

PE-C增韧PVC防水卷材的性能研究*

杨美玲^{1,2} 解小玲² Peng Yiyan³ 李海梅¹

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450002; 2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024;

3. Engineering Polymer Center, University of Wisconsin - Madison, WI 53706)

摘要 为改善聚氯乙烯(PVC)防水卷材的性能,用不同组分的氯化聚乙烯(PE-C)与PVC共混,并用邻苯二甲酸二辛酯(DOP)作为增塑剂进行改性。结果表明,随着PE-C、DOP含量的增加,PVC防水卷材的拉伸强度、硬度单调减小,其中拉伸强度最低减小47.6%,硬度最低减小9.8%;断裂伸长率和熔体流动速率单调增加,最大增加值分别为62%、644%。比较不同组分试样的拉伸曲线发现,DOP含量为20 g,PVC、PE-C配比为70/30时,其拉伸曲线有屈服现象产生;但PE-C含量对拉伸曲线的形态无影响,无屈服现象。扫描电子显微镜照片从微观形态上验证了实验结果的合理性。

关键词 聚氯乙烯 防水卷材 氯化聚乙烯 拉伸性能 硬度

聚氯乙烯(PVC)防水卷材具有弹性好、延伸率高、收缩小、施工方便、耐老化、防水效果好、使用寿命长等优点,在世界范围内得到了广泛的应用^[1-3]。按国家发展规划,我国将重点推广如PVC防水卷材等新型的高分子防水卷材^[2,4]。由于PVC防水卷材长期暴露在户外,除必要的力学性能外,还要求具有低温柔性、耐热老化性和良好的粘接性,因此对PVC进行增韧改性是满足其使用要求的关键。常用的PVC增韧剂有(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、氯化聚乙烯(PE-C)、(甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS)等^[4-6]。

PE-C是由聚乙烯经氯化制得的新型改性材料,不仅能够提高PVC的低温柔韧性,还可提高其断裂强度,改善耐磨损性、阻燃性、耐候性等性能^[2,7-9]。在PE-C改性PVC中,PE-C是以分子状态和大量分子互相缠绕聚集的颗粒状态两种形式存在的,其中以分子状态存在的PE-C可以降低PVC之间的作用力,从而提高其韧性^[10]。

笔者在用PE-C改性PVC的同时还采用邻苯二甲酸二辛酯(DOP)对PVC进行增塑,研究了PE-C及DOP用量对PVC/PE-C体系拉伸强度、断裂伸长率、硬度、熔体流动速率(MFR)的影响,观察了不同组分试样的扫描电子显微镜(SEM)照片。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC:SG5,山西榆社化工股份有限公司;

PE-C:含氯量35%,潍坊市亚星化工股份有限公司;

DOP:分子式 $C_{24}H_{38}O_4$,分子量390.57,分析纯,

$C_{24}H_{38}O_4$ 含量大于等于99.0%,天津市福晨化学试剂厂;

硬脂酸热稳定剂:分子式 $C_{18}H_{36}O_2$,分子量284.48,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。

1.2 设备及仪器

电加热塑炼机:SKD-160型,无锡市新安太湖橡胶机械厂;

平板硫化机:XLB-50型,青岛罡正橡塑机械有限公司;

微机控制高温拉力试验机:DNS2000型,长春试验机研究所有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:XNR-400型,承德试验机厂;

邵尔硬度计:XHS-A型,营口市材料试验机有限公司;

SEM:JSM-6700F型,日本电子公司。

1.3 试样制备

按表1配方称量物料,将固体物料(PVC粉料、PE-C粉料及热稳定剂)放入托盘中,边加增塑剂(DOP)边均匀混合。然后,将电加热塑炼机前辊温度设为110℃、后辊温度设为105℃、辊距取1.0 mm,加入准备好的物料混炼。当物料为片状时将辊距调为0.6 mm,达透明片状后继续混炼3~5 min。接着将完成共混的物料放入温度为160℃的平板硫化机上的模具中压片成型,加压10 MPa,保压30 min后卸载,使其随炉自然冷却至室温。然后裁切成标准试样。

* 河南省杰出青年基金项目资助(74100510014)

收稿日期:2010-07-16

表 1 试样配方				
编号	质量/g			
	PVC	PE-C	DOP	热稳定剂
1	90	10	20	6
2	80	20	20	6
3	70	30	20	6
4	60	40	20	6
5	90	10	30	6
6	80	20	30	6
7	70	30	30	6
8	60	40	30	6
9	90	10	35	6
10	80	20	35	6
11	70	30	35	6
12	60	40	35	6

1.4 性能测试

按照 GB/T 6672 - 2001 测量压片厚度后, 拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

MFR 按 GB 3682 - 2000 测试, 负荷 10.0 kg, 测试温度 180℃;

硬度用邵尔硬度计测试;
微观结构用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PE-C 含量对试样性能的影响

当 DOP 含量固定为 35 g 时, 试样的性能随 PE-C 含量的变化情况如表 2 所示。从表 2 可以看出, 随着 PE-C 含量的增加, 试样的拉伸强度从 21 MPa 降低到 11 MPa, 降低了 47.6%, 但仍满足拉伸强度大于 8.0 MPa 的 PVC 防水卷材标准^[1,4]; 断裂伸长率从 322.0% 升高到 473.0%, 提高了 46.9%, 符合行业要求断裂伸长率大于 220% 的标准^[1,4]; MFR 从 7.762 g/10 min 升高到 12.129 g/10 min, 增加 56.3%; 而硬度从 82 HA 降低到 74 HA, 减少 9.8%。这表明 PE-C 含量的增加可以改善共混体系的柔韧性、热变形能力, 但降低了其刚性, 使得拉伸强度、硬度降低, 和文献[4]中的结论一致。

表 2 PE-C 含量对试样性能的影响				
原料质量比 (PVC/PE-C)	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	MFR/g· (10 min) ⁻¹	硬度/ HA
90/10	21	322.0	7.762	82
80/20	18	375.0	8.182	80
70/30	14	396.5	8.365	78
60/40	11	473.0	12.129	74

2.2 DOP 含量对试样性能的影响

当 PVC、PE-C 组分配比固定为 80/20 时, 试样的性能随 DOP 含量的变化情况如表 3 所示。由表 3

可以看出, 随着 DOP 含量从 20 g 增加到 35 g, 试样的柔韧性、热变形能力及 MFR 得到了改善, 断裂伸长率增加 62.0%, MFR 增加了 6 倍, 拉伸强度、硬度分别降低了 18.2%、9.1%。这是由于 DOP 的极性部分(极性基团酯基、可极化的苯环)和 PVC 树脂的偶极发生作用, 而非极性部分(烷基)可有效屏蔽 PVC 树脂分子链间的作用力, 增大分子链间某些部位的距离, 减小分子间的作用力, 从而显著提高了 PVC/PE-C 体系的 MFR 及流动性。在所研究的共混体系中, 拉伸强度、硬度、断裂伸长率、MFR 均随着 DOP 含量的增加单调变化。

表 3 DOP 含量对试样性能的影响				
DOP 含量/ g	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	MFR/g· (10 min) ⁻¹	硬度/ HA
20	22	231.5	1.100	88
30	20	343.5	5.053	84
35	18	375.0	8.182	80

2.3 PE-C 含量对试样拉伸曲线的影响

当 DOP 含量固定为 30 g 时, 试样的拉伸曲线随 PVC、PE-C 组分配比的变化情况如图 1 所示。由图 1 可看出, 各个体系的拉伸曲线形态类似, 没有明显的屈服现象发生。在实验研究范围内, PVC、PE-C 配比变化仅改变试样拉伸强度的大小, 没有屈服现象发生, 属于无屈服点的韧性材料。

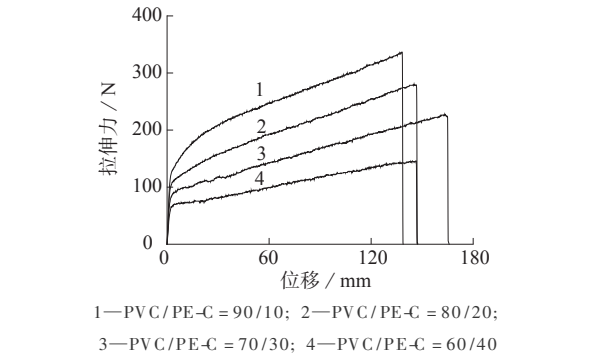


图 1 不同 PVC、PE-C 组分配比下试样的拉伸曲线

2.4 DOP 含量对试样拉伸曲线的影响

当 PVC、PE-C 组分配比固定为 70/30 时, 试样的拉伸曲线随 DOP 含量的变化情况如图 2 所示。当 DOP 含量分别为 30、35 g 时, 试样的拉伸曲线形状类似, 没有出现明显屈服; 但 DOP 含量为 20 g 时, 拉伸曲线有明显的屈服现象, 表现为带有屈服点的韧性材料特征。由图 2 知, PVC/PE-C 试样的拉伸曲线是否出现屈服现象与 DOP 含量有关。当 DOP 大于等于 30 g 时, 试样主要表现为无明显屈服发生韧性材料。

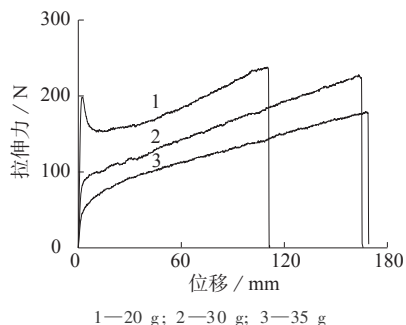


图2 不同 DOP 含量试样的拉伸曲线

2.5 不同 PE-C 含量试样的 SEM 分析

当 DOP 含量固定为 20 g 时,不同 PVC、PE-C 组分分配的试样完成熔体流动性测试后,试样断面的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看到,随着 PE-C 含量的增加,试样表面的裂纹减少且平整度增加,这说明 PVC/PE-C 的 MFR 随着 PE-C 含量的增加逐渐变好,图 3b 中白色网状形态明显就是 PE-C 改性的 PVC 具有良好韧性的原因。PE-C 柔软而具有橡胶类弹性体的性质,随着其含量的增加,虽可提高 PVC 的韧性(断裂伸长率增加),但刚性有所下降。

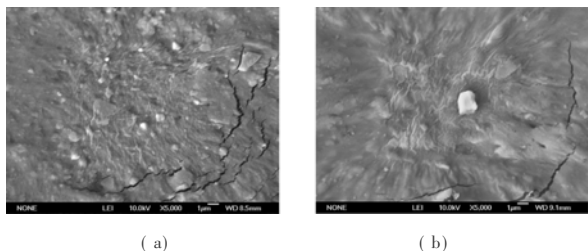


图3 不同 PVC、PE-C 组分分配比下试样的 SEM 照片(×5000)

2.6 不同 DOP 含量试样的 SEM 分析

当 PVC、PE-C 组分配比固定为 60/40 时,不同 DOP 含量的试样完成熔体流动性测试后,试样断面的 SEM 照片如图 4 所示。比较图 4a 和图 4b 可知,DOP 含量从 20 g 增加到 35 g 会使 PE-C 颗粒在 PVC 树脂中的分散变差。图 4a 中试样表面较光滑平整、颜色均匀,PE-C 颗粒在 PVC 树脂中均匀分散;而图 4b 中试样表面不平整,有颗粒聚集,PE-C 颗粒在 PVC 树脂中分散不均匀。因此 DOP 含量的增加对 PVC/PE-C 共混体系的拉伸强度有负面的影

响。DOP 小的分子量和 PE-C 分散不均匀的效果,使得共混体系的 MFR、断裂伸长率大幅增加。

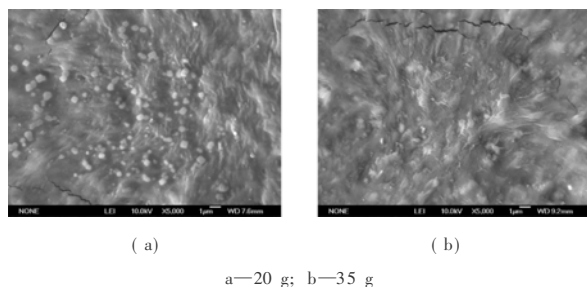


图4 不同 DOP 含量试样的 SEM 照片(×5000)

3 结论

(1) 随着 PE-C、DOP 含量的增加,共混体系的韧性增加,MFR、断裂伸长率单调增加,硬度、拉伸强度单调减小;

(2) 共混体系的拉伸曲线是否出现屈服只与 DOP 的含量有关,当 DOP 含量大于或等于 30 g 后,共混体系为无屈服点的韧性材料;当 DOP 含量为 20 g 时,材料的拉伸曲线可能会有屈服现象;

(3) PE-C 含量的增加有利于 PVC、PE-C 的融合;DOP 含量的增加则会影响 PE-C、PVC 的分散均匀性。

参考文献

- [1] 牛光全. PVC 防水卷材的新进展[J]. 中国建筑防水, 2008(11): 4-9.
- [2] 雍奎刚, 孙晓丹. 高分子防水卷材的应用及发展[J]. 塑料科技, 2008(12): 60-64.
- [3] 金普法, 浦鸿汀. PVC 防水卷材的耐久性分析[J]. 中国建筑防水, 2004(5): 12-15.
- [4] 吴清鹤, 谭寿再, 王玫瑰. PVC 防水卷材的配方研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(12): 60-62.
- [5] 李德生, 黄鹭鹭. 增塑剂对 PVC 防水卷材低温弯折性及分子迁移率的影响[J]. 中国建材, 2008(9): 89-91.
- [6] Capocci G, Hubbard M. TINUVINXT833 在 PVC 防水卷材中的应用[J]. 塑料助剂, 2005(6): 39-40.
- [7] 杨丹, 贾德民. 氯化聚乙烯的研究与应用[J]. 合成树脂及塑料, 2005, 22(3): 80-82.
- [8] 高为民, 宋丽娟, 王继业, 等. 氯化聚乙烯的特性及应用[J]. 沈阳化工, 1998, 27(3): 40-42.
- [9] 司业光. 聚氯乙烯改性剂——氯化聚乙烯发展概况[J]. 聚氯乙烯, 1999(1): 43-48.

RESEARCH ON PROPERTIES OF CHLORINATED POLYETHYLENE MODIFIED POLYVINYL CHLORIDE WATERPROOF ROLLED SHEET

Yang Meiling^{1,2}, Xie Xiaoling², Peng Yiyan³, Li Haimei¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
3. Engineering Polymer Center at University of Wisconsin - Madison, WI 53706, USA)

ABSTRACT Chlorinated polyethylene (PE-C) was blended with polyvinyl chloride (PVC) at the different ratios to improve the performance of the traditional PVC waterproof rolled sheet, while 2-diethyl phthalate (DOP) was used as a plasticizer. The properties of the modified PVC waterproof rolled sheet, including tensile strength, elongation at break, melt flow rate (MFR) and shore hardness number, were experimentally studied. It was found that when the contents of PE-C and DOP increased, the tensile strength and hardness decreased monotonously with the maximum reductions of 47.6% and 9.8%, respectively, while the elongation at break and MFR increased monotonously with the maximum increment up to 62% and 644%, respectively. In addition, by comparing the tensile curves of the specimens with various PE-C and DOP contents, it was found that an obvious yield phenomenon was observed when the DOP content was 20 g, and the contents of PVC and PE-C was 70 g, 30 g respectively; the content of PE-C had no effect on the yielding of tensile curve. These experimental results were verified by the morphological structures of the specimen taken by scanning electron microscope.

KEYWORDS polyvinyl chloride, waterproof rolled sheet, chlorinated polyethylene, tensile properties, hardness

液晶面板拉涨全球光学聚酯薄膜市场

随着平板显示、节能减排及光伏发电等新能源的迅猛发展,光学聚酯薄膜越来越显示出其独特的优势。例如液晶显示 (LCD) 屏,最少可以用到 7~8 张具有不同功能的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜 (2 张光扩散膜、1 张增亮膜、2 张相位差膜、1 张防眩光膜、张屏蔽导电膜)。数字成像和平板显示技术成为全球的发展趋势,光学级聚酯薄膜作为平板显示的上游材料,其市场潜力不容忽视。

以新的液晶电视为主导的家用电器的发展,其增长主要在亚洲,尽管它的核心技术是美国一个公司发明的,但是真正将其做成一个产业还是在亚洲。现在代表世界水平的是日本、韩国、中国,中国在这个产业当中后来居上,光学薄膜在家电当中所占比例和应用范围已经越来越广泛。

据称,目前世界上只有少数几家厂商可以生产用于 LCD 应用 (如偏光板和背光板) 的光学聚酯薄膜,这是因为这种薄膜要求极高的质量和先进的生产技术。三菱塑料和日本东丽公司目前共同拥有全球偏光板用途的光学聚酯薄膜近 90% 市场份额,另外 4 家日本公司则垄断了全球背光板聚酯薄膜市场,另外韩国公司也在努力进入该领域。

三菱塑料目前拥有的聚酯薄膜总产能达 22 万 t/a,其中日本 Santo 厂产能 8 万 t/a,在德国 5.5 万 t/a,在美国 6.5 万 t/a,印尼 2 万 t/a。三菱塑料公司目前占全球光学聚酯薄膜市场份额为 27%,也是目前在日本国内生产光学聚酯薄膜的唯一厂商。为了满足国内外光学聚酯薄膜不断增长的市场需求,公司计划新增 4 万 t/a 产能,生产线将成为世界上最大的光学聚酯薄膜生产商,预计投资 200 亿日元 (合 2.33 亿美元),以巩固其世界最大光学聚酯薄膜生产商的地位。

我国是生产液晶电视的大国,但是主要的技术却掌握在欧美日韩等少数几个国家,大部分的利润被国外企业赚取。我国的乐凯集团正全力以赴致力于打造“中国光学薄膜旗舰”。

合肥乐凯公司已经建成投产的项目有平板显示器材 (FPD) 用光学级聚酯薄膜生产线、TFT-LCD 背光源用扩散膜生产线,一举填补了我国平板产业发展所需上游薄膜材料的空白,目前“合肥造”的薄膜产业链已形成,集聚薄膜产业

“高精尖”技术的研发中心将在 11 月底投入使用。‘乐凯两个重大的先期项目已经取得了稳定量产 10 000 t 的目标,应用于扩散膜及 ITO 触摸屏等产品上,打破了日韩的垄断。’相关人士表示,目前合肥乐凯的产品已经出口到亚洲许多国家和地区,2010 年 5 月,还和全球第三大液晶面板生产商台湾友达公司开展合作,并同三星、LG、康佳、清华同方等家电品牌建立了联系。

“缺屏之痛”一直困扰着中国家电业,外国产的每一块薄膜要价都会高出国产膜 5 倍以上,如果中国企业能够从上游材料上予以支持,提供光学级聚酯薄膜,随之而来,彩电行业的成本将得以真正降低,市民就能买到更便宜的平板电视。

(工塑网)

可再生复合材料汽车零部件推出

来自德国 Pfünz 的弗朗霍夫生产技术研究 (FICT) 的研究人员已开发出一种适用于大型车辆的热塑性纤维增强复合材料生产方法。

FICT 称,由此生产出来的材料在寿终时,可通过碎裂、熔解和再利用的方式,被生产成新的高品质零部件。研究人员还称,这种材料在汽车碰撞时的抗冲击性能远比现有材料要好。他们说,以织物结构增强的热塑性零部件通过基底材料的粘弹性变形,可吸收碰撞时的冲力,而不会发生碎裂。

一直以来,汽车制造商都是采用基于热固性基体的复合材料来生产此类零部件。但 FICT 认为,除难以有效地用于量产外,这种传统工艺还存在危险性,因为热固性复合材料在遇到冲撞时会断裂为尖锐的碎片。不仅如此,热固性材料也更为难以循环再生。

FICT 的工程人员介绍说,采用热塑性树脂注塑成型工艺后,每年最多可生产 100 000 个零部件,而所用的复合材料只需单步骤就能完成。作为证明,FICT 的工程人员为保时捷卡雷拉 4 生产了行李舱内衬板,称其质量比原先的铝部件要减少 50%。

为改进车辆整体结构的碰撞行为,FICT 的工程人员还对最佳纤维铺放做了计算。据 FICT 称,热塑性基体材料和 T-RTM 加工的成本都比热固性结构的成本要低 50%。

(慧聪网)