

· 研究简报 ·

## 氯化聚氯乙烯/氯化聚乙烯共混体的流变性能\*

史铁钧

吴大诚

张正柏

(合肥工业大学,合肥)

(成都科技大学,成都)

(上海石油化工研究所,上海)

**关键词** 氯化聚氯乙烯、氯化聚乙烯、共混体、流变

氯化聚氯乙烯 (CPVC) 是聚氯乙烯 (PVC) 的氯化产物。它具有优良的耐化学腐蚀、耐油、隔氧等性能。它的使用温度、抗张和弯曲强度与 PVC 相比有很大提高<sup>[1]</sup>。这些特性加上氯元素资源丰富、价格便宜,使 CPVC 可望成为具有吸引力的热塑性工程塑料。有关 CPVC 共混体系的研究已有不少报道。然而多数的研究范围较窄,尤其是关于 CPVC 共混体系流变性研究很少见。本文首次广泛研究了不同组成的 CPVC/CPE 共混体的流变特性,为 CPVC 共混改性和材料加工提供了一些理论依据。

### 1. 原材料

氯化聚氯乙烯,氯含量为 66%;氯化聚乙烯 (CPE),氯含量为 39%,安徽省化工研究所生产。热稳定剂,复合型,国产。

### 2. 试样制备

各种配比物料先在 GH-10 型高速搅拌机中干混,然后在烘箱中干燥 20 分钟左右,温度为 90°—100°C。干燥好的粉料放在开放式双辊混炼机上塑化 5 分钟。最后将塑化好的物料辊压成片材,再切成粒料,供测试用。每种配比共混物均含 5% 热稳定剂。

### 3. 流变性测定

实验采用 Instron 3211 型毛细管流变仪 (英国制造)。实验采用毛细管长径比大于 40,故不作 Bagley 校正,仅对表观切变速率 ( $\dot{\gamma}_a$ ) 进行 Rabinowitsch<sup>[2]</sup> 校正。所有计算编制成程序在 Apple-II 型微机上进行。

### 4. 共混体的流变性能

对于每种配比共混体,包括 CPVC 和 CPE 本体,回归计算结果表明,校正后的切变速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 和表观切粘度 ( $\eta_a$ ) 之间关系可用下列方程表示:

$$\lg \eta_a = A_0 + A_1 \lg \dot{\gamma} + A_2 (\lg \dot{\gamma})^2$$

其中,表观粘度定义为  $\eta_a = \tau_w / \dot{\gamma}$ ,  $\tau_w$  为切变应力。此方程可作为幂律模型的推广。

图 1 和图 2 中分别表示了 CPVC 和 CPE 的流动曲线 (表明切应力和表观切变速率的依赖关系) 和粘度曲线 (表明表观粘度和切变速率的依赖关系)。

从图中可知,切应力对表观切变速率,以及表观粘度对切变速率有明显依赖关系,呈现出剪切变稀非牛顿特性。

\* 1989 年 3 月 3 日收到。

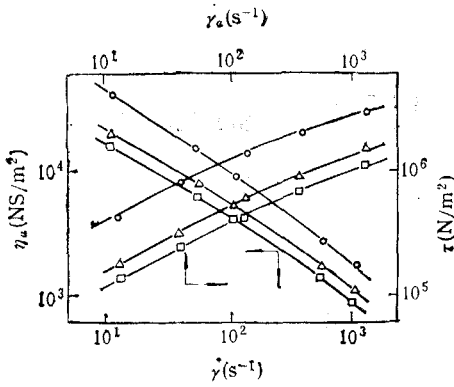


图1 CPVC 的流动曲线和粘度曲线  
 -○-170°C -△-180°C -□-185°C  
 (以下图示均与图1相同)

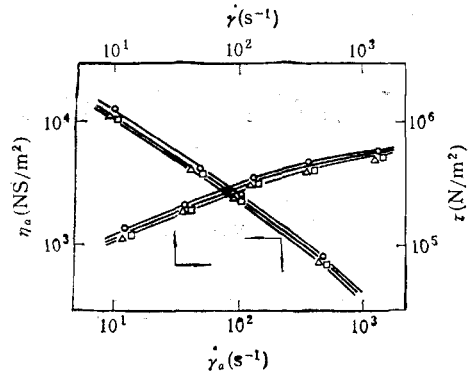


图2 CPE 的流动曲线和粘度曲线,

聚合物熔体粘度一般符合 Andrade 方程:

$$\eta = Ke^{E/RT}$$

式中  $R$  是气体常数,  $T$  是绝对温度,  $E$  是流动活化能。活化能可在恒定切应力下得到, 也可在恒切变速率下得到<sup>[3]</sup>。如果是在恒切应力下求得,  $E$  值基本和  $\tau$  值无关; 如果是在恒切变速率下求得, 则  $E$  值一般随切变速率的增加而减少。

CPVC 和 CPE 等切变速率流动活化能 ( $E$ ) 实验值表示在表 1 中。它们的  $E$  值与  $\dot{\gamma}$  关系可用指数关系表示:

$$E = K_1 \dot{\gamma}^{K_2}$$

表 1 CPVC 和 CPE 流动活化能

$\dot{\gamma} (s^{-1})$	CPVC					CPE				
	10	50	100	500	1000	10	50	100	500	1000
$E(kcal/mol)$	27.5	21.9	20.9	19.2	18.3	5.5	4.6	4.0	—	—

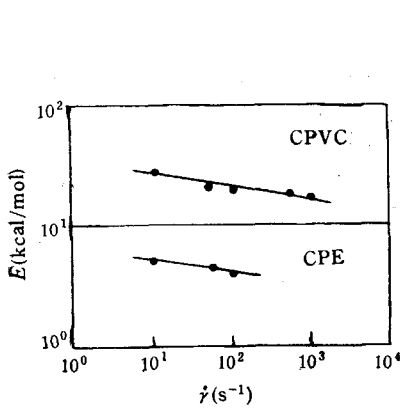


图3 CPVC 和 CPE E 值与切变速率依赖关系

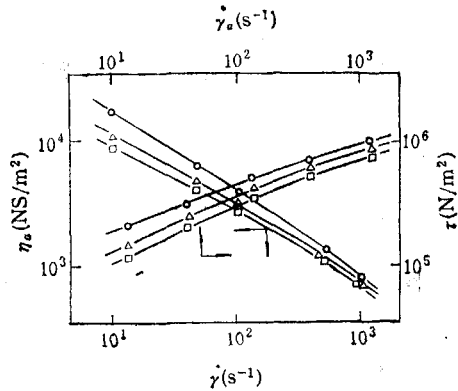


图4 CPVC/CPE (100/25) 共混体的流动曲线和粘度曲线

其中,  $K_1$  和  $K_2$  为常数。此种指数关系表示在图 3 中, 随剪切速率增大, 流动活化能逐渐变小, 与 Collins<sup>[4]</sup> 等研究 PVC 熔体的结果相类似。

组成比例分别为 100/25、100/100、40/100 的 CPVC/CPE 共混体的流动曲线和粘度曲线表示在图 4—6 中。从图可知共混体与 CPVC、CPE 同样具有剪切变稀的特性。当 CPE 含量增加时, 不同比例共混体不同温度下的流动曲线或粘度曲线更加靠近。这说明共混体对温度的依赖性变小了。根据前述 CPE 流动活化能较低的特点, 可以认为这是 CPE 对体系的贡献增大造成的。

研究等切变速率下共混体的粘度和组成关系是分析其流变特性的基本工作之一, 工艺上意义很大, 从中还可以获悉共混体结构变化的一些信息。

图 7 中仅表示了 185°C 时共混体的粘度与组成关系。曲线形状呈“瓢形”, 当 CPE

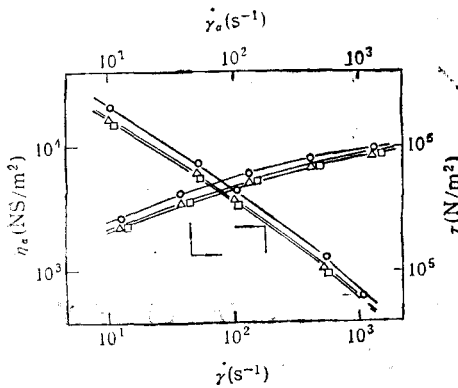


图 5 CPVC/CPE (100/100) 共混体的流动曲线和粘度曲线

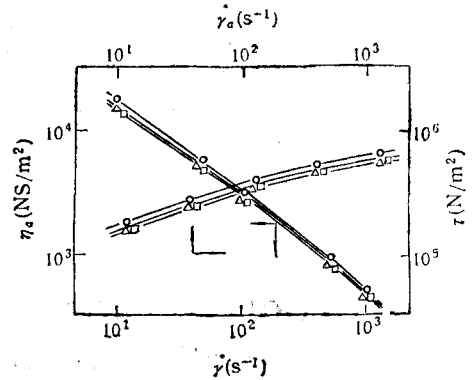


图 6 CPVC/CPE (40/100) 共混体的流动曲线和粘度曲线

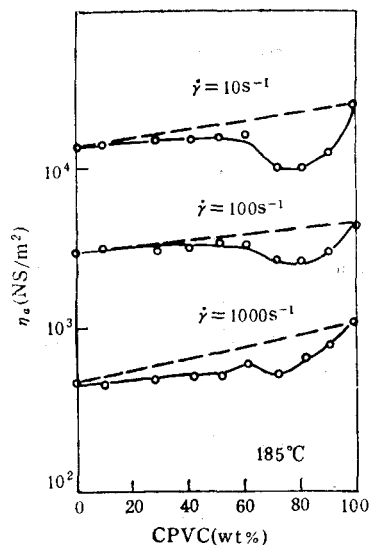


图 7 CPVC/CPE 共混体的粘度与组成关系(185°C)

含量为 20—25% 时粘度出现“极小值”，含量为 50% 左右时粘度出现“极大值”。已有的研究表明<sup>[1]</sup>，聚合物共混体粘度出现“极值”与其熔体形态结构相关，而此种结构又受到温度和剪切作用制约。这样就使对“极值”的研究变得较为困难。

Utracki<sup>[6]</sup> 曾将二元聚合物共混体粘度和组成关系归纳成三种情况：正偏差 (PDB)、负偏差 (NDB)、正负偏差 (PNDB)，即是对下式粘度“对数混合律”的各种偏差：

$$\log \eta_{\text{共混体}} = W_1 \log \eta_1 + W_2 \log \eta_2$$

式中  $\eta_1$  和  $\eta_2$  分别是共混体纯组分“1”和“2”的粘度， $W_1$  和  $W_2$  是它们的重量分数。根据“偏差”分类，CPVC/CPE 共混体属于“负偏差”体系。偏差形成的原因很复杂，尚需深入研究。

### 参 考 文 献

- [1] Neuman, R. C., Swan Son., M., *J. Vinyl. Tech.*, **1986**, 8(4), 151.
- [2] Rabinowitsch, B., *Z. Physik. Chem.*, (leipzig), **1929**, 145A, 1.
- [3] L. E. 尼尔生著, “聚物流变学”, 中译本, 科学出版社, 北京 **1983**, 第 22 页.
- [4] Collions, E.A., et al, *Polym. Eng. Sci.*, **1976**, 16(4), 240.
- [5] C.D. 韩著, “聚合物加工流变学”, 中译本, 科学出版社, 北京, 1985 年, 第 201 页.
- [6] Utracki, L. A., et al, *Polym. Eng. Sci.*, **1982**, 22(2), 96.

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CHLORINATED POLY (VINYL CHLORIDE)/CHLORINATED POLYETHYLENE BLENDS

SHI Tiejun

(Hebei University of Technology, Hebei)

WU Dacheng

(Chengdu University of Science and Technology, Chengdu)

ZHANG Zhengbai

(Shanghai Research Institute of Petrochem Technology, Shanghai)

### ABSTRACT

This paper reports the effect of shear rate, temperature and composition on the apparent viscosities of CPVC/CPE blends. The major results obtained are: 1. The variation of apparent viscosity with the shear rate for all blends can be described quite accurately by a modified power law model; 2. The activation energy ( $E$ ) of CPVC or CPE at constant shear rate for flow is not constant, its value dependence of shear rate follows the simple exponential relationship; 3. The effect of temperature on the apparent viscosity of CPVC/CPE blend get smaller as CPE content increased; 4. According to Utracki's work, the viscosity-composition relationship of CPVC/CPE blends is in agreement with “negative deviation”.

**Key words** Chlorinated poly (vinyl chloride), Chlorinated polyethylene, Blend, Rheology