

氯化聚氯乙烯热稳定和润滑体系研究

朱浩南，高材 1314，2013012433

指导教师：武德珍，教授

April,2017

摘要

介绍了碳纤维增强塑料复合材料（CFRP）在国内外的研究进展。介绍并总结了生产 CFRP 的各种成型工艺的优缺点。碳纤维复合材料在各个领域的具体应用，以及碳纤维的性能优势和改性方法。

目录

第一章 绪论	3
第 1.1 节 CPVC 简介及其基本性能	3
1.1.1 CPVC 简介	3
1.1.2 CPVC 相对于 PVC 的优缺点	3
1.1.3 CPVC 性能特点	4
1.1.4 CPVC 降解机理	5
1.1.5 CPVC 不稳定氯原子的测定	6
第 1.2 节 CPVC 的结构与合成工艺	6
1.2.1 CPVC 分子结构	6
1.2.2 氯在 CPVC 中的分布	7
1.2.3 氯化反应机理	8
1.2.4 CPVC 合成方法	8
第 1.3 节 CPVC 加工与改性	9
1.3.1 热稳定剂	9
1.3.2 润滑剂	10
第 1.4 节 CPVC 树脂的应用	10
1.4.1 CPVC 冷热水管	10
1.4.2 电力电缆用 CPVC 套管	10
1.4.3 工业用 CPVC 管材	10
第 1.5 节 热稳定剂概述	10
1.5.1 热稳定剂分类	11
1.5.2 热稳定机理	11
第 1.6 节 润滑剂概述 ^[1]	12
1.6.1 外润滑剂	12
1.6.2 内润滑剂	12
1.6.3 润滑剂的分类	12
1.6.4 常用树脂所适用的润滑剂	15
第二章 实验试剂与设备	16
第 2.1 节 原料准备	16

2.1.1 外润滑剂	16
第2.2节 制样设备	16
第2.3节 表征仪器	17
第三章 研究方案及步骤	18
第3.1节 配方设计原则	18
第3.2节 制样流程	18
3.2.1 混料	18
3.2.2 塑化开炼	19
3.2.3 压片	19
3.2.4 切割	19
第3.3节 表征方法	19
3.3.1 动态热稳定性	19
3.3.2 静态热稳定性	19
3.3.3 玻璃化转变温度	20
3.3.4 维卡软化点	21
3.3.5 拉伸强度	21
3.3.6 弯曲强度	22
3.3.7 缺口冲击强度	22
3.3.8 SEM观测冲击断裂面样貌	22
第四章 CPVC 润滑体系研究	23
第4.1节 配方设计	23
第4.2节 制样	23
第五章 CPVC 热稳定体系研究	24
第六章 实验数据与处理	25
第6.1节 外润滑剂测试	25
6.1.1 动态热稳定性	25
6.1.2 静态热稳定性	26
6.1.3 玻璃化转变温度	27
第6.2节 内外润滑剂组合体系测试	28
6.2.1 玻璃化转变温度	28
第6.3节 热稳定体系测试	29
6.3.1 动态热稳定性	29
6.3.2 玻璃化转变温度	30
参考文献	31

第一章 绪论

第 1.1 节 CPVC 简介及其基本性能

1.1.1 CPVC 简介

氯化聚氯乙烯 (CPVC), 也称为过氯乙烯, 是通过将聚氯乙烯 (PVC) 进一步氯化改性得到的产品。CPVC 最早由德国 *I.G. Farben AG* 公司以溶液法制得。在 20 世纪 60 年代初期, 美国 *Genova* 产品公司首次为冷热水分配系统制造了第一套 CPVC 管道和配件。而后, *Genova* 与 CPVC 树脂的开发商 *B.F. Goodrich* 公司合作开发了第一代用于 CPVC 黏合剂的四氢呋喃 (THF) / 甲基乙基酮 (MEK) 配方。我国在 1964 年由锦西化工研究院研制成功, 在锦西化工总厂投入生产。

理想的聚 1,2-二氯乙烯的 ω_{Cl} ^① 为 73.7%。在氯化过程中, 一般可将 ω_{Cl} 从 56.7%^② 提高到 61.0%~68.0%。研究表明, 当氯含量达到 65% 以上时, CPVC 的拉伸强度和弯曲强度呈线性增加, 同时脆性也随之增大。由于分子在结构上的不规整性增大, 分子结晶度下降, 分子链的极性增强, 因而其热变形温度大大上升^[2]。随着氯含量的增加, CPVC 分子中共价键极性增大, 分子间相互作用力增强, 使得 CPVC 树脂的物理力学性能, 特别是耐候性、抗老化性、耐化学腐蚀性、热变形温度、阻燃自熄性等均比 PVC 有较大的提高, 使其在塑料、建材、电气、医学、农业、橡胶、油漆、颜料、轮船、造纸、纺织、包装、涂料、钢材等方面有广泛的应用^[3]。

1.1.2 CPVC 相对于 PVC 的优缺点

- 优点:

CPVC 的 T_g 比 PVC 高 20~30°C^③, 阻燃性能也有所提高。并且保持了 PVC 原有的优点, 即具有良好的耐化学腐蚀性、电绝缘性、耐候性等。CPVC 在沸水中不变形, 是应用前景广阔的耐热耐腐蚀塑料材料。

- 缺点:

① ω_{Cl} : Cl 的质量分数

② $\omega_{Cl,PVC} = 56.7\%$

③ $T_{g,CPVC} = 106 \sim 115^\circ\text{C}$, $T_{g,PVC} = 82^\circ\text{C}$

- (1) CPVC 树脂的熔融温度与热分解温度相近，可加工温度范围小^①，容易发生热分解；
- (2) CPVC 熔体黏度高，约为 PVC 树脂熔体黏度的 3 倍左右，加工成型能耗大；
- (3) 制品脆性大，冲击强度较低。

1.1.3 CPVC 性能特点

CPVC 树脂在塑料管材（冷热水管、化工管、电力电缆护套、喷灌水管等）方面应用广泛，主要得益于其具有如下的优良特性。

- (1) CPVC 具有优异的力学性能与热学性能，具体数据见表 1.1 和表 1.2。

表 1.1: 通用 CPVC 的力学性能数据表

物理参数		力学参数			
密度/ (g/cm ³)	吸水率	杨氏模量 (E)/ GPa	拉伸强度 (σ _t)/ MPa	断裂伸长率	冲击强度/ kJ/m ²
1.56	0.04~0.4	2.9~3.4	50~80	20~40%	2~5

表 1.2: 通用 CPVC 的热学性能数据表

热学参数					
熔点 (T _m)/ °C	玻璃化转变温度 (T _g)/ °C	维卡软化点/ °C	热导率/ (W/(m·K))	线膨胀系数 (α)/ K	比热容 (c)/ (kJ/(kg·K))
150	106~115	106~115	0.16	8 × 10 ⁻⁵	0.9

- (2) 与其他塑料管材相比，CPVC 树脂具有拉伸强度高、热膨胀系数小、热传导率低、难燃、氧气透过率小等特点，具体数据见表 1.3。

表 1.3: CPVC 管材与其他塑料管材主要力学性能对比^[4]

塑料管材	拉伸强度 (23°C)/MPa	热膨胀系数 ×10 ⁴ /K ⁻¹	热传导率/ [W/(m·K)]	氧指数/ %	氧气透过量 (70°C、1 个大气压)/ [cm ³ /(m ² ·d)]
CPVC 管材	55	0.7	0.14	60	<1
PVC 管材	50	0.7	0.14	45	<1
PP-R 管材	30	1.5	0.22	18	13~16
PE-X 管材	25	1.5	0.22	17	13
PB 管材	27	1.3	0.22	18	16

^①一般为 180~190°C

- (3) 耐化学腐蚀性能好。工业用化学药剂大都会对金属设备造成腐蚀, 导致渗漏、流程限制、使用寿命短等问题。CPVC 不仅在常温下耐化学腐蚀性能优异, 而且在较高温度下, CPVC 仍能保持较好的耐酸、耐碱、耐腐蚀性能, 远优于 PVC 以及其他树脂。CPVC 在许多应用方面可取代传统材料, 用以应对需要直接接触腐蚀性物品的场合, 如处理氨基磺酸、氯酸钠、硅酸钠、25% 高锰酸钾、大于 25% 浓度的丙二醇、酚、甲酸 (< 25% 浓度)、铬酸、丁酸 (< 3% 浓度)、氯胺、氯化铵等溶液。CPVC 能提供较长的使用寿命、较低的维修成本, 并拥有良好的环境适应力。
- (4) 阻燃性能好。CPVC 的氧指数为 60, 所以其阻燃性高, 燃烧后不产生滴落物, 燃烧扩散慢, 可限制烟雾的产生, 并且不会产生有害气体。
- (5) 很多聚烯烃材料 (包括 PP、PE、PB 等) 遇水中余氯时可能会发生分解, 而 CPVC 则不会受水中的余氯的影响, 不会出现裂痕和崩漏^[5;6]。

1.1.4 CPVC 降解机理

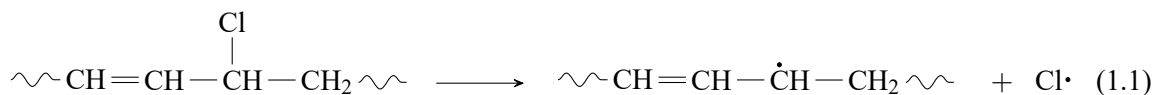
在加工过程中 PVC 具有较差的热稳定性, 极易发生降解脱除 HCl, 其重要原因是 PVC 分子链中的多种结构缺陷。通过红外光谱 (IR) 及核磁共振波谱观察发现, PVC 中的结构缺陷主要包括头-头结构、不饱和双键结构 (末端双键、内部双键及共轭双键)、不稳定氯结构 (烯丙基氯与叔碳氯)、支链结构 (短支链结构与长支链结构) 及二氯末端结构等。不稳定氯原子主要包括链端烯丙基氯、链内烯丙基氯和叔氯^[7], 其中烯丙基氯结构的含量远远高于叔碳氯结构的含量, 极易诱发 PVC 脱 HCl。CPVC 与 PVC 具有相似的结构, 分子链中也存在着这些结构缺陷, 并且 CPVC 树脂的加工稳定性远不如 PVC^[8]。

靖志国等^[9]利用 ^{13}C NMR 对 CPVC 分子链序列结构的测定发现, CPVC 分子中氯原子沿碳链分布情况复杂, 其分子链结构相当于氯乙烯、1,2-二氯乙烯以及 1,1-二氯乙烯的三元共聚物。CPVC 分子中主要结构的摩尔分数为: $-\text{CHCl}-$ 含量为 65%~70%; $-\text{CH}_2-$ 含量为 20%~30%; $-\text{CCl}_2-$ 含量为 5%~10%。随着 ω_{Cl} 的增大, $-\text{CHCl}-$ 和 $-\text{CCl}_2-$ 两种结构单元的总量增加, $-\text{CH}_2-$ 结构单元减少。在 ω_{Cl} 大于 65% 以后, CPVC 分子的主要性能由 $[-\text{CHCl}-\text{CHCl}-]$ 结构控制, 随着 $[-\text{CHCl}-\text{CHCl}-]$ 结构的增加, CPVC 的玻璃化转变温度提高, 耐热性增强。因而提高 CPVC 的性能需要在增加 $-\text{CHCl}-$ 结构和减少 $-\text{CH}_2-$ 结构的同时尽量避免 $-\text{CCl}_2-$ 结构和各种缺陷结构的产生。 $-\text{CCl}_2-$ 结构会使分子链的极性减小, 导致材料的玻璃化转变温度相应降低; 另外, $-\text{CCl}_2-$ 结构易使材料受热脱 HCl, 使分子链容易受热分解, 热稳定性变差。

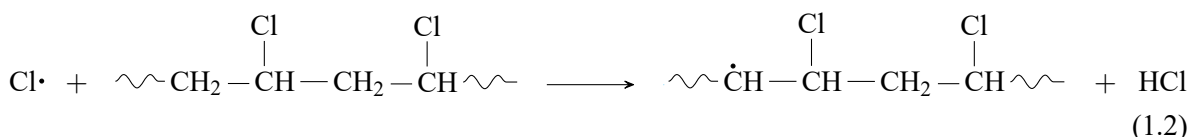
研究表明, CPVC 的热分解分为两步进行^[10]。第一步为脱除 HCl, 生成 $\sim\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{H})\sim$ 和 $\sim\text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{O})\sim$ 结构单元以及它们的共轭结构。第二步按 Diels-Alder 机理发生缩合反应, 进一步生成具有多环结构的含氯芳香族化合物。

含氯聚合物的脱 HCl 机理有单分子机理、离子型机理和自由基机理。马文光等^[11]通过 ESR^①的研究结果表明, CPVC 最可能发生的是自由基机理脱 HCl。其过程为不稳定氯原子在热的作用下脱离形成 Cl·, Cl· 进一步引发拉链式分解反应。如反应 (1.1) 至反应 (1.3) 所示。

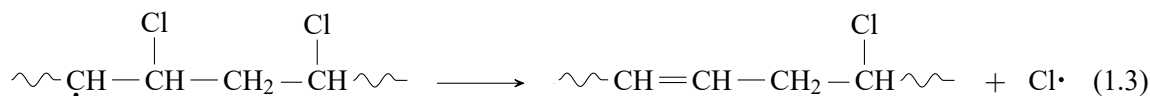
氯化聚氯乙烯分子中某些薄弱结构, 特别是烯丙基氯结构分解, 产生 Cl·:



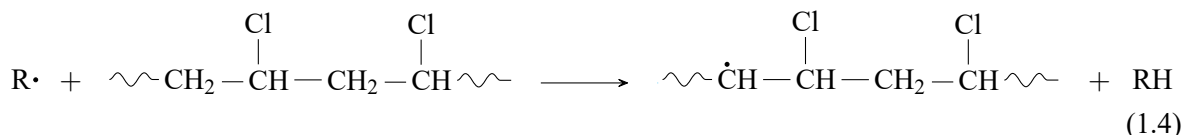
Cl· 从氯化聚氯乙烯分子中吸取氢原子, 形成链自由基。ESR 信号证明了大分子自由基的存在:



氯化聚氯乙烯链自由基脱除 Cl·, 在大分子中形成双键。新生成的 Cl· 促进反应 (1.2) 的发生, 使两步反应反复进行, 即发生拉链式脱 HCl 反应:



大分子末端的引发剂残基在热的作用下也会脱去形成自由基 R·, R· 又引起进一步的链锁分解反应:



在反应 (1.4) 之后, 又会连续地发生反应 (1.3) 和反应 (1.2)。分解生成的大分子自由基也会发生链的转移, 终止等反应形成支化、交联和不饱和双键结构。

1.1.5 CPVC 不稳定氯原子的测定

不稳定氯原子是降低 CPVC 热稳定性的主要原因。目前, 不稳定氯原子含量的唯一有效的测定方法是酚烷基化法^[12]。烯丙基氯与叔氯较一般的氯原子有较大的反应活性, 它们均可与苯酚发生取代反应, 如图 1.1:

第 1.2 节 CPVC 的结构与合成工艺

1.2.1 CPVC 分子结构

CPVC 是 PVC 与 Cl₂ 在热及引发剂等作用下反应生成的产物。研究表明, 在氯化反应中, 氯原子优先进攻 PVC 分子链中的 —CH₂— 基团, 而不是 —CHCl— 基团,

^①电子自旋法

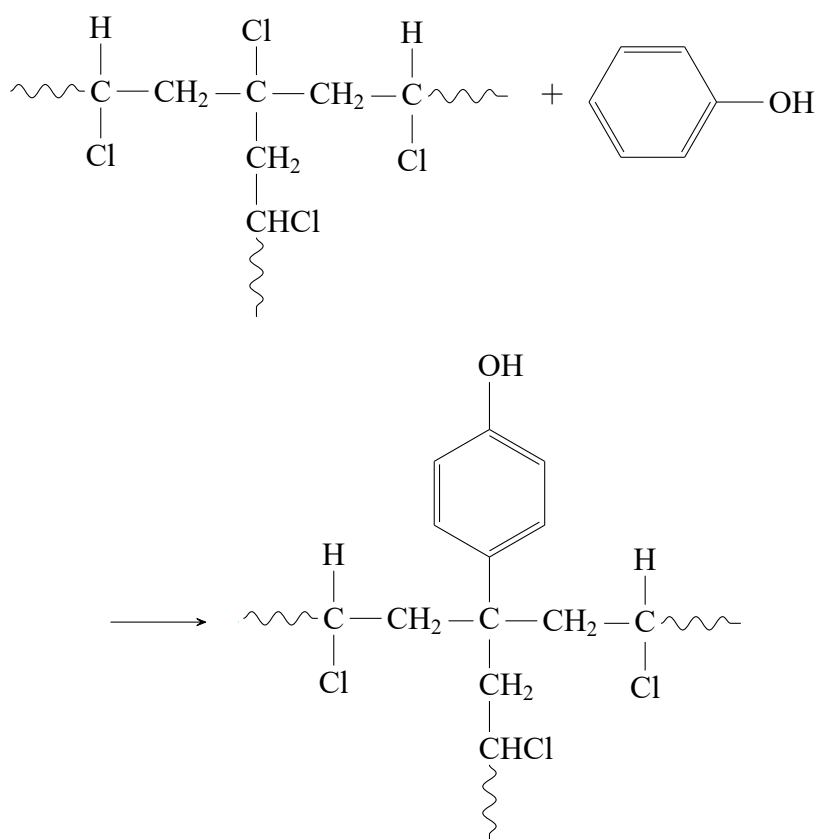


图 1.1: 不稳定氯原子与苯酚反应方程式

因此得到的 CPVC 主要是 $[-\text{CHCl}-\text{CHCl}-]$ 链节构成。当 CPVC 的 ω_{Cl} 低于 63% 时, 生成的大部分为 $[-\text{CHCl}-\text{CHCl}-]$ 结构, 具有一定的偶极矩, 使得分子间范德华力增强; 当 ω_{Cl} 高于 63% 时, 才逐渐生成极性较小的 $[-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-]$ 结构。由此可见, PVC 的氯化反应主要发生在亚甲基碳原子上, 生成 $[-\text{CHCl}-\text{CHCl}-]$ 链节; 其次再发生在次甲基碳原子上, 生成 $[-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-]$ 链节。随着氯化程度的提高, $[-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-]$ 与 $[-\text{CHCl}-\text{CHCl}-]$ 链节含量的比值增大。最终 CPVC 的 ω_{Cl} 由通氯量决定, 其性能主要取决于氯化工艺。

1.2.2 氯在 CPVC 中的分布

CPVC 的结构单元主要包括 3 种基本结构 (见图 1.2)。其中各种结构单元在分子链中的含量与分布情况会在很大程度上影响分子链的断裂速率和方式, 从而对 CPVC 的热稳定性以及加工性能产生很大的影响。因此, 测定 CPVC 中的 ω_{Cl} 及在分子链中的分布情况是非常重要的。

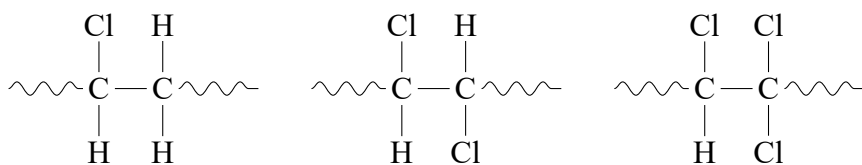


图 1.2: CPVC 分子链中 3 种基本结构单元

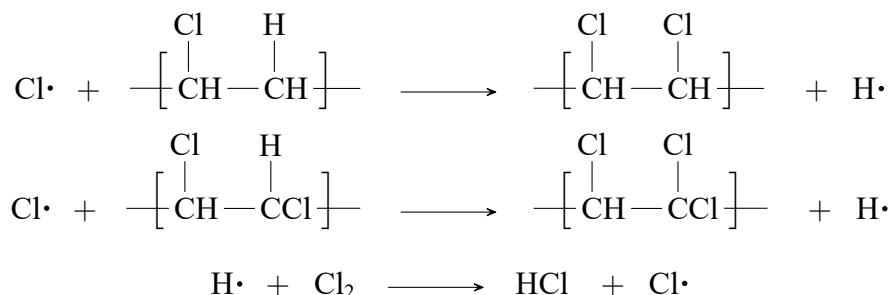
1.2.3 氯化反应机理

实验室中主要采用气固相光催化法氯化 PVC 制备 CPVC，此反应为自由基反应，反应过程分为链引发、链传递、链终止三个步骤^[13]，反应机理如下：

链引发反应：



链传递反应：



链终止反应：



常见的引发方式主要有单纯热引发、紫外光引发及低温等离子体引发。单纯热引发方式即单纯依靠加热使 PVC 分子产生自由基从而制备 CPVC，所得产品的 ω_{Cl} 较低，反应过程中物料极易发黏变黄从而影响氯化反应的进行；低温等离子体引发 PVC 氯化虽然能得到氯化均匀且具有较高 ω_{Cl} 的 CPVC，但是该引发方式制备 CPVC 较难实现工业化；采用紫外光引发方式能够得到氯化均匀且具有较高 ω_{Cl} 的 CPVC，若能解决工程问题，有望实现工业化，以期解决目前 CPVC 生产工艺中存在的环境污染、产品后处理繁琐等弊端。

1.2.4 CPVC 合成方法

目前，CPVC 树脂的生产工艺按氯化介质不同分为溶剂法、水相悬浮法和气固相法。溶剂法由于其使用有机溶剂、能耗较高，目前几乎被淘汰。水相悬浮法具有操作简单、产品性能较好等优点，是目前国内外 CPVC 生产所采用的主要方法。但该法流程较长，生产“三废”较多，成本相对较高。用气固相搅拌式氯化法生产 CPVC，流程简单、污染物排放小，但传热效果较差，不适宜大规模生产。

1.2.4.1 气固相法制备 CPVC

由张向京等^[13]报导的由气固相法制备 CPVC 的方法如下:

- (1) 准确称量 5.0 g PVC 粉末置于流化床反应器中;
- (2) 采用金属镀膜给反应器加热。料温达到 50~70℃ 时, 通入 N₂ 防止 PVC 被氧化。持续升温至 80℃ 后, 加大 N₂ 流量使物料流化, 并保持料温稳定。
- (3) 待达到氯化温度时, 打开紫外灯^①并开始通入 Cl₂, 通过调节 N₂ 与 Cl₂ 的流量来改变原料气中的 φ_{Cl_2} ^②, 尾气用 KOH 吸收。
- (4) 反应结束后, 用蒸馏水浸泡样品 0.5 h, 抽滤, 重复操作至中性后于 60℃ 真空干燥至恒重。

第 1.3 节 CPVC 加工与改性

不同用途和性能的 CPVC 制品其配方设计不同, 但是其基本配方都含有热稳定剂、润滑剂及其他助剂(如加工改性剂、冲击改性剂、填料、光稳定剂、着色剂、抗静电剂等)。

1.3.1 热稳定剂

由于 CPVC 树脂中的氯含量更高, 在加工过程中较 PVC 更易发生热分解释放氯化氢, 因此需选用合适的热稳定剂来防止降解的发生。

马玫等^[8]研究了复合铅体系对加工稳定性的影响。研究表明: 将三盐基硫酸铅与二盐基亚磷酸铅复合使用能提供比单独使用更好的稳定性, 与使用有机铅盐相近。铅盐稳定剂复合使用, 对 CPVC 确有协同效应, 6 份的铅盐稳定剂可以满足 CPVC 的加工需求。对于共稳定剂, 亚磷酸盐能与铅盐稳定剂产生协同效应, 随着亚磷酸酯的用量增大, CPVC 的塑化温度和平衡扭矩显著减小, 提高了塑化效果的同时也使其性能(维卡软化温度、冲击强度)得到了提高。

柯伟席等^[14]研究了二盐、三盐、有机锡稳定剂和复合铅盐类热稳定剂以及辅助稳定剂对 CPVC 热稳定性及加工性能的影响。研究表明: 复合铅盐类热稳定剂的稳定效果最好, 且使得 CPVC 更易于加工。对于辅助热稳定剂, 发现 Pb-St 和 Ba-St 具有良好的长期热稳定性及润滑性, 并且两者具有协同作用。随着辅助热稳定剂用量的增加, CPVC 的塑化时间呈先上升后下降的趋势, Pb-St 和 Ba-St 的用量为 0.7~ 份比较合适。

^①为充分活化 Cl₂ 并防止紫外光能量过高时造成 PVC 分解, 选择能量相对适中的波长为 300 nm 的紫外光作为引发光源。

^② φ_{Cl_2} : Cl₂ 的体积分数

1.3.2 润滑剂

第 1.4 节 CPVC 树脂的应用

CPVC 具有卓越的耐高温、抗腐蚀和阻燃性能，因此其市场应用状况良好。自 1960 年开始，CPVC 管材在美国开始应用，目前在北美已被普遍使用。其市场占有率由 1995 年的 20% 增加至 2000 年的 30%，2000 年的总销售量比 1984 年高 3 倍。

近 20 年来，我国的 CPVC 管材也高速发展，CPVC 树脂已成为除普通 PVC 树脂外用量最大的含氯树脂品种。下面介绍几种 CPVC 树脂在国内的应用情况。

1.4.1 CPVC 冷热水管

CPVC 管材广泛应用于家庭、办公室、医院、学校等楼房的采暖供热水管，甚至用作太阳能供水管和温泉供水管。使用 CPVC 冷热水管可提供一套清洁（细菌增长慢）、安全（静液压强度高）、易于安装（热膨胀系数低）、耐热、耐腐蚀、阻燃（氧指数高）、热损失少（热传导率低）的管道系统。

1.4.2 电力电缆用 CPVC 套管

CPVC 套管主要用于电力电缆的铺设并起导向和保护作用，更多的用于路灯目埋地电缆套管。CPVC 套管的维卡软化温度高于 93℃，不怕因电力电缆在套管发生超载短路而产生的高温。高压电力的输送过程中有电力的损耗，这些损耗的电能都变成了热能，因而电力电缆频繁发热，宜选用维卡软化温度较高的 CPVC 套管。

1.4.3 工业用 CPVC 管材

工业用 CPVC 管材的国家标准为 GB/T18998.2-2003《工业用氯化聚氯乙烯 (PVC-C) 管道系统第 2 部分：管材》。就该标准而言，其与 CPVC 冷热水管几乎是一样的。

第 1.5 节 热稳定剂概述

热稳定剂是一类能防止或减少聚合物在加工使用过程中受热而发生降解或交联，延长复合材料使用寿命的添加剂。CPVC 常用的热稳定剂主要种类有：铅盐类热稳定剂、金属皂复合热稳定剂、有机锡热稳定剂、稀土类热稳定剂。

1.5.1 热稳定剂分类

1.5.1.1 铅盐类热稳定剂

最重要的铅盐类稳定剂有三碱式硫酸铅 ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)、二碱式亚磷酸铅 ($2\text{PbO}\cdot\text{PbHPO}_3$)、二碱式硬脂酸铅 ($2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$) 和铅白 ($2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$)。铅盐稳定剂的热稳定作用较强,具有良好的介电性能,且价格低廉,与润滑剂配比合理时可使 CPVC 树脂的加工温度范围变宽、加工及后加工的产品质量稳定,故应用广泛。但铅盐有毒,不能用于接触食品的制品,也不能制得透明的制品,而且易被硫化物污染生成黑色的硫化铅。稳定机理:铅元素具有优异的的吸收 HCl 能力,且生成的氯化铅不会对 CPVC 分解产生催化作用。

1.5.1.2 金属皂类热稳定剂

金属皂类稳定剂即高级脂肪酸金属盐,有铅、钡、钙、铬、锌盐等。这类稳定剂热稳定性一般,但透明性、润滑性较铅盐好。金属皂类稳定剂的性能随金属种类和酸根离子不同而变化,基本规律是铬锌皂初期热稳定性好,钡、钙、镁、铝长期热稳定性好。故一般多使用 Ca/Zn 复合稳定剂和 Ba/Zn 复合热稳定剂。稳定机理: Cd 皂和 Zn 皂能吸收 HCl 且能置换烯丙基氯抑制多链烯的生成。Ba 皂和 Ca 皂能吸收 HCl。复合稳定剂能抑制锌烧,提高稳定性能。

1.5.1.3 有机锡热稳定剂

有机锡热稳定剂是含碳-锡的烷基化锡衍生物,烷基一般为甲基、丁基、辛基。它分为月桂酸锡、马来酸锡、硫醇锡。加入后制品的透明度好,耐候性优越。有机锡稳定剂制品与含硫物质接触会污染环境。辛基锡稳定剂和甲基锡稳定剂无毒,但使用价格昂贵。稳定机理:能置换不稳定氯原子和基团、与双键加成来起到稳定作用。

1.5.1.4 稀土类热稳定剂

稀土类稳定剂稳定效果好且无毒,同时与其他稳定剂有协同作用,但近年来国家保护稀土元素,这也限制了其进一步发展。

1.5.2 热稳定机理

热稳定剂的稳定机理主要有以下 4 种:

- (1) 吸收中和 HCl,抑制其自动催化作用。这类稳定剂包括铅盐类、有机酸金属皂类、有机锡化合物、环氧化合物、酚盐及金属硫醇盐等。它们可与 HCl 反应,抑制 CPVC 脱 HCl 的反应。
- (2) 置换 CPVC 分子中不稳定的烯丙基氯原子抑制脱 HCl。如有机锡稳定剂与 CPVC 分子的不稳定氯原子发生配位结合,在配位体中,有机锡与不稳定氯原子置换。

- (3) 与多烯结构发生加成反应,破坏大共轭体系的形成,减少着色。不饱和酸的盐或酯含有双键,与 CPVC 分子共轭双键发生双烯加成反应,从而破坏其共轭结构,抑制变色。
- (4) 捕捉自由基,阻止氧化反应。如加入酚类热稳定剂能阻滞脱 HCl,是由于酚给出的 H 原子自由基能与降解的 CPVC 大分子自由基偶合,形成不能与 O₂ 反应的物质,而具有热稳定作用。这种热稳定剂可具有一种或兼具几种作用。

第 1.6 节 润滑剂概述^[1]

润滑剂是一类用于降低熔体黏度和改善熔体的金属剥离性,从而延长材料的热稳定性以及提高加工性能的加工助剂。从实现的功能上进行分类,润滑剂可分为外润滑剂和内润滑剂。

1.6.1 外润滑剂

外润滑剂极性小,但却具有很长的碳链,其作用主要是降低聚合物和加工机械之间的摩擦,改善熔体的金属剥离性,调节混合物的熔点以及流变学性能,减少挤出负载,减少热稳定剂的消耗量。外润滑剂与聚合物的相容性较差,容易从熔料中往外迁移,在成型过程中能在熔料与模具间形成一层很薄的隔离膜,使塑料不粘住模具表面。但外润滑剂的加入对力学和耐热性能均会产生负面的影响。因此,在满足加工性能的基础上外润滑剂的假如落越少越好,即要求在相同的加入量时能够产生较好的润滑效果。

1.6.2 内润滑剂

内润滑剂与聚合物有良好的相容性,它在聚合物内部起着降低聚合物分子间内聚力的作用,从而降低大分子之间的摩擦,降低熔体黏度,降低熔体破裂和出膜膨胀。内润滑剂和聚合物长链分子间的结合是不强的,它们可能产生类似于滚动轴承的作用,因此其自身能在熔体流动方向上排列,从而互相滑动,使得内摩擦力降低。但加入内润滑剂对塑化时间以及产品的透明性的影响不大,但会降低材料的维卡软化点。

1.6.3 润滑剂的分类

润滑剂按化学结构可划分为脂肪酸酰胺类、烃类、脂肪酸类、酯类、醇类、金属皂类、复合润滑剂类。

1.6.3.1 脂肪酸酰胺类润滑剂

- (1) 硬脂酸酰胺：白色或淡黄褐色粉末，相对密度 0.96，分子量 283，熔点 98~103℃，溶于水，溶于热乙醇、氯仿、乙醚。具有优良的外部润滑效果和脱膜性，透明性、分散性、光泽性和电绝缘性亦佳，无毒。是 PVC、PS、UF 等树脂加工润滑剂，还可作为聚烯烃的爽滑剂和抗粘连剂。一般用量 0.1%~2.0%。
- (2) N,N-亚乙基双硬脂酰胺 (EBS)：白色或乳白色粉末或粒状物。相对密度 0.98，分子量 593，熔点 142℃，不溶于水，溶于热的氯代烃类和芳烃类溶剂。广泛用于爽滑剂、抗粘连剂、润滑剂和抗静电剂。无毒，适用于 PE、PP、PS、ABS 树脂及热固性塑料的内部和外部润滑剂。一般用量为 0.2%~2.0%。
- (3) 油酸酰胺：白色粉末状、碎片状或珠粒状物。相对密度 0.90，分子量 281，熔点 68~79℃，不溶于水，溶于乙醇等许多溶剂。无毒，可作为 PE、PP、PA 等塑料的爽滑剂、防黏剂，改善加工成型性能，还具有抗静电效果，可减少灰尘在制品表面的附着，在 PVC 加工成型中本品是良好的内部润滑剂。
- (4) 芥酸酰胺：形状、性能及用途与油酸酰胺相似，比油酸酰胺更佳。
- (5) 硬脂酸正丁酯 (BS)：淡黄色液体，相对密度 0.855~0.862，溶于大多数有机溶剂，微溶于甘油、乙二醇和某些胺类，与乙基纤维素相容，与硝酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、氯化橡胶等部分相。本品无毒，作为树脂加工时的内部润滑剂，具有防水性和较好的热稳定性，可用于涂料。虽与 PVC 不相容，但可作为 PVC 透明片挤出、注塑、压延的润滑剂、脱膜剂。一般用量 0.5%~1.0%。
- (6) 甘油三羟硬脂酸酯：粉末状物，熔点 85~87℃。本品无毒，具有优良的耐热性和流动性。可作为 PVC、ABS、MBS 的润滑剂和爽滑剂和合成橡胶的脱膜剂。一般用量为 0.25%~1.5%。

1.6.3.2 烃类润滑剂

- (1) 微晶石蜡：白色或微黄色鳞片状或粒状物，固体相对密度 0.89~0.94，液体相对密度 0.78~0.81，熔点 70~90℃，溶于非极性溶剂，不溶于极性溶剂。热稳定性、润滑性优于石蜡，但会降低凝胶化速度，故用量不宜过大。无毒，常与硬脂酸丁酯或高级脂肪酸并用，用于塑料润滑剂。一般用量 0.1%~0.2%。
- (2) 液体石蜡：无色透明液体，相对密度 0.89，凝固点 -35~-15℃，溶于苯、乙醚、二硫化碳，微溶于醇类，在热稳定及润滑性均良好。用于 PVC、PS 等树脂加工时，作为内润滑剂，与树脂相容性差。添加量一般为 0.3%~0.5%，过多时，反而使加工性能变坏。
- (3) 固体石蜡：白色固体，相对密度 0.9，熔点 57~60℃，不溶于水，溶于汽油、氯仿、二硫化碳、二甲苯、乙醚等有机溶剂，微溶于醇类。属于外润滑剂，可改善制品表

面光泽,为非极性直链烃,不能润湿金属表面,也就是不能阻止 PVC 黏金属壁,只有与硬脂酸钙并用时,才能发挥协同效应,但其相容性、分散性和热稳定性均比较差。本品无毒,用于 PVC、PE、PP、PS、ABS、PBT、PET 及纤维素等塑料。

- (4) 氯化石蜡:石蜡经氯化而制得。无臭透明液体,含氯量有 42%, 52%, 70% 等多种,与 PVC 相容性好,还起增塑剂、阻燃剂的作用,但透明度差,用量在 0.3% 以下,与其他增塑剂并用效果较好。一般用量 0.3%。
- (5) 聚乙烯蜡:又称低分子量聚乙烯,白色粉末或片状物,为乙烯的低度聚合产品。相对密度为 0.9~0.93,分子量 1000~5000,软化点 100~115°C,具有良好的中期及后期润滑性,能起防黏剂作用,在色母粒加工中作颜料分散剂,在 PVC-U 中作润滑剂,在 PVC、PE、PP、ABS、PET、PBT 塑料成型中作润滑剂和脱模剂。一般用量 0.1%~0.5%。
- (6) 氧化聚乙烯蜡:白色粉末或珠粒状固体,为含羧酸的低分子量聚乙烯,并含有醇、酮及酯类化合物,由于氧化使烷烃链上生成一定数量的羧基和羟基(均为极性基团,故提高了它在 PVC 的相容性,使其同时兼有良好的内、外润滑性能,并赋予制品良好的透明性和光泽性,与高级脂肪或脂肪酸进行部分酯化,或用氢氧化钙进行部分皂化,得到的衍生物均具优异的内、外润滑性能。主要应用于 PVC、PE、PP、ABS、PBT、PET 等树脂的优秀润滑剂。用量 0.1%~1.0%。

1.6.3.3 复合润滑剂

复合润滑剂是具有良好的内、外润滑剂的功效。常用的复合润滑剂有:石蜡类、金属皂与石蜡复合、脂肪酰胺与其他润滑剂复合物、一褐煤蜡为主体的复合润滑剂、稳定剂与润滑剂的复合体系。

1.6.3.4 硅氧烷润滑剂

硅氧烷系作为脱模剂、防粘连剂和润滑剂广泛应用于酚醛、环氧、聚酯等塑料的加工成型上。常用的品种有聚硅氧烷、合成蜡、硅油、二氧化硅和硅藻土等。

- (1) 甲基硅油:即聚二甲基硅氧烷,无色、无味,透明、黏稠液体,分子量为 5000~10000,溶于乙醚、苯、甲苯,部分溶于丙酮、乙醇、丁醇,不溶于甲醇、环己醇、石蜡油、植物油。可在 -50~200°C 范围内使用。具有优良的耐高、低温性能,透光性、电性能、增水性和化学稳定性均良好。用作为脱模润滑剂。
- (2) 苯甲基硅油:即聚甲基苯基硅氧烷,性能同甲基硅油。
- (3) 乙基硅油:即聚二乙基硅氧烷,无色或浅黄色透明液体,平均分子量 300~10000。溶于乙醚、氯仿、甲苯。可与石油产品任意混合,使用温度 -70~150°C,具有优良的润滑性和电绝缘性,表面张力较小,防水、耐化学腐蚀性能好。可以作为脱模剂和润滑剂应用于塑料、橡胶加工润滑剂。

1.6.4 常用树脂所适用的润滑剂

- (1) 聚氯乙烯：适用：液体石蜡、固体石蜡、高熔点石蜡、聚乙烯蜡、乙撑双硬脂酰胺、酯蜡硬脂酸丁酯、单硬脂酸甘油酯、金属皂、硬脂酸、硬脂醇。
- (2) 聚乙烯、聚丙烯：适用：乙撑双硬脂酰胺、硬脂酰胺、油酸酰胺、硬脂酸钙、硬脂酸锌、高沸点石蜡、微晶石蜡、脂肪酸。
- (3) 聚苯乙烯：适用硬脂酸锌、乙撑双硬脂酰胺、高熔点石蜡、硬脂酸丁酯。
- (4) ABS 树脂：适用硬脂酸锌等金属皂、脂肪酰胺、乙撑双硬脂酰胺、高熔点石蜡。
- (5) 聚酰胺：适用油酸酰胺、硬脂酰胺、乙撑双硬酯酰胺。
- (6) PBT/PET 树脂：适用硬脂酸锌、硬脂酸钙、脂肪酰胺、高熔点石蜡、聚乙烯蜡。
- (7) 酚醛、氨基树脂：适用硬脂酸锌等金属皂、脂肪酰胺、乙撑双硬脂硬酰胺、高熔点石蜡

第二章 实验试剂与设备

第 2.1 节 原料准备

2.1.1 外润滑剂

外润滑剂使用 *Honeywell* 公司的 AC-316、AC-617、AC-629，具体参数见表 2.1。

表 2.1: AC-316、AC-617、AC-629 的物理参数对比

产品型号	密度/(g/cm ³)	滴点/°C	黏度 @ 140°C/Pa·s
AC-316	0.98	140	8500
AC-617	0.91	101	180
AC-629	0.93	101	200

- (1) 树脂：氯化聚氯乙烯 (CPVC)
- (2) 抗冲改性剂：
- (3) 热稳定剂：有机锡 (TMG-234)、有机锡 (实验室)、液体有机锡
- (4) 外润滑剂：AC-316、AC-617、AC-629、PEW-0380、A 蜡、OP 蜡
- (5) 内润滑剂：汉高 G-60、OA2 蜡、E 蜡
- (6) 加工助剂：
- (7) 钛白粉：

第 2.2 节 制样设备

- (1) 高速混合机
- (2) 双辊开炼机

(3) 平板硫化机

(4) 切割设备

第 2.3 节 表征仪器

1. 转矩流变仪
2. 热烘箱
3. 动态热机械分析仪 (DMA)
4. 维卡软化仪
5. 万能试验机

第三章 研究方案及步骤

图 3.1: 研究方案流程图

第 3.1 节 配方设计原则

CPVC 润滑体系与热稳定体系采用控制变量法进行配方设计，配方的基本组成如表 3.1 所示

表 3.1: CPVC 基本配方设计表

CPVC	抗冲击改性剂	热稳定剂 ^①	外润滑剂 ^②	内润滑剂 ^③	加工助剂	钛白粉
100 ^④	8	2	1.3	1.2	3	2

第 3.2 节 制样流程

3.2.1 混料

配混料混合效果的好坏将直接影响制品的均匀性与力学性能，因而该步采用高速混合机进行原料的混合。

按配方准确称量各助剂，将 CPVC 树脂及各助剂按顺序加入到高速混合机中，混合 3 分钟制成配混料。为防止因摩擦生热使得 CPVC 发生热分解，采用每搅拌 2 s 暂停 3 s 的间歇式搅拌方法，控制在较低的温度。

^①包括有机锡 (TMG-234)、有机锡 (实验室)、液体有机锡

^②包括 AC-316、AC-617、AC-629、PEW-0380、A 蜡、OP 蜡

^③包括汉高 G-60、OA2 蜡、E 蜡

^④均表示份数

3.2.2 塑化开炼

该步是将制得的配混料加入到双辊开炼机中，通过控制两个辊筒的转速比使得物料受到剪切作用，从而达到塑炼的混合效果。

通过对 CPVC 玻璃化转变温度 T_g 与热分解温度 T_d 的参考，将双辊开炼机的辊温设定为 190°C 。将配混料加入到开炼机中反复进行塑化开炼，塑化时间约 5 min。

3.2.3 压片

在 180°C 、10 MPa 条件下，采用平板硫化机热压 3 min 左右，重复开合压板排气 4~5 次，再冷压 5 min 即得到待测试样片。

3.2.4 切割

按照最终性能测试的要求，将样片切割成标准样条。

第 3.3 节 表征方法

对标准样条进行力学、热学、断面形貌等性能的测试与表征。

3.3.1 动态热稳定性

动态热稳定性是指在热、空气和剪切力的共同作用下，热稳定剂抵抗 CPVC 热分解的能力。本实验采用转矩流变仪进行测试。首先将流变仪的温度设定为 205°C ，转速为 50 r/min。将 60 g 的样品加入到流变仪中，记录流变仪的转矩随时间的变化。在最终得到的转矩-时间曲线中，如图 3.2 所示，第一个峰为熔化峰，所对应的转矩为熔化转矩（fusion torque）。熔化峰之后，由于物料进一步塑化并且熔体温度上升，使试样转矩下降，并随着熔体温度趋于恒定，转矩曲线呈现基本平稳段，所对应的转矩称为熔体转矩（melt torque），也称平衡转矩。平衡转矩可用于评定样品的加工性能，平衡转矩越小，样品加工时所需的能耗越小，对设备的损耗也越小。随着试验的继续，CPVC 发生分解，此时曲线急速上升，混合物的长期热稳定性就是根据从熔化峰到转矩突然增大点所经历的时间来评定。

3.3.2 静态热稳定性

CPVC 配混料在加工或再加工过程都会在较高温度的设备中停留一定时间，CPVC 制品在使用过程中也会经受一定的环境温度，这就要求热稳定剂能赋予 CPVC 以合适的静态热稳定性。根据 CPVC 热分解导致物料颜色变化或释放出氯化氢的特征，建立

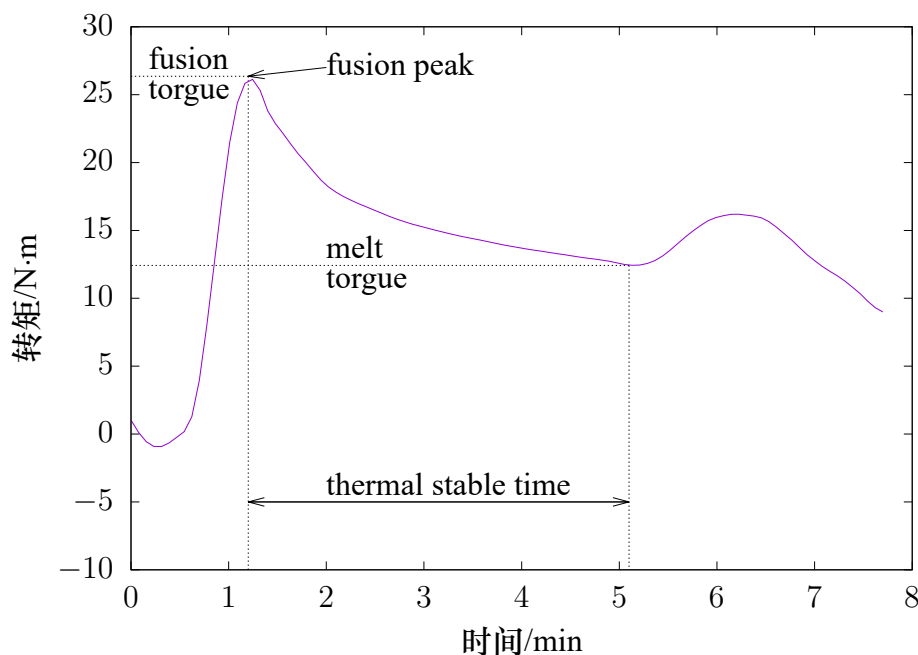


图 3.2: CPVC 转矩-时间曲线示例图

了变色法和脱氯化氢法两类评价静态热稳定性的方法。本实验采用变色法^①进行 CPVC 静态热稳定性的表征。

烘箱法：将边长 15 mm，厚度约 1 mm 的正方形试样，放在平铺于架子上的新的干净铝箔上面，在强制鼓风烘箱中于高温下加热不同时间。每隔一定时间取出一片试样，从测试开始至最初观察到颜色变化即为初期热稳定性，从测试开始至试样完全变黑的时间则为长期热稳定性。

3.3.3 玻璃化转变温度

本实验中采用 DMA 对玻璃化转变温度进行测试。DMA 是对试样施加恒定振幅的正弦交变应力，观察应变随温度或时间的变化规律，从而计算力学参数用以表征材料粘弹性的一种试验方法。在聚合物玻璃化转变过程中，其粘弹性有很大改变，从而可用 DMA 测定 T_g 。DMA 曲线通常有储能模量、损耗模量、损耗因子这三个信号，对应的 T_g 也可有三种取法，分别为储能模量的台阶式下降曲线部分的起始点、损耗模量的峰值温度、损耗因子^②的峰值温度。本实验取损耗因子的峰值温度作为最终测试得到的玻璃化转变温度。如图 3.3 所示，在加热过程中，样品的损耗因子出现了一个峰值，取峰值所在温度为样品的玻璃化转变温度。

^①执行标准 GB/T 9349—2002 《聚氯乙烯、相关含氯均聚物和共聚物及其共混物热稳定性的测定变色法》

^②损耗角正切： $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$

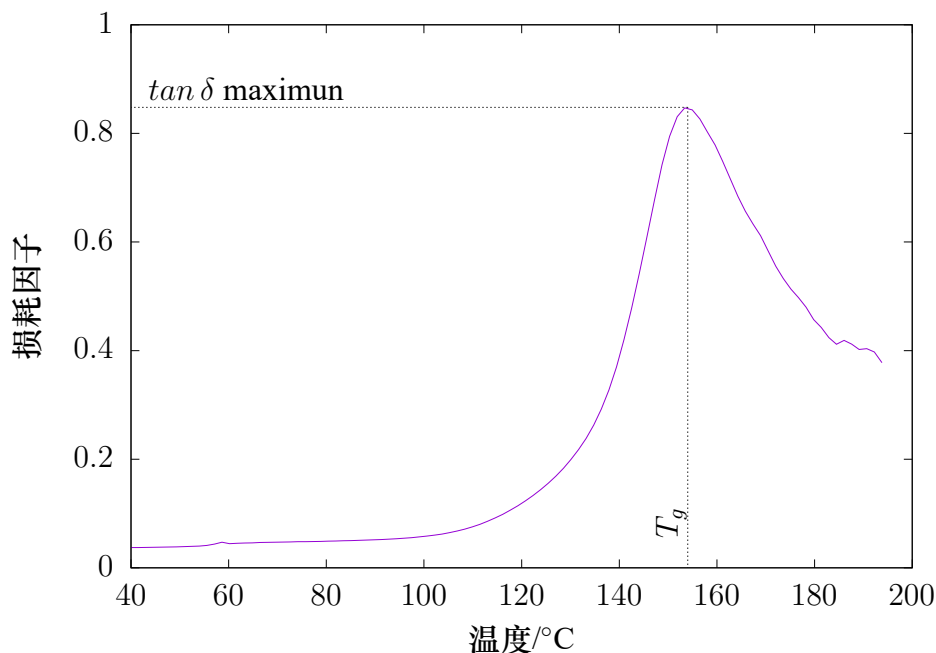


图 3.3: CPVC DMA 损耗因子-温度曲线示例图

3.3.4 维卡软化点

维卡软化点是将热塑性塑料置于特定液体传热介质中，在一定的负荷、一定的等速升温条件下，测定试样被 1 mm^2 针头压入 1 mm 时的温度^①。实验测得的维卡软化点适用于控制质量和作为衡量材料热性能的一个指标，但不代表材料的使用温度。

3.3.5 拉伸强度

拉伸强度定义为断裂前试样所能承受的最大应力，单位为 MPa，用来评价材料的抗拉性能。拉伸强度的计算公式见式 (3.1)，其中 P 为样品承受的最大载荷， b 和 d 分别为试样的宽度和厚度。

$$\sigma_t = \frac{P}{bd} \quad (3.1)$$

本实验中采用万能试验机进行拉伸强度测试^②，设置拉伸速率为 10 mm/min ，夹具距离为 80 mm ，样条的最窄宽度为 6 mm ，厚度为 4 mm 。

^①执行标准 GB 1633-1979

^②执行标准 GB/T 1040.2-2006

3.3.6 弯曲强度

弯曲强度是指材料在弯曲负荷作用下破裂或达到规定弯矩时能承受的最大应力,此应力为弯曲时的最大正应力,以 MPa 为单位。它反映了材料抗弯曲的能力,用来评价材料的弯曲性能。横力弯曲时,弯矩 M 随截面位置变化,一般情况下,最大正应力 σ_{max} 发生于弯矩最大的截面上,且离中性轴最远处。因此,最大正应力不仅与弯矩 M 有关,还与截面形状和尺寸有关。最大正应力计算公式见式 (3.2),其中 σ_{max} 为最大弯矩, W 为抗弯截面系数。

$$\sigma_{max} = \frac{M_{max}}{W} \quad (3.2)$$

本实验同样使用万能试验机进行弯曲强度测试^①, 设置移动速率为 2 mm/min, 样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm, 跨度为 64 mm。

3.3.7 缺口冲击强度

冲击强度是材料在受到冲击后断裂吸收冲击能量的能力,用于评价材料的抗冲击能力或判断材料的脆性和韧性程度。缺口冲击强度的计算公式见式 (3.3),其中 aiN 为缺口冲击强度 (Izod impact strength of a notched specimen), $x\%$ 为实验测得百分比, S 为缺口处截面面积。

3.3.8 SEM 观测冲击断裂面样貌

$$aiN = \left(\frac{2.57J \times x\%}{S} \right) KJ/m^2 \quad (3.3)$$

本实验采用落锤冲击强度仪进行缺口冲击强度测试^②, 缺口形状为“V”形, 深度为 2 mm, 落锤满载能量为 2.75 J。

^①执行标准 GB/T 9341-2008

^②执行标准 ISO 180/1A

第四章 CPVC 润滑体系研究

第 4.1 节 配方设计

使用 3 种氧化聚乙烯蜡：AC-316、AC-617、AC-629 以及 1 种聚乙烯蜡：PEW-0380 进行配方设计。保持其他助剂的种类和含量不变，独立改变外润滑剂的种类设计了 4 种配方，具体配方见表 4.1：

表 4.1: CPVC 外润滑剂配方设计表

CPVC	抗冲击 改性剂	有机锡	AC- 316	AC- 617	AC- 629	PEW- 0380	汉高 G-60	加工 助剂	钛白粉
100	8	2	1.3				1.2	3	2
100	8	2		1.3			1.2	3	2
100	8	2			1.3		1.2	3	2
100	8	2				1.3	1.2	3	2

第 4.2 节 制样

第五章 CPVC 热稳定体系研究

第六章 实验数据与处理

第 6.1 节 外润滑剂测试

6.1.1 动态热稳定性

由转矩流变仪测得的数据绘制转矩-时间曲线，见图 6.1。

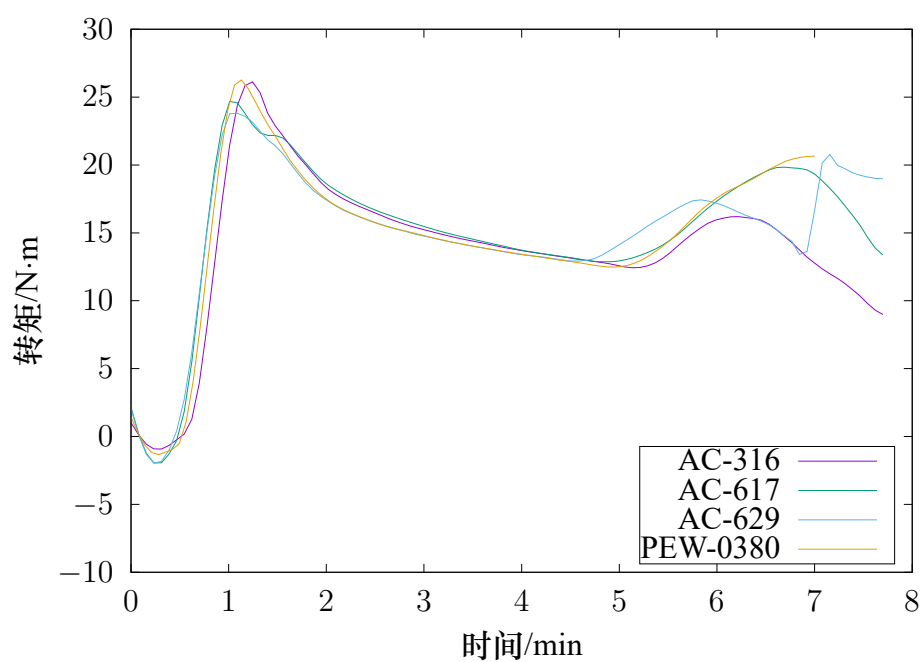


图 6.1: 外润滑剂动态热稳定性

由图 6.1 可得到该体系的熔化转矩、平衡转矩与热稳定时间^①，具体数据见表 6.1。
由表中数据














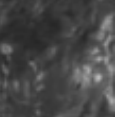






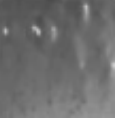







^①见 19 页 3.3.1 动态热稳定性

表 6.1: 动态热稳定性能数据表

润滑剂种类	熔化转矩/ N·m	平衡转矩/ N·m	热稳定时间/ min
AC-316	29.6	12.1	6.2
AC-617	26.5	12.5	6.6
AC-629	24.9	12.4	5.9
PEW-0380	28.0	12.2	7.3

6.1.2 静态热稳定性

表 6.2: 热烘箱法测定样品颜色随时间变化

Sample	加入不同种类稳定剂的 CPVC 试样 180°C 烘箱中颜色随时间的变化						
	0 min	20 min	30 min	70 min	120 min	250 min	360 min
AC-316							
AC-617							
AC-629							
PEW-0380							

6.1.3 玻璃化转变温度

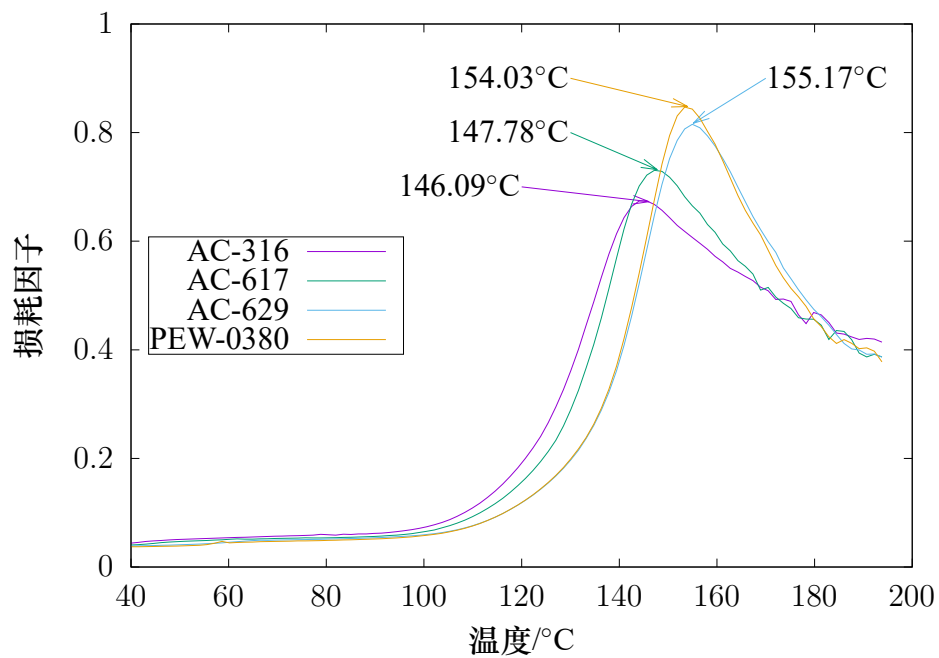


图 6.2: 外润滑剂玻璃化转变温度

第 6.2 节 内外润滑剂组合体系测试

6.2.1 玻璃化转变温度

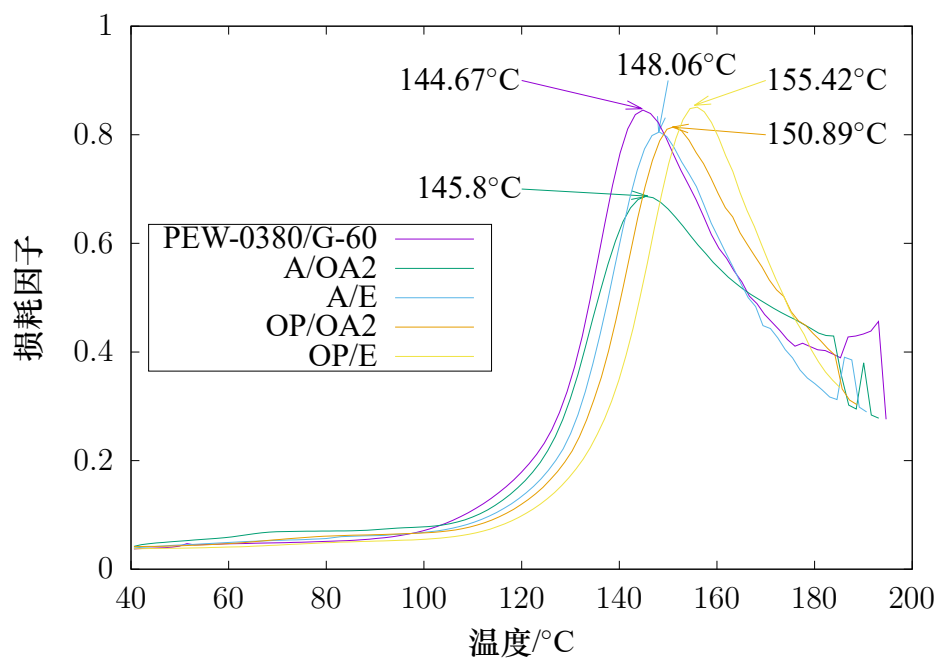


图 6.3: 内外润滑剂组合玻璃化转变温度

第 6.3 节 热稳定体系测试

6.3.1 动态热稳定性

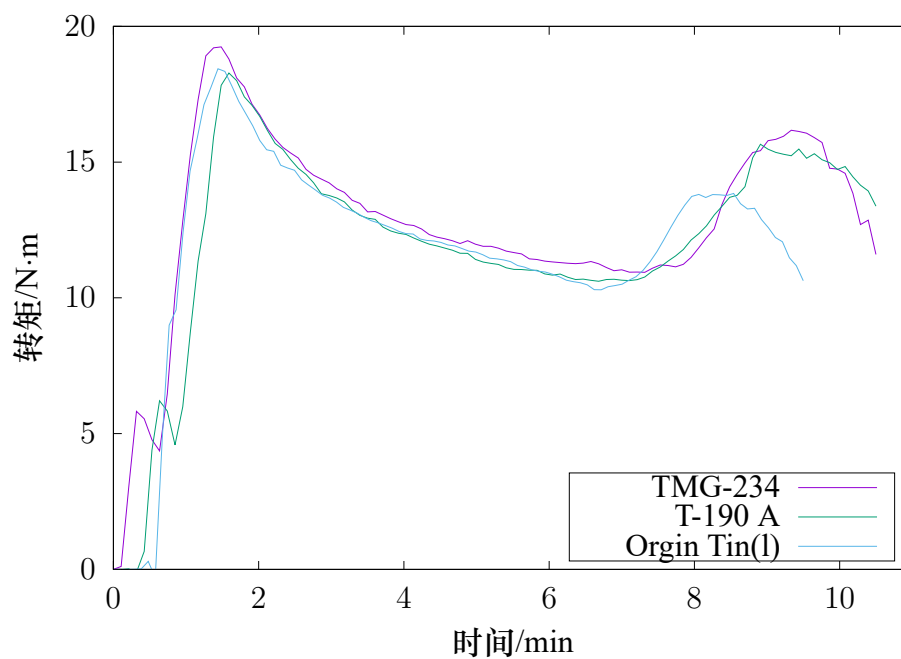


图 6.4: 热稳定剂动态热稳定性

6.3.2 玻璃化转变温度

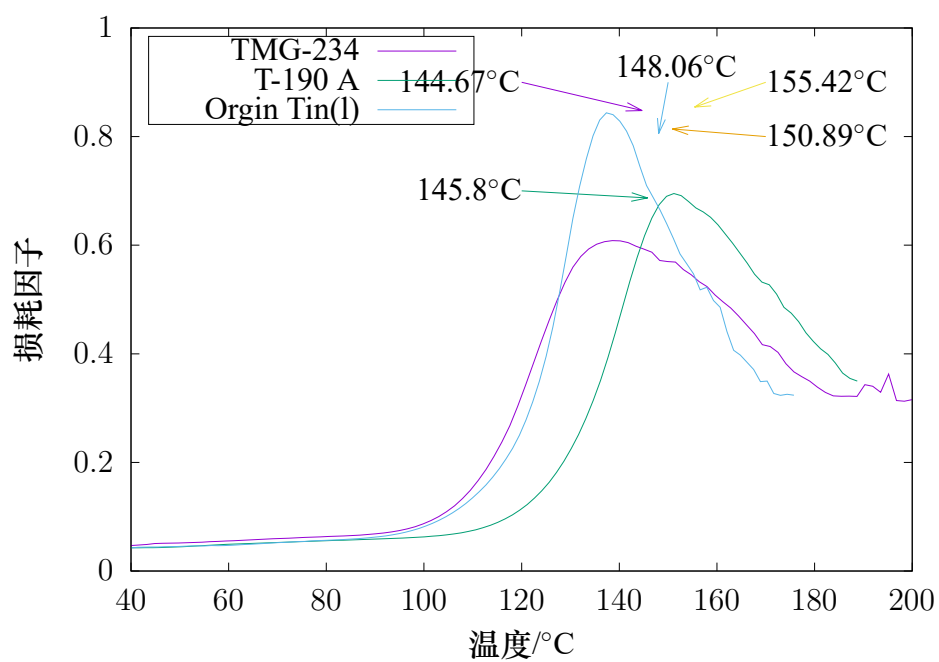


图 6.5: 热稳定剂玻璃化转变温度

参考文献

- [1] 毛季红. 热稳定剂和润滑剂对氯化聚氯乙烯树脂性能的影响. 中国塑料, Vol.23 (11):63–68, 2009.
- [2] 周秉武. 氯化聚氯乙烯管材性能及应用. 第 19 届全国氯碱行业技术年会论文集, pages 201–202, 205, 2001.
- [3] 管延彬. 氯化聚氯乙烯的发展概况. 聚氯乙烯, Vol.1:4–10, 2002.
- [4] 赵劲松; 付志敏. CPVC 树脂的应用现状. 聚氯乙烯, Vol.41(8):19–27, 8 2013.
- [5] 吕咏梅. 氯化聚氯乙烯生产与应用. 杭州化工, Vol.32:11–13, 2002.
- [6] 黄静雯. 氯化聚氯乙烯 (CPVC) 冷热水管系统. 塑料, Vol.30:54–56, 2001.
- [7] 周达飞; 王书忠; 俞蔼默. 悬浮法聚氯乙烯树脂的研究——酚烷基化法测定聚氯乙烯的不稳定氯原子. 聚氯乙烯, (6):1–11, 1983.
- [8] 马玫; 胡行俊; 麦伟宗; 雷祖碧. CPVC 加工稳定性研究-复合铅体系. 合成材料老化与应用, Vol.37(1):16–19, 2008.
- [9] 靖志国; 刘军; 熊新阳. CPVC 的不稳定性分析. 聚氯乙烯, Vol.42(4):32–38, 2014.
- [10] Robert P. Lattimer, Jerry B. Pausch, and Henk L. C. Meuzelaar. Pyrolysis studies of chlorinated poly(vinyl chloride). *Macromolecules*, 16(12):1896–1900, 1983. doi: 10.1021/ma00246a017. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ma00246a017>.
- [11] 马文光; 张正柏; 张玉田. 氯化聚氯乙烯热稳定研究进展. 聚氯乙烯, (5):40–49, 1988.
- [12] Gabriela Robilă; E. C. Buruiană; A. A. Caraculacu. Determination of labile chlorine in PVC with the aid of phenolysis reaction. *European Polymer Journal*, Vol.13(1):21–24, 1977.
- [13] 张向京; 郭欣欣; 马瑞平; 乔永智; 熊春燕; 胡永琪. 气固相法合成氯化聚氯乙烯树脂. 合成树脂及塑料, Vol.28(4):5–8, 2011.

- [14] 柯伟席; 王澜; 张萌; 杜文硕; 沈传熙. CPVC 热稳定性能研究. 中国塑料, Vol.25(3): 34-38, 3 2011.