

EVA-g-VC 的结构和动态粘弹性*

刘晓明** 赵华山

(北京化工学院, 北京)

摘 要

本文研究了聚乙烯-醋酸乙烯酯 (EVA, VAc: 14%) 与氯乙烯 (VC) 接枝共聚物 (EVA-g-VC) 的相结构和分子结构。接枝物 EVA-g-VC 由游离 EVA、均聚 PVC 和 EVA-VC 接枝高分子三者组成, EVA 呈连续相, PVC 呈分散微粒。EVA-g-VC 中 EVA 的含量越高, PVC 粒子体积越小。实验结果表明, 接枝物中“凝胶”的 EVA 玻璃化温度, 随投料比 (VC/EVA) 的减小而升高; 另外随 VC/EVA 减小, 凝胶中 PVC 的含量和 PVC 的分子量也减小。这些结果说明, VC/EVA 较小时得到的接枝物中, EVA 上 VC 接枝点的数目较多, 而 PVC 接枝链的长度较短。EVA-VC 是不相容两相——EVA 和 PVC 的“粘着剂”, 其作用表现在: VC/EVA 越小, 接枝物中 EVA 和 PVC 的玻璃化温度越靠近。

关键词 乙烯-醋酸乙烯-氯乙烯接枝共聚物、结构、粘弹性

EVA 与 VC 接枝聚合是改善加工性能, 有效地发挥 EVA 对 PVC 之冲击改性作用的重要途径。在所用 EVA 的 VAc 含量较低时, 接枝共聚 VC 尤其必要。文献 [1, 2] 报道选择聚合投料量比 (VC/EVA), 可以控制接枝物中 EVA 的含量和 EVA 的接枝率。本文进一步探讨了 EVA-14 与 VC 自由基悬浮接枝共聚物的结构与 VC/EVA 之值的关系。

实 验 部 分

1. 原料

EVA-14 系上海化工研究院的高压聚合产物。EVA-g-VC 样品及组成测定数据见表 1^[3]。EVA 的接枝率通过测定游离 EVA 的含量来计算(用四氯化碳或石油醚抽提), “凝胶”系指将接枝物依次用四氯化碳和二甲基甲酰胺抽提后得到的不溶滤渣。

2. 实验方法

用于 H-500 型透射电镜观察 EVA-g-VC 相结构的制样方法为氯磺酸-重金属染色法^[4]。

用 DDV-II 和 DDV-III 动态粘弹仪测试样品的动态粘弹性。测试温度为 -150—150℃, 升温速度 2℃/min, 频率为 110Hz。

对用乙醇沉淀得到的二甲基甲酰胺抽提液中的 PVC 均聚物, 以四氢呋喃为溶剂, 于

* 1985 年 2 月 7 日收到; ** 现在大连轻工业学院。

表 1 EVA-g-VC 的组成

EVA-g-VC	VC/EVA	EVA-g-VC 中 EVA的含量(%)	EVA 中接枝 EVA 的含量(%)	EVA-g-VC 中 凝胶的含量(%)	凝胶中 PVC 的含量(%)
S-1	5	19.6	45.0	25.6	65.6
S-2	1.5	42.5	48.2	53.5	63.7
S-3	0.53	67.3	54.3	62.3	41.3
S-4	0.25	70.9	66.9	71.4	33.7

25°C, 用 Waters 150C 型凝胶色谱仪测定分子量。

结果和讨论

1. EVA-g-VC 的相结构

透射电镜观察的结果表明,在 VC/EVA 不同,且 EVA 含量也不同的诸种 EVA-g-VC 中, EVA 为连续相(照片中黑色区域), PVC 呈粒子态(照片中白色区域)分散于 EVA 中。随 EVA 含量增加, PVC 粒子的体积减小。

EVA 占 8% 时, PVC 粒径为 0.5—1 μm (图 1a); EVA 占 20% 时, PVC 粒径为 0.3 μm (图 1b); EVA 占 45% 时, PVC 粒径为 0.1 μm (图 1c)。这些粉状样品的表面层构造都与核心处一致。

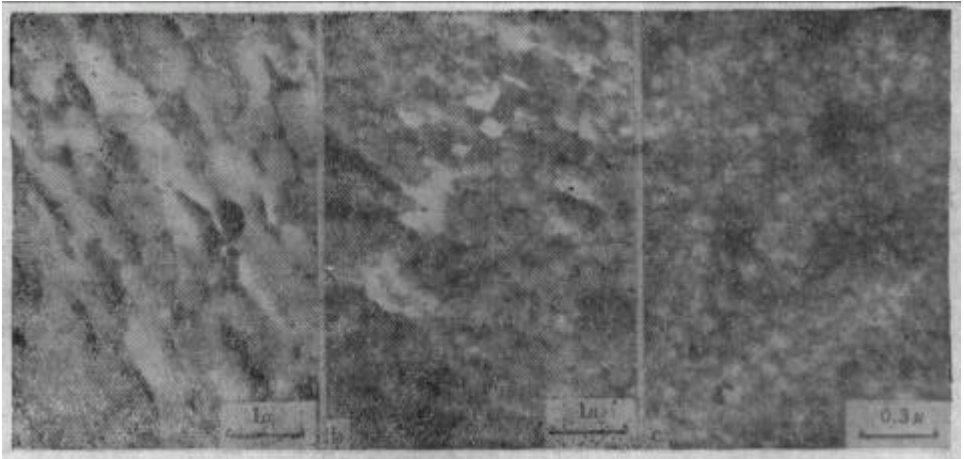


图 1 EVA-g-VC 的相结构

a. EVA: 8%; b. EVA: 20%; c. EVA: 45%

EVA 含量为 70% 时,接枝物粉粒有数微米厚的表面层,由表及里, PVC 粒径逐渐减小(图 2a)。表面层中 PVC 的粒径与 EVA 为 45% 的 EVA-g-VC 中的相近,表面层覆盖下的大部分截面, PVC 的粒径仅为 0.05 μm (图 2b)。在这些 0.05 μm 的粒子间,还有更小的微粒和微丝(图 2c),由于 EVA-14 的乙烯序列构成的晶区也不能被染色,这些微细结构较难辨认。

VC/EVA 较大时, EVA 溶解于 VC 中。聚合反应生成的均聚 PVC 集结成核,并将不相容的 EVA 排斥在外。VC 的均聚使 PVC 粒子长大,同时 VC 又在 PVC 粒子外

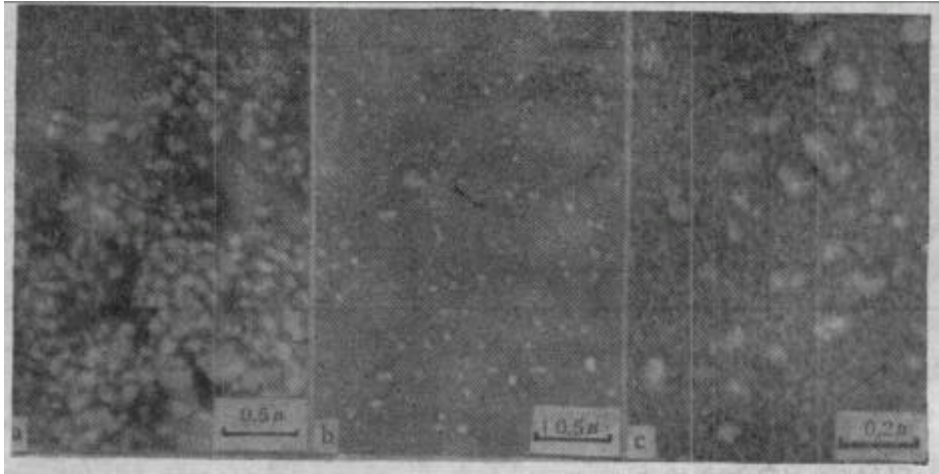


图 2 EVA-g-VC 的相结构 (EVA: 70%)

a. 表面层; b. 内部; c. 局部

面与 EVA 进行接枝聚合, 形成两相结构。

VC/EVA 较小时, EVA 呈被 VC 溶胀态或仅表面溶胀的状态, EVA 分子相互纠缠, VC 在 EVA 中呈微集聚区。VC/EVA 值的减少导致 EVA 相中引发剂浓度的增加, 进而增加了 EVA 分子自由基形成的机会, 和一个 EVA 分子上带有较多自由基的可能性。EVA 分子的相互纠缠及 EVA 与 VC 接枝机率的增加, 又都是于 PVC 接枝链耦合交联有利的因素。

2. EVA-VC 的分子结构

由于 EVA-14 系高压聚合得到的多支链高聚物, 准确测定 EVA-14 分子上为数不多的 PVC 接枝点数目是很困难的。本文定性地比较了 VC/EVA 不同时, 所得接枝物在 PVC 的接枝点数目和接枝链长度二方面的差别。

根据自由基接枝聚合动力学的规律, 同种单体的接枝链分子量和均聚物分子量相近^[5]。EVA-g-VC 中 PVC 接枝链的分子量也可用其中 PVC 均聚物的分子量表征。根据表 2 给出的结果, 可以推断, 投料比 VC/EVA 越小, 所得 EVA-VC 中 PVC 接枝链的长度越短。

表 2 EVA-g-VC 中 PVC 均聚物的分子量

样 品	VC/EVA	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
S-1	5	6.5	1.8
S-2	1.5	4.0	1.9
S-4	0.25	3.6	9.0

为了判断 EVA-VC 中 PVC 接枝点的数目, 考察了“凝胶”的动态粘弹性。由于 EVA-g-VC 中, PVC 粒子被 EVA 包含, 仅用二甲基甲酰胺不能将均聚 PVC 完全提取^[6]。“凝胶”——实际是 EVA-VC 和 PVC 均聚物的混合物。

图 3 是 EVA-14 和二种接枝物的凝胶的动态粘弹谱。造成凝胶中 EVA 的玻璃化温度提高的可能因素有两个: EVA 分子上 PVC 接枝点越多, 其玻璃化温度提高的幅度也越

大; EVA-VC 中 PVC 接枝点的数目一定时,凝胶中 PVC 含量较多或 PVC 的分子量较大,也会有利于 EVA 玻璃化温度的提高。

已经验明, S-3 凝胶的 PVC 含量少于 S-2 凝胶(见表 1),同时 VC/EVA 较小时,凝胶中 PVC 的分子量也小。所以 S-3 凝胶的玻璃化温度比 S-2 凝胶高的基本原因在于 VC/EVA 越小时,所得 EVA-VC 中 PVC 接枝点的数目越多。

3. EVA-g-VC 的动态粘弹性

据报道: EVA-g-VC 的粘弹谱上有四个转变峰^[7](图 4)。α 为 PVC 的玻璃化转变,β 为 EVA 晶相形态的转变,γ 为 EVA 中 VAc 序列的玻璃化转变,δ 为 EVA 中弹性链段的玻璃化转变。

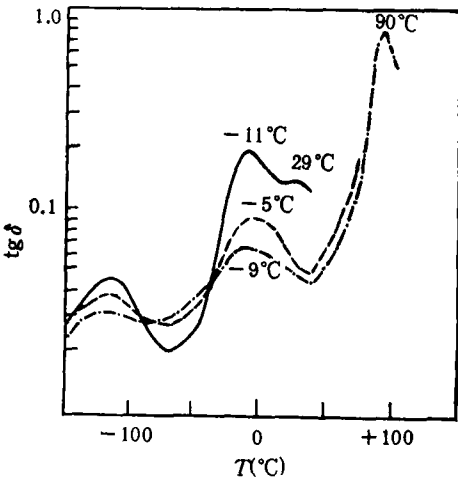


图 3 EVA-14 与凝胶的动态粘弹谱

DDV-II: —EVA-14; ----S-2 凝胶; -·-·-S-3 凝胶

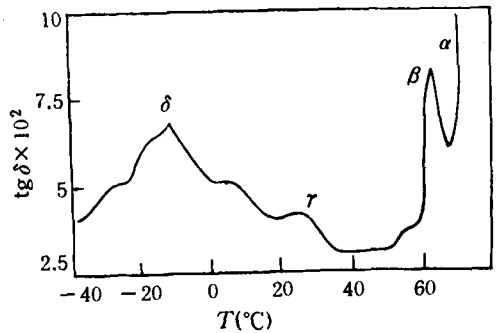


图 4 EVA-g-VC 动态粘弹谱示意图

对于 EVA-14, EVA-14-g-VC 和 PVAc (聚醋酸乙烯酯) 的动态粘弹性,图 5 和表 3 给出了测试结果。

由表 3 可见,随 VC/EVA 值减小, EVA-g-VC 的 EVA 玻璃化温度(δ)提高而 PVC 的玻璃化温度(α)降低。由于 EVA-14 与 PVC 几乎没有相容性,显然是接枝物中的 EVA-VC 起了两相的“粘着剂”作用。EVA-VC 的 EVA 骨架与游离 EVA 是链段相容的, EVA-VC 的 PVC 支链与均聚 PVC 也是链段相容的。所以接枝物中 EVA 的接枝率越高, PVC 接枝点的数目越多, α 转变温度和 δ 转变温度就越靠近。

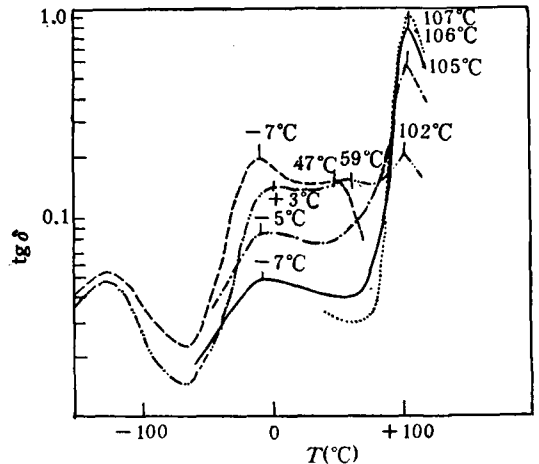


图 5 EVA-14, EVA-14-g-VC 的动态粘弹谱

DDV-III:EVA-14; —S-1; ---S-2; -·-·-S-4; PVC

表 3 EVA, PVC, EVA-g-VC 的玻璃化温度

样 品	VC/EVA	EVA 接枝率 (%)	α (°C)	γ (°C)	δ (°C)
EVA-14				47	-7
PVAc				63	
PVC			107		
S-1	5	45.0	106		-7
S-2	1.5	48.2	105		-5
S-4	0.25	66.9	102	59	+3

表 3 中 EVA-14 的 γ 转变温度比 PVAc 低的原因,可能由于 EVA-14 的 VAc 序列夹杂乙烯链节; EVA-g-VC 的 γ 温度较 EVA-14 高许多的原因,可能是在 VAc 序列上有较多 PVC 接枝点的缘故。

参 考 文 献

- [1] 立花博光, 盐ビと*リマー, 1981, 21(7), 1.
- [2] Gerecke, J., Häußler, L. et al., *Plaste u. Kautschuk*, 1980, 27(8) 422.
- [3] 浙江省化工研究所, “EVA-VC 接枝共聚树脂组成的测定”。
- [4] 刘晓明、赵华山, 高分子通讯, 1985, (1), 66.
- [5] Bucknall, C. B., “Toughened Plastics”, London, 1977, Chap. 2.
- [6] Wagner, E. R. and Cotter, R. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 3043.
- [7] May, M. and Bongardt, J., *Plaste u. Kautschuk*, 1977, 24(4), 246.

STRUCTURE AND DYNAMIC VISCOELASTICITY
OF EVA-g-VCLIU Xiaoming and ZHVO Huashan

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

ABSTRACT

Phase structure and molecular structure of Poly (etheneco-vinyl acetate-g-vinyl chloride) (EVA-g-VC) have been studied in this paper EVA-g-VC consists of free EVA. PVC homopolymer and EVA-VC copolymer, in which EVA exists as a continuous phase and PVC particles disperse. The size of PVC particles and the grafting efficiency of EVA all depend on the feeding ratio-VC/EVA (wt/wt) of a graft polymerization. With decreasing the feeding ratio in the graft gel, the T_g of EVA increases, while the molecular weight and PVC content all decrease. One explanation for this could be suggested that the number of VC grafting points in EVA-VC increases with decreasing the feeding ratio. EVA-VC as an adhesion agent exists between two incompatible phases-EVA(-14) and PVC, which makes the T_g (EVA) and the T_g (PVC) near to another.

Key words Ethlene vinylacetate vinylchloride graft copolymer, Structure, Viscoelasticity