

文章编号: 0529-6579 (2000) 01-0054-04

PVC/MBS 共混物熔体的挤出胀大性能研究^{*}

陈旭东¹, 沈家瑞², 夏成林²

(1. 中山大学高分子研究所, 广州 510275; 2. 华南理工大学高分子系)

摘 要: 研究毛细管挤出过程中 PVC 与轻度交联 MBS 共混物熔体的胀大行为及其影响因素. 结果表明: 温度和剪切应力对挤出胀大比 B 值的影响较大; B 与口模长径比及 MBS 用量成反比关系. 从理论上分析了 PVC/MBS 共混体系的微观相作用.

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; 挤出胀大
中图分类号: O631 **文献标识码:** A

高聚物熔体在外力或外力矩作用下, 既表现出非虎克弹性体, 又非牛顿粘流体的奇异流变性质, 它们既能流动, 又有形变. 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, 而且对材料链结构, 超分子结构和织态结构有其重要影响, 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、溶体流变性等. 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 共混熔体的挤出胀大行为. 作为系列研究之一本文系统地研究了 PVC 与轻度交联 MBS 组成的共混体系的组成、切应力、温度对共混体系熔体的挤出膨胀性能的影响.

1 实验部份

1.1 主要原料

PVC: SG-5 型, 包头第一化工厂. 轻度交联 MBS: 本实验室合成^[3].

1.2 试样制备

将 PVC、MBS 及加工助剂等物料按比例混合均匀后, 用双辊塑炼机进行共混, 辊温为

^{*} 基金项目: 中国石化总公司科技开发基金资助项目

收稿日期: 1999-03-02 作者简介: 陈旭东 (1966~), 男, 博士后.

175 ~ 180 ℃, 混炼时间为 7 min, 最后将塑料物料切成粒料, 供测试用. 其中, $m(\text{PVC})/m(\text{TVS8831}) = 100/2$; $m(\text{PVC})/m(\text{IMPE}) = 100/0.10$; $m(\text{PVC})/m(\text{单甘油}) = 100/1.0$; $m(\text{PVC})/m(\text{MBS})$ 分别为 100/2, 100/4, 100/6, 100/8, 100/12, 100/16, 100/20.

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 (L/D) 分别为 5, 10, 20, 40.

1.4 流变性能测定

将 1.9 g 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 共混物熔体挤出胀大比数据处理

应用定量称量法测定试样的挤出胀大比 $B = D_e/D$ (D_e 为挤出物直径), 其估算式为^[4]

$$B = (4000w/\pi D^2 \rho_m)^{1/2}$$

式中, w 为挤出物质量, D 为口型直径, ρ_m 为共混物密度, 可以通过实验测定不同 MBS 用量的 PVC/MBS 密度.

2 结果与讨论

2.1 温度对挤出胀大比的影响

温度对试样熔体挤出胀大比的影响如图 1 所示. 一般地, 聚合物 B 随 θ 升高而减少, 而 PVC 及 PVC/MBS 共混物的 B 却随 θ 升高而增大, 这是因为 PVC 树脂的熔融加工中, 首先被打破释放出初级粒子, 低温下流动过程中初级粒子为主要运动单元, 这不利于分子链的取向和弹性形变. 随着 θ 升高, PVC 初级粒子逐渐破裂为次级粒子, 直至 PVC 分子为主要流动单元, 从而增加了 PVC 分子取向和弹性形变, 因而提高了其 B 值.

图 1 还可看出, 随着 MBS 用量增加, 膨胀性随 θ 变化的敏感性降低. 这是由于 MBS 加入后促进了 PVC 塑化, 使 PVC 分子间距离增大, 分子间作用力减少, 松弛时间缩短, 从而膨胀性降低. 另外, MBS 的加入降低共混物熔体弹性也是原因之一.

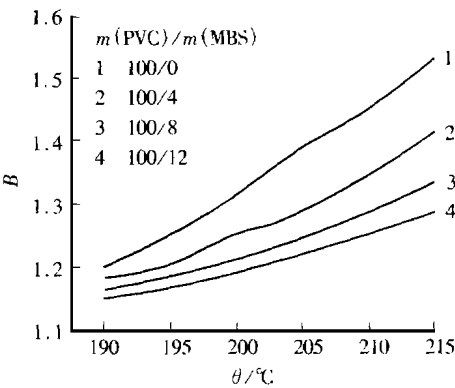


图 1 温度对 PVC/MBS 共混物 B 的影响
Fig.1 Effect of temperature on B for PVC/MBS blends
 $L/D = 40, \tau = 9.81 \times 10^4 \text{ Pa}$

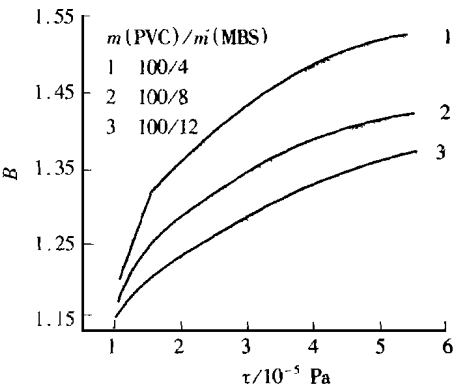


图 2 剪切应力对 PVC/MBS 共混物 B 的影响
Fig.2 Effect of shear stress on B at 190 ℃

2.2 挤出胀大比与剪切应力的关系

PVC/MBS 共混物的 B 随剪切应力(τ)的变化如图 2 所示,从图 2 可以看出, τ 增大,共混物大分子的取向和变形程度增大.同时,随着 τ 增大,熔体在流道中流速加快,物料在口型中停留时间短,已取向和变形的分子链来不及松弛,带到口形之外的弹性形变增大,故膨胀性增大^[9],从而增大了共混物熔体的 B .图 2 所示,随着 MBS 粒子中它们各相界面结合力强,并有较大界面面积,与互锁结构类似,这导致 MBS 变形小,同时随着 MBS 增加,MBS 和 PVC 相互缠结程度增加,从而降低了共混物的变形和取向度,从而使得加入 MBS 降低共混物弹性和 B .

2.3 挤出胀大比随毛细管口模长径比的变化

在 θ 和 τ 恒定的情况下,随着 L/D 的增大,PVC/MBS 的 B 降低(图 3),特别是 L/D 在较小范围内(如小于 15).随着 L/D 的增大, B 显著下降. L/D 进一步增大时, B 变化逐渐趋于恒定.这是因为在恒 τ 下,熔体在进入毛细管之前,料筒 D 较大,流动速较少;进入毛细管后, D 变小,流速增大,所以在毛细管入口处出现流动方向的速度梯度,对共混物分子产生拉伸力,对分子链起拉伸作用使分子链部分地拉直,产生可恢复的弹性形变,如在毛细管中有足够时间则部分拉伸的分子链来得及松弛,从而消除弹性^[9].在 L/D 很小时, B 主要是由入口效应引起的,也说明了入口的弹性形变在毛细管剪切流动中会逐渐松弛.另一方面,当 L/D 很大时, B 主要是由剪切流动引起的,而不是由入口效应引起的.当然,在入口效应中,不仅有拉伸,也有剪切作用.

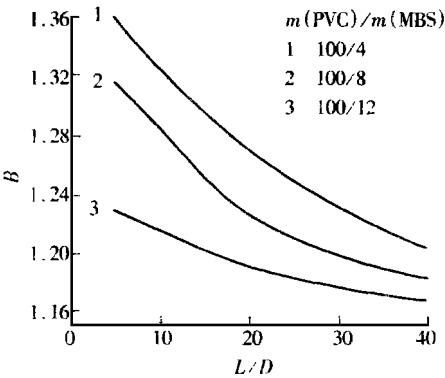


图 3 PVC/MBS 共混物 B 与毛细管口模长径比的关系
Fig.3 Relationship between B and L/D of capillary
for PVC/MBS blends
 $\theta = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 9.81 \times 10^4\text{ Pa}$

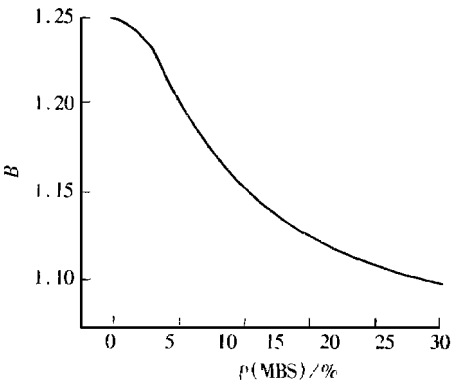


图 4 MBS 用量对 PVC/MBS 共混物 B 的影响
Fig.4 Effect of content of MBS on B
for PVC/MBS blends
 $\theta = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 9.81 \times 10^4$; $L/D = 30$

2.4 B 随 MBS 用量的变化

如图 4 所示, m (MBS) 增加, PVC/MBS 共混物熔体的 B 降低, m (PVC) / m (MBS) 在 100/15 以后, B 的降低趋于平缓.这是由两个方面的原因造成的,一是由于 MBS 是三元接枝核壳聚合物, MBS 粒子本身取向和弹性形变小,当 MBS 在 PVC/MBS 共混物中用量少时, MBS 以约 100 nm 粒子分散,由于 MBS 外层为 PMMA,与 PVC 有良好相容性,因此在熔融加工条件下, PMMA 插入 PVC 分子链之间导致 PVC 与 MBS 相互缠结,从

而共混物中分子取向和弹性形变降低, 因而出口膨胀比降低. 另一方面, 当 MBS 加入 PVC 后, MBS 增加了共混物流动性^[2], 减少了 PVC 分子间作用力, 从而缩短了共混物熔体大分子松弛时间, 故可降低出口膨胀.

参考文献:

- [1] DOMPAS D, GROENINCKX G, ISOGAWA M, et al. Toughening behaviour of rubber—modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles[J]. Polymer, 1994, 35: 4760.
- [2] 金日光, 武德珍. PVC/MBS 共混体系加工性能研究[A]. 高分子学术论文报告会预印集[C]. 1989, 1230.
- [3] 陈旭东. 可控交联 MBS 合成及其对 PVC/MBS 共混体系结构与性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 1997. 16.
- [4] 梁基照. PE/PP 共混物挤出胀大性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 1995, 7(4): 1.
- [5] 周彦豪. 聚合物加工流变学基础[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988. 403.
- [6] 金日光. 高聚物加工流变学及其在加工中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 440.

Studies on Extrusion Swell Behavior of PVC/MBS Blend Melt

*
CHEN Xu-dong , *SHEN Jia-nui* , *XIA Cheng-lin*

Abstract: The die swell behavior of PVC/MBS blend melt in capillary extrusion was studied. It has been found that the effect of temperature and shear stress on the die swell ratio (B) is evident, the relationship between B and the die length-diameter ratio, MBS content was proximately inverse proportion. The microphase structure of PVC/MBS blends was analyzed theoretically.

Keywords: MBS; PVC; blending; extrusion swell