

不同聚氯乙烯 (PVC) 树脂的流变行为 及其形态变迁*

方展清 张玉兰

(化工部北京化工研究院)

摘 要

研究了160—200℃之间的不同PVC树脂流变行为,并用扫描电子显微镜观察其形态变迁。不同形态PVC的 $\eta' - 1/T$ 关系表明在190℃处流动机构存在转折,电镜形态照片证明:在190℃以下,PVC的流动单元主要是 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒及其集合体;在190℃以上,PVC的流动单元为 $\sim 0.05\mu$ 的次基本颗粒,而在190℃时, $\sim 0.05\mu$ 的次基本颗粒已是主要的结构形态。当PVC的流动单元为次基本颗粒时, η' 随温度的增加而增加。

悬浮PVC树脂(粉末)是 $\sim 100\mu$ 的颗粒,它含有 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒;一般认为 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒由 $(0.01-0.1\mu) 100-1000 \text{ \AA}$ 的次基本颗粒组成^[1,2],但是对其证明仍有争论^[3]。

对于PVC的流变行为,曾有研究^[4-7],而把流变行为和具体形态结合起来者不多。近年来,一些作者^[8-11]研究了PVC的加工和形态,在不同侧面给出了形态变化的一些具体结果;从总体看,PVC加工中的具体形态变化过程还不十分清楚。

本文对疏松型与紧密型二种不同形态的PVC的流变行为及其在不同流变温度下的形态变迁进行了研究。

实 验 部 分

1. 样品制备

树脂: 疏松型与紧密型PVC由北京化工二厂用悬浮法生产,有关性能见表1。

稳定剂: 以PVC粉料100份(重量)计,加入二盐基亚磷酸铅1.5份,三盐基硫酸铅1.5份,硬脂酸钙0.5份,硬脂酸0.5份。

表1 PVC树脂规格

代 号	树脂型号	绝对粘度* (厘泊)	表观密度** (克/厘米 ³)
PVC X _{S-3}	疏 松 型	1.64	0.51
PVC X _{J-3}	紧 密 型	1.65	0.65

* 1%树脂的1,2-二氯乙烷溶液, 20℃

** ASTM D1895-69

* 1982年8月19日收到。

物料加入稳定剂后经高速搅拌器混合 (1720 转/分, 6 分钟, 出料温度 80℃) 备用。

2. 流变性能测定

在 Shimadzu Autograph DCS-5000 仪上测定流变性能, 温度: $t_{\text{测定}} \pm 1^\circ\text{C}$, 毛细管直径 $D = 2$ 毫米, $L/D = 10$, 入口角 180° 。除温度外, 所有流变试验均在相同的操作条件下进行: 装置到达给定温度并恒温后, 开始并在 1 分钟内加完 13.5 克料, 接着在半分钟内用活塞将物料紧压至 ~ 250 公斤/厘米² 恒温至 20 分钟后, 活塞开始相继按如下速度紧压位移, 1 毫米/分钟 (2 分钟), 5 毫米/分钟 (1 分钟), 10 毫米/分钟 (1 分钟), 20 毫米/分钟 (半分钟), 50 毫米/分钟 (半分钟), 100 毫米/分钟。

3. 形态观察

使用 JEOL JSM-35C 扫描电子显微镜, 观察前样品经真空镀金, 金层厚度 200 Å, 除图 1 外, 所有样品在镀金前经离子刻蚀, 刻蚀方法按文献 [12]。

结果及讨论

1. PVC 粉末形态

PVC 粉末颗粒尺寸 $\sim 100\mu$, 由于树脂型号不同, 其形态有明显差异。图 1a 为疏松型 PVC 的“多细胞”状结构, 而 b 为紧密型 PVC 的球状结构; 这种表现形态的差异可初步解释紧密型 PVC 的表现密度较疏松型 PVC 大, 原因之一是球状物的堆集密度比不规则体大, 见图 1 表 1。

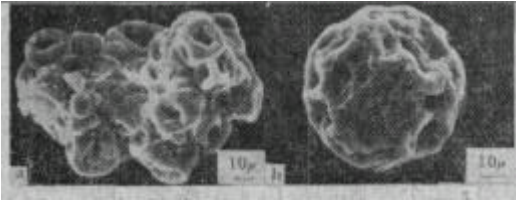


图 1 典型的 PVC 粉末电镜扫描照片

a. PVC X₅₋₃, “多细胞”结构 b. PVC X₁₋₃, 球状结构

荷, R 为毛细管半径, L 为毛细管长度, Q 为体积流速。

不同 PVC 表现粘度与温度及剪切速度的关系见图 2, 由图 2 可见:

(1) 在不同剪切速率的增加, 表现粘度下降, 这一规律与多数聚合物相同。

(2) 与表 1 图 1 比较可见, 树脂的分子量虽然大体相同, 但树脂形态不同, 其在较高温度的表现粘度也不同。

(3) PVC 的 $\eta' - \frac{1}{T}$ 关系出现了较为奇特的现象。随着流变温度的增加, 开始时 η' 线性地减少, 其后转为线性增加, 转折点在 $\sim 190^\circ\text{C}$ 处。

一般地讲, 高聚物的粘度与温度的关系类似于 Arrhenius 方程^[14], 即

$$\eta = K \cdot e^{E/RT} \quad (1)$$

式中 E 为流动活化能。图 2 中的每条折线实际上是由二条直线组成, 其转折点前后, 流动活化能不同, 流动活化能的变动意味着“熔体”流动机构的变动。

PVC 的 $\eta' - \frac{1}{T}$ 关系中出现转折点这一现象在 Sieglaff 及 Collins 的工作^[15] 中曾有报道, 在他们的工作中, 当“熔体”温度高于转折点温度时, 粘度随温度的增加而进一步

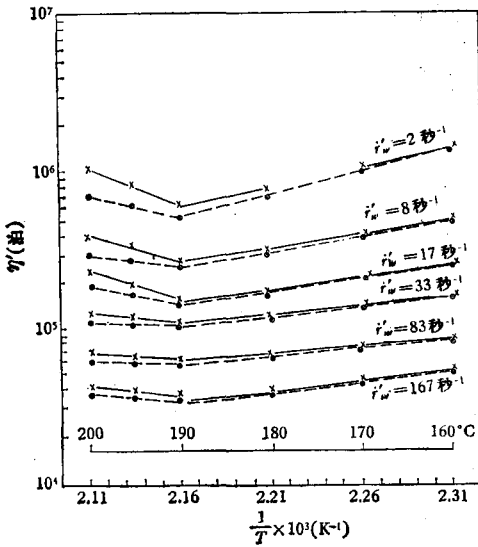


图2 PVC 树脂的表现粘度 (η') 与温度及剪切速率 ($\dot{\gamma}'_w$) 的关系
 × PVC X_{J-3}; ○ PVC X_{S-3}

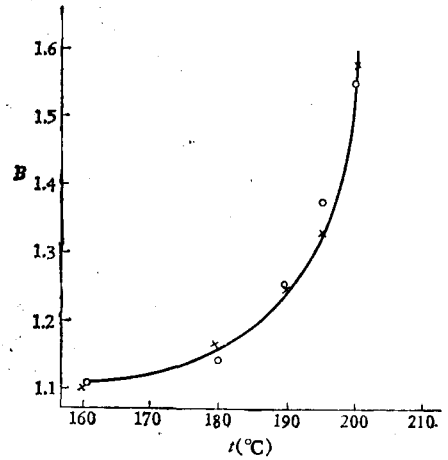


图3 PVC 树脂出口膨胀比B与物料挤出温度 t 之间的关系
 $\dot{\gamma}'_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$; $B = D_{\text{挤出物料}}/D_{\text{毛细管}}$
 × PVC X_{J-3}; ○ PVC X_{S-3}

线性减少;而 Menges^[9] 给出的结果表明, PVC 挤出时单位产量的螺杆功率随挤出机壁温的增加而减少,在 190—200°C 时达到最小值,其后随壁温的增加而增加直至达到最大值。显然,单位产量的螺杆功率增加意味着相应的熔体粘度增加,从这一点看, Menges^[9] 给出的结果在趋势上与 Sieglaff 等^[1,2] 的结果有所不同。我们的工作(图2)表明,当“熔体”温度高于转折点温度(~190°C)时,“熔体”粘度随温度的增加而线性增加,虽然工作侧面不同,但我们的结果除了转折点温度略有不同外,其趋势与 Menges^[9] 给出的结果一致。

图3表明,在相同的剪切速率下,随着 PVC 流变时挤出温度的升高,出口膨胀比 B 迅速增加,在 190°C 以后尤为突出。

实际上,出口膨胀比 B 与熔体弹性形变(可恢复的剪切形变) S_R 的关系可表示为^[15]

$$S_R = (B^4 + 2B^{-2} - 3)^{1/2} \quad (2)$$

从式(2)可见,随着出口膨胀比的增加,熔体弹性形变成方次地迅速增加,这一情况在 190°C 以后显得更为突出。

根据 Sieglaff 等的观点^[1],加工过的 PVC 熔化或凝胶化程度可以通过其在低温(140°C)时流经短的毛细管的压力损失来测量。其值可以定性地估量在加工过的 PVC 中的弹性累积;他们假定了材料弹性性质的变化联系着 PVC 颗粒结构的变化,而颗粒区域结构相互作用增加,则熔体弹性增加。

由上可见, S_R 的增加在一定的意义上反映着 PVC 凝胶化程度的增加。

3. PVC 流变物的形态变迁

PVC 流变物的外观如图4中照片 a 所示,其中 A 为物料流经变仪毛细管后的螺柱条状流变物的横截面,由常温下将螺柱条状物折断得到, B 为田柱条状流变物的侧表面;照片 a 中的 B 及以后的所有照片,均取自相应的螺柱条状流变物的侧表面,它们在离

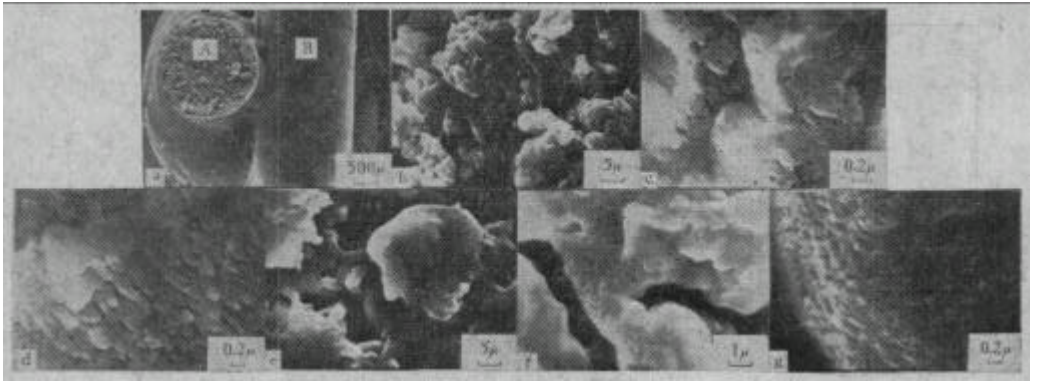


图 4 PVC 流变物的电镜照片

流变条件: $t = 160^\circ\text{C}$; $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$ a—d: PVC X_{S-5} , e—g: PVC X_{J-5}

子刻蚀前未经任何处理。

从图 4 可见,当 $t = 160^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$ 时,粉末 PVC 颗粒开始部分破坏成大小不同的集合体,集合体之间有较大的空隙 ($\sim 10\mu$) 存在,见照片 b、e; 在离子刻蚀下,部分区域显示有 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒存在,见照片 c、f; 照片 c 是几个 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒在离子刻蚀下部分保存外皮部分内含的更小颗粒外露的照片; 照片 d、g 是个别区域观察到的比 1μ 更小的颗粒。

当 $t = 180^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$ 时, PVC 内部形态的暴露面逐步展开,图 5 a、c 充分显示 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒存在,而且部分基本颗粒皮膜已消失,更小的次基本颗粒露出来了; 从照片 5b、5d 可以看出,次基本颗粒的尺寸为 $\sim 0.05\mu$, 仔细观察照片可以发现,比 1μ 小得多但是大于 0.05μ 的颗粒实际上由若干 $\sim 0.05\mu$ 的次基本颗粒靠拢而成。

当 $t = 190^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$ 时,次基本颗粒开始在更大的面积中暴露出来,是形态的主体,但是 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒没有完全消失见图 6。

当 $t = 195^\circ\text{C}$, $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$ 时, $\sim 1\mu$ 的基本颗粒大面积地消失,而次基本颗粒全部暴露出来见图 7。对于 PVC X_{J-5} 而言,在 195°C 时, $\sim 0.05\mu$ 的次基本颗粒虽然已充分暴露出来,但它们的一部分仍以 $0.5-1\mu$ 的尺寸堆集在一起,这表明,此时的次基本颗粒仍没有很好的流动性,而且仍未熔化,见照片 7d。对 PVC X_{S-5} 而言,次基本颗粒已很好展开,这表明它的流动性较好些。见照片 7b。

当 $t = 200^\circ\text{C}$ $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$ 时,不仅对 PVC X_{S-5} , 而且对 PVC X_{J-5} 而言,次基本颗粒已均匀分布展开,见图 8 中照片 8b、8d。

对比照片 6b、7b、8b 可以看出,当温度由 $190^\circ\text{C} \rightarrow 195^\circ\text{C} \rightarrow 200^\circ\text{C}$ 时, PVC X_{S-5} 的次基本颗粒有融化而集合变大的趋势,而对 PVC X_{J-5} 而言,这一过程并不明显。

从图 4 至图 8 的综合对比可见,在各温度阶梯上, PVC X_{J-5} 的颗粒及其基本颗粒皮膜较之 PVC X_{S-5} 难于打破和暴露,其次基本颗粒也较 PVC X_{S-5} 者难于熔化,这一点与其在流变性能上的差别及趋势相符,见图 2。

关于 PVC 的熔化机构, Mcenges 等^[8,9] 提出,在接近 160°C 时, PVC 颗粒作为流动单位彼此流动并打破成更小的基本单位作为流动单元,在约 190°C 时, $\sim 1\mu$ 的基本颗粒



图5 PVC 流变物的电镜扫描照片。

流变条件: $t = 180^{\circ}\text{C}$; $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$; a, b: PVC X₉₋₃; c, d: PVC X₁₋₃



图6 PVC 流变物的电镜扫描照片

流变条件: $t = 190^{\circ}\text{C}$; $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$; a, b: PVC X₉₋₃; c, d: PVC X₁₋₃

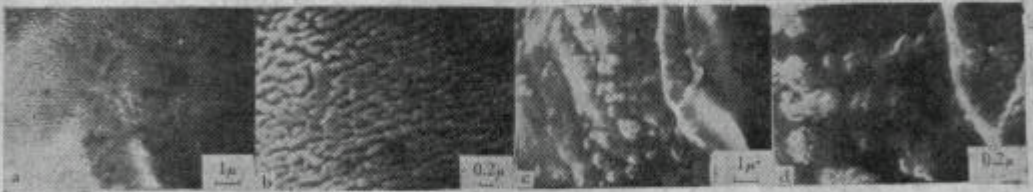


图7 PVC 流变物的电镜扫描照片。

流变条件: $t = 195^{\circ}\text{C}$; $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$; a, b: PVC X₉₋₃; c, d: PVC X₁₋₃



图8 PVC 流变物的电镜扫描照片。

流变条件: $t = 200^{\circ}\text{C}$; $\dot{\gamma}_w = 167 \text{ 秒}^{-1}$; a, b: PVC X₉₋₃; c, d: PVC X₁₋₃

熔化了,在 200°C 及 200°C 以上,熔化成光滑的均一体。

我们的实验证明(见图 2 至图 8), 190°C 以下,“熔体”中有 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒程度不同地存在着, 160°C 至 190°C 以下(小于 190°C) 的熔体流动单元是基本颗粒的集合体,基本颗粒及小部分次基本颗粒;但随着温度的增加,大尺寸流动单元的比例逐步减少。在转折点 190°C 时,次基本颗粒已是主要形态,但还可看到 $\sim 1\mu$ 的基本颗粒存在。当温度高于 190°C ,熔体流动单元彻底改变,此时以次基本颗粒为主要(或唯一)的结构形态,在 200°C 时,“熔体”是由次基本颗粒组成的,由图 2 所表明的“熔体”流动活化能在 190°C 以上发生了改变,出口膨胀比 B 也迅速增加(见图 3),在此阶段,次基本颗粒相互作用加强了,PVC 体系也迅速地凝胶化。

由 PVC 形态变迁的电镜扫描照片所直接证明的上述关于 PVC 的熔化机构,不仅

合理地解释了图 2 图 3 的实验结果, 而且支持了本文前已提及的 Sieglaff 等^[1]关于 PVC 弹性与颗粒结构有关的假设。

致谢: 本工作的电镜照片由我院电镜实验室协助拍摄, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Sieglaff, C. L., *Pure Appl. Chem.*, 1981, 53, 509.
- [2] Krzewki, R. J., Sieglaff, C. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1978, 18, 1174.
- [3] Terselius, B. Ranby, B., *Pure Appl. Chem.*, 1981, 53, 421.
- [4] Berens, A. R., Folt, V. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1969, 9, 27.
- [5] Sieglaff, C. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1969, 9, 81.
Collins, E. A. Metzger, A. P., *Polym. Eng. Sci.*, 1970, 10, 57.
- [6] Collins, E. A. Daniels, C. A., *Polym. Eng. Sci.*, 1974, 14, 357.
- [7] Mayrich, R. G. Sieglaff, C. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 3917.
- [8] Menges, G., Berndtsen, N. *Kunststoffe* 1976, 66 (11), 735.
- [9] Menges, G., Berndtsen, N. *Opfermann, J., Kunststoffe* 1979, 69(9), 562
- [10] Faulkner, P. G., *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1975, B 11(2), 251.
- [11] Rabinovitch, E. B., Summers, J. W., *J. Vinyl. Technol* 1980, 2(3), 165.
- [12] 北京化工研究院电镜实验室未发表资料。
- [13] Tordella, J. P., "Rheology", Vol. 5 Chap. 2, Academic Press-New York-London 1969, 57.
- [14] Nielsen, L. E., "Polymer Rheology" 31, Marcel Dekker, Inc. New York. 1977.
- [15] Nielsen, L. E., *ibid.*, 116.

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR AND MORPHOLOGICAL CHANGES OF DIFFERENT POLYVINYLCHLORIDE (PVC) RESINS

Fang Zhanqing and Zhan Yulan

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

The rheological behaviour of different PVC resins between 160°C and 200°C have been studied, their changes in morphology were observed by scanning electron microscopy.

The relation of $\eta' - 1/T$ of PVC with different morphology shows the existence of a transition in flow mechanism at 190°C, morphological photographs of scanning electron microscopy gave direct evidence in following sequence: $\sim 1\mu$ primary particles and their agglomerates are main flow units in PVC below 190°C, but $\sim 0.05\mu$ sub-primary particles are the flow units in PVC above 190°C and $\sim 0.05\mu$ sub-primary particles are already main structural morphology at 190°C. η' increases with temperature when sub-primary particles are the flow units in PVC.