

· 研究简报 ·

乙烯醋酸乙烯酯/聚氯乙烯共混体系相容性、相逆转及其物理力学性能研究*

柯毓才 彭小平 余健二 崔增普 潘平来

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 相逆转、共连续相、相容性

硬质聚氯乙烯(PVC)由于韧性较差通常要用改性剂改善其抗冲击性能。但要使改性剂能有效起到作用,必须考虑它与PVC之间的相容性及其配比等对共混物性能的影响。本工作从动态力学及其他物理力学性能,研究了含48%醋酸乙烯(VAc)的乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA)与PVC共混时组分之间的相容性及其配比对体系相逆转及其物理力学性能的影响。

样品: PVC采用北京化工二厂生产的SX-4型粉料。EVA粒料中的VAc重量含量为48%。将这两种料按不同的比例,加上助剂(二盐基亚磷酸铅、三盐基硫酸铅、硬脂酸铅等占两种料重量的9%) 在炼胶机上在135℃混合10分钟。后将所得的料片在185℃、15分钟压制成拉伸、冲击样条和动态力学测定用的样品。

性能测定: 动态力学测定用振荡仪^[1]。升温速率2℃/min。用Instron 1122型拉力机测定样品在25℃的拉伸性能。拉伸速率5mm/min。用摆锤式冲击实验机测定样品在15℃时的冲击强度。用硝酸钙水溶液配制的密度梯度液测定样品在25±0.1℃时的密度值。

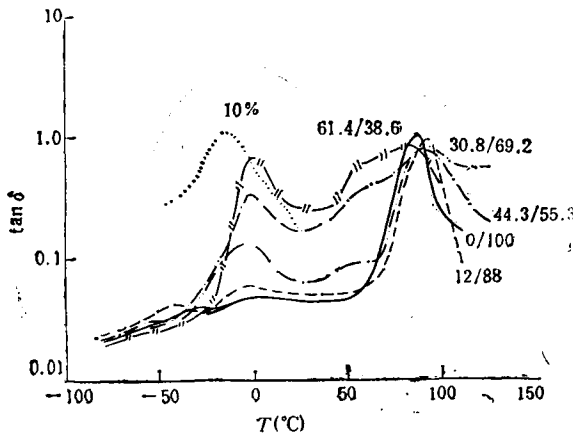


Fig. 1 Internal friction vs. temperature for different volume fraction of EVA/PVC blends

* 1990年4月7日收到

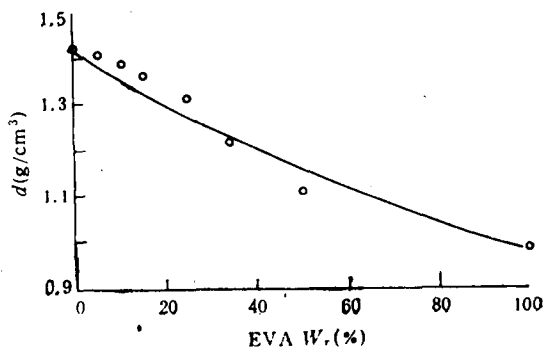


Fig. 2 Density of EVA/PVC blends as a function of weight fraction of EVA (at 25 °C)
(—) Calculated from rule of mixtures (O) Experimental data

1. EVA 与 PVC 共混体系的相容性

从图 1 看出, 随 EVA 含量增加高温 PVC 的主转变峰明显变宽, 峰值和峰温略有下降的趋势。而低温 EVA 的主转变峰变窄, 峰值上升峰温在所研究的配比范围向高温移动。两组分转变温度的内移现象及两 T_g 之间的内耗值上升表明, 含 48% VAc 的 EVA 与 PVC 仍存在分子间的相互作用。Hammer^[2] 用动态力学研究 EVA/PVC 体系曾认为 VAc 重量含量在 65—75% 时, 两组分完全相容, 而在 50% 以下两组分完全不相容。我们的结果表明含 48% 重量含量 VAc 的 EVA 仍与 PVC 有较好的混容。这是 VAc 链段上的极性基团——羰基与 PVC 上的 α 活泼氢相互作用形成的氢键有关。

从 25 °C 共混物的密度值 (图 2) 也看出, 除个别高含量 EVA 样品内部有气泡外, 多数的实验点都偏向按混合律计算的理论线(图中的实线部分)上, 也表明体系组分间相互作用的存在。

2. EVA 与 PVC 共混体系的相逆转

从动态实数模量温度谱可以观察到 EVA 含量低于 12% 时, 模量在很宽的温度范围下降的幅度较小, 而大于此含量后, 模量随 EVA 的增加下降幅度很大。图 3 是用 Halpin-Tsai-Nielsen^[3] 描述软质相分散在硬质连续相的模量上限方程和硬质

PVC 的主转变峰明显变宽, 峰值和峰温略有下降的趋势。

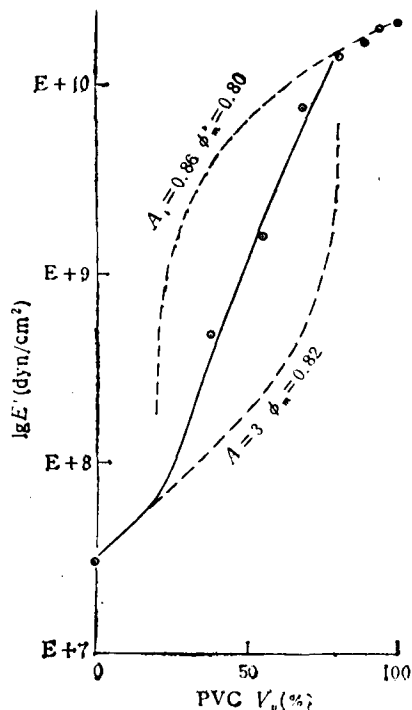


Fig. 3 Modulus of blends as a function of volume fraction of PVC (at 25 °C) Upper curve calculated from upper bound equation of modulus Bottom curve calculated from lower bound equation of modulus Medium linear curve calculated from logarithmic rule of mixtures Solid curve calculated by using a combination of three equations above with $A_i = 0.86$, $\phi_m^* = 0.80$, $A = 3$, $\phi_m^* = 0.82$

(O) Experimental data

相分散在软质连续相的下限下程，以及描述中间区两相共连续区的对数混合律三方方程的结合，并用纯组分在 25°C 时测定的模量数据，即 PVC 的模量 $E_p = 2.09 \times 10^3 \text{MPa}$ ，EVA 的模量 $E_R = 3.1 \text{MPa}$ ，计算出来的理论线(实线部分)。它是描述该体系在 25°C 出现相逆转，并在中间过渡区同为连续相的模量-组成关系。图中中间区的直线部分是用下列对数混合律计算的

$$\lg M = V_u \lg M_u + V_L \lg M_L$$

其中 M 表示在两相共连续区内共混物的模量。 M_u 和 M_L 分别为该区域内当体积分数为 V_u 和 V_L 时，按模量上下限方程计算的模量值。从结果看出，所有的实验点均落在这一理论线上。表明体系随组分含量变化出现相逆转，并在中间过渡区存在两相共连续区。当 EVA 含量低于 12% 或确切地说在 18% (即 $1 - \phi_u = 0.18$) 以下，EVA 分散在 PVC 的连续相中。而在 EVA 超过 80% (即 $\phi_u = 0.80$) 时，PVC 分散在 EVA 的连续相中。两相共连续区发生在 EVA 含量为 18% 至 80% 之间。

图 4 和图 5 分别表示共混材料的屈服强度 σ_y 、抗张强度 σ_b 和冲击强度 A_k 值与 EVA 体积含量的关系。可以看到，随 EVA 含量的增加材料的屈服和抗张强度都下降。

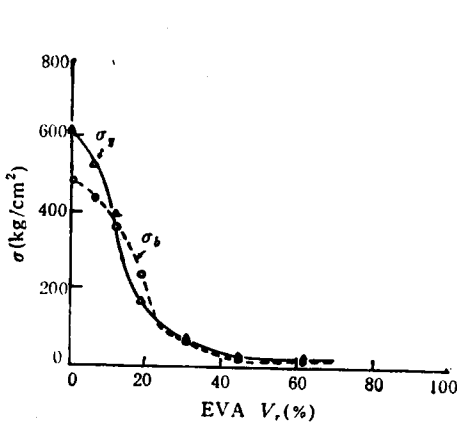


Fig. 4 Tensile strength σ_b and yield strength σ_y of EVA/PVC blend as a function of volume fraction of EVA

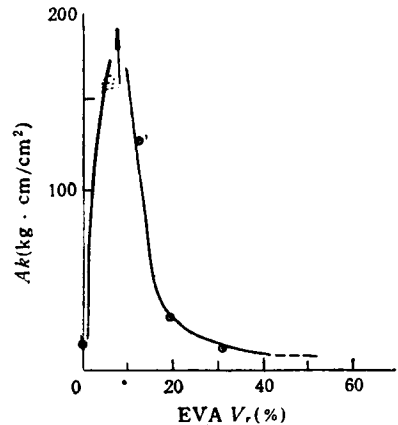


Fig. 5 Impact strength A_k of EVA/PVC blend as a function of volume fraction of EVA

尤其在两相共连续区下降幅度较大。而冲击强度则开始先增加，在含量为 6—8% 出现极大值，其值高达 $157.6 \text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ (图 5 中的虚圈，它是一组五个样品中唯一被冲断的样品数据) 都未能完全使材料破坏，过后则随含量继续增加而迅速降下来。这一变化趋势与 Menges^[4] 等人研究共混物配比与冲击性能关系的结果相同。

参 考 文 献

[1] 柯毓才、苏炳辉、吴人洁，溶液理论，热力学，热分析首届学术报告会论文汇编，1980，C—34
柯毓才、苏炳辉、田秀兰、吴人洁，塑料，1980，4，1
[2] Hammer, C. F., *Macromolecules*, 1971, 4, No.1, 69
[3] Nielsen, L. E., *Rheol. Acta*, 1974, 13, 86
[4] Menges, G., Berndtsen, N., Opfermann, J., *Plast. & Rubb. Proc.*, 1978, 4, No.4, 156

STUDY ON COMPATIBILITY, PHASE INVERSION, PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF EVA/PVC POLYBLEND

KE Yucai, PENG Xiaoping, YU Jianer, CUI Zengpu, PAN Pinglai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080, China)

ABSTRACT

The effect of composition on the dynamic and macroscopic mechanical properties of EVA/PVC blends have been investigated. The results suggest that a semicompatibility exists between EVA (48 Wt% VAc) and PVC in the polyblend. The phase inversion occurs and over the range of EVA volume fractions from 18% to 80% both phase are co-continuous and where several properties will change very rapidly with composition. The calculated curve by using a combination of upper and lower bounds of Halpin-Tsai-Nielsen equation and logarithmic rule of mixtures fits the experimental data very well. The strengths reduce only slightly, the impact strength, however, can be improved greatly at about 6—8% of EVA.

Key words Phase Inversion, Co-continuous Phases, Compatibility