

# 添加剂对硬质 PVC 流变性能的影响

江国栋,张 军,周民吉,王庭慰

(南京工业大学材料科学与工程学院,江苏 南京 210009)

**摘要:**通过对硬质聚氯乙烯(RPVC)加工流变曲线的分析,研究了加工助剂、抗冲改性剂、润滑剂、金属皂类稳定剂等对其加工流变性能的影响。试验表明:丙烯酸酯类加工助剂和内润滑剂能促进 RPVC 的塑化,外润滑剂却延长塑化时间;氯化聚乙烯(CPE)作为抗冲击改性剂对 RPVC 的塑化促进作用较小;随着以内润滑为主的金属皂类稳定剂用量的增加,塑化时间缩短,而随着以外润滑为主的金属皂类稳定剂用量的增加,塑化时间延长。

**关键词:**硬质 PVC;流变性能;加工助剂;抗冲改性剂;润滑剂

**中图分类号:**TQ325.3 **文献标识码:**A

聚氯乙烯(PVC)热稳定性差,在 100 时就开始分解,高于 150 时分解更加迅速,而 PVC 的加工温度约为 160 以上<sup>[1]</sup>,需要加入各种稳定剂;同时为了提高 PVC 的物理性能,PVC 树脂中也需要加入各种改性添加剂,这些稳定剂和改性添加剂对 PVC 的加工性能将产生不同的影响,通过研究 PVC 的流变行为可以了解 PVC 加工性能。系统地研究各种添加剂对 PVC 的流变性能的影响有利于在 PVC 加工过程中寻找最佳的添加剂种类和配方<sup>[2]</sup>,经济合理地制造出高品质的 PVC 制品。本文对国内外的多种 PVC 添加剂及用量进行了研究,以分析各类添加剂对 PVC 流变性能的影响,为改善 PVC 加工性能提供理论参考。

## 1 试验

### 1.1 原料

PVC:TK-1000(日本);硬脂酸铅(PbSt<sub>2</sub>)、硬脂酸钡(BaSt<sub>2</sub>)、硬脂酸钙(CaSt<sub>2</sub>)、硬脂酸锌(ZnSt<sub>2</sub>)、

三盐基性硫酸铅(3PbO)、二盐基性亚磷酸铅(2PbO)(南京);硬脂酸(SA)(南京);聚乙烯蜡 PI(南非);活性 CaCO<sub>3</sub>(1000 目,常州);丙烯酸酯类加工助剂 KI25P(新加坡);PA21(日本);ACR401(山东);氯化聚乙烯(CPE)135B(潍坊);丙烯酸酯类抗冲改性剂 KM355P(新加坡);抗冲改性剂 BTA751(新加坡);B564(日本)。

### 1.2 仪器

Brabender 流变仪:混合器 W50EHT - 3Zones(德国);多功能搅拌器(混料器):SS260 - A(顺德)。

### 1.3 试样制备

设计的试样配方见表 1。按该设计把 PVC 树脂与不同用量的热稳定剂、润滑剂、ACR 加工助剂等添加剂和填料配好,加到多功能搅拌器中混合 3min 待用。

### 1.4 试样测试

把 55g 混合料加到 Brabender 转矩流变仪的混合器中,外加 5kg 的砝码,混合器初始温度为 180,转子转速为 40rpm。

表 1 试样配方表(w) %

配方	PVC	3PbO	2PbO	CPE	KI25P	KM355P	BsSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	PI	CaCO <sub>3</sub>
1	100	2	2	8	-	-	1	1	0.5	0.3	10
2	100	2	2	-	2	8	1	1	-	0.3	10
3	100	2	2	-	2	8	1	1	0.5	-	10
4	100	2	2	-	2	-	1	1	0.5	0.3	10
5	100	2	2	-	2	8	-	-	0.5	0.3	10

收稿日期:2004-12-22

作者简介:江国栋,男,1975年生,江苏宜兴人,讲师,硕士,主要从事高分子材料改性和高分子合成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酸酯类加工助剂(ACR)对 RPVC 流变性能的影响

ACR 加入 PVC 中能够加快 PVC 熔融,提高熔体强度及均匀性,减缓熔体破裂和渗出,且对 PVC 的力学性能无明显的不良影响<sup>[3]</sup>。在配方 1 的基础上考察了不同用量的 ACR401、PA21 和 KI25P 对 RPVC 流变性能的影响,结果见图 1~3 与表 2。

可以看出,随着 ACR 用量的增加,RPVC 塑化时间缩短,最大扭矩与平衡扭矩上升,表明 ACR 具有促进 RPVC 熔融的作用。一方面,这是由于 ACR 与 PVC 具有良好的相容性,能够迅速而均匀地分散在 PVC 粒子间形成粘附力较大的

粒子界面,这种较大粘附力表现为最大扭矩增加,摩擦阻力增大,使捏合体系温度升高,促使 PVC 粒子塑化;另一方面,在物料塑化前,由于丙烯酸酯硬度较大,具有较强的粒子破碎能力,使 PVC 粒子在短时间内破碎成初级粒子,达到迅速熔融和塑化的目的<sup>[4~7]</sup>。从表 1 中还可看出,在相同含量下,PA21 与 KI25P 的最大扭矩与平衡扭矩基本相同,但大于 ACR401 的,这可能是由于 PA21 和 KI25P 对提高 PVC 熔体的粘附力相当,但比 ACR401 的大,由此表现在 PA21 与 KI25P 的平衡温度相同,而比 ACR401 的高。同时 ACR401 的塑化时间比 PA21 和 KI25P 的短,但最小扭矩最小,这可能是由于 ACR401 粒子破碎能力比粘附力表现出更强的塑化能力,而粘附力比 PA21 与 KI25P 弱的缘故造成的。

表 2 加入各种 ACR 加工助剂后 RPVC 的流变性能

用量 /phr	塑化时间/s	最小扭矩 /N·m	最大扭矩 /N·m	平衡扭矩 /N·m
0	222	13.1	31.8	27.5
ACR401	188	12.4	34.3	29.1
1 PA21	222	14.9	36	29.6
KI25P	218	31.7	36.5	30.2
ACR401	150	13.6	35.7	29.3
2 PA21	180	16	37.4	30.2
KI25P	156	17	38.3	30.5
ACR401	122	16.2	37.9	29.3
3 PA21	148	18.6	39.8	31.4
KI25P	148	18	39.7	31.6

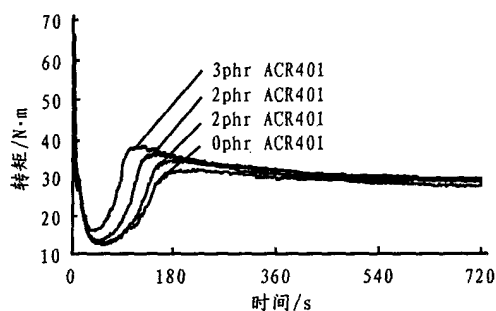


图 1 不同用量 ACR401 的 RPVC 流变叠合图

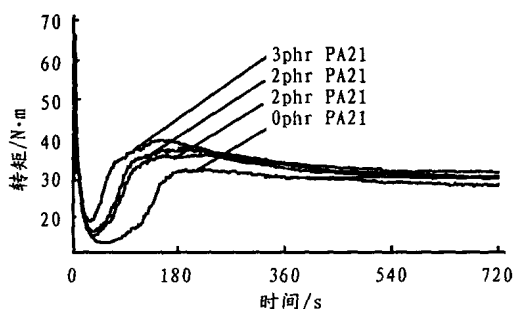


图 2 不同用量 PA21 的 RPVC 流变叠合图

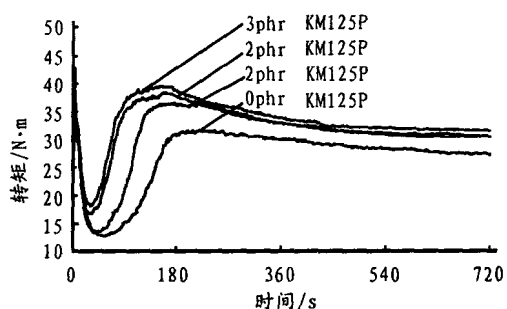


图 3 不同用量 KI25P 的 RPVC 流变叠合图

### 2.2 润滑剂对 RPVC 流变性能的影响

塑料加工中,当聚合物熔融时存在聚合物分子之间的内摩擦和聚合物熔体与加工机械表面之间的外摩擦。这些摩擦作用会使熔体流动性降低,加工速度减慢,严重的摩擦甚至会使制品表面变得粗糙、缺乏光泽和外观不良<sup>[8]</sup>。加工配方中加入润滑剂的作用是增加熔料的润滑性,降低熔料分子之间的内摩擦以及熔料与机械表面之间的粘附现象,从而提高加工速度和改进制品的外观。

在配方 2、3 的基础上分别研究了内润滑剂 SA 和外润滑剂 PI 的用量对 RPVC 配方体系的影响。图 4 显示了 SA 用量对 RPVC 流变性能的影响,可以看出:随 SA 用量的增加,塑化时间减小。这表明加入的 SA 能促进 RPVC 的塑化,随着 SA

用量的增加,最大扭矩、平衡扭矩明显下降。这是由于 SA 分子使聚氯乙烯分子间的距离增大,从而促进了 RPVC 熔体的流动,减小体系粘度。从上述结果可以看出,SA 在塑化区域和熔融区域都能促进 RPVC 的流动,尤其在熔融区域可以降低熔体粘度,使体系流变性能变好,是很好的内润滑剂,具有一定的增塑效果。

图 5 是聚乙烯蜡 PI 用量对 RPVC 流变的影响。从图 5 可以看出,随着外润滑剂 PI 用量的增加,塑化时间延长,由于 RPVC 粒子在塑化区需要的能量一定,塑化时间增大,导致最小扭矩变小。与 SA 类似,PI 也能够隔离聚氯乙烯分子,从而促进 RPVC 熔体的流动,减小了体系的粘度,使最大扭矩和平衡扭矩随着用量的增加而下降。

### 2.3 抗冲击改性剂对 RPVC 流变性能的影响

图 6 与表 3 是在配方 4 基础上加入 8phr 的 4 种抗冲击改性剂后流变性能的试验结果。可以看出,B564 和 BTA751 塑化时间最短,可更好地促进 RPVC 塑化;CPE 的塑化时间最长,对 RPVC 的塑化促进作用最小,最大扭矩和平衡扭矩最小。B564 与 BTA751 的最大扭矩、平衡扭矩相差不大,但大于 KM355P 和 CPE 的。由于塑化流动极

限(FPT,为最大扭矩与最小扭矩的差,即最大扭矩与最小扭矩之差,反映加工过程中转矩的波动幅度)较大的波动幅度有利于考察用量变化对塑化区的影响,因此下面根据表 3 将单独采用 KM355P,研究其用量对 RPVC 体系流变性能的影响。

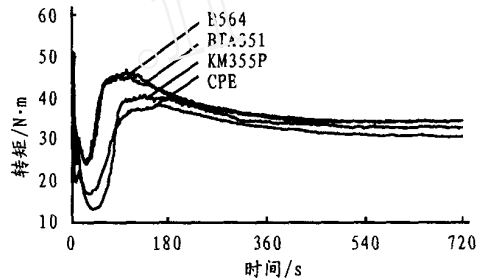


图 6 不同种类抗冲击改性剂的 RPVC 流变叠合图

表 3 加入各种抗冲击改性剂后 RPVC 的流变性能

种类	塑化时间/s	最大扭矩 /N·m	平衡扭矩 /N·m	FPT /N·m
KM355P	130	13.2	40.3	33.3
B564	96	24.7	45.8	34.9
BTA751	86	24	45.1	34.9
CPE	156	17	38.3	30.5

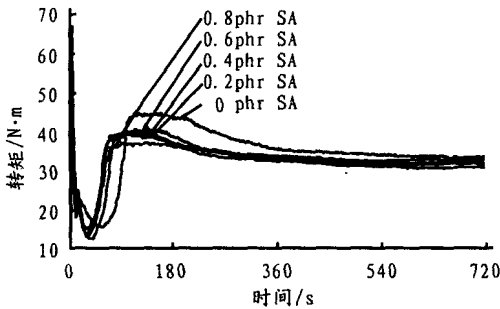


图 4 不同用量 SA 的 RPVC 流变叠合图

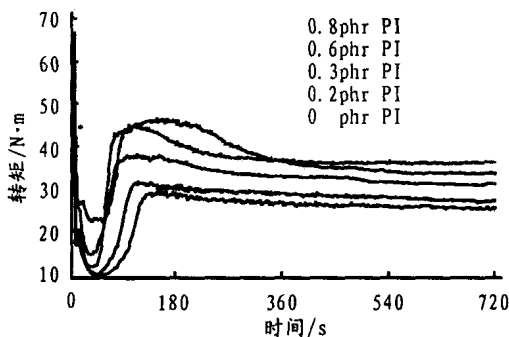


图 5 不同用量 PI 的 RPVC 流变叠合图

图 7 是在配方 4 基础上加入不同用量的 KM355P 得到的 RPVC 的流变图。从图 7 可以看出,KM355P 的流变曲线变化趋势有明显的规律性,随 KM355P 用量的增加,塑化时间缩短,最大扭矩与平衡扭矩明显增加,这说明丙烯酸酯类抗冲击改性剂 KM355P 能够促进 RPVC 的塑化,且与 RPVC 有良好的相容性,能够提高 RPVC 熔体的粘附力,使体系粘度上升,流动性降低。

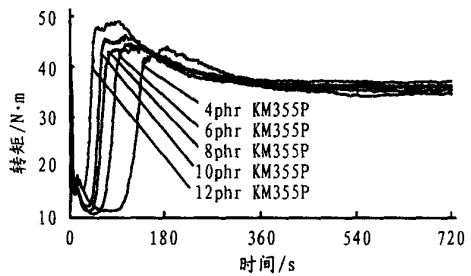


图 7 KM355P 不同用量的 RPVC 流变叠合图

为了获得最佳的抗冲击改性效果,在 RPVC 配方中一般都要采用复配的抗冲击改性体系。本文在不考虑其他性能的前提下,单纯就复配体系比例对 RPVC 流变性能的影响进行了研究。

图 8 与表 4 是在配方 4 基础上加入不同比例的 CPE/KM355P 复配作抗冲改性剂体系得出的 RPVC 的流变性能结果。可以看出,当 CPE/KM355P = 4/8 时,塑化时间最短,比单独采用抗冲改性剂 KM355P 的塑化时间还短,说明在此比例下能够最好地促进 PVC 的塑化;当 CPE/KM355P = 8/4 时,塑化时间最长,最大扭矩最小,平衡扭矩也最小;从表中还可以看出,即使当 CPE/KM355P = 10/2 时,此时的塑化时间仍然远远小于 156s,表明采用 CPE/KM355P 复配的抗冲改性剂体系,确实可以对 RPVC 的加工流变性能产生重要影响。

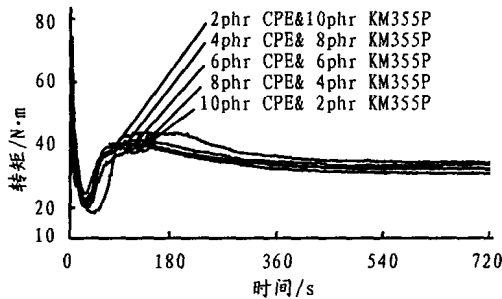


图 8 不同比例 CPE/KM355P 的 RPVC 流变叠合图

表 4 不同 CPE/KM355P 比例的 RPVC 的流变性能

CPE / KM355P	塑化时间/s	最大扭矩 /N·m	最小扭矩 /N·m	平衡扭矩 /N·m
2/10	128	18.4	43.9	33.9
4/8	108	21.3	41.2	33.4
6/6	130	22.4	39.5	31.9
8/4	138	19.9	38.5	30.6
10/2	128	24.2	39.4	32.2

2.4 金属皂类稳定剂对 RPVC 流变性能的影响

金属皂类是金属同高级脂肪酸形成的盐,所使用的金属主要有 Ca、Ba、Zn、Pb 等<sup>[9]</sup>。金属皂类对 PVC 具有良好的热稳定作用,同时具有润滑功能,可以改变 PVC 的流变性能。金属皂类稳定剂一般同时具有内外润滑的作用<sup>[10]</sup>,只是不同的金属皂类稳定剂表现出的内外润滑强度不同。为了对金属皂类稳定剂润滑作用进行研究,本文着重研究常用的 4 种硬酯酸金属皂类稳定剂:硬酯酸钡、硬酯酸铅、硬酯酸钙、硬酯酸锌对硬质 PVC 流变性能的影响。

图 9 与图 10 是在配方 5 基础上分别加入不同用量 BaSt<sub>2</sub> 和 CaSt<sub>2</sub> 得到的 RPVC 的流变叠合

图。可以看出,由于 BaSt<sub>2</sub> 以内润滑作用为主,随着 BaSt<sub>2</sub> 用量的增加,塑化时间减少;在塑化区,当 RPVC 中没加 BaSt<sub>2</sub> 时,只有一个最小扭矩峰。随着 BaSt<sub>2</sub> 用量的增加,开始逐渐分裂成两个低峰,且第一个分裂峰相对第二个分裂峰增强,甚至当 BaSt<sub>2</sub> 用量达到 2phr 时,第一个分裂峰强度大于第二个分裂峰,此时最小扭矩的大小已由第一个分裂峰所决定。分裂峰的出现,可能与 BaSt<sub>2</sub> 的润滑作用有关。由于 BaSt<sub>2</sub> 夹在 RPVC 颗粒缝隙间,促进了 RPVC 颗粒之间相互滑动,因此出现了第一个最低峰,且随着 BaSt<sub>2</sub> 用量的增加,其峰的强度相对于第二个峰增大;在转矩剪切作用下,RPVC 颗粒进一步碎裂成初级粒子和聚集粒子,粒子间相互滑动,使得 RPVC 的转矩出现第二个低峰。从图 9 中还可以看出,含有 BaSt<sub>2</sub> 的 RPVC 的最大扭矩值和平衡扭矩值要比未加 BaSt<sub>2</sub> 的 RPVC 小,这是由于主要具有内润滑作用的 BaSt<sub>2</sub> 并不如丙烯酸酯加工助剂那样可以提高 RPVC 熔体的粘附力,硬脂酸钡分子中的碳链部分的极性相对较小,因此具有降低 RPVC 熔体粘附力的作用,但是由于 BaSt<sub>2</sub> 在整个体系中的含量只有 0.5%~2%,因此对降低 RPVC 熔体的扭矩作用较小。而在塑化区内,最小扭矩值随着 BaSt<sub>2</sub> 用量增加而增大,这是由于塑化相同质量的 RPVC 所需要的能量相同,因为 BaSt<sub>2</sub> 缩短了塑化时间,

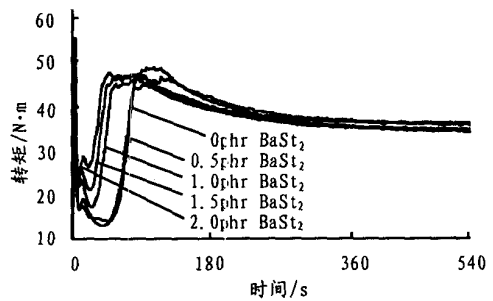


图 9 BaSt<sub>2</sub> 不同用量的 RPVC 流变叠合图

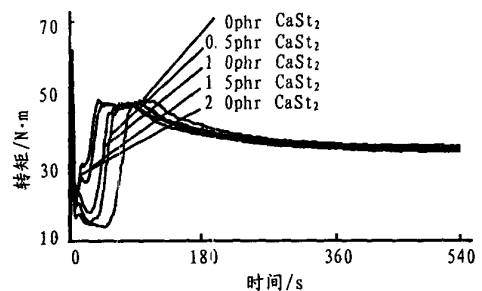


图 10 CaSt<sub>2</sub> 不同用量的 RPVC 流变叠合图

所以扭矩要相应增大。从图 9 与图 10 可以看出,  $\text{CaSt}_2$  用量对 RPVC 流变性能的影响与  $\text{BaSt}_2$  极其相似, 说明  $\text{CaSt}_2$  与  $\text{BaSt}_2$  是同一类型的金属皂类稳定剂。

图 11 和图 12 是在配方 5 基础上分别加入不同用量  $\text{ZnSt}_2$  和  $\text{PbSt}_2$  的 RPVC 流变叠合图。从图 11 可以看出, 随着  $\text{ZnSt}_2$  用量的增加, 塑化时间延长, 甚至当  $\text{ZnSt}_2$  用量为 2phr 时, RPVC 不能塑化, 从混合器中取出的 RPVC 样品为灰色粉末状; 在塑化区, 随着  $\text{ZnSt}_2$  用量的增加, 最小扭矩和最大扭矩逐渐变得平缓, 最大扭矩甚至与平衡扭矩几乎相等, 这是由于以外润滑作用为主的  $\text{ZnSt}_2$  具有延缓 PVC 塑化的作用, 因此消弱了 PVC 各个塑化过程中的特点, 使得 PVC 最小扭矩, 最大扭矩转变点变得不明显。

从图 11 还可以看出, 在  $\text{ZnSt}_2$  用量小于 1.5phr 时, 随着用量的增加, 最大扭矩和平衡扭矩都有明显的降低, 说明主要具有外润滑作用的  $\text{ZnSt}_2$  对 RPVC 熔体粘度影响要比主要具有内润滑作用的  $\text{BaSt}_2$  和  $\text{CaSt}_2$  的大得多, 这与  $\text{ZnSt}_2$  与 RPVC 相容性较差有关。

从图 11 与图 12 可以看出,  $\text{PbSt}_2$  用量对 RPVC 流变性能的影响与  $\text{ZnSt}_2$  极相似, 只是当

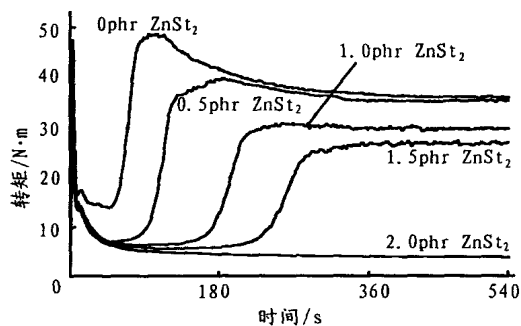


图 11  $\text{ZnSt}_2$  不同用量的 RPVC 流变叠合图

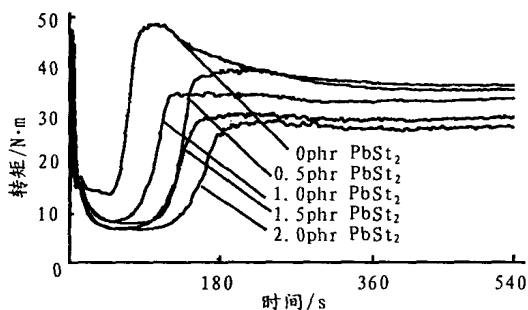


图 12  $\text{PbSt}_2$  不同用量的 RPVC 流变叠合图

$\text{PbSt}_2$  用量达到 2phr 时, 并没有图 11 中出现的 RPVC 没有塑化的结果, 说明  $\text{PbSt}_2$  与  $\text{ZnSt}_2$  是同一类型的金属皂类稳定剂。

### 3 结论

(1) 丙烯酸酯类加工助剂 ACR401、PA21 和 KI25P 可以促进 RPVC 体系的塑化。在相同含量下, ACR401 的最大扭矩和平衡扭矩最小, 塑化时间最短。

(2) 内润滑剂 SA 能促进 RPVC 的塑化, 缩短塑化时间, 外润滑剂 PI 延缓 RPVC 的塑化, 延长塑化时间; 但它们都能降低最大扭矩和平衡扭矩。

(3) 抗冲击改性剂 CPE、B564 和 BTA751 对 RPVC 有塑化促进作用, 其中 CPE 的塑化时间最长, 其最大扭矩和平衡扭矩最小。

(4) 以内润滑为主的金属皂类稳定剂  $\text{BaSt}_2$  和  $\text{CaSt}_2$  随用量的增加, 塑化时间缩短, 最小扭矩增大; 以外润滑为主的金属皂类稳定剂  $\text{ZnSt}_2$  和  $\text{PbSt}_2$  随用量的增加, 塑化时间延长, 最小扭矩减低, 甚至当稳定剂用量达到某一个值, RPVC 不能塑化。

### 参考文献:

- [1] 赵雄燕, 李淑敏. CS-ACR-IV 改善硬质聚氯乙烯加工性能的研究[J]. 河北轻化工学院报, 1995, 16(34): 43~49.
- [2] Bambrick C R, Hbegy L R, Ferrari L P. Mathematical modeling of rigid poly(vinyl chloride) formulations: fusion characteristics [J]. Journal of Vinyl Technology, 1994, 16(1): 62~68.
- [3] 杨志贤译. PVC 加工助剂[J]. 聚氯乙烯, 1994(5): 52~58.
- [4] 张季冰, 林师沛, 张承琦. 丙烯酸加工助剂对聚氯乙烯熔融行为的影响[J]. 聚氯乙烯, 1995(4): 1~6.
- [5] 赵劲松, 李 宁. PVC 加工形态研究[J]. 聚氯乙烯, 1999(4): 39~36.
- [6] Saha Swapan. Rheological and morphological characteristics of polyvinylchloride/polychloroprene blends - effect of temperature and mixing speed[J]. European Polymer Journal, 2001, 37: 399~410.

(下转第 26 页)

## The Study of the Microstructure and Properties of TA15 Titanium Alloy Plate

LIU Rui-min, LI Xing-wu, SHA Ai-xue

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract** :Microstructure and property of TA15 titanium alloys plates treated at different anneal temperature. was investigated. The result shows that for thin plates, The strength of the plates decrease and the plasticity increase with anneal temperature rising, while thick plates is not so sensitive to anneal temperature. The variation of heat treatment parameter has less effect on the microstructure of TA15 plate. Thin plates have higher strength and lower plasticity longitudinally and transversally, and lower strength and higher plasticity in direction of 45°. Thick plates have higher strength transversally than longitudinally and 45°.

**Key words** :TA15 ; Properties ;Microstructure ;Anneal temperature.

(上接第 17 页)

## Effect of Bonding Assistant Coat on Diffusion-rolling Cladding Steel

HE Mei-feng<sup>1</sup>, FU Ding-mei<sup>2</sup>, HAN Jing-tao<sup>1</sup>, LIU Jing<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Central Research Institute of Building & Construction, MCC Group, Beijing 100088, China)

**Abstract** :With reference to the technology and feature of brazing, transient liquid diffusion welding and pressure welding, a bonding assistant coat is employed to promote the clad bonding of carbon steels in rolling experiments. The cladding parameter under small deformation diffusion-rolling condition for the coated plates is investigated. The results indicate that in the tested range of small deformation, enlarging the deformation is of benefit to the bonding of the plates, temperature holding shall be moderate, too long or too short temperature holding and over heating will deteriorate the bonding.

**Key words** :Bonding assistant coat ;Transient liquid phase ;Diffusion-rolling

(上接第 22 页)

[7] Hua Youqing, Huang Yiqun, Siqin Dalai. Studies of molecular weight distribution, particle morphology, and rheological behavior of ultra - high molecular weight suspension PVC[J]. Journal of Vinyl Technology, 1994, 16: 235 ~ 245.

[8] L I 纳斯 [美] 编. 王伯英, 王庆相, 苑详林, 等译. 聚氯乙烯大全 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.

[9] 刘岭梅. PVC 加工用热稳定剂概述 [J]. 聚氯乙烯, 2001 (2): 43 ~ 48.

[10] 黄云翔. 聚氯乙烯加工用润滑剂 [J]. 聚氯乙烯, 1995 (2): 43 ~ 46.

## Effects of Additives on Rheology of Rigid Polyvinyl Chloride (RPVC)

JIANG Guo-dong, ZHANG Jun, ZHOU Mir-ji, WANG Ting-wei

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract** :The effects of additives and fillers including processing aids, impact modifiers, lubricants and metal soaps on rheology of poly (vinyl chloride) have been investigated through analyzing the processing rheological curves of rigid PVC. The experimental results showed that the processing aids acrylic resin (ACR) and inner lubricant could promote the fusion of RPVC, but external lubricant prolongs fusion time. Chlorinated polyethylene (CPE) as impact modifiers has less effect on RPVC fusion time. The fusion time would be shortened with increase of content of inner lubricant metal soap, but prolonged with increase of content of external lubricant metal soap.

**Key words** :Rigid PVC ;Rheology ;Processing aids ;Impact modifiers ;Lubricants