

# HPVC/ACM-TPE 复合材料的制备及相容性研究

王 澜<sup>1</sup> 李伟浩<sup>2\*</sup> 彭小权<sup>2</sup> 洪仰婉<sup>2</sup>

(1.沈阳工业大学理学院,沈阳 110870;

2.广东省石油与精细化工研究院,广东省工业表面活性剂重点实验室,广州 510665)

**摘 要** 以高聚合度聚氯乙烯(HPVC)和环氧型丙烯酸酯橡胶(ACM)为原料,采用双螺杆挤出机和注塑加工成型工艺制备了耐高温、耐油、综合力学性能优异的高聚合度聚氯乙烯/丙烯酸酯橡胶热塑性弹性体(HPVC/ACM-TPE),并用氯乙烯-g-丙烯酸酯共聚物(VC-g-AC)对 HPVC/ACM-TPE 的界面相容性进行改性。研究了 VC-g-AC 用量对复合材料力学性能和热性能的影响,通过扫描电子显微镜观察材料的冲击断面形貌。结果表明:HPVC/ACM-TPE 复合材料较传统聚氯乙烯材料在耐油、耐高温性能方面有很大提高,在耐高温、耐油等要求较高的油矿、电缆等领域有较大的应用潜力。

**关键词** 高聚合度聚氯乙烯,丙烯酸酯橡胶,热塑性弹性体,相容剂,氯乙烯-g-丙烯酸酯共聚物

## Study on preparation and compatibility of HPVC/ACM-TPE material

Wang Lan<sup>1</sup> Li Weihao<sup>2</sup> Peng Xiaoquan<sup>2</sup> Hong Yangwan<sup>2</sup>

(1.Science School,Shenyang University of Technology,Shenyang 110870;

2.Guangdong Research Institute of Petrochemical and Fine Chemical Engineering,  
Guangdong Key Laboratory of Industrial Surfactant,Guangzhou 510665)

**Abstract** Polyvinyl chloride with high degree polymerization(HPVC) and epoxy acrylic rubber were used to prepare high degree of polymerization polyvinyl chloride/acrylate rubber thermoplastic elastomer(HPVC/ACM-TPE), which had a series of excellent properties such as high temperature resistance,oil resistance and good comprehensive mechanical property.And the using of vinyl chloride-g-acrylic acid copolymers(VC-g-AC) improved the interfacial compatibility of HPVC/ACM-TPE.The processing technology used a twin-screw extruder to prepare the composite material and the injection molding machine processed the molding.The influence of VC-g-AC on the physical and mechanical properties and the thermal properties of the material were investigated.The impact section of the material was observed by SEM.Compared with traditional PVC,HPVC/ACM-TPE composites had great improvement in oil resistance and high temperature resistance,and had great application potential in high temperature and oil resistance fields such as oil mines and cables.

**Key words** polyvinyl chloride with high degree of polymerization, acrylic rubber, thermoplastic elastomer, compatibilizer,vinyl chloride-g-acrylate copolymer

热塑性弹性体(TPE)是 20 世纪中后期开发的一种新型弹性体<sup>[1]</sup>,兼具橡胶和塑料的优异性能——在使用温度下显示橡胶良好的弹性,而在高温下又具有塑料优良的加工性能,常被称作继天然橡胶和合成橡胶之后的“第三代橡胶”。目前 TPE 市场消费结构中,苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)约占 44%、聚烯烃类热塑性弹性体(TPO)占 31%、聚氨酯类热塑性弹性体(TPU)占 9.5%、其他 TPE 占 15%左右<sup>[2]</sup>。聚氯乙烯(PVC)与橡胶共混的聚氯乙

烯热塑性弹性体(TPVC)价格低廉,市场应用前景广阔,是具有发展潜力的 TPE 材料。PVC 多与极性橡胶,如丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、氯化聚乙烯橡胶(CPE)和丙烯酸酯橡胶(ACM)共混<sup>[3-5]</sup>,制备综合性能优异的新型材料。随着使用条件及标准的提高,普通 TPVC 材料已难以满足要求。因此,提高 TPVC 材料的性能,不仅要采用性能更高的 PVC 基材即高聚合度聚氯乙烯(HPVC),而且在极性橡胶方面也要选择性能更具优势的橡胶,如环

作者简介:王澜(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料。

联系人:李伟浩(1974-),男,教授级高级工程师,从事高分子材料改性及高分子助剂研究工作。

氧型 ACM。HPVC 除具备通用型 PVC 阻燃、耐磨、耐化学腐蚀等优点外,其热稳定性和力学性能更优异<sup>[6-7]</sup>。ACM 主链为饱和碳链,侧基为极性酯基以及少量环氧基团<sup>[8]</sup>。特殊的饱和碳链结构赋予 ACM 许多优异的耐天候特点,如耐热、耐老化、耐臭氧、抗紫外线等,极性酯基能够提供优良的耐油特性,环氧基可以稳定 HPVC,使之不易脱氯化氢气体。添加高效界面相容剂<sup>[9]</sup>,增加橡胶相与塑料相的相容性,也是提高 TPE 材料性能的一种有效方法。

本研究制备的 HPVC/ACM-TPE 复合材料,既具有 ACM 耐油、耐高温、耐臭氧、抗紫外线等特点,又兼具高相对分子质量 PVC 耐磨、耐腐蚀、耐寒和易加工且价格低廉的优势,用氯乙烯-g-丙烯酸酯共聚物(VC-g-AC)增加其相容性,可以进一步提升材料品质。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

HPVC,韩华石化(宁波)有限公司;ACM,遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂;VC-g-AC,韩国三星公司;增塑剂 911P,美国杜邦公司;氧化聚乙烯蜡,美国霍尼韦尔公司;钙-锌稳定剂,德国百尔罗赫公司;抗氧剂 1010、抗氧剂 168,德国汽巴公司。

电子天平(AE240 型),常州科源电子仪器有限公司;双螺杆挤出机(TDS-40C 型,直径 40mm,长径比为 30:1),南京诺达挤出装备有限公司;立式高速注塑机(CHH-2.0ST 型),东莞埃菲尔机械有限公司;高速混合机(SHR300L 型),张家港聚研机械;微机控制电子万能试验机(CMT4204 型),美特斯工业系统(中国)有限公司;邵氏硬度计(XL-C 型),昆山市顺诺仪器有限公司;测厚仪(G7-C 型),日本 Peacock 公司;压缩永久变形测试仪(A 型),扬州市道纯试验机械厂;换气式老化试验箱(FZ-8812A 型),东莞市瀚阳电子仪器有限公司;热重分析仪(TG-209 型),德国 Netzsch 公司;冷场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本 Hitachi 公司。

### 1.2 HPVC/ACM-TPE 复合材料的制备

将 ACM 粉碎成粒径小于 1cm 的颗粒。称取 100 份 HPVC、100 份增塑剂、6 份稳定剂、0.5 份氧化聚乙烯蜡、0.4 份抗氧剂 1010、0.4 份抗氧剂 168 与相容剂混合均匀,置于高速混合机中不断搅拌,使 HPVC 充分膨润,待 HPVC 充分膨润后再将预先备

好的 ACM 颗粒混入其中。将混料从双螺杆挤出机的喂料口加入,在挤出机中于 190℃ 挤出造粒得到 HPVC/ACM-TPE 复合材料。将所制复合材料通过高速注塑机制备成标准样条进行性能测试。

### 1.3 测试与表征

按照 ASTM D—412 在电子拉力机上测试拉伸性能(拉伸强度、断裂伸长率及 100%定伸应力),样条为哑铃型,样条厚度为 2.0mm,拉伸宽面为 4mm,拉伸速率为 200mm/min。

按照 GB/T 529—2008 在电子拉力机上测试直角撕裂强度,样条为无缺口直角样条,样条厚度为 2mm,拉伸速度为 200mm/min。

按照 GB/T 7759.1—2015 在压缩永久变形测试仪上测试压缩永久形变,采用 A 型试样,压缩率为 25%,测试温度为 70℃,测试时间为 22h。

材料的综合力学性能用  $PF$  值表示, $PF$  值越大,材料综合力学性能越好, $PF$  值计算公式见式(1):

$$PF = \frac{T \times L \times S}{L_0} \quad (1)$$

式中, $T$  为拉伸强度,MPa; $L$  为断裂伸长率,%; $S$  为撕裂强度,N/mm; $L_0$  为永久压缩形变,%。

按照 GB/T 3512—2014 测定耐热老化性能,测试温度 120℃,老化时间为 168h。

按照 GB/T 1690—2010 测定耐油性能,液体介质为标准测试油 2#,浸泡温度 120℃、浸泡时间为 24h。

称取 HPVC/ACM-TPE 复合材料 5~10mg,采用热重分析仪测试其热稳定性能。测试条件:氮气气氛,从室温升至 700℃,升温速率 10℃/min。

取低温脆断复合材料样品,其断面进行真空喷金处理,通过扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 增容机理研究

VC-g-AC 分子链中既含有能充分嵌入高相对分子质量 PVC 长链段中的 PVC 结构单元,又含有与 ACM 主单体结构相近的丙烯酸酯结构,相容性极佳。因此 VC-g-AC 可起到桥梁的作用,将塑料与橡胶两相结合在一起,达到良好的界面粘合效果,从而提高 HPVC/ACM-TPE 复合材料的力学性能。因此 VC-g-AC 是一种理想的相容剂。

## 2.2 相容剂 VC-g-AC 用量对复合材料力学性能的影响

相容剂 VC-g-AC 用量(占 ACM 的质量分数)对 HPVC/ACM-TPE 复合材料力学性能的影响见图 1。

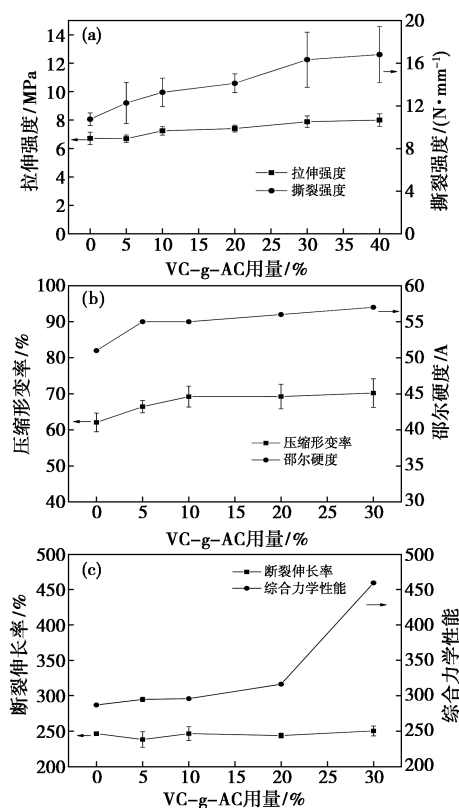


图 1 VC-g-AC 用量对 HPVC/ACM-TPE 复合材料力学性能的影响  
[(a)拉伸强度和撕裂强度;(b)压缩形变率和邵尔硬度;  
(c)断裂伸长率和综合力学性能]

由图 1(a)可以看出:随着 VC-g-AC 用量的增加,HPVC/ACM-TPE 复合材料的拉伸强度和撕裂强度均明显提高;VC-g-AC 用量超过 30% (wt, 质量分数,下同)后,复合材料拉伸强度和撕裂强度升高趋势减缓。原因可能是:VC-g-AC 用量较少时,VC-g-AC 分子链上的氯乙烯和丙烯酸酯随着用量的增加更均匀更深入地嵌入塑料相和橡胶相,两相间分子之间的作用力因此大幅提升;当 VC-g-AC 用量超过 30% 后,因 ACM 在复合材料中所占比例较少,且分子链中酯基含量有限,因此受相容剂增容作用优先达到饱和。

由图 1(b)可以看出,随着 VC-g-AC 用量的增加,复合材料的压缩形变率和邵尔硬度都略有提高。这可能是因为 VC-g-AC 的加入,增大了分子间作用力,使大分子链段的滑移作用减弱,在宏观上的表现

就是复合材料压缩形变率和邵尔硬度提高。

由图 1(c)可以得出,复合材料的断裂伸长率在 240%~250% 范围波动,综合力学性能随 VC-g-AC 用量的增加而提高。原因可能是:VC-g-AC 增容 HPVC 过程中与 ACM 是共混改性,没有发生化学反应,橡塑两相的主链与侧链基团没有改变,加入的 VC-g-AC 用量较少并且结构与 HPVC 和 ACM 相近。而复合材料的综合力学性能是由拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度以及永久压缩形变共同决定的。由图 1 可知,相容剂 VC-g-AC 对 HPVC/ACM-TPE 复合材料的增容改性效果极佳。

## 2.3 相容剂 VC-g-AC 用量对复合材料耐热老化性能的影响

VC-g-AC 用量对 HPVC/ACM-TPE 复合材料耐热老化性能的影响见图 2。由图可知,VC-g-AC 用量对复合材料耐热老化性能影响不大。原因可能是:在热空气中,TPE 发生的主要是热氧老化反应,即大分子链中化学键较薄弱处被破坏而产生自由基,开始自动催化的链反应。因此需加入抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 终止自由基的生成,达到耐老化效果。实验中发现,抗氧剂用量一定时,VC-g-AC 对复合材料抗氧化性能没有影响。因此尽管 VC-g-AC 用量不同,但复合材料的耐热老化性能大致相同。

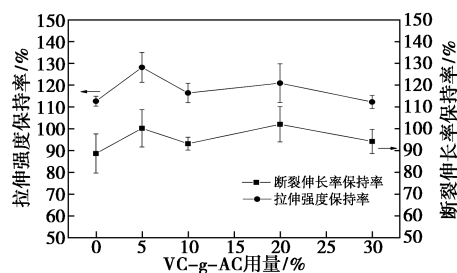


图 2 VC-g-AC 用量对 HPVC/ACM-TPE 复合材料耐热老化性能的影响

## 2.4 VC-g-AC 用量对复合材料耐油性能的影响

VC-g-AC 用量对 HPVC/ACM-TPE 复合材料耐油性能的影响见图 3。从图可以看出,相容剂 VC-g-AC 能明显降低复合材料热油浸泡后的体积变化率和质量变化率,且 VC-g-AC 用量越多效果越好。这是因为 VC-g-AC 中的酯基为强极性基团,加入 VC-g-AC 后会使得复合材料极性上升,而标准测试油 2# 为非极性油,根据相似相溶原理,随着 VC-g-AC 用量增加,复合材料与测试油的相溶性越差,损失越少。

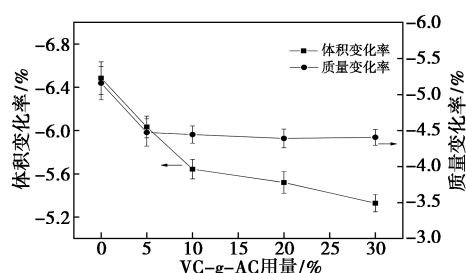


图3 VC-g-AC用量对HPVC/ACM-TPE复合材料耐油性能的影响

## 2.5 TG分析

HPVC及VC-g-AC用量不同的HPVC/ACM-TPE复合材料的TG曲线图见图4。由图可知,HPVC的热分解过程分为2个阶段:217.5~303℃为第一阶段,423~451.5℃为第二阶段。HPVC在第一阶段的失重率为74.64%左右,在此阶段,HPVC大分子链脱去氯化氢并生成多烯结构,有机添加剂如增塑剂邻苯二甲酸酯挥发。HPVC在第二阶段的失重率为10.3%左右,此阶段多烯结构进一步发生裂解、环化反应,生成低烃类化合物并随氮气挥发。而HPVC中加入ACM制成HPVC/ACM-TPE复合材料后,分解过程已不是非常明显的2个阶段。复合材料的初始分解温度基本没有改变,仍从218℃开始。这是由于加入ACM后,HPVC/ACM-TPE复合材料的耐热性能大幅度提高。ACM的初始分解温度高于300℃,故在218℃时只有HPVC分解,且HPVC/ACM-TPE复合材料的终止分解温度较纯HPVC有所提高,达到470℃,热分解阶段的失重率为89.5%。相容剂用量对复合材料的热分解影响较小,这可能是因为相容剂的用量较少且结构与HPVC和ACM相似,相容剂只增加了两相分子间作用力而不改变化学键结构,生成新的物质。

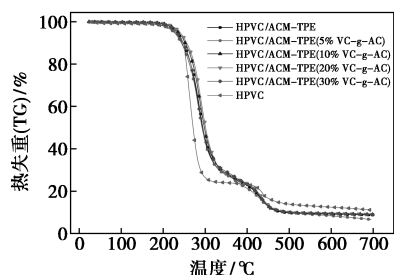


图4 HPVC及VC-g-AC用量不同的HPVC/ACM-TPE复合材料的TG曲线图

## 2.6 SEM分析

HPVC及VC-g-AC用量不同的HPVC/ACM-

TPE复合材料的SEM图见图5。由图可以看出:HPVC的低温脆断横截面光滑平整[见图5(a)],从HPVC与ACM简单共混制备的HPVC/ACM材料的断面能看到明显凸起的橡胶相[见图5(b)];随着相容剂VC-g-AC用量的增加,HPVC/ACM-TPE的断面越来越光滑平整,这说明VC-g-AC的确能改善HPVC/ACM-TPE的相容性;当VC-g-AC用量增加至30%[见图5(f)]时,HPVC/ACM-TPE的断面没有VC-g-AC用量为20%的断面平整[见图5(e)],表面布满微小颗粒。这可能是因为VC-g-AC用量已达到饱和,过量的VC-g-AC无法充分融于HPVC和ACM中,导致其部分析出。

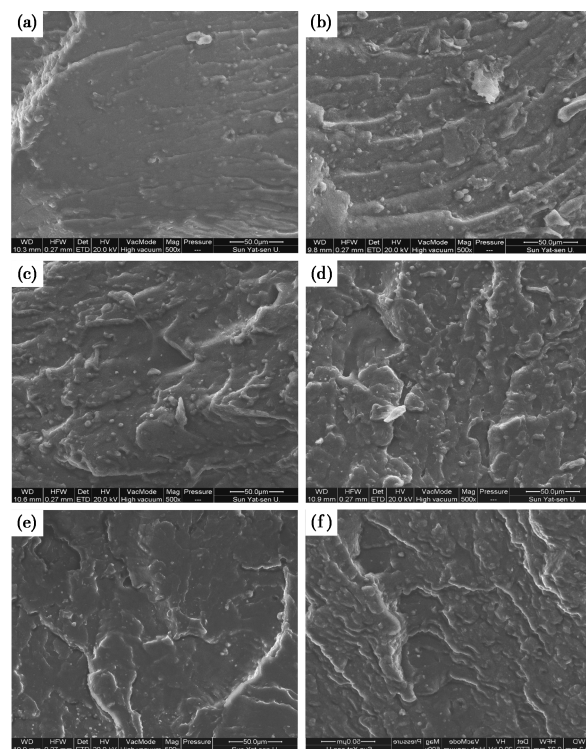


图5 HPVC及VC-g-AC用量不同的HPVC/ACM-TPE复合材料的SEM图

[ (a) HPVC; (b) HPVC/ACM; (c) VC-g-AC用量5%的HPVC/ACM-TPE; (d) VC-g-AC用量10%的HPVC/ACM-TPE; (e) VC-g-AC用量20%的HPVC/ACM-TPE; (f) VC-g-AC用量30%的HPVC/ACM-TPE ]

## 3 结论

(1)使用相容剂VC-g-AC进行界面相容性改性后,HPVC/ACM-TPE复合材料的综合力学性能、耐油性能均有明显提高,耐热老化性能基本不变。

(2)随着VC-g-AC用量的增加,HPVC/ACM-TPE复合材料的综合力学性能、耐油性能均快速提

升;VC-g-AC 用量超过 20%时,复合材料的综合力学性能、耐油性能提高缓慢;结合 SEM 观察到的断裂横截面形貌可知,适宜的 VC-g-AC 用量为 20%。

(3) TG 分析证明,VC-g-AC 的加入,未使 HPVC 和 ACM 之间发生化学反应,只通过增大分子间作用力达到增容效果。

(4) HPVC/ACM-TPE 复合材料较传统 PVC 材料在耐油、耐高温性能方面有很大提高,在耐高温、耐油等要求较高的油矿、电缆等领域有较大的应用潜力。

### 参考文献

- [1] Utracki L A, Mukhopadhyay P, Gupta R K. Polymer blends: introduction[M]. Germany: Springer Netherlands, 2014.
- [2] 刘丛丛,伍社毛,张立群.热塑性弹性体的研究进展[J].化工新型材料,2008,36(8):17-21.
- [3] Feldman D, Banu D. Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(9): 1731-1744.
- [4] Seymour R B. Elastomers; III. Thermoplastic elastomers [M]// Computer Simulation of Polymeric Materials. Singapore: Springer Singapore, 2016: 155-178.
- [5] Kiumars Shakarami, Ali Doniavi, Taher Azdast, et al. Microcellular foaming of PVC/NBR thermoplastic elastomer[J]. Advanced Manufacturing Processes, 2013, 28(8): 872-878.
- [6] 袁茂全,潘祥江,章长明.增塑高聚合度聚氯乙烯的结构与性能[J].中国塑料,2002,16(3):32-35.
- [7] Pan G Y, Zhang W, Zhang S J. Preparation of fully cured blended HPVC/UFPNBR thermoplastic elastomer and its structure and properties[J]. Polyvinyl Chloride, 2008, 41(1): 5493-5501.
- [8] Kader M A, Bhowmick A K. Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates[J]. Polymer Degradation & Stability, 2003, 79(2): 283-295.
- [9] Soares B G, Soares B G. A novel thermoplastic elastomer based on dynamically vulcanized polypropylene/acrylic rubber blends[J]. Express Polymer Letters, 2008, 2(8): 602-613.

收稿日期:2018-05-24

修稿日期:2019-06-26

(上接第 218 页)

- [8] 周冠辰,于斌,韩建,等.玄武岩纤维/聚苯硫醚针刺复合滤料的聚四氟乙烯乳液处理[J].纺织学报,2014,35(8):10-14.
- [9] 崔晓玲,王依民,胡申伟,等.PPS/PA6 偏心皮芯型复合纤维的研究[J].合成纤维,2008(2):14-17.
- [10] 万艳霞,朱志国,王锐,等.PPS/PP 共混海岛纤维的制备及结构性能研究[J].中国材料进展,2014,33(11):677-681;689.
- [11] 王桦.一种提高聚苯硫醚无纺布复合滤料层间结和强度的办法:中国,106362484A[P].2017-02-01.
- [12] 朱思君,周元元,吴刚.一种耐高温过滤材料:中国,102527158A[P].2012-07-04.
- [13] Sahin A E, Sinmazcelik T. Olivine particle reinforced polyphenylene sulfide matrix composites[J]. Acta Physica Polonica A, 2017, 131(3): 481-483.
- [14] 傅思睿,杨静晖,傅强.碳纳米管改性聚苯硫醚熔纺纤维的结构与性能研究[J].高分子学报,2012(3):344-350.
- [15] 李培君,吴海波.金属丝网增强聚苯硫醚耐高温滤料的试制与研究[J].东华大学学报:自然科学版,2014,40(2):193-197.
- [16] 邱军.玻璃纤维布增强聚苯硫醚复合材料的性能研究[J].中国塑料,2002,16(9):48-50.
- [17] Khan Shahzad Maqsood, Gull Nafisa, Munawar Muhammad Azeem, et al. Polyphenylene sulphide/carbon fiber composites: study on their thermal, mechanical and microscopic properties[J]. Iranian Polymer Journal, 2016, 25(6): 475-485.
- [18] 张勇,张蕊萍,黄玉莲,等.抗热氧化 PPS 复合材料的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2014,42(6):22-25.
- [19] Lian D, Dai Jinming, Zhang Ruiping, et al. Enhancing the resistance against oxidation of polyphenylene sulphide fiber via incorporation of nano TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and its mechanistic analysis [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129: 77-86.
- [20] 祝万山,祝成振,赵玉萍.抗氧化聚苯硫醚(PPS)纤维的研究与开发[J].非织造布,2007(6):28-30.
- [21] 张水洞,罗祥波,蔡伟龙,等.纳米粒子改性聚苯硫醚滤料的制造方法:中国,101537280A[P].2009-09-23.
- [22] 陈新拓,魏成武,代晓薇.表面涂覆改性后聚苯硫醚纤维的耐用性能初探[J].高科技纤维与应用,2013,38(1):57-62.
- [23] 朱朋飞,刘江峰,徐辉.一种聚苯硫醚复合滤料的针眼密封工艺:中国,10513393A[P].2015-12-09.

收稿日期:2018-05-19

修稿日期:2019-06-28