增加,但到一定用量后,其增加幅度明显减小,这主要是由于当 VC/EA 的量不足以完全增容 PVC、HDPE 时,随 VC/EA 用量的增加,增容作用显著增加,表现为合金的冲击强度显著增加,而当 VC/EA 的用量超过一定值时,即 VC/EA 的用量足以完全增容 PVC、HDPE 时,VC/EA 还起到增韧剂的作用,故而增长幅度虽明显减小,但冲击强度依然继续增大。

表 4 为 HDPE 用量对合金拉伸强度和弯曲强度

的影响。由表 4 可知,拉伸强度和弯曲强度随 HDPE 用量的增加而逐渐降低,但超过 15%后,各数值又开始升高。这是由于当 HDPE 含量较小时,它和 VC/EA 作为分散相,PVC 为连续相,体现其力学性能,此时随 HDPE 含量增加,相分离程度增大,性能下降。而当 HDPE 含量超过 15%后,相分离程度虽然增大,但 HDPE 逐渐形成连续相,材料的性能由 HDPE 所体现,因而又出现力学性能升高的现象。

表 4 HDPE 用量对共混材料拉伸强度和弯曲强度的影响

DPE 用量/%	0	2	4	6	8	10	15	20	25
拉伸强度/MPa	48.5	47.2	45.8	43.9	38.6	32.1	31.2	32.5	35.4
弯曲强度/MPa	85.6	83.2	80.5	78.5	69.2	60.6	48.6	50.5	53.6

注: $m(\text{PVC}):m(\text{VC}/\text{EA})=100:5$ 。

综合考虑合金各项力学性能,在保持弯曲强度、拉伸强度等具有较高保持率(90%)的基础上,最大限度地提高材料的抗冲性能、增加其韧性,同时考虑加工性能、经济成本等因素,选用 $m(\text{PVC}):m(\text{VC}/\text{EA}):m(\text{HDPE})=100:5:6$ 的配比为宜。

3 结论

VC/EA 是 PVC/HDPE 共混物的一种良好增容剂,合适配比的 PVC/(VC/EA)/HDPE 共混物具有良好的塑化效果和流动性能。合适配比的 PVC/(VC/EA)/HDPE 合金具有优良的综合性能。

参考文献

- [1] Leonand I. Encyclopedia of PVC[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1976.1-10.
- [2] 付兴中,王学文.[J].工程塑料应用,1996,24(6):32-35.
- [3] Xu Xi, Meng Xiande, Chen Keqiang. [J]. Polym Eng Sci, 1987, 27(6): 391-396.
- [4] Bramfit J E. Advances in PVC Compoundes and Processes[M]. London: Kaufman, 1962. 232-241.
- [5] van Krevelan D W. Properties of Polymer[M]. New York: Amsterdam - Oxford, 1976.
- [6] 张桂云,张联,李静,等.[J].聚氯乙烯,1998,(3):50-53. ■

2004 年杜塞尔多夫国际塑料与橡胶展览会

第 16 届杜塞尔多夫国际塑料与橡胶展(K2004)将于今年 10 月 20 日至 27 日在德国杜塞尔多夫隆重召开。该展览每隔 3 年举办一次,被誉为世界最大规模展会之一。上一届展览会共吸引了 100 多个国家的 228 000 位观众参观,今年的展览会展出面积将达 160 000 m²。有关详细信息可从网站 www.k-online.de 获取。(张)