

PVC/MBS 共混物熔体毛细管流变性能研究^{*}

陈旭东¹, 沈家瑞², 夏成林²

(1. 中山大学高分子研究所 // 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;

2. 华南理工大学高分子系, 广东 广州 510641)

摘 要: 研究不同配比的轻度交联 MBS 与 PVC 共混物的毛细管流变性能, 建立了 PVC/MBS 共混物粘度、剪切力以及温度关系的数学模型, 同时从理论上分析了 PVC/MBS 的微观相作用。

关键词: 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物; 聚氯乙烯; 共混物; 毛细管流变性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 06-0046-05

高分子材料在成型加工中加工力场与温度场的作用不仅决定了高分子材料制品的外观形状和质量, 而且对材料的分子链结构、超分子结构和织态结构都有其重要影响, 是决定高分子材料最终结构和性能的中心环节。对高分子材料成型加工而言, 流变学与工艺原理结合在一起, 成为设计和控制材料配方及加工工艺条件, 以及获取制品最佳外观和内在质量的重要手段。

MBS 作为硬质 PVC 的抗冲改性剂, 它对 PVC/MBS 共混物性能的影响不仅体现在共混物抗冲性能提高上, 它同时也影响着共混体系的加工性, 如分散、熔融、熔体流变性能等。有关 PVC/MBS 共混体系的相结构、机械性能等方面的研究已有报道^[1]。文献[2]也曾报道将 MBS 加到硬 PVC 中, 还能缩短共混体系塑化时间, 促进 PVC 凝胶化, 改善其加工性能。但没有系统地研究过 PVC/MBS 共混体系的流变行为。本文系统地研究了 PVC 与轻度交联 MBS 组成的共混体系的毛细管流变性, 建立了共混熔体流动的数学模型。

1 实验部份

1.1 主要原料

PVC: SG-5 型, 包头第一化工厂。MBS: 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室合成^[3]。

1.2 试样制备

将 PVC、MBS 及加工助剂等物料按质量比例称量混合均匀后, 用双辊塑炼机进行其混, 辊温为 175~180℃, 混炼时间为 7 min, 最后将塑料物体切成粒料, 供测试用。

1.3 仪器

XZY-II 型毛细管流变仪, 吉林大学科教仪器厂生产, 毛细管直径为 1 mm, 长径比为 40。

1.4 流变性能测定

将 1.9 g 左右的试样装入一定温度的料筒中加热熔融, 恒温 10 min, 然后在一定负荷下, 熔体通过毛细管挤出, 由电子记录仪记录柱塞下降速度及温度。

1.5 共混物熔体的粘度数据处理

在不同温度下根据流变仪在一定负荷下测得熔体的挤出速度 (v) 换算成剪切应力 τ_w 和表观剪切速率 γ_w

(1) 剪切应力 (τ_w)

$$\tau_w = \Delta P D / 2L \quad (1)$$

式中, ΔP 为毛细管双梯压力差, Pa; D 为毛细管半径, mm; L 为毛细管长度, mm; 由于测定熔体粘度选用 L/D 为 40 的毛细管, 故未作出口压力校正, 仅根据 Rabinowitch 非牛顿修正原理对表观剪切速率 γ_w 作了修正。

$$\gamma'_w = \gamma_w (3n + 1) / 4n \quad (2)$$

式中, n 为非牛顿指数; γ_w 为真实剪切速率。

(2) 表观粘度 (η_a)

$$\eta_a = \tau_w / \gamma'_w \quad (3)$$

* 基金项目: 广东省自然科学基金研究团队资助项目; 中国石化总公司科技开发资助项目

收稿日期: 2000-07-14; 作者简介: 陈旭东 (1966—), 男, 博士, 副教授。

2 结果与讨论

2.1 流动曲线

PVC/MBS 共混物的流动曲线如图 1 和图 2 所示。由图 1、图 2 可知, 在测试的应力和温度范围内, PVC/MBS 合金熔体的剪切应力 τ_w 和表观剪切速率 γ_w' 的关系符合 Stwald-dewale 方程, 其混物熔体为假塑性流体。

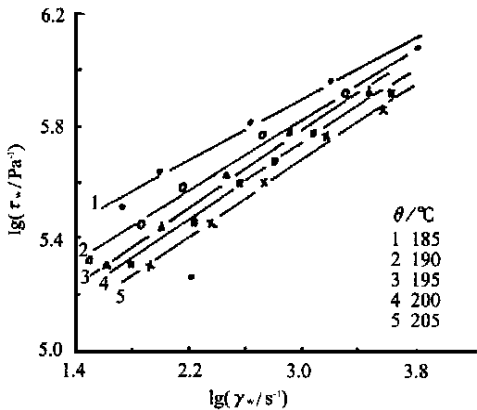


图 1 PVC/MBS 共混体系的流动曲线
Fig. 1 The flow curves of PVC/MBS blends
 $m(\text{PVC})/m(\text{MBS}) = 100/4$

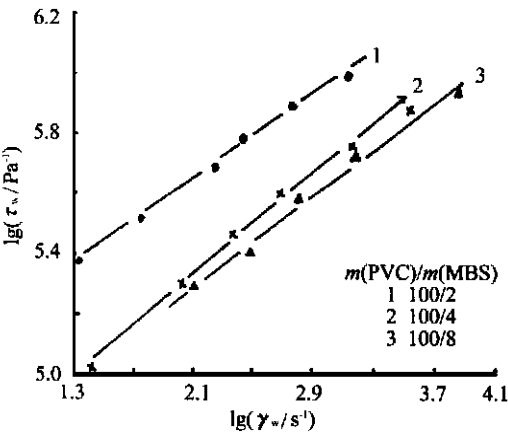


图 2 PVC/MBS 共混体系的流动曲线 ($\theta = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Fig. 2 The flow curves of PVC/MBS blends

根据流变学幂定推导得非牛顿指数 n 为 η_a 随 γ_w 变化敏感程度, n 值越大, 说明 η_a 对 γ_w 增加而下降的依赖性越弱, 即越靠近牛顿流体. 对于同一温度不同配方以及同一配方不同温度的 PVC/MBS 共混物的非牛顿指 n 值均在 0.30 ~ 0.35 之间, 它表明 MBS 的加入使得共混物的非牛顿性减弱, η_a 对 γ_w 敏感程度降低, 加工成型

时可在较宽的切变速率范围内进行.

2.2 η_a 与 γ_w' 的关系

由图 3 和图 4 可见, 无论 MBS 用量多少, 温度高低, PVC/MBS 共混物熔体的表现粘度 η_a 随表现剪切速度 γ_w' 的增加而降低, 这是聚合物大分子熔体属非牛顿型假塑性流体“切力变稀”现象. 主要原因是由于聚合物大分子熔体在流动进程中, 一方面是大分子链间滑动, 同时原大分子线团状物象伸展以随流动方向取向; 另一方面是大分子链松弛收缩, 当 γ_w' 增大时, 流动时间将比松弛时间为短, 致使大分子链来不及完全松弛收缩, 或已取向的分子链只收缩了一部份, 而减少了收缩所产生的阻力, 故使 η_a 下降. 还由于 γ_w' 增大, 使影响流动的大分子缠结点解脱, 故也是表现粘度下降的原因之一. 如在注射成型中, 提高 γ_w' 使 η_a 降低, 从而提高熔体流动性, 有利于改善加工条件.

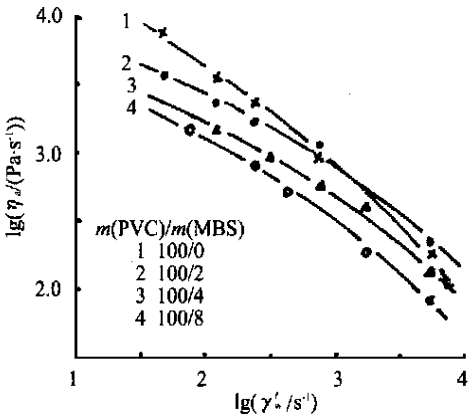


图 3 不同 PVC/MBS 质量比下共混物的 η_a 与 γ_w' 的关系
Fig. 3 Relationships between η_a and γ_w' of
PVC/MBS blends under different $m(\text{PVC})/m(\text{MBS})$
($\theta = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

2.3 表观粘度与温度的关系

聚合物熔体的粘度与温度的关系一般符合 Andrade 方程^[4]

$$\eta = k \exp(E_n / RT) \tag{4}$$

式中, R 为气体常数, T 为绝对温度, E_n 是流动活化能.

图 5 为恒定切应力 $\tau_w = 2.94 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 共混物熔体粘度与温度的关系. 由图 5 可见, 共混物熔体粘度随温度升高而线性下降. 显然, 随着温度升高, 高分子活动性增强, 分子间距离增大, 摩擦力减少, 故流动性阻力减弱, 粘度降

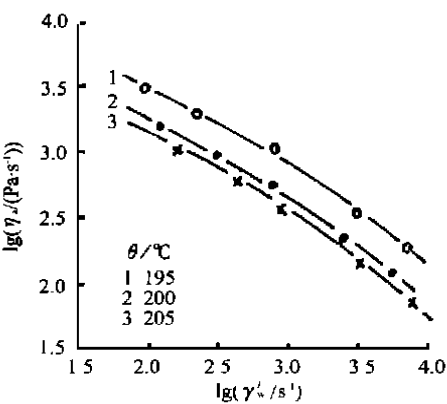


图 4 不同温度下 PVC/MBS 共混物 η_a 与 γ'_w 的关系
Fig 4 Relationships between η_a and γ'_w of
PVC/MBS blends under different temperature
 $m(\text{PVC})/m(\text{MBS})=100/4$

低. 这表明其混物在实验温度范围内, 流动性和形态结构将随温度而变化. PVC/MBS 共混物的熔体流动活化能 E_a 的计算值如表 1 所示.

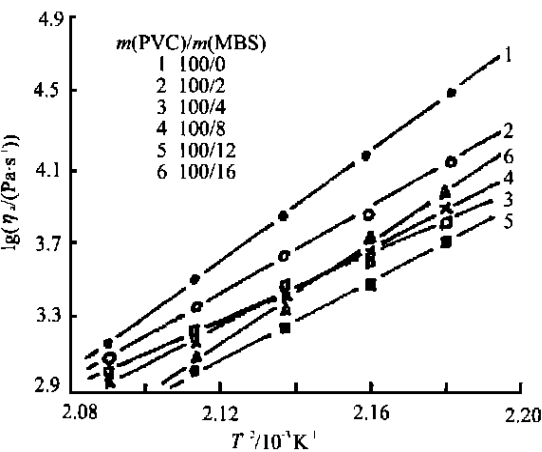


图 5 PVC/MBS 共混物 $\lg \eta_a$ 与温度的关系
Fig 5 Relationships between $\lg \eta_a$
and temperature of PVC/MBS blends
 $\tau_w = 2.94 \times 10^5 \text{ Pa}$

表 1 PVC/MBS 共混物熔体流动活化能¹⁾
Tab 1 The flow activation energy of PVC/MBS blend melts

$m(\text{PVC})/m(\text{MBS})$	$E_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
100/0	77042.4
100/2	74582.5
100/4	67957.6
100/6	64222.8
100/8	66828.2
100/12	72979.0
100/16	73789.9

1) $\tau_w = 2.94 \times 10^5 \text{ Pa}$

由图 5 可以看出, 纯 PVC 的 η_a 随温度升高降低程度最大, 随着 MBS 的加入, η_a 随温度升高降低的程度开始减弱, 随着 MBS 用量增加到 8 份左右, η_a 随温度升高而减少的程度略有增加. 由表 1 可知, PVC/MBS 的共混物中, MBS 为 6 份时, 共混物熔体流动活化能达到最小值, 而后随 MBS 的增加, 活化能增大. PVC/MBS 共混物的流动活化能均低于纯 PVC 熔体流动活化能, 这是因为 PVC 树脂微粒粒径通常在 $100 \sim 150 \mu\text{m}$ 范围内, 每个宏观的 PVC 树脂微粒都有一层硬壳(厚度约为 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$), 由于硬壳的存在, 使得 PVC 树脂在混合器内与热稳定剂或润滑剂混合时在高于 PVC 软化温度情况下, 仍保持自由流动状态, PVC 树脂的熔融也变得相当困难^[3]. MBS 对 PVC 的熔融促进作用, 一般归因于它的传递热和剪切应力的功能. 由于 MBS 外层为 MMA, 与 PVC 树脂的相容性好, 尽管其相对分子质量和破化温度均高于 PVC, 但由于 MBS 微粒表面无硬壳, 因此相对易于熔融^[6]. 共混物在剪切应力下, MBS 首先熔融并粘附在 PVC 树脂微粒的表面, 由于其与 PVC 树脂的相容性和较高相对分子质量, 它能有效地将热和剪切应力传递给整个 PVC 树脂, 单就促进 PVC 熔融而言, MBS 起了一种热和剪切力传递作用. 然而, 当 MBS 增加到 8 份以后, 随着 MBS 量增加, MBS 逐渐由分散相向连续相过渡, 从而导致共混体系流动性下降, 流动活化能升高. 总之, 加入 MBS 后, 促进了 PVC 的熔融, PVC 加工温度可适当降低.

2.4 共混物熔体粘度与 MBS 用量的关系

如图 6 所示, PVC/MBS 共混物熔体粘度随着 MBS 用量变化有一极小值. 开始时随 MBS 用量增加熔体粘度降低; 当 MBS 用量大于 6 份时, 随着 MBS 用量增加熔体粘度升高. 这是由于 MBS 用量少时, 共混物是海岛型结构, 海岛型结构有使粘度减少的性质^[4]. 当 MBS 用量增加, 分散相 MBS 逐渐聚集, 形成两相互锁结构, 这样 MBS 度 PVC 相互作用面积和缠结程度增大, 界面相互作用增强, 故粘度升高. 总的来说, 在 PVC 中加入 MBS 后, 改变了 PVC 熔体链缠结程度、分子集团的大小及集团之间的相互作用等超分子结构, 使 PVC 熔体结构发生质的变化, 从而使 PVC/MBS 共混体粘度比纯 PVC 粘度低.

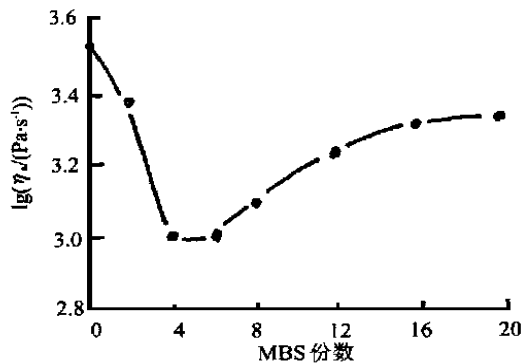


图 6 MBS 用量对 PVC/MBS 共混物熔体粘度的影响
Fig. 6 Effect of amount of MBS on the melt viscosity of PVC/MBS blends
 $\theta=200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_w=2.94\times 10^5\text{ Pa}$

2. 5 共混物熔体的数学模型

由图 7 所知, 共混物熔体的表观粘度(η_a) 随切应力的增加而降低, 在实验的切应力范围内, 共混物熔体的表观粘度可用下式表示^[7]:

$$\eta_a = \tau_w / \gamma'_w = k^{1/n} (\tau_w)_{app}^{(n-1)/n} \tag{5}$$

$$k = A \exp(E_n / RT) \tag{6}$$

由(5)和(6)式得到:

$$\ln \eta_a = (1/n) \ln A + \frac{n-1}{n} \ln \tau_w + \frac{E_n}{nRT} \tag{7}$$

式中, A 为 Arrhenius 常数.

通过对图 7 和图 5 等实验结果进行二元线性回归分析和进行计算机处理, 建立了 PVC/MBS 共混物粘度、剪切力以及温度关系的数学模型, 如表 2 所示, 二元线性回归的相关系数均大于 0.96, 表明在 185~205 $^{\circ}\text{C}$ 范围内所列数学模型成立.

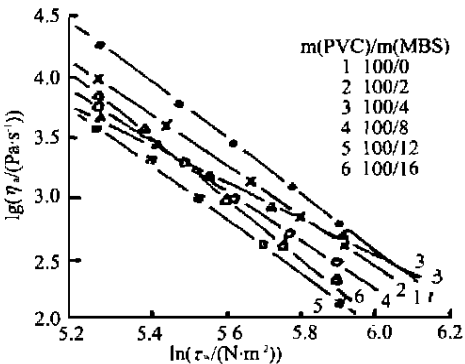


图 7 PVC/MBS 共混物熔体 η_a 与 $\lg \tau_w$ 的关系

Fig. 7 Relationships between η_a and $\lg \tau_w$ of PVC/MBS blend melts
 $\theta=195\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 2 PVC/MBS 共混物熔体的数学模型(185~205 $^{\circ}\text{C}$)
Tab. 2 The mathematics model of PVC/MBS blend melts (185~205 $^{\circ}\text{C}$)

$m(\text{PVC})/m(\text{MBS})$	数学模型	相关系数
100/0	$\ln \eta_a = -28.21 - 2.39 \ln \tau_w + 31427.28/\theta$	0.967
100/2	$\ln \eta_a = -19.05 - 2.12 \ln \tau_w + 25281.77/\theta$	0.991
100/4	$\ln \eta_a = -17.20 - 1.53 \ln \tau_w + 20703.32/\theta$	0.983
100/8	$\ln \eta_a = -18.39 - 1.94 \ln \tau_w + 23562.64/\theta$	0.979
100/12	$\ln \eta_a = -25.56 - 2.29 \ln \tau_w + 28888.40/\theta$	0.974
100/16	$\ln \eta_a = -24.81 - 2.13 \ln \tau_w + 27835.9/\theta$	0.968

4 结 论

- (1) PVC/MBS 共混物溶液粘度随剪切速率的增加而降低, 为非牛顿性假塑性流体.
- (2) PVC/MBS 共混物的表观粘度和流动活化能随 MBS 用量变化存在一极小值.
- (3) PVC/MBS 共混物熔体的表观粘度不仅随温度升高而降低, 而且随剪切应力的增加而降低. 利用温度和剪切应力对共混物表观粘度的影响的实验结果, 通过二元线性回归分析处理, 建

立了不同 MBS 用量的 PVC/MBS 共混物表观粘度、剪切应力和温度关系的数字模型.

参考文献:

[1] DOMPAS D, GROENINCKX G, ISOGAWA M, et al. Toughening behavior of rubber modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles 2. Rubber cavitation behavior in poly(vinylchloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene graft copolymer blends [J]. Polymer, 1994, 35: 4750.

[2] 郭秀春. MBS/ PVC 共混体系的研究[J] . 高分子材料科学与工程, 1990, 1: 94.

[3] 陈旭东. 可控交联 MBS 合成及其对 PVC/ MBS 共混体系结构于性能的影响[D] . 广州: 华南理工大学, 1997. 16.

[4] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学导论[M] . 北京: 化学工业出版社, 1994. 41.

[5] PARKER H Y, CHANG H R, KEMPER J S, et al. The rheological characteristics of PVC and its blends with methyl methacrylate butadiene styrene graft copolymer [J] . J Vinyl Technology, 1993, 15(2): 62.

[6] SIEYLAF C L. The morphology and processing properties of polyvinyl chloride [J] . Pure Appl Chem, 1981, 53: 509.

[7] 周彦豪. 高聚物流变学及其在加工中的应用[J] . 北京: 化学工业出版社, 1986. 440.

Studies on the Capillary Rheological Characteristics of PVC/ MBS Melts

CHEN Xu-dong¹, SHEN Jia-nui², XIA Cheng-lin²

- (1. Institute of Materials Science //Key Laboratory for Polymer Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. Department of Polymer Materials Science &Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The capillary rheological properties of PVC/ MBS blends in different ratios were studied. The mathematics model of melten mass for PVC/ MBS blends was established. Microphase action of PVC/ MBS was theoretically reviewed.

Keywords: MBS; PVC; blending; capillary rheological properties