

文章编号:1009-3087(2013)04-0192-07

树脂特性对PVC增塑糊流变性能的影响

徐国敏,吉玉碧,罗恒,杨照,谭红*

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵州 贵阳 550014)

摘要:采用同轴圆筒黏度计研究了不同树脂原料制备的聚氯乙烯(PVC)增塑糊体系稳态流变性能,分析了树脂特性对增塑糊流变性能的影响。结果表明,所制备的增塑糊体系流动曲线特征主要取决于树脂的合成方式和树脂颗粒粒径大小和分布,体系黏度对温度的依赖性主要取决于树脂颗粒的粒径分布,粒径呈双峰分布的增塑糊体系黏度对温度更为敏感,更易于凝胶。在PVC糊开始凝胶之前,随温度的升高,所制备的增塑糊体系黏度对剪切速率的依赖性均减小,且有向牛顿流体转变的趋势。

关键词:聚氯乙烯;增塑糊;流变性能;树脂特性

中图分类号:TB324

文献标志码:A

Effect of Resin Characteristics on the Rheological Properties of PVC Plastisols

XU Guo-min,JI Yu-bi,LUO Heng,YANG Zhao,TAN Hong*

(National Eng. Research Center for Compound Modified Polymer Materials,Guiyang 550014,China)

Abstract:The rheological properties of plastisols prepared by different PVC resins were evaluated using a DV-79+ pro coaxial cylinder viscometer by steady shearing. The effect of resin characteristics on the rheological properties of PVC plastisols was investigated. The results indicated that the flow property of plastisols is determined by the preparation process, the particle size, and the distribution of resins. The dependence of viscosity on temperature was determined by the particle distribution of resins, and the result showed that the viscosity of plastisols prepared by resins with bimodal particle distribution is more sensitive to temperature than that of plastisols prepared by resins with unimodal particle distribution, the plastisols prepared by bimodal particle distribution resins prefers to gel. The viscosity of plastisols showed less dependence on shearing rate with the temperature increasing, and the plastisols showed a trend to change into Newtonian liquid.

Key words: PVC; plastisol; rheological property; resin characteristic

聚氯乙烯(PVC)增塑糊是PVC树脂在增塑剂中形成的糊状分散体系,其流变行为对成型加工过程及最终制品的表面质量有重要影响。许多文献都报道,作为主体成分的PVC糊树脂,树脂的初级粒子粒径大小和分布,次级粒子的结构及其崩解强度等均对PVC增塑糊的流变性能有很大影响^[1-4],然而这些文献大都只是证明树脂颗粒特性对流变性能有很大影响,但具体因素具体如何影响流变性能并没有阐明清楚。作者以无毒环保PVC增塑糊为研究对象,探讨树脂颗粒特性对PVC糊流变性能的影响,

阐明树脂颗粒特性的具体因素对流变性能影响的具体情况,可为无毒环保PVC糊制品的制备提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC糊树脂,牌号:CPM-31,聚合方法:微悬浮法,聚合度为1230~1430,湖南华湘化工有限公司;PVC糊树脂,牌号:PSM-31,聚合方法:微悬浮法,聚合度:1230~1430,沈阳化工股份有限公司;PVC糊树脂,牌号:PSH-10,聚合方法:微悬浮法,聚合度:1580~1780;沈阳化工股份有限公司;PVC糊树脂,牌号:1702,聚合方法:微悬浮法,聚合度:1500~2100,安徽天辰化工有限公司;PVC糊树脂,牌号:R-1069,聚合方法:种子乳液法,聚合度

收稿日期:2012-08-24

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2007BAE10B03);贵阳市成果推广资助项目(筑科合同[2012203]号)

作者简介:徐国敏(1980—),女,副研究员,研究方向:聚合物材料改性

*通信联系人 E-mail:jenny2000820@sina.com

为1 500~2 100,上海氯碱股份有限公司;PVC糊树脂,牌号:P450,聚合方法:种子乳液法,聚合度:850~1 150,天津渤天化工有限责任公司。增塑剂,乙酰柠檬酸三正丁酯(ATBC),东莞凯基化工有限公司;钙-锌稳定剂,广东天耀进出口集团有限公司。

1.2 实验设备

GFJ-0.4高速分散机,上海现代环境工程技术有限公司;KYKY-2800B扫描电子显微镜,北京中科仪器有限公司;Mastersizer 2000激光粒度仪,英国马尔文公司;DV-79+PRO数字式黏度计,上海尼润智能科技有限公司。

1.3 增塑糊的配制

将部分增塑剂倒入小铁罐中,然后在200~250 r/min的速度下边搅拌边依次加入稳定剂、PVC树脂,待PVC完全浸润后,倒入剩余增塑剂,并在900~1 000 r/min的速度下分散8~12 min配制成PVC增塑糊。

1.4 PVC树脂特性的表征

PVC树脂颗粒形貌采用扫描电子显微镜进行表征(KYKY-2008B),用干净的毛笔将不同样品分别蘸洒在贴有双面胶带的样品台上,用吸耳球轻轻吹掉浮粒,然后于离子溅射仪中镀金200 s。制样完成后,放入扫描电镜的样品室内,对其进行不同视场、不同放大倍数的观察分析,进行拍照。

PVC树脂颗粒粒径大小和分布的表征方法参考文献[5],采用水作为分散介质,折射率1.33,颗粒折射率和吸收率分别为1.52和0.1。

2 结果与讨论

2.1 PVC糊树脂颗粒特性

表1是微悬浮法制备的PVC树脂颗粒尺寸分布统计结果。

表1 PVC树脂颗粒尺寸分布统计结果					
Tab.1 Particle distribution of PVC resin					
树脂 类型	分散 方式	$d(0.1)/\mu\text{m}$	$d(0.5)/\mu\text{m}$	$d(0.9)/\mu\text{m}$	$(d(0.9)-d(0.1))\cdot d(0.5)^{-1}$
CPM-31	搅拌	0.973	4.666	75.448	15.96
	超声	0.851	2.511	8.674	3.12
PSM-31	搅拌	0.975	4.814	79.921	16.40
	超声	0.789	2.222	9.060	3.72
PSH-10	搅拌	0.874	4.310	56.486	12.90
	超声	0.745	2.202	8.650	3.59
1702	搅拌	1.221	9.741	38.125	3.79
	超声	1.124	9.032	31.383	3.35

图1是微悬浮法制备的PVC树脂的颗粒形貌SEM照片,图2是对应的树脂颗粒粒径分布图。

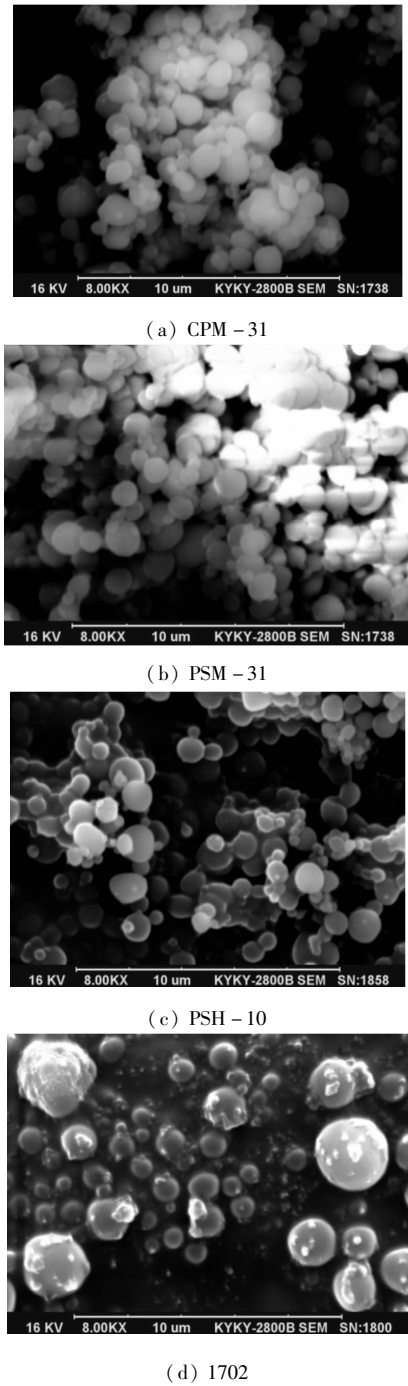


图1 微悬浮法制备的PVC树脂的颗粒形貌图
Fig.1 Particle morphology of PVC resin prepared by micro-suspension process

由图1、2可知,CPM-31、PSM-31、PSH-10 3种树脂的颗粒形貌相似,为规整的圆球型,表面圆滑,且超声解碎前后,3种树脂的粒径分布也相同,经超声解碎后,树脂颗粒呈单峰窄分布,且颗粒解碎程度都比较大,说明树脂颗粒的次级粒子聚结松散;而采用相同工艺制备的1702树脂颗粒形貌呈“雪

球”状形貌,粒子圆整,但表面黏附粉粒,有大粒子存在,其粒径大小和分布与上述 3 种树脂存在显著差异,经超声解碎后,树脂颗粒呈双峰分布,且颗粒解碎程度比较小,说明树脂颗粒的次级粒子聚结紧密。

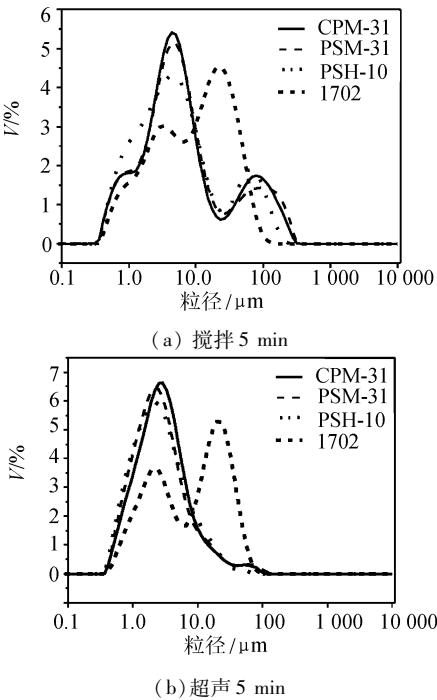


图 2 PVC 糊树脂粒径分布

Fig.2 Particle distribution of PVC resin

图 3 是种子乳液法制备的 PVC 糊树脂颗粒形貌 SEM 照片。

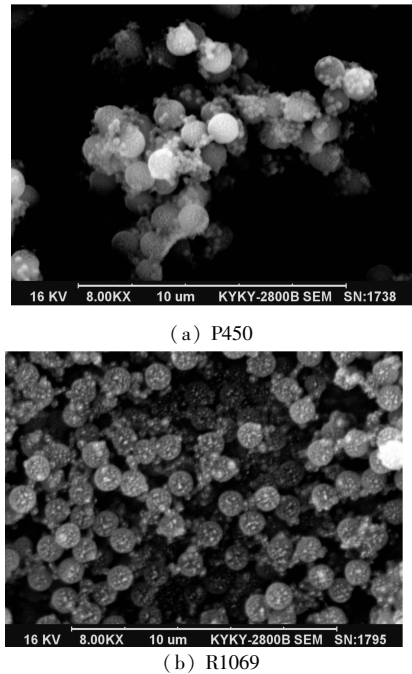


图 3 种子乳液法制备的 PVC 树脂的颗粒形貌图

Fig.3 Particle morphology of PVC resin prepared by seed micro-suspension process

图 4 是对应的树脂颗粒粒径分布图。由图 4 可知,种子乳液法制备的 PVC 糊树脂颗粒均为“珍珠状”,P450 树脂颗粒表面黏附许多小颗粒,而 R1069 树脂颗粒表面凸凹不平,且两种树脂颗粒粒径大小和分布、次级粒子紧密程度也存在显著差异,经超声解碎后,P450 呈双峰宽分布,颗粒易于解碎,次级粒子聚结松散,而 R1069 呈单峰宽分布,颗粒解碎程度小,次级粒子聚结紧密。

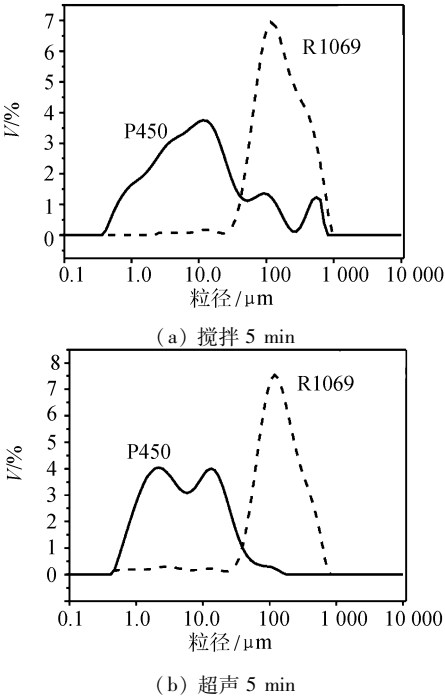


图 4 PVC 糊树脂粒径分布

Fig.4 Particle distribution of PVC resin

表 2 是颗粒尺寸分布统计结果。

表 2 PVC 树脂颗粒尺寸分布统计结果

Tab.2 Particle distribution of PVC resin

树脂 类型	分散 方式	$d(0.1)/\mu\text{m}$	$d(0.5)/\mu\text{m}$	$d(0.9)/\mu\text{m}$	$(d(0.9)-d(0.1)) \cdot d(0.5)^{-1}$
R1069	搅拌	57.345	142.634	437.856	2.67
	超声	45.809	121.549	336.134	2.39
P450	搅拌	1.217	8.496	101.197	11.77
	超声	1.035	4.645	22.663	4.66

2.2 PVC 糊的流动曲线分析

研究发现^[3,6],不同 PVC 糊树脂制备的增塑糊体系其流动曲线存在显著差异,与 PVC 糊树脂的颗粒特性(分子量、乳化剂的量、颗粒尺寸和分布等)密切相关。图 5 是不同相同生产方法和不同粒径大小和分布的 PVC 糊树脂制备的增塑糊在不同温度下的流动曲线图。

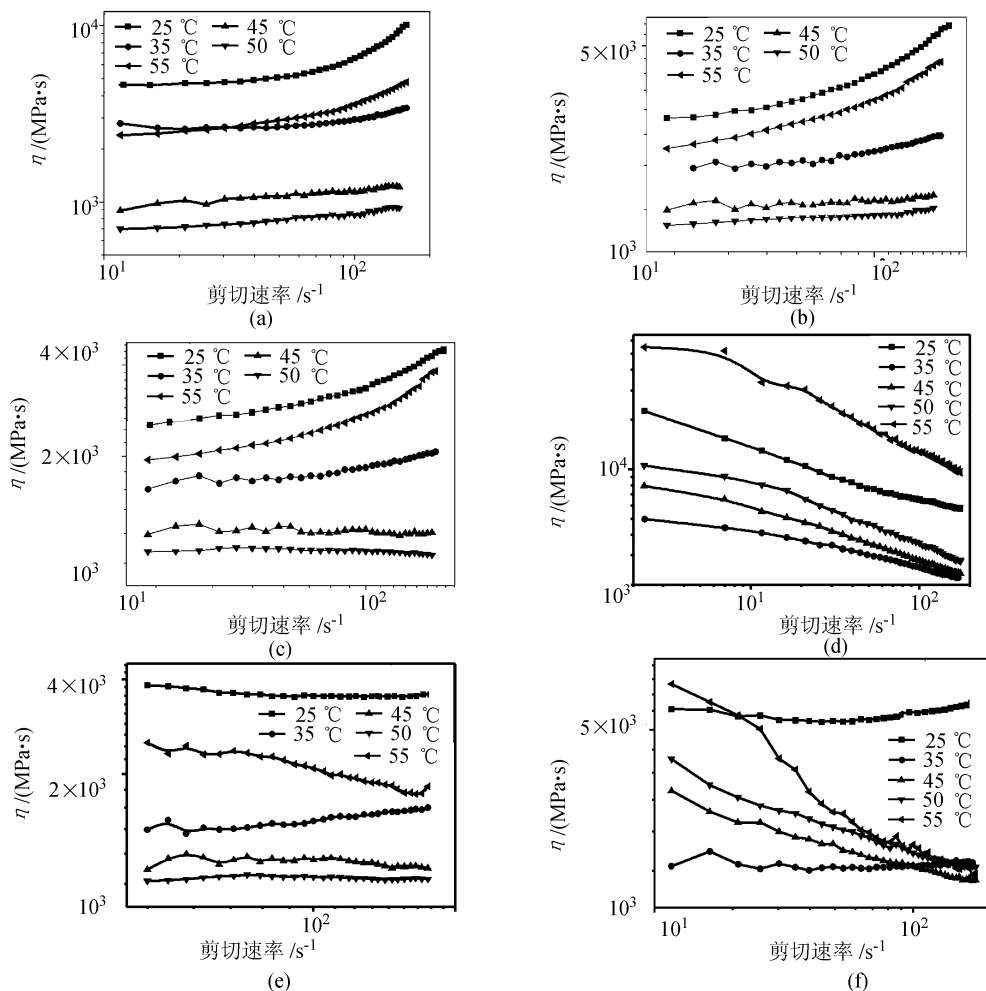


图5 不同温度下各PVC增塑糊表观黏度随剪切速率的变化情况

Fig. 5 Viscosity versus shear rate for plastisols at different temperature

由图5(a)、(b)、(c)、(d)可知,具有相同生产方法和不同粒度大小和分布的1702树脂制备的增塑糊,其流动曲线特征与CPM-31、PSM-31、PSH-10制备的增塑糊流动曲线特征差异显著,而粒径大小和分布相近的CPM-31、PSM-31、PSH-10制备的增塑糊流动曲线特征基本一致。由图5可知,以1702树脂制备的PVC糊体系表观黏度随剪切速率的增加而减小,呈现典型的剪切变稀的流变行为(如图5(d)),且随温度的增加(除55℃外),体系的流动曲线下移,剪切变稀的程度逐渐减小。这是因为1702树脂颗粒次级粒子集结紧密,且颗粒较大,随剪切速率的增加,体系中集结紧密的次级粒子容易解离成不规则的小颗粒,这些颗粒在给定的剪切应力下流动更快,因此,该PVC糊体系呈现典型的剪切变稀的流体^[7]。而以CPM-31、PSM-31、PSH-10为树脂制备的PVC糊体系表观黏度均随剪切速率的增加而增大,呈现典型的剪切变稠的流变行为(如图5(a)、(b)、(c)),且随温度的增加(除

55℃外),体系的流动曲线下移,剪切变稠的程度逐渐减小,并趋近于牛顿流体的流变特性。由图5(e)、(f)可知,具有相同生产方法,不同粒径大小和分布的R1069和P450制备的增塑糊室温时其表观黏度均随剪切速率的增加呈现先减小后增大的趋势,低剪切速率时为剪切变稀的流变行为,高剪切速率时为剪切变稠的流变行为,随温度的升高,2种树脂制备的增塑糊体系流变行为均趋近于近似牛顿流体的特性,且随温度继续增大,两种树脂制备的增塑糊体系均转变为典型的剪切变稀的流变行为。

此外,由图5还可以看出,随温度的升高,所制备的增塑糊均有向牛顿流体转变的趋势,这是因为流动场中聚合大分子链的缠结与解缠结处于一种动态的变化过程中,随温度的升高,分子间的相互作用力减弱,使得分子链的解缠结作用远远大于缠结作用,缠结数目大大减少,同时体系体积膨胀,分子运动空间增大也有利于大分子的运动,黏度降低到最小值,并不再变化,呈现牛顿流体行为^[8-10]。当

温度为 55℃ 时,所有树脂制备的增塑糊黏度都增加,这是因为在该温度下,所有增塑糊均开始出现凝胶。

根据上述实验结果,结合各树脂的特性参数分析可知,树脂特性参数中粒径大小和分布对悬浮体系流动曲线的影响程度大于聚合度对体系流动曲线的影响,是影响增塑糊流动曲线的主要因素;在出现凝胶以前,所制备的增塑糊体系均有向牛顿流体转变的趋势。

2.3 PVC 增塑糊黏度的剪切速率依赖性

由图 5 可知,PVC 增塑糊的黏度具有剪切速率依赖性即非牛顿特性,PVC 树脂颗粒特性不同,增塑糊体系黏度对剪切速率的依赖性也不同。一般来说,常用非牛顿指数(n)来判断聚合物流体偏离牛顿流体的程度,当 $n = 1$ 时为牛顿流体, $n < 1$ 时为非牛顿假塑性流体,偏离程度越大流体的假塑性越强, $n > 1$ 时为非牛顿胀塑性流体,偏离程度越大流体的胀塑性越强。表 3 是不同 PVC 糊树脂制备的增塑糊体系在不同温度下的非牛顿指数,由表 3 可

知,微悬浮法制备的 1702 树脂增塑糊体系非牛顿指数小于 1,表示该体系为非牛顿假塑性流体,随温度升高(除 55 ℃ 外), n 值呈现增加的趋势,说明体系偏离牛顿性的程度减小,体系剪切变稀的行为减小,黏度对剪切速率的依赖性减小;而以 CPM - 31、PSM - 31、PSH - 10 3 种树脂制备的增塑糊体系非牛顿指数均大于 1,表示该体系为非牛顿胀塑性流体,且随温度升高(除 55 ℃ 外), n 值呈现下降趋势,并趋近于 1,说明体系偏离牛顿性的程度减小,体系剪切变稠的程度减小,黏度对剪切速率的依赖性减小,并趋近于牛顿流体特征,与上述流动曲线结果相一致。种子乳液法 P450 增塑糊体系的非牛顿指数随温度升高呈现减小趋势,当温度 ≤ 35 ℃ 时, n 值大于 1 并接近 1,表明体系为胀塑性流体的特征,并接近牛顿流体特征,当温度为 45 ℃ 时, n 值小于 1,表明体系为假塑性流体的特征,与上述流动曲线结果相一致;R1069 制备的增塑糊体系 n 值均接近于 1(除 55 ℃ 外),说明该体系流体的流变性能接近牛顿流体。

表 3 不同温度下增塑糊体系的非牛顿指数

Tab.3 Non-Newtonian index of different plastisols at different temperature

样品	n				
	25 ℃	35 ℃	45 ℃	50 ℃	55 ℃
CPM - 31	1.301 03	1.133 04	1.093 13	1.057 25	1.195 43
PSM - 31	1.438 39	1.250 17	1.071 32	1.037 53	1.376 58
PSH - 10	1.276 11	1.190 55	0.974 12	0.871 27	1.281 32
1702	0.627 02	0.698 79	0.705 71	0.723 41	0.617 61
R1069	0.999 98	1.123 02	0.961 58	0.932 18	0.848 90
P450	1.049 57	1.005 38	0.809 81	0.802 31	0.583 28

2.4 PVC 增塑糊黏度的温度依赖性

活化能 E_a 反映的是阻止分子活动所需要的能量,其值大小反映了黏度对温度敏感性的强弱,活化能越大,黏度对温度越为敏感。通常用 Arrhenius 方程来描述聚合物溶液黏度与流体活化能之间的关系。以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图,从直线的斜率可以计算出流体活化能。图 6 是不同增塑糊体系 $\ln \eta - 1/T$ 图(除 55 ℃ 外),由图可知,在试验范围内,具有双峰分布的 1702 和 P4502 种树脂制备的增塑糊体系,在 35 ℃ 以下时,剪切速率基本符合线性关系,黏度对温度的依赖性基体符合 Arrhenius 方程,但大于 35 ℃ 以后,PVC 增塑糊的黏度开始上升,这是因为增塑糊体系开始出现凝胶,故其黏度偏离了 Arrhenius 方程,说明树脂颗粒呈双峰分布的增塑糊体系相对

于单峰分布的增塑糊体系更易于凝胶。此外,由图 6 可知,具有单峰分布的其他 4 种树脂制备的增塑糊体系,在不同剪切速率下均基本符合线性关系,说明在试验范围内,黏度对温度的依赖性基体符合 Arrhenius 方程。根据拟合直线的斜率计算出的不同体系在不同剪切速率下的表观活化能如表 4 所示。由表可知,不同增塑糊体系活化能大小不同,CPM - 31 增塑糊体系表观活化能较大,说明这种树脂制备的增塑糊体系黏度对温度的敏感性相对较大,PSM - 31 和 PSH - 10 制备的增塑糊体系表观活化能相对较小,说明该增塑糊体系黏度对温度的敏感性相对较小,有利于产品加工工艺的控制。此外,由表 4 还可以看出,随剪切速率的增大,各增塑糊体系表观活化能均呈现增大的趋势,说明高剪切速率区温度改变对增塑糊体系黏度的影响较大,这是因

为随温度升高,分子运动加剧,阻止分子活动所需要

的能量也越大,故表观活化能也增大^[10]。

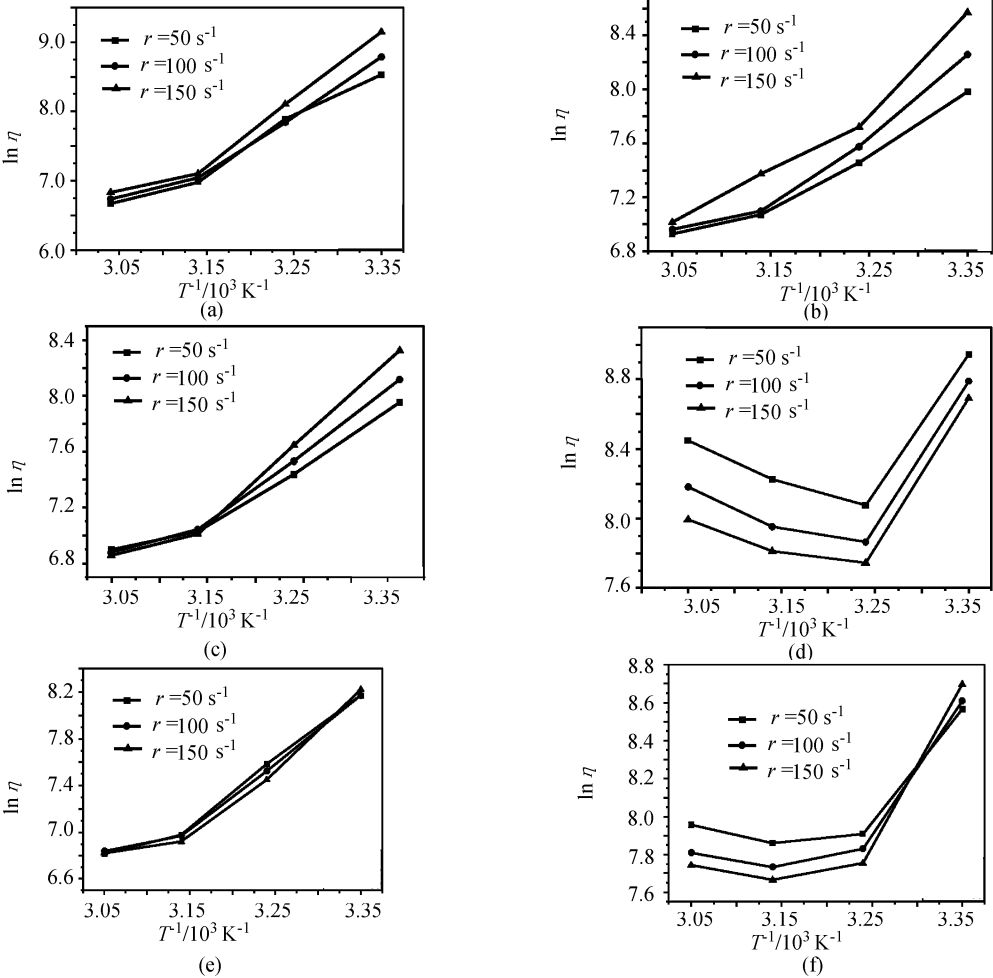


图6 不同增塑糊体系 $\ln \eta - 1/T$ 图

Fig.6 Arrhenius plots for different plastisols

表4 不同增塑糊体系不同剪切速率下的表观活化能

Tab.4 E_a of different plastisols at different shear rate

样品	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	50 s^{-1}	100 s^{-1}	150 s^{-1}
CPM-31	6.315 97	6.770 12	7.749 38
PSM-31	3.579 46	4.419 27	5.053 67
PSH-10	3.601 17	4.238 43	5.090 95
R1069	4.715 71	4.601 25	4.789 57

3 结 论

- 1)不同树脂制备的增塑糊体系呈现不同的流变特性,其流动曲线特征主要取决于树脂颗粒粒径大小与分布。
- 2)所制备的增塑糊黏度对剪切速率均具有依赖性,随温度的升高,体系黏度对剪切速率的依赖性减小,且所制备的增塑糊均有向牛顿流体转变的趋

势。

3)所制备的增塑糊黏度对温度均具有依赖性,树脂颗粒呈双峰分布的增塑糊体系相对于单峰分布的增塑糊体系黏度对温度更敏感,体系更易于凝胶。CPM-31制备的增塑糊体系黏度对温度的敏感性相对较大,PSM-31和PSH-10制备的增塑糊体系黏度对温度的敏感性相对较小,有利于产品加工工艺的控制。

参考文献:

- [1] Nakajima N, Harrell E R. Rheology of PVC plastisol at instability region and beyond (proposal for super-high shear-rate coating) [J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2009, 41(3): 277 – 285.
- [2] Eva G B, Fernando M D, Miguel C, et al. A rheological study of the ageing of emulsion and microsuspension-based PVC plastisols [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(1): 664 – 6733.
- [3] Rasteiro M G, Toma's A, Ferreira L, et al. PVC paste rheology: Study of process dependencies [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(5): 2809 – 2821.
- [4] Nakajima N, Harrell E R. Normal stresses in flow of polyvinyl chloride plastisols [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(5): 2769 – 2775.
- [5] Ji Yubi, Tan Hong, Zhang Minmin, et al. Effect of particulate morphology on viscosity of PVC plastisols [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(4): 40 – 43. [吉玉碧, 谭红, 张敏敏, 等. 颗粒形态对 PVC 增塑糊黏度的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(4): 40 – 43.]
- [6] Rasteiro M G, Rasteiro E A. Correlating the rheology of PVC-based pastes with particle characteristics [J]. *Particulate Science and Technology*, 2005, 23(4): 361 – 375.
- [7] Gebhard S, 朱怀江. 实用流变测量学. 北京: 化学工业出版社, 2009: 9 – 10.
- [8] Li Jiheng, Yang Wei, Li Guoying. Rheological behavior of collagen/glycerol blends [J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(8): 1355 – 1358. [李季衡, 杨维, 李国英. 胶原/甘油共混溶液的流变性能. *功能材料*, 2009, 40(8): 1355 – 1358.]
- [9] 史铁均, 吴德峰. 高分子流变学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 29.
- [10] Zhang Xianhua, Zuo Baoqi. Rheology performance of SF/PLA blending solution [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010, 26(2): 47 – 49. [张显华, 左保齐. 丝素蛋白 – 聚乳酸共混溶液的流变性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(2): 47 – 49.]
- [11] Ling Ronggen, Peng Zhiqin. Effect of attapulgit on the rheological properties of polyvinyl alcohol solutions by steady shearing [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(7): 38 – 41. [凌荣根, 彭志勤. 凹凸棒土对聚乙烯醇溶液稳态流变性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(7): 38 – 41.]

(编辑 黄小川)