

高聚合度聚氯乙烯共混改性研究

II. 高聚合度聚氯乙烯/EPDM 共混体系

潘小海 周彦豪* 张立群 刘月星 白国春 叶红玉

(北京化工大学材料科学与工程学院 100029)

摘要 研究了共混方法、共混温度、共混时间、共混比对高聚合度聚氯乙烯(HPVC)/EPDM 共混物结构和性能的影响。结果表明,采用一阶共混法可获得最佳共混效果,共混温度宜为 170~175 °C,HPVC/EPDM 共混体系是热力学不相容体系,其较好的界面相容剂为氯化聚乙烯和聚乙烯接枝马来酸酐,用量以 9 份为宜(对于共混比为 30/70 的体系)。Kraus 方程可以较好地表征 HPVC/EPDM 共混体系的界面作用强度。

关键词 高聚合度聚氯乙烯, EPDM, 共混

虽然高聚合度聚氯乙烯(HPVC)与普通硫化胶相比具有成本低,可热塑性成型加工,外观漂亮以及耐磨、耐油、耐腐蚀、耐臭氧老化等优异特性,但其压缩永久变形较大,回弹性低,性能对温度较敏感。EPDM 具有弹性高、耐臭氧、耐天候、耐热老化和电绝缘性能优异等特点,但其耐溶剂性差,自粘性低,价格高,硫化速度慢。将 HPVC 与 EPDM 进行共混,可以取长补短,因此我们对 HPVC/EPDM 共混物的结构与性能进行了研究,现将有关情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

HPVC,牌号为 P2500,北京化工二厂产品;普通 PVC,牌号为 SG-II,北京化工二厂产品;EPDM,牌号为 O38/EP,意大利 Montedison 集团公司产品;氯化聚乙烯(CPE),牌号为 CPE-31,江西星火化工厂产品;聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH),酸值为 33.6,扬子石化公司产品;PE-g-MAH,酸

值为 37.8,日本进口产品;乙烯醋酸乙烯酯(EVA),醋酸乙烯酯的质量分数为 0.14,美国杜邦公司产品;聚氯乙烯接枝氯化聚乙烯(PVC-g-CPE),牌号为 G87-04,安徽化工研究所产品;EVA 接枝氯乙烯(EVA-g-VC),杭州大学产品;增塑剂、稳定剂、润滑剂、促进剂、防老剂等均为 PVC 及橡胶常用助剂。

1.2 基本配方

共混物基本配方为:HPVC/EPDM 30/70;CPE 15;稳定剂 1.2;硫黄 1.5;促进剂 M 1.0;促进剂 TMTD 1.5;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0。

硫化条件为 160 °C × 23 min。

1.3 试样制备与测试

PVC 的高速搅拌预塑工艺、共混工艺及性能测试参见前报^[1]。

1.4 两相界面强度的表征

在 30 °C 时,HPVC 在甲苯溶剂中几乎不溶胀,因此可以把 HPVC 看作填料,用 Kraus 方程^[2]来表征 HPVC/EPDM 共混界面作用强度。Kraus 方程如下:

$$\frac{\varphi_r}{\varphi_f} = 1 - m \frac{\varphi_f}{1 - \varphi_f} \quad (1)$$

$$m = 3K(1 - \varphi_0^{1/3}) + \varphi_0^{-1} \quad (2)$$

* 现在广东工业大学材料科学与工程系工作。

作者简介 潘小海,男,30岁。工学硕士,工程师。现在中国国际工程咨询公司化建部任职。已发表论文 7 篇。

式中 φ_{r_0} ——不含填料的硫化胶在平衡溶胀时橡胶的体积分数;

φ_r ——含填料的硫化胶在平衡溶胀时橡胶的体积分数;

m ——界面作用强度的表征值 (m 值越大, 界面作用强度越大);

φ_f ——填料的体积分数;

K ——填料的特性常数。

$\varphi_r(\varphi_{r_0})$ 可采用长春应用化学所产 819 型交联密度仪测定并按下式计算出。

$$\varphi_r = \frac{1}{1 + [(U_b/U_a)^{3/2} - 1] / \omega} \quad (3)$$

式中 U_a ——试样溶胀开始时的电压;

U_b ——试样达到溶胀平衡时的电压;

ω ——胶料中橡胶的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 共混方法对共混物性能的影响

共混方法对共混物性能的影响见表 1。

表 1 共混方法对共混物性能的影响

性 能	共混方法		
	一阶共混	二阶共混	低温共混
拉伸强度/MPa	6.9	6.2	2.1
100%定伸应力/MPa	3.0	2.8	1.9
邵尔 A 型硬度/度	72	72	74
扯断伸长率/%	240	240	188

从表 1 可以看出, 高温共混方法的共混效果优于低温共混方法。采用二阶共混法的共混物性能稍逊于一阶共混法共混物, 这是由于 EPDM 与 HPVC 间相容性太差的缘故。

2.2 共混条件对共混物性能的影响

共混温度和时间对 HPVC/EPDM 共混物性能的影响见图 1。从图 1 可以看出, HPVC/EPDM 共混物的共混温度宜为 170 ~ 175 °C, 共混时间宜为 6 ~ 8 min。

2.3 共混比对共混物性能的影响

HPVC 与 EPDM 不同共混比对共混物性能的影响见表 2。从表 2 可以看出, 随 HPVC 用量的增大, 共混物强伸性能提高, 电绝缘性下降。

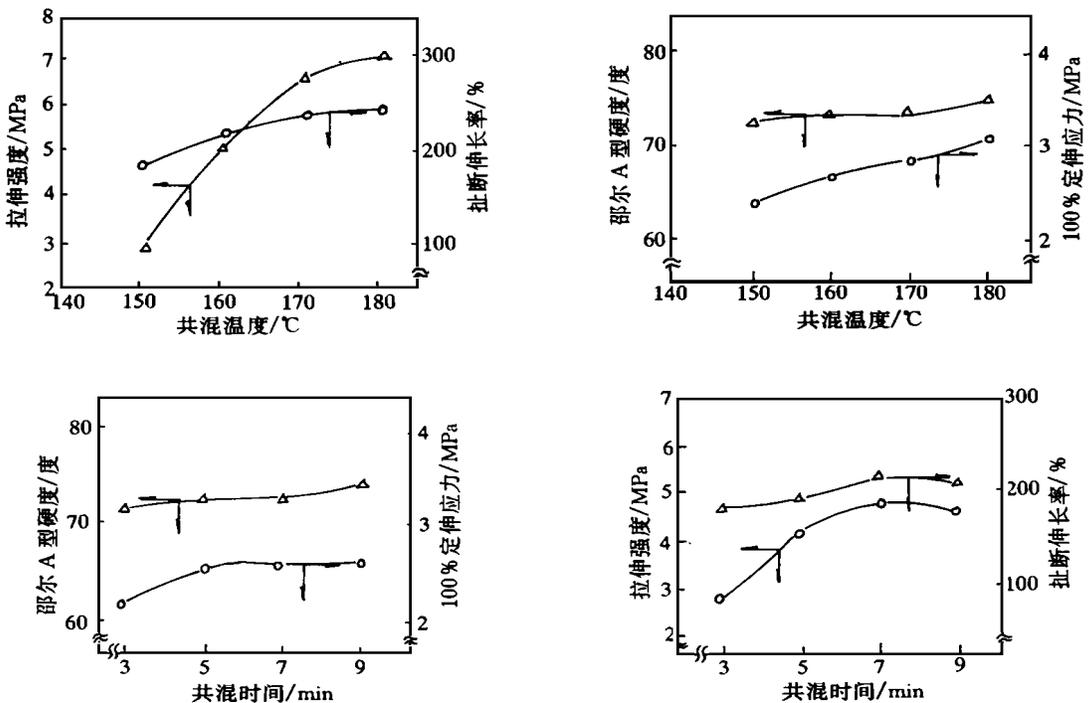


图 1 共混条件对 HPVC/EPDM 共混物性能的影响

表 2 共混比对共混物性能的影响

性 能	HPVC 与 EPDM 共混比			
	0/100	15/85	30/70	50/50
100%定伸应				
力/MPa	1.2	1.9	2.8	3.5
邵尔 A 型硬				
度/度	59	64	69	81
撕裂强度/				
(kN·m ⁻¹)	18.0	26.6	38.0	43.4
体积电阻率/				
(Ω·m)	1.3×10 ¹⁴	4.3×10 ¹²	9×10 ¹¹	1.3×10 ¹¹
表面电阻/				
Ω	9.8×10 ¹⁵	4.1×10 ¹⁵	1.2×10 ¹⁵	2.0×10 ¹⁴

2.4 HPVC/EPDM 共混物的界面相容性

2.4.1 界面相容剂品种对共混物性能及结构的影响

HPVC 与 EPDM 的分子结构和极性相差较大, 二者的溶解度参数分别为 9.5~9.7 和 8.5。为了提高 HPVC 与 EPDM 的相容

性, 我们选用了界面相容剂。相容剂对共混物性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出, 在共混体系中加入界面相容剂均能在一定程度上提高共混物的各项物理性能, 其中界面相容剂 CPE, PVC-g-CPE 以及 PE-g-MAH 的作用最明显, 它们的界面相容作用较强。图 2 是 HPVC/EPDM 共混物微观相态结构的透射电镜照片。

从图 2 可以看出, 无界面相容剂时, HPVC/EPDM 共混体系的分散相畴尺寸较大, 相界面清晰, 而共混体系中引入 CPE 或 PE-g-MAH 后, 相界面较模糊, 分散相畴尺寸也减小。HPVC/EPDM 共混物动态力学谱图见图 3。

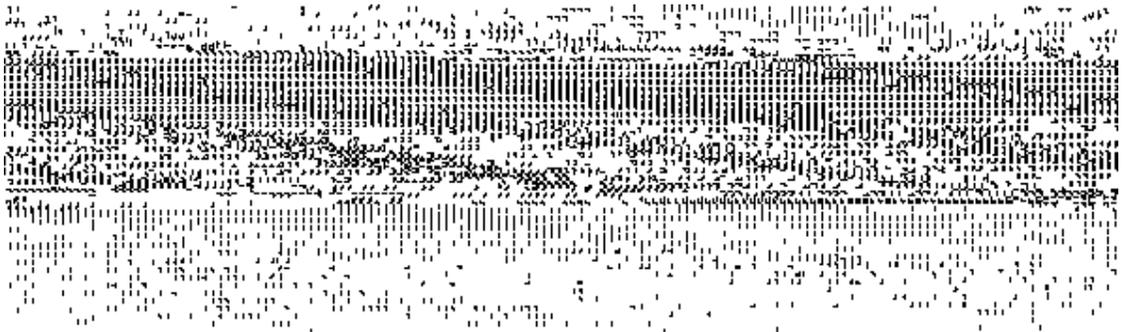
从图 3 可以看出, HPVC/EPDM 共混体系的 tan δ-θ 关系曲线上有两个玻璃化转变

表 3 界面相容剂对共混物性能的影响

界面相容剂	拉伸强度/MPa	100%定伸应力/MPa	扯断伸长率/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	邵尔 A 型硬度/度
无	5.0	2.40	340	26.1	67
CPE	7.8	2.70	452	35.0	66
PVC-g-CPE	7.8	3.00	444	29.1	69
EVA	6.0	2.37	412	28.3	72
EVA-g-VC	7.0	2.70	424	23.9	73
PE-g-MAH(扬子石化)	7.3	2.80	476	31.7	71
PE-g-MAH(日本)	7.7	3.10	456	35.1	72
氯醋树脂	6.4	3.10	388	29.2	73

注: HPVC/EPDM/界面相容剂的共混比为 30/70/7.5。

图 2 HPVC/EPDM 共混物微观相态结构的透射电镜照片



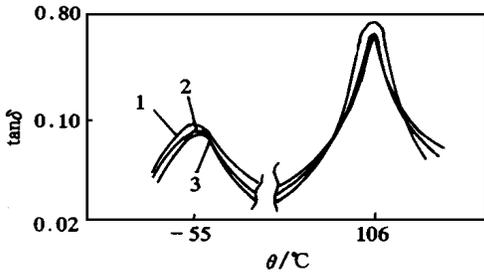


图3 HPVC/EPDM共混物动态力学谱图

1—HPVC/EPDM; 2—HPVC/EPDM/CPE;

3—HPVC/EPDM/PE-g-MAH

峰, 分别对应EPDM和HPVC的玻璃化转变峰, 说明二者确为热力学不相容体系。加入界面相容剂CPE或PE-g-MAH后, 虽然共混体系仍为不相容体系, 但高温峰和低温峰却均发生一定程度的位移, 高温峰从 106°C 移到 103°C , 低温峰从 -55°C 移到 -49°C

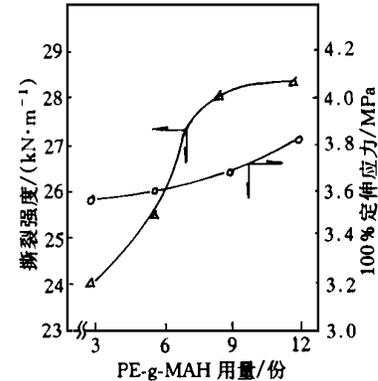
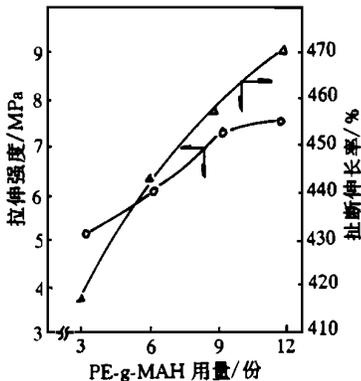
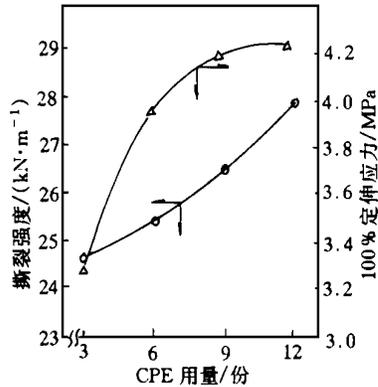
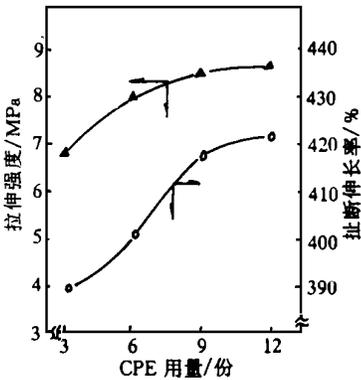


图4 界面相容剂用量对HPVC/EPDM共混物性能的影响

(HPVC/EPDM/PE-g-MAH体系)和 -52°C (HPVC/EPDM/CPE体系), 这种力学损耗峰位置靠近的现象正是界面相容剂发生作用的结果。

2.4.2 界面相容剂用量对共混物性能的影响

界面相容剂用量对共混物性能的影响见图4。

从图4可以看出, CPE和PE-g-MAH的最佳用量均为9份。

2.4.3 HPVC/EPDM界面作用强度的表征

HPVC/EPDM界面强度的表征值见表4。从表4可以看出, 无论采用何种硫化体系, HPVC/EPDM/CPE共混体系的 m 值均大于HPVC/EPDM共混体系, 这说明加入界面相容剂CPE使HPVC和EPDM之间形成

表 4 HPVC/EPDM 共混体系界面强度的表征

硫化体系	共混体系	φ_0	φ_r	φ_f	m	拉伸强度/	扯断伸长	压缩永久
						MPa	率/%	变形/%
硫黄	HPVC/EPDM	0.371	0.177	0.189	-7.2	4.6	308	71.4
硫黄	HPVC/EPDM/CPE	0.371	0.232	0.171	-4.2	7.9	292	69.1
硫化剂 DCP	HPVC/EPDM	0.476	0.216	0.187	-6.1	3.6	136	57.4
硫化剂 DCP	HPVC/EPDM/CPE	0.476	0.379	0.169	-1.8	7.9	184	50.7
硫黄与硫化剂 DCP	HPVC/EPDM	0.343	0.155	0.189	-7.9	4.7	372	61.6
硫黄与硫化剂 DCP	HPVC/EPDM/CPE	0.343	0.295	0.169	-1.2	8.1	360	57.1

了界面过渡层,提高了两相间的界面作用强度,增强了 HPVC 抑制 EPDM 溶胀的作用。

3 结论

(1)HPVC/EPDM 共混体系的最佳共混方法是一阶共混法,同时最佳的共混温度为 170~175 °C,共混时间宜为 6~8 min。

(2)HPVC/EPDM 共混比为 30/70 时具有较好的综合性能。

(3)HPVC/EPDM 共混体系是热力学不相容体系,CPE 和 PE-g-MAH 是较好的界面

相容剂,对于 HPVC/EPDM 共混比为 30/70 的共混体系,相容剂用量以 9 份为宜。

(4)Kraus 方程可以较好地表征 HPVC/EPDM 共混体系的界面作用强度。

参考文献

- 1 潘小海,周彦豪,张立群,等.高聚合度聚氯乙烯共混改性研究 I.高聚合度聚氯乙烯/NBR 共混体系.橡胶工业,1998,45(5):259
- 2 Kraus G. Swelling of filler-reinforced vulcanization. Rubber Chem. Technol., 1964, 37(1): 6

收稿日期 1997-12-28

Study on Modification of HPVC by Blending Part 2. HPVC/EPDM Blend

Pan Xiaohai, Zhou Yanhao, Zhang Liqun, Liu Yuexing, Bai Guochun and Ye Hongyu
(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of the blending process, temperature, cycle and ratio on the structure and properties of HPVC/EPDM blend was studied. The results showed that the optimal blending effect could be obtained by using one-step process at 170~175 °C; HPVC/EPDM blend was a thermodynamically incompatible system and 9 phr of CPE or PVC-g-MAH was suitable interface compatibilizer for the HPVC/EPDM blend with ratio of 30/70; the interface strength of HPVC/EPDM blend could be characterized with Kraus equation.

Keywords HPVC, EPDM, blend

卡博特新品种炭黑

美国《橡胶世界》1997 年 217 卷 2 期 44 页报道:

Sterling 7760 炭黑据说特别适用于需要优异的耐磨性能和良好分散的用途,它可提高胶料加工性能和物理性能,因而可改善成

品质量,增加成品附加值。Sterling 7760 炭黑可提供工业车辆轮胎、鞋大底、输送带和其它耐磨制品所需的高耐磨性能。除优异的耐磨性能外,与普通补强炭黑相比,该产品还具有较低的抗碎强度。

(涂学忠摘译)