

UPVC 干混料流变性能实验教学设计探讨

郭福全*, 李治国, 范吉昌, 李莹莹, 朱新军

(洛阳理工学院材料科学与工程学院, 洛阳 471023)

摘要: PVC 树脂性价比高, 综合性能好, 但生产加工时需要设计复杂的配方体系, 利用转矩流变仪测试硬质 PVC(UPVC)干混料流变性能的实验是配方设计和模拟生产加工过程的重要手段。实验时首先进行合理配方设计, 然后将各组分按一定工艺共混制备成干混料, 再进行流变测试。在实验教学设计中, 着重建立 UPVC 干混料流变曲线与挤出工艺的关系、与塑化程度的关系, 提出 UPVC 干混料由压缩、塑化、降解、交联、分解和碳化的全流变曲线, 旨在使学生对 PVC 树脂特性、配方设计和生产加工过程有全面的了解。

关键词: UPVC 干混料; 流变性能; 实验教学; 全流变曲线

PVC(poly(vinyl chloride), 聚氯乙烯)是一种性价比高的通用树脂, 我国是 PVC 树脂生产和消费大国, 国内主要生产路线为电石法, 国外路线则是石油法, 在聚合工艺上都是以悬浮工艺为主^[1]。PVC 树脂有许多优良的特性, 如阻燃性、耐酸碱性、机械强度高、电绝缘性好等。PVC 制品的应用范围跨度大, 在生产生活中用途广泛, 从人造革、塑料鞋为主的软制品, 到管材、型材为主的硬制品, 都是价廉物美的产品。但 PVC 树脂的缺点也很明显, 主要是生产加工中热稳定性差, 一般纯 PVC 树脂加热温度超过 100℃时, 就开始发生脱除 HCl 的自催化降解反应, 即所谓的“拉链”反应机理。当加热温度超过 140℃, 脱除 HCl 的反应加速, PVC 的分子链上由于生成累积共轭双键结构而导致树脂颜色开始变红, 随着剪切作用的时间加长和温度进一步的提升, PVC 树脂开始交联、分解, 结果尚未达到 PVC 树脂的加工温度(~180℃), PVC 树脂就已彻底分解, 甚至碳化。

PVC 树脂产品的重要性和加工困难性形成了一对矛盾体, 因此在 PVC 树脂生产加工中, 人们设计出了可以媲美橡胶配方的复杂配方体系, 这在塑料行业的加工中具有典型性和独特性, 而其它的通用树脂和工程树脂甚至可以不用借助任何添加剂就能成型。一个常见的基于 PVC 树脂的配方通常包括 PVC 树脂、加工助剂、抗冲改性剂、增塑剂、稳定体系、润滑体系、填料和颜料等, 且各组分间又有相互作用, 比如常见的稳定剂硬脂酸盐就有润滑作用, 这导致了 PVC 配方体系的塑化过程比较复杂。

PVC 配方体系的流变性能实验选取未加入增塑剂的硬质 PVC 干混料, 即 UPVC(unplasticised PVC)干混料。UPVC 在化学建材领域的应用广泛, 其常见制品如型材、管材和板材等, 是 PVC 树脂发展迅速的应用领域。UPVC 的配方设计若仅靠生产线来调整则效率低下, 而转矩流变仪上得出的流变曲线与挤出生产工艺间有对应关系, 利用转矩流变仪模拟 UPVC 干混料的流变过程是 UPVC 配方设计的有效手段, 因此测试 UPVC 干混料流变性能的教学实验在转矩流变仪上进行。通过 UPVC 干混料的流变性能的实验, 学生可以了解 UPVC 的配方设计, UPVC 流变曲线与挤出工艺的关系、与塑化程度的关系, UPVC 由压缩、塑化、降解、交联、分解和碳化的全过程曲线, 这对于学生进一步了解和掌握塑料配方设计和塑料挤出工艺有重要的意义^[2~4]。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.09.008

收稿: 2019-08-06; 修回: 2020-03-26;

基金项目: 洛阳理工学院应用型课程建设项目(2018);

* 通讯联系人: 郭福全(1975-), 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料共混改性研究。E-mail: fqgzl@163.com.

1 实验设计

1.1 实验原料和配方

PVC 树脂,SG-5,昊华宇航化工有限公司。硬脂酸铅,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。硬脂酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。二盐基亚磷酸铅,优级品,湖北巨胜科技有限公司。三盐基硫酸铅,优级品,湖北巨胜科技有限公司。聚乙烯蜡,石家庄台胜化工有限公司。CPE(135A),氯化聚乙烯,山东亚星化学股份有限公司。ACR(401),丙烯酸酯类聚合物,山东亚星化学股份有限公司。CaCO₃,2000 目,江西省白瑞碳酸钙有限公司。UPVC 干混料的配方组成见表 1,表 1 中第一列是各组分的名称,第二列是各组分的质量,单位为克(g),第三列解释了各组分的用途。

1.2 实验步骤

- (1)先将 PVC 树脂和稳定剂放入小型高速混合破碎机中,以转速 10000rpm 混合 2min,再加入润滑剂和加工助剂以同样转速混合 1min,最后将其它所有原料加入再混合 2min,转速不变,出料后手动搅拌至室温,得到 UPVC 干混料。
- (2)将 RM-200 转矩流变仪转速设定为 40rpm,转矩流变仪上的混炼器温度设定为 180℃,开始加热。至设定温度后,稳定 10min,启动电机。
- (3)开启曲线记录,将称量好的 55g UPVC 干混料迅速加入到混炼器中并压上柱塞。
- (4)待 UPVC 干混料完全塑化,且曲线走平稳定或达到设定实验目的后,停止实验保存曲线并取样。

表 1 UPVC 干混料的配方组成
Table 1 The formula ingredients of UPVC dry blend

名称	质量 (g)	用途
PVC	200	基体
三盐基硫酸铅	4	主稳定剂
二盐基亚磷酸铅	5	主稳定剂
硬脂酸铅	2	辅稳定剂
硬脂酸	1	内润滑剂
聚乙烯蜡	0.6	外润滑剂
氯化聚乙烯	16	抗冲剂
ACR(401)	4	加工助剂
CaCO ₃	40	无机填料

2 UPVC 流变曲线与挤出工艺的关系

利用转矩流变仪测试 UPVC 干混料的流变性能得到的实验数据是扭矩(Nm,左纵坐标)对时间(s,横坐标)的流变曲线(蓝色曲线),如图 1 所示,此曲线表达了 UPVC 干混料在混炼器中流动变形和熔融塑化的过程,该过程混炼器中的物料对转子产生的反作用力被记录成扭矩。红色曲线则为混炼器内不同时刻的物料温度(℃,右纵坐标)。图标 $t(s) \times 05$ 表示横坐标的数值要乘以 5。

在图 1 中,A 点为加料峰,其扭矩出现峰值,代表粉状物料被突然压缩至密实后对转子产生的反作用力,由于外来物料影响,此时料温迅速降低。B 点代表物料被进一步压缩至均匀后并逐步受热,料温持续上升,即将熔融塑化。A 和 B 点对应的是图 2 中挤出机螺杆的加料段,由于挤出生产时原料依靠自重进行自动下料,所以在挤出工艺中并不存在流变曲线中的加料峰。A 和 B 点之间的时间可以衡量 UPVC 干混料塑化难易的程度,如果配方设计不当的话,这一段可能需要较长的时间,其间对物料进行加热、PVC

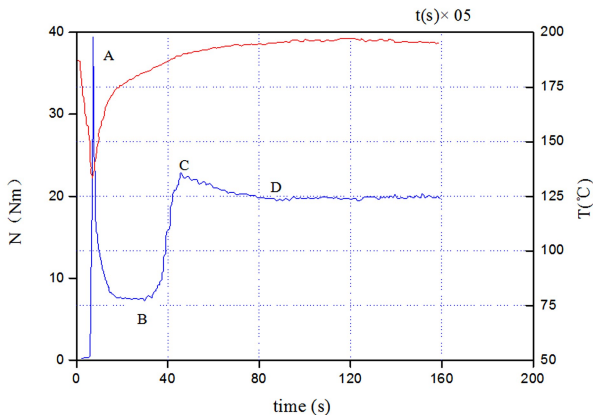


图 1 UPVC 干混料的流变曲线
Figure 1 Rheological curves of UPVC dry blend

颗粒剥离、分子之间缠结摩擦生热而最终塑化,发生玻璃态向高弹态的转变;极端情况下,物料甚至不会塑化。

图 1 中 C 点是塑化峰,对应扭矩称为塑化扭矩,代表物料开始熔融塑化,这时 PVC 的高弹态和粘流态并存,所需扭矩最大,此时对应着图 2 中螺杆的压缩段。高弹态的 PVC 一面向粘流态转变,同时螺杆对物料进行进一步的压缩。

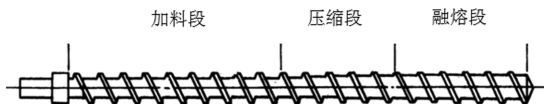


图 2 典型单螺杆结构示意图
Figure 2 Structural diagram of a typical single screw

塑化峰之后,物料开始转变为粘流态为主,对应 D 点之后流变曲线逐渐走平,料温趋于稳定,对应扭矩称为平衡扭矩,该平衡扭矩下持续的时间越长,则配方体系越稳定。此时物料在螺杆中进入熔融段,开始进一步的均化。

通过 UPVC 流变曲线与挤出工艺对应关系的分析,学生可以在此基础上判定不同 UPVC 干混料配方塑化时间,塑化扭矩及平衡扭矩用于指导挤出工艺生产中螺杆转速,各段温度和电机电流等参数。

3 UPVC 流变曲线与塑化程度的关系

由于悬浮工艺生产的 PVC 树脂结构是复杂的多层次粒子结构^[5],表面有悬浮剂生成的皮膜,内部有 PVC 初级粒子及其聚集体产生的空隙,导致 PVC 塑化是一个在强剪切力作用下受热、颗粒逐步剥离的过程,而其它通用树脂受热时先变软,再整体熔融塑化,不需要很强的剪切力。在 UPVC 配方体系的流变性能测试中,对 PVC 树脂塑化过程的认识是一个多维度的关系,这一点学生很难理解,因此借助于图 3 所示的微观形貌去阐释,有利于学生对塑化过程中的 PVC 树脂形态及塑化特性有直观深刻的理解^[6~11]。

图 3 所示的是图 1 中 A、B、C 和 D 点处物料取样后所拍的扫描电镜照片。图 3(a)是加料峰处物料的微观形态,可以看出 PVC 颗粒表面的皮膜没有破碎,各种添加剂分散在 PVC 颗粒的表面。图 3(b)反映的是物料在不断的受热和剪切作用下,PVC 颗粒开始破碎,里面的初级粒子及其聚集体发生变形,有熔融的倾向。图 3(c)是塑化峰处物料的微观形态,初级粒子及其聚集体进一步的分散融合从形态看比

较均一。图 3(d)则显示物料已完全熔融塑化成一体,连续的基体中夹杂有团聚的添加剂,如 CaCO_3 ,或是不易熔融的少数高分子量的 PVC 分子链聚集集体,因此 D 点之后的物料状态满足挤出生产的要求,可以随时定量定速的由机头口模挤出成型。

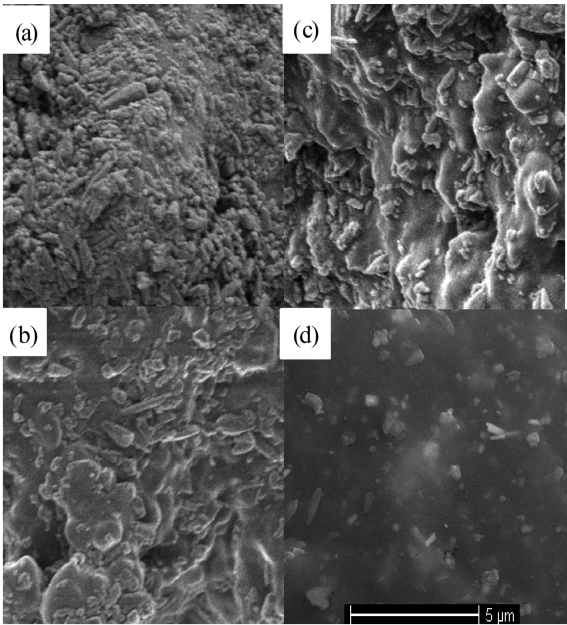


图 3 UPVC 干混料在不同混炼时间点的微观形态
Figure 3 Microscopic morphology of UPVC dry blend at different mixing times

4 UPVC 全流变曲线

在 UPVC 流变性能的实验中,对于配方设计和生产加工有价值的曲线部分在于塑化走平后的短时间内,此时对应的已塑化物料无论从经济性还是稳定性考虑,都应通过机头口模挤出成型。但学生对于稳定剂在高温的长时间作用下会失效,稳定剂失效后引起 PVC 树脂降解变红,降解后产生的自由基导致 PVC 分子链交联等反应机理,以及聚合物彻底分解后的产物状态没有直观的认识,UPVC 全流变曲线则能很好地解释这一过程的机理问题和实验现象。

图 4 为 UPVC 干混料配方不变,混炼温度提高到 190℃ 时由压缩、塑化、降解、交联、分解直至碳化的全流变曲线。图 4 中 A、B、C 和 D 点的解释参见图 1,UPVC 干混料在 D 点处塑化后的状态及颜色参见图 5(a),可以看出,此时试样宏观上混合比较均匀,属于完全熔融塑化,由于未加入钛白粉显得发暗。

由于混炼温度提高到了 190℃,PVC 分子链脱除 HCl 的反应加速,稳定剂通过捕捉 HCl 而不断的消耗,最终在 E 点处 PVC 树脂开始发生快速降解,由于生成的自由基导致 PVC 分子间形成了交联结构,扭矩明显开始上升,要远大于熔融塑化时的平衡扭矩,此时分子间的摩擦会进一步增大,温度曲线所显示混炼器中物料温度接近了 220℃。PVC 树脂降解会导致熔体粘度和扭矩增加,这一点和学生惯于理解的聚合物一旦降解熔体粘度就会降低的常识明显不同,具有机理上的典型性。在降解峰 F 点处取样拍照,如图 5(b)所示,试样明显发红,这是由于 PVC 分子链生成的累积共轭双键所产生的颜色。

在全流变曲线上,过了降解峰 F 点后,扭矩出现迅速下降,很明显,PVC 分子链在高温和强剪切作用下主链剧烈断键形成小分子或低聚物,不再是聚合物。在 G 点处则显示有一个平台具有较低的扭矩,对应着添加剂 CPE(135A)和 ACR(401)形成的分解平台。随着温度曲线所显示的混炼器内物料温度进一步升高,里面剩余的聚合物助剂彻底分解,最终形成碳化的粉末状产物,如图 5(c) 所示。

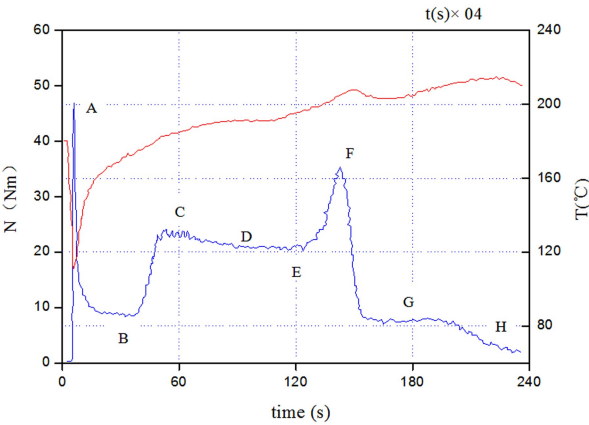


图 4 UPVC 干混料全流变曲线

Figure 4 Total rheological curves of UPVC dry blend

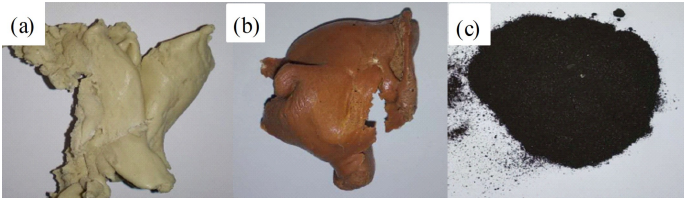


图 5 不同混炼时间点 UPVC 干混料试样的颜色与外观照片

((a)试样在图 4 上 D 点取样,(b)试样在图 4 上 F 点取样,(c)试样在图 4 上 H 点取样)

Figure 5 Pictures of colors and appearances of UPVC dry-blend samples at different mixing times

(a) sampled at D point in Figure 4, (b) sampled at F point in Figure 4, (c) sampled at H point in Figure 4)

5 结语

PVC 树脂作为用量巨大、用途广泛且物美价廉的通用树脂,其配方设计,生产加工和流变性能在所有的聚合物中具有独特性和典型性。UPVC 的配方设计通过流变性能实验得以指导其生产加工,具有重要意义,以往文献资料对其流变性能的描述不够深入全面,导致学生对 UPVC 流变性能和生产加工与其它树脂的情况往往做简单类比推定,不能正确理解 PVC 树脂的独特性和典型性。

在实验教学设计中,着重建立了 UPVC 流变曲线与挤出工艺的联系,并向学生展示塑化程度对 UPVC 微观形态的直观图像,提出 UPVC 干混料由压缩、塑化、降解、交联、分解和碳化的全流变曲线,旨在使学生对 PVC 树脂特性和生产加工有全面了解。

参考文献:

[1] 毕治功,张谦,陈云峰,等. 弹性体, 2018, 28(5): 78~82.

[2] 江国栋,张军,周民吉,等. 现代塑料加工应用, 2006, 18(1): 43~46.

[3] 吴茂英. PVC 热稳定剂及其应用技术, 北京: 化学工业出版社, 2010: 13~17.

[4] 龚浏澄,郑德,李杰. 聚氯乙烯塑料助剂与配方设计技术. 北京: 中国石化出版社, 2010: 658~665.

[5] Bao Y Z, Wei Z L, Weng Z X, et al. Chin J Polym Sci, 2003, 21(4): 447~453.

[6] 邹嘉佳,苏琳,游峰,等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11), 107~110.

[7] 赵劲松,李宁. 聚氯乙烯, 1999, 4: 29~36.

[8] 王娅,李庆博,皮红. 塑料工业, 2018, 46(8): 124~127.

[9] Kulas F R, Thorshaug N P. J Appl Polym Sci, 1979, (23): 1781~1794.

[10] 栾照辉, 王暄. 哈尔滨理工大学学报, 2007, 12(2): 134~137.

[11] 王文治, 关龙龙, 梁小娟, 等. 中国塑料, 2016, 30(12): 41~46.

The Discussions of Experimental Teaching Designing on Rheological Property of UPVC Dry Blend

GUO Fu-quan* , LI Zhi-guo, FAN Ji-chang, LI Ying-ying, ZHU Xin-jun
(School of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract:PVC resin needs a complicated formula when processing, though it has a high performance-price ratio and a fine comprehensive property. Rheological property of UPVC dry blend measured by a torque rheometer is an important means to simulate processing and formula design of PVC resin. Reasonable formula was first designed during experiment, and all ingredients of the formula were then mixed together to prepare UPVC dry blend according certain technics and finally measurement of rheological property was carried out. In the experimental teaching designing, the relationships between rheological curves of UPVC dry blend and extrusion process, and the degree of plasticization emphatically established. The total rheological curves of UPVC dry blend were proposed during compression, plasticization, degradation, crosslinking, decomposition and carbonization to ensure students understanding characteristics, formula design and processing of PVC resin entirely.

Key words:UPVC dry blend; Rheological property; Experimental teaching; Total rheological curves