

苯乙烯氯化原位接枝改性氯化聚氯乙烯的研究^{*}

张润鑫 王玉玲 冯 莺 赵季若 秦齐富

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室,青岛 266042)

摘要 采用氯化原位接枝技术制备了苯乙烯(St)改性氯化聚氯乙烯(PVC-C)。研究了St单体加入量、氯含量对PVC-C物理、力学性能及流变性能的影响。结果表明,St的加入量为10份左右时,改性PVC-C的拉伸屈服强度达到最大值(69 MPa),较未改性PVC-C约提高17%,但维卡软化点降低;改性PVC-C的拉伸屈服强度和维卡软化点均随氯含量的增加而提高;改性PVC-C的熔体粘度较未改性PVC-C的低,加工温度范围变宽。

关键词 氯化原位接枝 氯化聚氯乙烯 苯乙烯 化学改性

氯化聚氯乙烯(PVC-C)是聚氯乙烯(PVC)进一步氯化反应而得到的产物,其氯含量一般在60%~68%。与PVC相比,PVC-C具有更高的拉伸强度和维卡软化点,因此被广泛应用于热水管道、耐腐蚀流体管道及超高压电力电缆埋管等领域。但PVC-C的熔体粘度较高且加工温度与分解温度相近,加工困难^[1],因而使其应用受到了一定的限制。针对上述缺陷,笔者采用苯乙烯(St)氯化原位接枝技术^[2]对PVC-C进行改性。此法不同于一般的物理共混改性^[3~5],其特点是在PVC-C的分子链上接枝单体从而达到对PVC-C化学改性的目的,避免了传统共混改性PVC-C中要求的相容性、分散性等问题。如未特殊说明,本实验所得改性PVC-C的各种性能为除去含氯均聚物及加成产物前的改性PVC-C的性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC:SG-3, $\bar{M}_n=55\ 626$,青岛海晶化工集团有限公司;

氯气:青岛海晶化工集团有限公司;

St:分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

三盐基硫酸铝:工业级,江苏东台化工厂;

二盐基亚磷酸铝:工业级,江苏东台化工厂;

硬脂酸钙:工业级,江苏东台化工厂;

邻苯二甲酸二辛酯:工业级,上海试剂一厂。

1.2 主要设备

双辊开炼机:SK-160B型,上海第一橡胶机械厂;

平板硫化机:XQLB-350×350型,上海第一橡胶机械厂;

拉伸测试仪:AI-7000S/M型,中国台湾省高铁检测仪器有限公司;

维卡软化点测试仪:GT-HV2000型,中国台湾省高铁检测仪器有限公司;

恒压毛细管流变仪:XYL-II型,吉林大学科教仪器厂;

红外光谱(IR)仪:Nicolet Magna-IR750型,美国尼高力仪器公司。

1.3 试样制备

(1) 改性PVC-C及PVC-C的合成

将PVC与St按一定的比例加入(或不加St)500 mL的三口烧瓶中,并加入隔离剂,加热,搅拌通入氯气,同时记录下氯化氢吸收装置中每吸收1 g氯化氢所需要的时间,待反应进行到规定的氯含量时停止通入氯气,降温,抽真空以除去系统中的氯气。产物用稀碱液中和,再用蒸馏水反复洗涤至滤液呈中性,分别得到改性PVC-C和PVC-C。固体烘干、粉碎备用。

(2) 试样制备

将PVC-C、改性PVC-C分别与适量的加工助剂在双辊开炼机中混炼10 min,下片,混炼温度分别为170、160℃,然后利用平板硫化机模压成型为标准试样。

1.4 性能测试及表征

拉伸性能按GB/T 16421-1996测试;

维卡软化点按GB/T 1633-2000测试,升温速率(5 ± 0.5)℃/6 min;

流变性能测试:将适量粉碎后的混炼样品装入已恒温的料筒内,压实后恒温5~10 min,在一定负荷下,将样品从毛细管中挤出,利用电子记录仪自动记录温度与挤出速率。毛细管长径比为40,入口角

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50373042)

收稿日期:2006-03-29

度 90° , 剪切应力分别为 183.75、196.00、208.25、220.50、232.75 kPa, 测试温度分别为 195、200、205 $^\circ\text{C}$;

用 IR 仪表征 PVC-C 支链的特征官能团。

2 结果与讨论

2.1 St 加入量对改性 PVC-C 性能的影响

图 1 所示为在氯化反应温度为 120°C , 产物氯含量约为 60% 时, St 加入量对改性 PVC-C 拉伸屈服强度和维卡软化点的影响。由图 1 可见, 当氯含量基本相同时, 随氯化时 St 加入量的增加, 改性 PVC-C 的拉伸屈服强度逐渐提高, 当加入量为 10 份左右时拉伸屈服强度达到最大值 (69 MPa), 当 St 加入量继续增加时则拉伸屈服强度降低; 而在同样条件下未改性 PVC-C 的拉伸屈服强度最大约为 59 MPa。由此看出, 在 PVC 氯化反应制备 PVC-C 的同时, 加入适量的 St 单体可以提高 PVC-C 的拉伸屈服强度。由图 1 还可以看出, 改性 PVC-C 的维卡软化点随 St 加入量的增加呈先提高后逐渐降低趋势, 其中 St 加入量为 5~9 份时降幅较大。

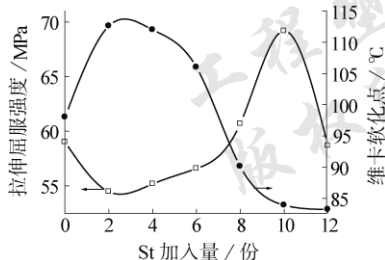


图 1 氯化时 St 加入量对改性 PVC-C 性能的影响

2.2 氯含量对改性 PVC-C 性能的影响

在氯化反应温度均为 120°C , St 加入量为 10 份条件下, 氯含量对改性 PVC-C 拉伸屈服强度的影响见图 2。由图 2 可以看出, 改性 PVC-C 与 PVC-C 的拉伸屈服强度均随氯含量的增加而提高。在相同氯含量下, 改性 PVC-C 的拉伸屈服强度比 PVC-C 有明显提高。这是因为接枝在 PVC-C 分子主链上的刚

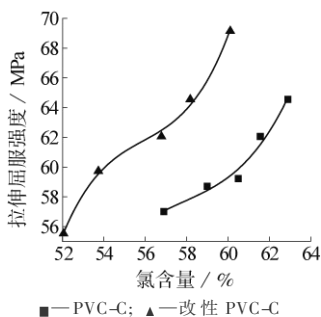


图 2 氯含量对改性前后 PVC-C 拉伸屈服强度的影响

性单体 St 会提高分子链的刚性, 阻碍键长、键角的变化, 而且氯含量较高时, 接枝的 St 有可能更多地参与氯化反应, 使分子间作用力提高、强度提高。

在氯化反应温度均为 120°C , St 加入量为 10 份条件下, 氯含量对改性 PVC-C 耐热性能的影响见图 3。

从图 3 可以看出, 改性 PVC-C 和 PVC-C 的维卡转化点均随着氯含量的增加而逐渐增大; 在相同氯含量的情况下, 改性 PVC-C 的维卡软化点比 PVC-C 低。这是因为进行氯化反应时部分 St 接枝到 PVC-C 骨架上使链段的刚性增大, 从而提高了拉伸屈服强度, 但同时也有部分 St 以均聚物及加成产物的形式存在于体系中, 这两种组分的存在造成改性 PVC-C 维卡软化点的降低。

为了提高其维卡软化点, 笔者曾尝试采用马来酸酐为接枝单体对 PVC-C 改性, 但结果表明维卡软化点虽可得到提高, 但同时带来加工极其困难的问题。

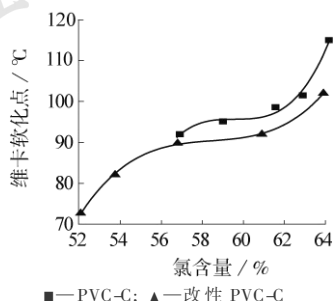


图 3 氯含量对改性前后 PVC-C 耐热性能的影响

2.3 除去含氯均聚物及加成产物前后改性 PVC-C 的性能比较

在 PVC 主链参与氯化反应的同时, 加入的 St 一部分可能在骨架自由基的作用下与主链发生接枝反应, 另一部分可能参与由氯自由基引发的聚合反应, 生成以氯原子为端基的均聚物 (含氯均聚物) 或参加与氯气的加成反应, 生成加成产物。含氯均聚物及加成产物的存在对产物的性能将产生较大的影响。实验发现, 当 St 加入量为 4 份, 氯化反应温度为 120°C , 氯含量为 61% 左右时, 在除去含氯均聚物及加成产物之前改性 PVC-C 的拉伸屈服强度为 54 MPa, 断裂伸长率为 33%; 在除去含氯均聚物及加成产物后, 拉伸屈服强度为 63 MPa, 断裂伸长率为 39%。

图 4 示出除去含氯均聚物及加成产物后改性 PVC-C 与 PVC-C 的 IR 比较。从图 4 可知, 617 cm^{-1}

和 685 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—Cl 的伸缩振动峰, $1\,253\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 的弯曲振动峰, $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 CH_2 的弯曲振动峰。在 $1\,727.20\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,958.40\text{ cm}^{-1}$ 处的两个峰为苯环上氢的面外弯曲振动峰, 由此可以说明改性 PVC-C 的骨架上有 St 链节的存在。

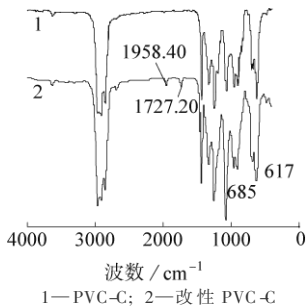


图4 改性 PVC-C 与 PVC-C 的 IR 比较

2.4 PVC-C 改性前后的应力 - 应变曲线比较

图5 示出在氯化反应温度均为 120°C , St 加入量 10 份, 改性 PVC-C、PVC-C 的氯含量分别为 60%、63% 条件下, PVC-C 和改性 PVC-C 的应力 - 应变曲线。从图5 可以看出, 两者均属于韧性断裂, 起始段直线的斜率基本相同, 说明两者的弹性模量基本相同。但改性 PVC-C 的拉伸屈服强度、断裂伸长率要高于 PVC-C。这表明采用氯化原位接枝技术在 PVC-C 骨架上接枝 St 分子可增加 PVC-C 的刚性, 因而有更高的拉伸屈服强度; 当链段发生运动时 PVC-C 骨架上的 St 分子可以增加分子间距离, 减小分子间作用力, 提高断裂伸长率。另外少量的均聚物及加成产物则起到增塑剂的作用, 从而也提高了材料的韧性。

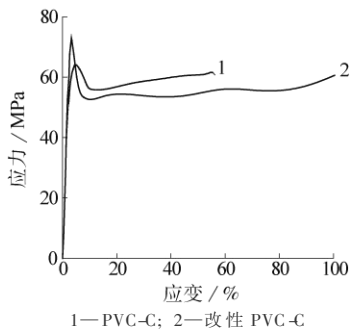


图5 PVC-C、改性 PVC-C 的应力 - 应变曲线

2.5 改性 PVC-C 的流变性能

图6 示出氯含量均为 62% 左右的 PVC-C 和改性 PVC-C 在不同温度下的表观粘度与剪切速率的关系曲线。由图6 可知, 在相同温度下改性 PVC-C 的表观粘度比 PVC-C 的下降了很多。这可能是由

于 PVC-C 的骨架接枝 St 后可以增大分子间的距离, 减小分子间作用力, 从而降低表观粘度。

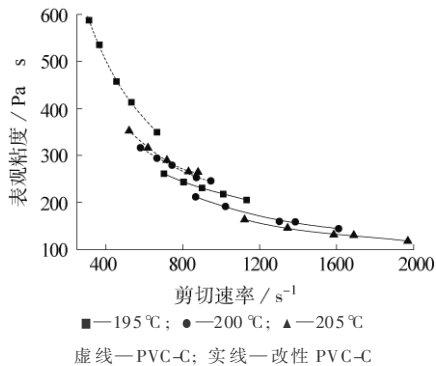


图6 PVC-C、改性 PVC-C 在不同温度下表观粘度与剪切速率的关系曲线

从图6 还可以看出, PVC-C 在 195°C 时的表观粘度对剪切速率较为敏感, 205°C 时的表观粘度比 200°C 时略有增加。这可能是因为 PVC-C 随温度的升高而发生降解, 脱氯化氢而发生交联反应, 导致粘度增加。而改性 PVC-C 的表观粘度随温度的升高而下降, 未出现升高现象。说明 PVC-C 骨架上接枝 St 后不但可以降低粘度, 拓宽加工温度范围, 而且可以抑制其降解、脱氯化氢。

图7 示出氯含量均为 62% 左右的 PVC-C 和改性 PVC-C 在不同温度下的剪切速率与剪切应力的关系曲线。根据流变方程 $\sigma = K\dot{\gamma}^n$, 从 $\lg \sigma - \lg \dot{\gamma}$ 直线的斜率可以得出非牛顿指数 n 。表1 列出 PVC-C 与改性 PVC-C 在不同温度下的非牛顿指数 n 。

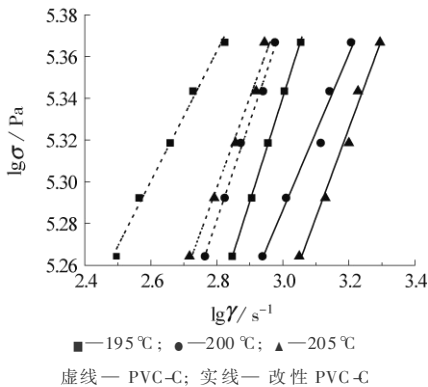


图7 PVC-C、改性 PVC-C 在不同温度下剪切速率与剪切应力的关系曲线

表1 PVC-C 与改性 PVC-C 在不同温度下的非牛顿指数 n

温度 / $^\circ\text{C}$	PVC-C	改性 PVC-C
195	0.31151	0.49902
200	0.47187	0.37334
205	0.43291	0.42852

从表1 可以看出, PVC-C 与改性 PVC-C 的非牛

顿指数均小于 1, 都属于假塑性流体, 随温度的变化规律性不强。但总的看来随温度升高, PVC-C 的非牛顿指数升高, 改性 PVC-C 的下降。这说明温度越高, PVC-C 熔体粘度对剪切速率的敏感性下降, 而改性 PVC-C 熔体粘度对剪切速率的敏感性上升。这可能是由于 PVC-C 在较高的温度下降解、交联所引起的, 而接枝 St 后可减少 PVC-C 的降解、交联。

3 结论

(1) 在氯化反应温度为 120℃、产物氯含量为 60% 左右、St 的加入量为 10 份时, 改性 PVC-C 的拉伸屈服强度达到最大值 (69 MPa), 较 PVC-C 约提高 17%, 但维卡软化点较 PVC-C 的低。

(2) PVC-C、改性 PVC-C 的拉伸屈服强度和维

卡软化点均随氯含量增加而提高。

(3) 改性 PVC-C 的熔体粘度较 PVC-C 的低, 加工温度范围加宽。

参考文献

- 1 Krishnan M, Parash Singh, Thampy R T. Processability characteristics of chlorinated poly(vinyl chloride). *Journal of Polymer Science*, 1974, 12: 255
- 2 杨金平, 赵志国. 氯化聚氯乙烯合金的制备. *聚氯乙烯*, 2003 (4): 20
- 3 肖祥骅. 氯化聚氯乙烯 (PVC-C) 管材的研制. *上海塑料*, 2002 (4): 27
- 4 王印. 氯化聚氯乙烯树脂的高性能化与应用新进展. *塑料*, 1995 (4): 24
- 5 郑知敏, 华幼卿. 氯化聚氯乙烯改性材料研究进展. *聚氯乙烯*, 1999 (1): 39

STUDY ON STYRENE MODIFYING PVC-C BY IN-SITU CHLORINATED GRAFT METHOD

Zhang Runxin, Wang Yuling, Feng Ying, Zhao Jiruo, Qin Qifu

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT Styrene (St) modifying chlorinated polyvinyl chloride (PVC-C) was synthesized by in-situ chlorinated graft method. The influences of chloride content and St adding amount on the physical property, mechanical property and rheological performance of PVC-C were investigated. The results showed that the yield strength in tension of modified PVC-C reached the maximum of 69 MPa, which was 117% higher than that of unmodified PVC-C, but the vicat softening temperature decreased when St amount was about 10 parts; The yield strength in tension and vicat softening temperature were both increased with the increase of chlorinity. The melt viscosity of modified PVC-C was lower than that of unmodified PVC-C, and modified PVC-C had wider processing temperature.

KEYWORDS in-situ chlorinated graft, chlorinated polyvinyl chloride, styrene, chemical modification

请订阅《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

优惠销售 2000 ~2005 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》共收录论文 100 篇, 尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用, 欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2005 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 6 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格 (含邮费) 销售。

1. 《论文集》, 优惠价 200 元/套, 单册价格如下:

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇, 正文 338 页, 50 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 45 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 40 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文

集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘版, 优惠价 150 元/盘。

本光盘除收录上述 6 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1300 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐 号: 1602001229014425546