

PVC/EVA-g-VC 共混物的形态与加工 条件和性能的关系*

刘晓明** 赵华山

(北京化工学院,北京)

摘 要

PVC/EVA(-14) 及 PVC/EVA(-14)-g-VC 的等速升温 Brabender 塑化曲线上有两个扭矩峰,分别标志着 EVA 和 PVC 的塑化,对应着共混形态经历的三个变化:(1) EVA 塑化—PVC 粉粒破碎;(2) EVA 呈连续相—PVC 集结粒子解体;(3) EVA 呈分散相—PVC 初级粒子熔化.聚合投料比 (VC/EVA) 越小, EVA-g-VC 的塑化温度和熔体粘性越高,两个扭矩峰靠得越近.实验结果表明, EVA-g-VC 与 EVA 相比,不仅与 PVC 有更好的相容性,而且有良好的均匀可混性.冲击强度的测定结果表明: EVA 连续网—PVC 初级粒子结构具有较高的冲击强度. VC/EVA 较小时所得 EVA-g-VC 改性的 PVC 可在较宽的加工温度范围保持 EVA 连续网结构和较高的冲击强度.

关键词 聚氯乙烯共混物、乙烯-醋酸乙烯-氯乙烯接枝共聚物、形态、性能

由于 PVC 与 EVA 的塑化温度和粘性差别很大,采用通常的机械共混方法往往得不到冲击强度较高的 PVC/EVA 制品.近几年,文献曾有关于以 EVA-g-VC 为 PVC 冲击改性剂的介绍^[1,2,3],本文对此进行了较细致的研究.

实 验 部 分

1. 材料

所用粉末 EVA 的 VAc 含量为 14%,熔融指数为 5.用此种 EVA 与 VC 悬浮接枝聚合所得 EVA-g-VC 的组成分析结果见表 1.疏松 PVC 树脂 (X,-4) 系北京化工二厂产品.本文研究的各种共混物中,EVA 的总含量为 8 份 (PVC 为 92 份).在混炼加工前,分别加入一定量的铅稳定剂和内润滑剂.

2. 实验方法

Brabender, PLV-151 塑化仪,转速为 60rpm,等速升温实验的起始温度为 90℃,升温速度 4℃/min.

透射电镜的制样方法是氯磺酸-重金属染色法^[4].

* 1985年2月7日收到; ** 现在大连轻工业学院.

表 1 EVA-g-VC 的组成分析结果*

样 品	VC/EVA	EVA 含量(%)	EVA 接枝率(%)
N-1	1.5	42.5	48.2
N-2	0.53	67.3	54.3
N-3	0.37	67.8	62.0
N-4	0.25	67.7	78.1

* 由浙江省化工研究所提供。

冲击强度的测试：用两辊开炼机共混，将所得样片多层叠压成板（170℃），按 ISO/R179-1961(E) 标准制备冲击试样并测试。

结果和讨论

1. PVC/EVA, PVC/EVA-g-VC 的形态与加工性能

疏松 PVC 树脂的升温加工过程包含一系列形态的转变：粉粒（50—100 μm）
 $\xrightarrow[\text{破碎}]{\sim 130^\circ\text{C}}$ 集结粒子（2—10 μm） $\xrightarrow[\text{塑化}]{\sim 160^\circ\text{C}}$ 初级粒子（~1 μm） $\xrightarrow[\text{熔化}]{180^\circ\text{C}}$ 均匀熔体。在测得的 Brabender 曲线上有几个与形态转变对应的扭矩峰^[5]。

PVC/EVA, PVC/EVA-g-VC 的等速升温 Brabender 曲线上也有两个扭矩峰（图 1）。在第一扭矩峰前有一最低点，通过选择适当的实验加料量，可使几种共混物的峰前最低点有相近或可相比的扭矩，以便比较它们的加工塑化性能。同时可在扭矩曲线的转折处取样用透射电镜观察，在 TEM 照片中白色画面为 PVC，黑色区域为 EVA（图 2）。

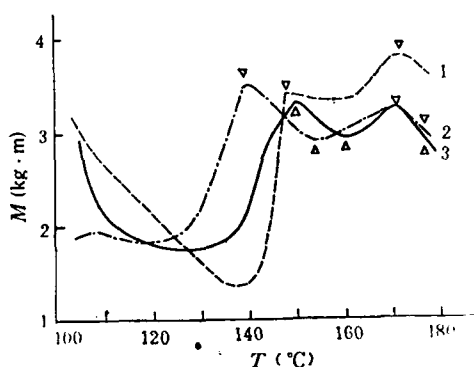


图 1 PVC/EVA, PVC/N-1, PVC/N-2 的 Brabender 曲线
 ▽为取样位置 1. PVC/N-2 58 克 2. PVC/N-1 52 克
 3. PVC/EVA 60 克(EVA 含量 8%)

混炼温度在扭矩最低点以上时，各共混体系粘性增加，在第一扭矩峰顶的形态大致相同：EVA 连续相—PVC 集结粒子（图 2A、B、C）。由于 PVC 集结粒子分解成初级粒子才是 PVC 塑化的标志，所以第一扭矩峰对应的仅是 EVA 的塑化过程。在两个扭矩峰间的“峰谷”，各体系的形态亦相近：EVA 连续相—PVC 较小的集结粒子。在峰

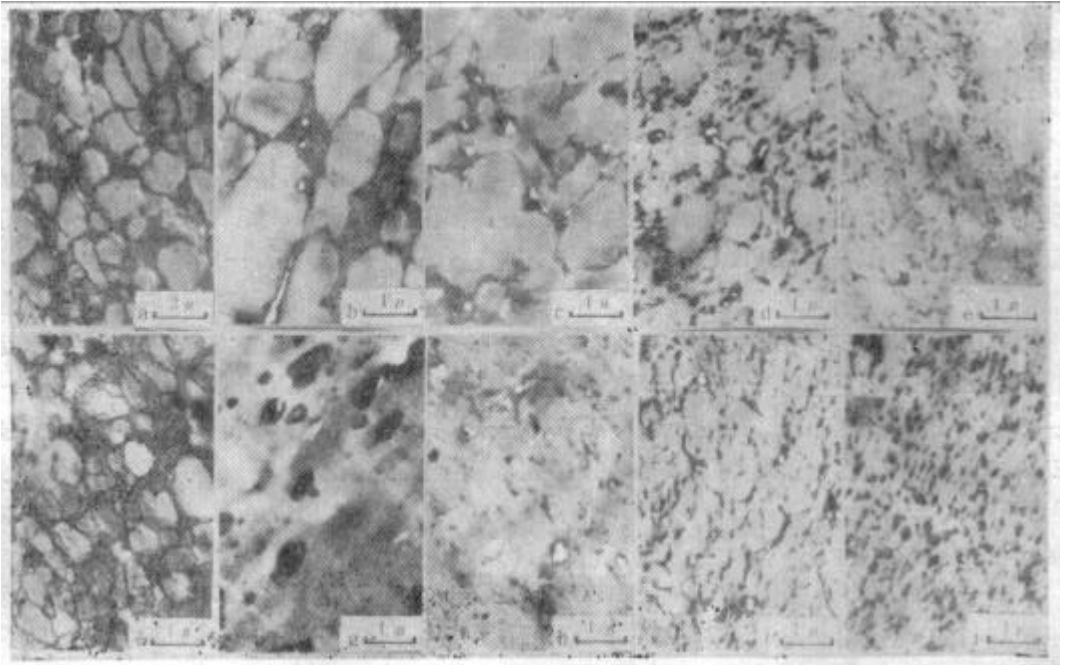


图2 PVC/EVA, PVC/EVA-g-VC, Brabender 取样的形态

- A: PVC/EVA (I 峰顶) B: PVC/N-1 (I 峰顶) C: PVC/N-2 (I 峰顶)
 D: PVC/N-1 (II 峰顶) E: PVC/N-2 (II 峰顶) F: PVC/EVA (II 峰顶)
 G: PVC/EVA (II 峰尾) H: PVC/N-1 (II 峰尾) I: PVC/N-4 (峰顶)
 J: PVC/N-4 (峰尾)

谷温度以上,曲线现出第二扭矩峰。在第二峰顶, PVC 集结粒子业已变成初级粒子。这时 PVC/N-1 与 PVC/N-2 的形态相近(图 2D、E),而与 PVC/EVA 的形态不同(图 2F)。PVC/EVA 中, PVC 粒子之间缺乏相对的剪切运动,初级粒子的外形凸凹不均,很不规则。第二扭矩峰顶以后,各体系的粘性随温度升高而降低, EVA 由连续相变成粒子,但 PVC/EVA 中的 EVA 粒子要大得多(图 2G、H)。

图 1 表明,在所用的 EVA-g-VC 的聚合投料比适当时, PVC/EVA-g-VC(如 PVC/

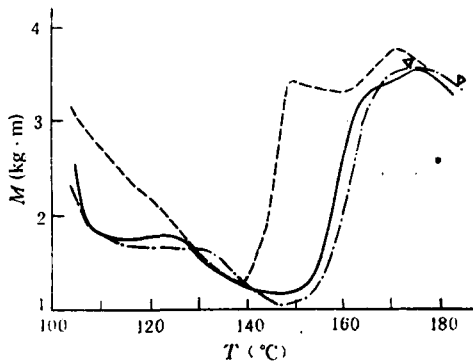


图3 VC/EVA 不同之 PVC/EVA-g-VC 的升温 Brabender 曲线
 ▽ 为取样位置; ---- PVC/N-2; —— PVC/N-3; -·-·- PVC/N-4

N-1) 可在实验加料量比 PVC/EVA 少的情况下, 仍比 PVC/EVA 有较低的塑化温度(见第一扭矩峰顶的温度)和较小的塑化前机械功消耗(扭矩最低点前曲线所围的面积)。

但是, 在 EVA-g-VC 的聚合投料比很小时, PVC/EVA-g-VC 的塑化温度随 VC/EVA 的减少而明显提高, 以至于第一扭矩峰与第二扭矩峰相叠(图 3)。图 2 I、J 分别是 PVC/N-4 在扭矩峰顶和峰尾的共混形态。将图 2J 与图 2H 相比, PVC/N-4 的初级粒子熔化后, 原有的 EVA 连续网并未全部变成分散粒子, 仍保持一定的连续性。

图 4 表明, EVA 的粘性很小, PVC 的粘性比 EVA 高。由于 PVC 与 EVA-14 是不相容的, PVC/EVA 的粘性大小应取决于共混物中 PVC 含量的多少。实验结果表明, EVA-g-VC 的性质与 PVC/EVA 明显不同: 尽管在 VC/EVA 很小时, 所得 EVA-g-VC 的 PVC 含量很低, 却由于高的 EVA 接枝率, 较多的 PVC 接枝点, 以及明显的 EVA-VC 的相间粘着作用^[6], 使其粘度及塑化温度接近或达到 PVC 的粘度和塑化温度。因而 PVC/EVA-g-VC 较 PVC/EVA 有更好的共混匹配性, 更容易形成“宏观均匀, 微观分相”的合金结构。

至于 PVC/N-1 的塑化温度比 PVC/EVA 还低的可能原因是: N-1 的塑化温度尚不很高, 部分塑化后, 便由于与 PVC 的粘着作用增加了体系的内摩擦力, 即接枝物起了内增塑作用。但在接枝物的接枝率很高时(如 N-4), 接枝物本身的塑化温度很高, 在其塑化前是起不到内增塑作用的。

2. PVC/EVA, PVC/EVA-g-VC 的冲击强度与形态的关系

PVC/EVA, PVC/N-1, PVC/N-4 的冲击强度与加工条件的关系见图 5。结果表明, PVC/EVA-g-VC 冲击强度比 PVC/EVA 高许多倍, 聚合投料比越小的接枝物对 PVC 的冲击改性作用越明显。

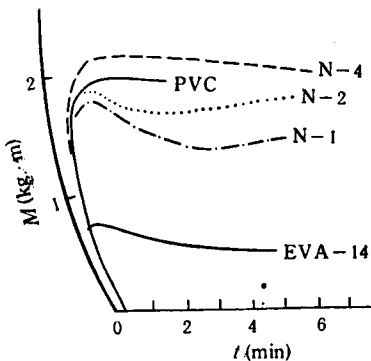


图 4 几种材料的定温 Brabender 曲线
加料量 36 克

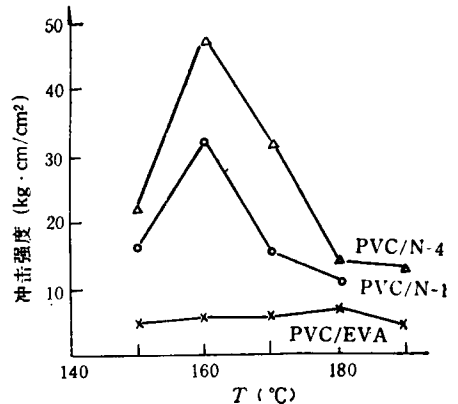


图 5 PVC/EVA, PVC/EVA-g-VC 的冲击强度与加工温度的关系(23°C)
混炼 10 分钟, EVA 含量 8%

PVC/EVA 的冲击强度很低的原因在于: 由于两相之间粘附力很小, 熔体粘性差很大, 在从 150°C 到 190°C 这样宽的温度范围, PVC/EVA 是相分离的, 不管 PVC 初级粒

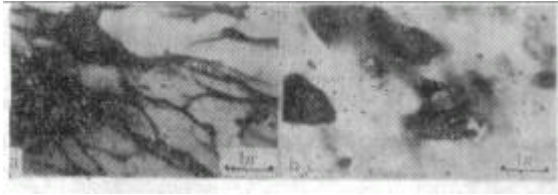


图6 PVC/EVA 的相结构和冲击强度
(A) 160°C, 5.6kgcm/cm² (B) 180°C, 6.8kgcm/cm²

子塑化与否都是如此(图 6A、6B)。

图 5 表明, 诸种 PVC/EVA-g-VC 都有一最优加工条件, 得到抗冲击能力最佳的制品。图 7A、B 表明, 最佳抗冲击结构是 EVA 连续网——PVC 初级粒子 (有部分粒子界面粘连)。温度过高, EVA 网破坏变成分散粒子时, 共混物的冲击强度降低(图 7C)。

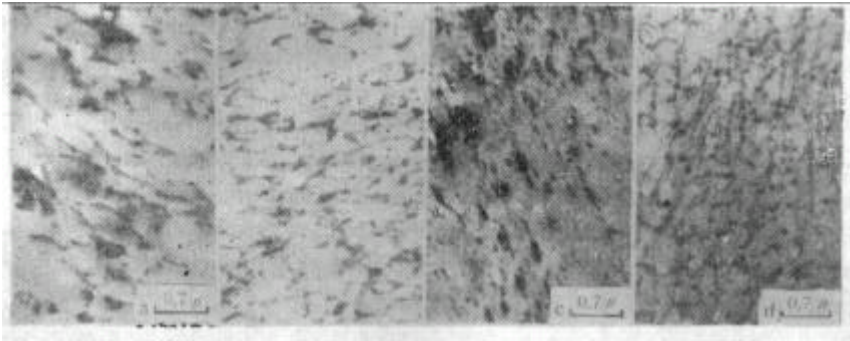


图7 PVC/EVA-g-VC 的相结构与冲击强度
A. PVC/N-1, 160°C, 37.2kgcm/cm²; B. PVC/N-4, 160°C, 47.8kgcm/cm²;
C. PVC/N-1, 180°C, 11.3kgcm/cm²; D. PVC/N-4, 180°C, 14.3kgcm/cm²

图 5 还表明, VC/EVA 越小的 EVA-g-VC 对 PVC 的冲击改性作用越大, 表现为可在较宽的加工温度范围保持较高的冲击强度。即使 PVC 初级粒子已经破坏, 共混物中 EVA 网状结构仍保持着, 这种情况文献中尚无报道^[7,8](图 7D)。

致谢 EVA-g-VC 样品及组成分析结果由浙江省化工研究所提供, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Leps, G., Bohse, J. et al., *Plaste u. Kautschuk*, 1979, 26(12), 676.
- [2] 立花博光, 盐ビとポリマー, 1981, 21(7), 1.
- [3] McGill, W. J., Wittslock, T., *Plast. Rubber Process. Appl.*, 1983, 3(1), 77.
- [4] 刘晓明, 赵华山, 高分子通讯, 1985, (1), 66.
- [5] 赵华山, 刘晓明, 聚氯乙烯, 1983, (5), 16.
- [6] 刘晓明, 赵华山, 高分子学报, 1987, (3), 212.
- [7] Terselius, B. and Ranby, B., *Pure & Appl. Chem.*, 1981, Vol. 53, 421.
- [8] 刘晓明, 赵华山, 聚氯乙烯, 1984, 5, 6.

RELATIONSHIP OF MORPHOLOGY-PROCESSING-PROPERTY OF PVC-EVA_gVC BLENDS

LIU Xiaoming and ZHAO Huashan

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

ABSTRACT

The torque curve of PVC/EVA(-14) or PVC/EVA(-14) gVC, obtained with a temperature programmable Brabender Plasticoder, gives two peaks which indicate the melting of EVA and PVC respectively, and is accompanied with three steps of morphology varying: (1) EVA fusion-PVC grain breaking, (2) EVA continuous phase-PVC agglomerate disaggregating, (3) EVA particles-PVC primary particle melting. With decreasing the feeding ratio (VC/EVA) of a graft polymerization, the melting temperature and melt viscosity of EVA_gVC increase and the first torque peak approaches to the second. Results shown above indicate that EVA_gVC is more compatible and more mixable with PVC than EVA. It has been shown that blends with the structure of EVA networks-PVC primary particles have the highest impact resistance. EVA_gVC produced under a small feeding ratio is able to remain PVC EVA_gVC blend a EVA network structure in a wide processing temperature range which makes the blend possessing a high impact strength.

Key words PVC blend, Ethlene vinylacetate vinylchloride graft copolymer, Morphology, Property