

# 新型四元复合分散体系悬浮聚合 PVC 树脂 ——颗粒特性与加工流变性能研究

秦 倩 华幼卿

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 采用 GPC、SEM、Instron 毛细管流变仪和 HAAKE 转矩-流变仪等研究了小试规模新型四元复合分散体系悬浮聚氯乙烯(PVC)树脂的相对分子质量分布、颗粒形态和加工流变性能之间的关系, 并与通用的三元复合分散体系进行了对比。结果表明, 优选品牌和适当配比的四元复合分散体系所得树脂的颗粒形态和流变性能较之三元复合分散体系不仅没有降低, 而且更为优异; 前者的生产成本较之后者显著降低。

**关键词:** 聚氯乙烯; 四元复合分散体系; 颗粒形态; 加工流变性能

**中图分类号:** TQ 325.3

## 引 言

90 年代以来, 聚氯乙烯(PVC)树脂以 4%~5% 的年增长速度持续增长, 但其生产发展速度仍然跟不上市场的需求。目前, 国外聚合釜正朝着大型化发展, 而国内 30 m<sup>3</sup> 釜占了 PVC 生产能力的 60% 左右。国家“九五”重点科技攻关项目中提出了在保证质量、降低成本的前提下, 将 30 m<sup>3</sup> 聚合釜生产强度提高 50% 的指标。

文献[1,2]报导, 采用多元复合分散体系, 可以得到颗粒形态良好的 PVC 树脂。加入高效复合引发剂可以提高树脂的单釜产量。本文研究小试规模新型四元复合分散体系悬浮 PVC 树脂的颗粒形态与加工流变性能, 为提高树脂质量、降低树脂成本提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

PVC<sub>1</sub>, 采用 HPMC、高醇解度 PVA、中醇解度 PVA、助分散剂四元复合分散体系(A); PVC<sub>2</sub>, 采用 HPMC、高醇解度 PVA、助分散剂三元复合分散体系; PVC<sub>3</sub>, 采用 HPMC、高醇解度 PVA、中醇解度 PVA、助分散剂四元复合分散体系(B) (分散剂组分同 A, 但牌号不同。其他助剂与

A 不同)。

以上样品均由 6 L 釜所产、锦西化工研究院提供。

### 1.2 测试方法

**1.2.1 相对分子质量及其分布** Waters 150C 型 GPC(美国产), 溶剂 THF, 温度 25℃。普适校正关系如下:

$$\lg M_{PVC} = \frac{1 + \frac{K_{PS}}{K_{PVC}}}{1 + \frac{K_{PS}}{K_{PVC}}} \lg M_{PS} + \frac{1}{1 + \frac{K_{PS}}{K_{PVC}}} \lg \frac{K_{PS}}{K_{PVC}}$$

式中,  $K_{PS} = 0.16 \mu\text{L/g}$ ,  $K_{PS} = 0.706$ ;  $K_{PVC} = 0.15 \mu\text{L/g}$ ,  $K_{PVC} = 0.77$ 。

**1.2.2 颗粒内、外形貌** HITACHI S-3200N SEM (日本产)。将试样置于粘有双面胶带的样品台上, 喷金, 用 SEM 观察颗粒外部形态。将试样用聚乙烯醇包埋, 切片, 用 SEM 观察颗粒内部形态。

**1.2.3 孔隙率测定** 采用四氯化碳法比较各样品的孔隙率。在已知质量的 2# 砂芯离心试管中称取样品约 2 g (精确至 0.001 g), 将此试管置于四氯化碳中浸泡 20 min, 然后在离心机中离心 30 min (转速为 2 000 r/min) 后称重。孔隙率按下式计算:

$$\text{孔隙率} = \frac{m_{\text{吸}} - m_{\text{干}}}{m_{\text{干}}} \times 100\%$$

其中,  $m_{\text{吸}}$  为样品颗粒吸收四氯化碳后质量增量;  $\rho_{\text{CCl}_4}$  为四氯化碳的密度, 取  $1.594 \text{ g/cm}^3$ ;  $m$  为样品质量;  $\rho_{\text{样}}$  为样品实测密度(按国家标准 GB1033-86 法测试, 其中浸渍液选用正庚烷)。

**1.2.4 流变性能和加工流变性能** 3211 毛细管流变仪(英国产), PVC 粉料于 170~180℃ 在开炼机

收稿日期: 1999-09-21

基金项目: 国家“九五”重点科技攻关项目(96-511-01-05)

第一作者: 女, 1974 年生, 硕士生

上塑化成片，粉碎，于 180℃ 下测定并绘出切应力—切变速率（ $\tau \sim \dot{\gamma}$ ）、表观粘度—切变速率（ $\eta_a \sim \dot{\gamma}$ ）曲线；Rheocord 9000 HAAKE 转矩流变仪（西德产），175℃，50 r/min 下测定试样的熔融时间、最大扭矩与平衡转矩。

2 结果与讨论

2.1 相对分子质量分布、孔隙率和颗粒形态

表 1 为 PVC 试样的平均相对分子质量，相对分子质量分布和孔隙率。

表 1 结果表明，3 个 PVC 试样的平均相对分子

表 1 PVC 试样的平均相对分子质量,相对分子质量分布和孔隙率

Table 1 The average molecular weight , its distribution and porosity of PVC samples

试样	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	孔隙率/ %
	74 490	114 112	1.53	19.1
	68 295	104 006	1.52	15.9
	71 732	108 593	1.51	15.2

质量相差不大，其大小顺序为  $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ ，相对分子质量分布基本相同。

图 1~3 为 PVC 试样的颗粒外部、内部形态。

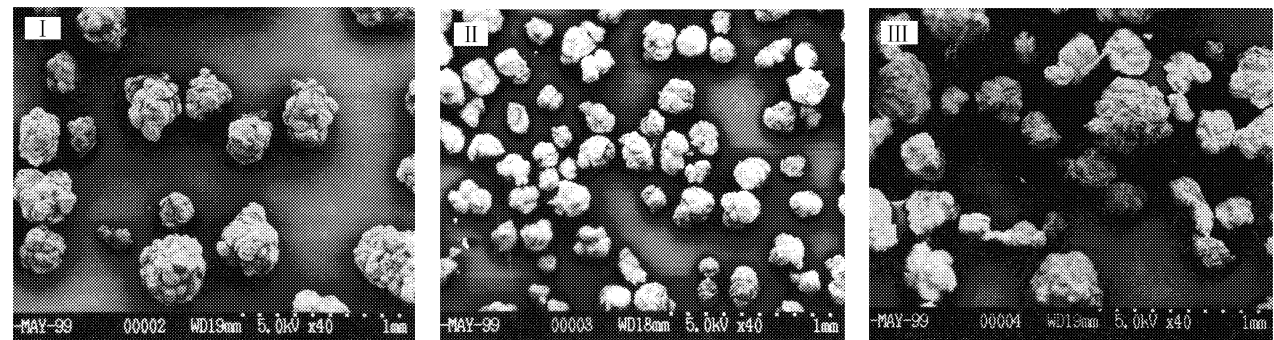


图 1 PVC 试样颗粒群体外部形态  
Fig. 1 External morphology of PVC particle group

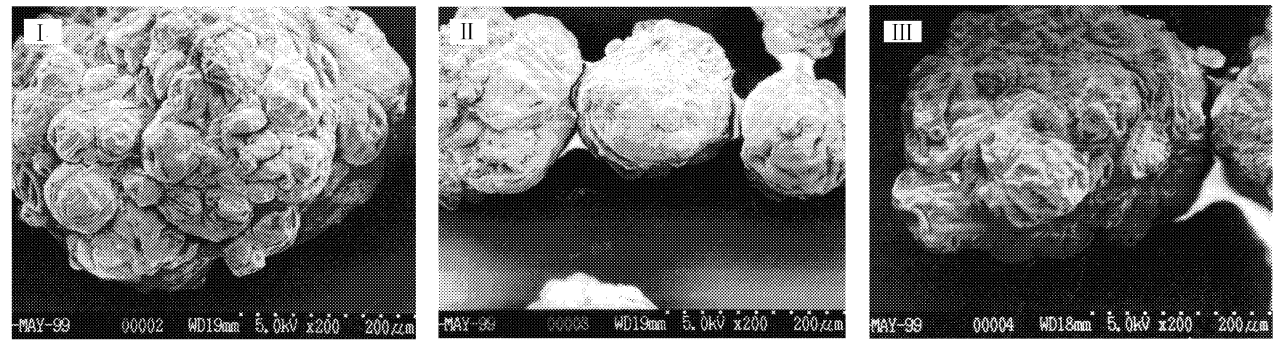


图 2 PVC 试样单个颗粒外部形态  
Fig. 2 External morphology of PVC single particle

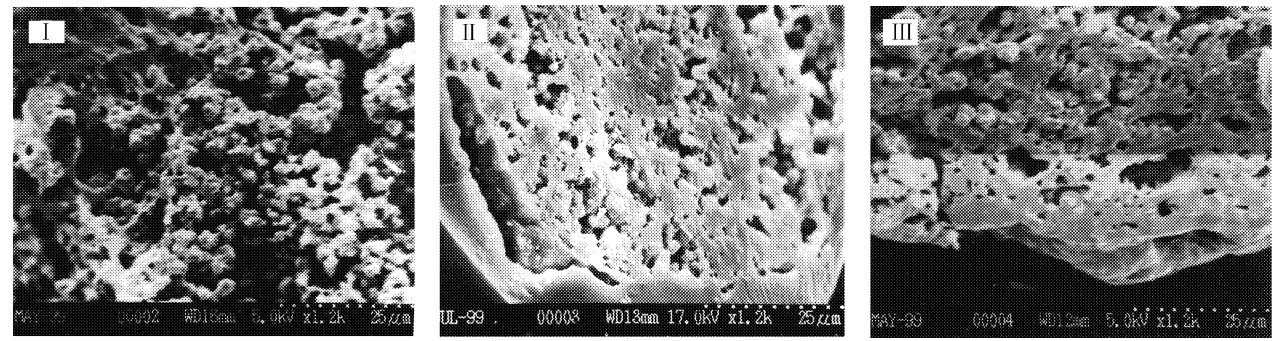


图 3 PVC 试样颗粒内部形态  
Fig. 3 Internal morphology of PVC particles

由图 1~3 可见,树脂颗粒均由亚颗粒、聚结体、初级粒子堆积而成<sup>[3]</sup>。但不同试样颗粒的粒径大小、颗粒内部的疏松程度又有所差异。Ⅰ、Ⅱ树脂颗粒平均粒径大,粒径分布不均匀,Ⅲ平均粒径较小。此外,Ⅰ试样虽然粒径分布宽,但其树脂颗粒中亚颗粒数目很多,且亚颗粒间堆砌十分松散;颗粒内部孔隙率高,聚结体堆砌松散,初级粒子较多。Ⅱ试样树脂颗粒外部某些部分皮膜较厚,且颗粒内部结构疏松程度较Ⅲ为低,存在着一些大块聚结体。

## 2.2 流变性能

图 4 为 PVC 试样的毛细管流变曲线。结果表明,3 个 PVC 试样的  $\lg \eta_a \sim \lg \dot{\gamma}$  曲线接近,即表观粘度接近。这是由于相对分子质量相近的结果。说明 3 个试样在挤出机等设备中加工过程后期加工性能应该大致相同。而树脂颗粒形态对其前期加工性能的影响在毛细管流变仪中是无法反映的。仔细观察发现,随着  $\dot{\gamma}$  增加,Ⅰ切敏性比Ⅱ、Ⅲ稍大。这是因为Ⅰ平均相对分子质量较大,高分子质量部分含量较多,在剪切作用下易解缠取向,对粘度降低贡献较大。

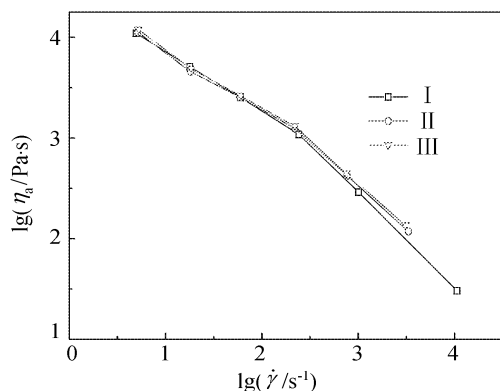


图 4 PVC 试样的流变曲线

Fig. 4 The rheological curve of PVC samples

表 2 为 PVC 试样 HAAKE 转矩流变曲线所得熔融时间( $t$ )、最大和平衡转矩( $T$ )及相应的温度( $T$ )。

结果表明,Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ试样的熔融时间依次增加。结合颗粒形态研究可以看出,Ⅰ试样的颗粒结构特征使其粉粒在加工过程中易于破碎为亚颗粒、聚结体和初级粒子,同时熔融增密,最后形成分子熔体,表现为较短的熔融时间,预计在挤出设备中

前期加工性能优良。Ⅱ、Ⅲ试样颗粒内部孔隙率比为低,初级粒子含量比Ⅰ为少。这些颗粒特性不利于树脂加工过程粉粒的破碎和熔融的均一,表现为较长的熔融时间,即前期加工性能较差。

表 2 小试 PVC 试样的加工流变性能

Table 2 The data for processing rheology of PVC samples

试样	$t/\text{min}$	$T/(\text{N}\cdot\text{m})$		$T/^\circ\text{C}$	
		最大	平衡	熔融	平衡
Ⅰ	0.65	37.9	22.0	171	196
Ⅱ	0.73	32.0	20.8	173	197
Ⅲ	0.84	30.2	20.2	177	198

上述树脂的颗粒形态及加工流变性能与聚合过程所采用的分散体系及其他助剂密切相关。悬浮 PVC 树脂聚合过程通常采用三元复合分散体系,该体系是将对悬浮液滴分散能力很强的 HPMC 与保胶能力很强的 PVA 及助分散剂三者以适当比例复合而成,使液滴具有优良的分散性能和保胶性能。PVA 的分散与保护液滴的能力与它的聚合度和醇解度密切相关<sup>[4,5]</sup>。随着聚合度的增加,吸附在液滴表面的 PVC 的吸附层厚度增加,导致保胶能力增强。醇解度越小,亲水基  $-\text{OH}$  越少,水溶液表面张力降低,使单体更容易分散,可以得到颗粒形态良好的 PVC 树脂。本文采用新型高、中醇解度 PVA、HPMC、助分散剂的四元复合分散体系,即在分散剂总量与三元复合分散体系基本相同的条件下,加入较多量的中醇解度 PVA,同时减少高醇解度 PVA 和 HPMC 用量。该体系一方面保证了对液滴的保胶能力,同时,以中醇解度 PVA 代替了部分 HPMC,使体系的分散能力不致降低或降低较少。上述试样的实验事实证明了理论分析的正确性。其颗粒形态、熔融时间比之试样Ⅰ不仅没有变差,而且更为优异。由于 PVA 较之 HPMC 价廉,所以,新型四元复合分散体系在确保树脂颗粒形态优异的前提下,可以大大降低生产成本,提高经济效益。而试样Ⅱ的颗粒形态、熔融时间比Ⅰ为差,说明同为四元复合分散体系,但各组分的品牌及其他助剂对树脂形态和性能的影响也不容忽视。建议采用简便、快速的均匀设计方法对新型四元复合分散体系进行进一步的全面的配方优化,以确保和提高产品的质量。

3 个试样的最大转矩、平衡转矩以Ⅰ最高,Ⅱ、Ⅲ比之Ⅰ为低。这是因为试样Ⅰ平均相对分子质量

较高之故。

以上 HAAKE 转矩-流变实验结果为试样成型加工提供了有效的参数。

### 参 考 文 献

- [1] Hashion D, Tanaka T. Manufacture of vinyl chloride-type polymers. JP 94 211 909. 1994-08-02
- [2] 史永. 国内外分散剂类型概述. 化学世界, 1994 (12): 627 ~ 631
- [3] Michael W Allsopp. The development and importance of suspension PVC morphology. Pure & Applied Chemistry, 1981, 53: 449 ~ 465
- [4] 黄志明, 翁志学. PVC 悬浮聚合分散剂的分散能力和保胶能力. 聚氯乙烯, 1989 (1): 1 ~ 7
- [5] Kaneko I, Fujiwara M, Fujimoto T. Process for producing vinyl chloride resin. USP 5294684, 1994-03-15

## Suspension PVC resins with novel four-unit dispersing agent system : Study on particle character and rheological property

QIN Qian HUA You-qing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** The relationships of molecular weight distribution, grain morphology and processing rheology property of suspension PVC resins with different recipe of novel four-unit dispersing agent system were studied by GPC, SEM, Instron capillary rheometer and HAAKE torque rheometer. And the contrast with those employing general three-unit dispersing agent system was also made. The results showed that the grain morphology and rheological properties of resins with four-unit dispersing agent system were not inferior but superior to those with three-unit dispersing agent system. Besides, the producing cost of the former was much lower than that of the latter.

**Key words :** PVC; four-unit dispersing agent system; grain morphology; processing rheology

---

(上接第 21 页)

## Synthesis of cyclopentadienyl sodium by base method

CHEN Xiao-nong LI Yu-bin ZHANG Yang JIAO Shu-ke

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** The synthesis of cyclopentadienyl sodium (CPDNa) through the reaction of cyclopentadiene (CPD) with solid NaOH in THF as solvent was studied. The effect of NaOH/CPD mole ratio, the reaction temperature and the particle size of NaOH on the yield of CPDNa were investigated in detail. It has been found that when sodium metal was substituted by solid NaOH at a optimum mole ratio high yield (> 96 %) as sodium method was obtained.

**Key words :** cyclopentadiene; heterogenous reaction; cyclopentadienyl sodium