

CPVC/ABS 共混物的组成与性能关系研究

摘要

氯化聚氯乙烯(CPVC)因其较高的氯含量,在力学性能、耐热性能和阻燃性能等方面优于聚氯乙烯,但其加工性能和抗冲击性能较差。为了解决这些问题,本文以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)为流动改性剂,以氯化聚乙烯(CPE)为增韧剂对 CPVC 进行改性。通过对三元共混体系配比规律的研究,以获得各组分间的最佳配比。在系统研究共混体系的力学性能、流变性能和阻燃性能以及分析配方中各组分对 CPVC 合金性能影响的基础上,实现进一步优化工艺和配方的目的。

研究表明: CPE 对 CPVC/ABS 共混体系具有优良的增韧作用; ABS 树脂可以有效的降低 CPVC/ABS 合金的平衡扭矩,改善共混体系的流动性;当 CPE 用量固定时,CPVC 和 ABS 的质量配比为 7:3,合金具有较好的综合性能;无机组分 Sb_2O_3 可以显著提高 CPVC/ABSCPE 合金的阻燃性能;良好的润滑体系不仅可以降低共混体系的平衡扭矩,还有助于延长共混体系的热稳定时间。

关键词: 氯化聚氯乙烯(CPVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、相容剂、共混、改性

STUDY ON THE RELATIONSHIP BETWEEN COMPOSITIONS AND PROPERTIES OF CPVC/ABS BLENDS

ABSTRACT

Chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) has better mechanical properties and flame retardant properties than PVC, because CPVC has higher chlorine content. But the processing properties and impact strength of CPVC is poorer. In this paper, we chose acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) as processing modifier and CPE as toughness modifier in order to modify CPVC. The mechanical properties, flame retardant properties and rheological properties of blend system were studied and various factors in the formulations which could influence the properties of ternary blends were analyzed in order to obtain better formulations and processing techniques of the ternary blends.

The results showed that chlorinated polyethylene (CPE) had good toughening effect on CPVC/ABS/CPE ternary blends. The torques of CPVC/ABS/CPE ternary blends decreased significantly with the content

of ABS increasing. CPVC/ABS/CPE ternary blends would have better mechanical properties when the ratio of CPVC and ABS is 7:3. Improvement of flame retardant properties of blend system was preferred by introducing Sb_2O_3 . The good lubricant system can not only lowered torques of blend system, but also extended the thermal stability time of blends system.

Keywords: CPVC; ABS; CPE; blending; modification

北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 马军 日期： 2010年6月4日

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 马军 日期： 2010年6月4日
导师签名： 王树青 日期： 2010.6.4

第一章 绪论

1.1 氯化聚氯乙烯概况

1.1.1 氯化聚氯乙烯的历史和现状

氯化聚氯乙烯（CPVC）又叫过氯乙烯，是聚氯乙烯进一步氯化的产物，是PVC重要的改性品种。一般将PVC树脂粉碎后，经氯化、过滤、水洗、中和、干燥五个步骤即可得到氯化聚氯乙烯。目前主要有三种生产方法：溶液法、悬浮法、气固相法。理论上氯化聚氯乙烯最高含氯量可达73.2%，一般生产的氯化聚氯乙烯含氯量在61%~68%。随着含氯量的增加，氯化聚氯乙烯极性元素的含量增加，其物理机械性能，特别是耐候性、耐老化性、耐腐蚀性、耐高温能力、变形性、可溶性及阻燃自熄性均比聚氯乙烯有较大提高。因此，氯化聚氯乙烯在很多领域都有应用，而且具有很大的市场潜力和应用前景^[1,2]。

氯化聚氯乙烯树脂的生产最早始于20世纪30年代，由西德AG法本公司用溶液法制得。之后，随着氯化聚乙烯生产技术的改进，水相悬浮法逐渐成为了最重要的生产方法。1958年美国的古德里奇公司首先采用水相悬浮法制的氯化聚氯乙烯树脂，随后，美、日、德、法等国也相继研究并建成氯化聚氯乙烯生产装置。近年来，世界氯化聚氯乙烯的开发和应用发展迅速，对氯化聚氯乙烯树脂的需求急剧增加。目前世界总生产能力已超过10万t/a，均采用水相悬浮法。特别是在欧美日本等发达国家和地区，氯化聚氯乙烯冷热水管已广泛用于民用建筑、办公大楼、酒店、医院、学校，甚至用作太阳能供水管和温泉管道等。

我国于20世纪60年代中期，开始研制和生产氯化聚氯乙烯树脂，主要研制单位为锦西化工研究院和上海氯碱化工股份有限公司，多采用溶液法，且生产规模较小，产量低。安徽省化工研究院于20世纪70年代中期开始水相悬浮法氯化聚氯乙烯研制。目前，我国氯化聚氯乙烯四氯化碳溶剂法工艺与水相悬浮法工艺并存，装置规模小，产量低，产品质量差，与美、日、法等国相比，仍然存在着较大的差距。1992年国内氯化聚氯乙烯产量为1900t，1995年约2500t，目前的

总产量不足万吨。2003 年我国用于硬制品的氯化聚氯乙烯树脂的消费量在 8000t 以上, 其中建材行业近几年需求增长较快。我国氯碱等化工行业也是氯化聚氯乙烯硬制品的消费大户, 已开始大量用于腐蚀性液体和气体的管道输送, 估计化工行业氯化聚氯乙烯年消费量在 4000t 以上, 由于我国的氯化聚氯乙烯产品质量档次不高, 用于管材、型材等硬制品的氯化聚氯乙烯需大量进口, 氯化聚氯乙烯型材、管道、管件、阀门和板材等也有一定的进口量。因此, 我国的氯化聚氯乙烯的成产技术有较大的提高空间^[3]。

1.1.2 氯化聚氯乙烯的性能特点

CPVC 的含氯量高于 PVC, 较高的氯含量赋予了 CPVC 优异的物理机械性能、耐候性、耐老化性、耐腐蚀性、耐高温能力、变形性、可溶性及阻燃自熄性等。CPVC 树脂的性能指标与 PVC 的对比见表 1-1^[4]。

表 1-1 CPVC 树脂与 PVC 树脂的性能比较

性质	CPVC	PVC
密度/(kg/m^3)	1450~1580	1380~1450
维卡软化温度/ $^{\circ}\text{C}$	90~125	72~82
邵氏硬度 D	95	93
拉伸强度/MPa	54~70	43~58
弯曲强度/MPa	120	105
断裂伸长率/%	50	120
线性热胀系数/ 10^{-3}	7.5~8.0	6.0~7.0
导热系数	0.105	0.105
比热容/[$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{k})$]	1.47	2.10

与 PVC 树脂相比, CPVC 树脂具有下列优越性能:

(1)拉伸强度、蠕变性、破坏强度等物理机械性能好。PVC 氯化后, 由于分子极性增高, 材料的机械强度得到改善, 较高温度下 (如 100°C) 的拉伸强度仍可达 50 MPa, 90°C 下 CPVC 树脂的蠕变性仍比 PP 树脂低一半, 在 100°C 下使用 50 年后 CPVC 管子的圆周破坏应力尚有 2.2 MPa;

(2)耐热性能好, 热膨胀系数较低。因含氯量增加, 故其维卡软化点温度显著提高, 最高耐热温度可达 130°C 。材料的使用温度比 PVC 树脂高 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$, 也

优于 ABS 和 PP，制品长期在沸水中仍不变形^[5]；

(3)优异的阻燃性。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，限制烟雾产生，并不会产生有毒气体；

(4)导热率低。CPVC 树脂的导热率为 $83.6-125.4 \times 10^{-5} \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$ ，热量不容易散发，热损失小；

(5)不易因氧化而导致腐蚀。CPVC 不易透氧，故此系统内的金属件不会因氧化而导致腐蚀；

(6)优异的耐候性和耐腐蚀性。CPVC 不仅耐紫外线和大气老化，常温下还耐各类酸、碱介质，即使 100°C 下仍耐次氯酸钠溶液、乳酸、稀碱液等介质；

(7)不受水中余氯的影响^[6,7]。很多聚烯烃材料(包括 PP, PE, PB 等)遇水中余氯时可能会使其分子分解，而 CPVC 则不会受水中余氯的影响，不会出现裂痕和崩漏。

但是 CPVC 也具有如下缺点：

(1) CPVC 树脂的熔融温度接近它的热分解温度，因此 CPVC 加工温度可调节的范围较 PVC 树脂要窄，产品容易过热分解；

(2) CPVC 树脂的熔融粘度比 PVC 树脂要高得多，约为 PVC 树脂熔融粘度的 3 倍，因此成型温度要比 PVC 高，加工困难；

(3) CPVC 的耐冲击性能较差^[8]。

1.1.3 氯化聚氯乙烯的应用

不同的生产方法生成的 CPVC 具有不同用途，如溶液法生产的 CPVC 分子量比较低，主要用于制造油漆、纤维、粘合剂等；悬浮法和气固相法生产的 CPVC 分子量较高，可用于制造管材、板材，还可用于制造油漆。

(1) 结构材料

由 CPVC 制作的管材用于输送热水及腐蚀性介质时，在介质温度不超过 100°C 时，仍可以保持足够的强度。CPVC 是保证管材既能在高温环境中，又能在较高内压下使用的为数不多的聚合物之一。所以，用氯化聚氯乙烯管代替金属是给水工程和集中供暖系统中输送冷水和热水的管材的发展趋势。同时，氯化聚氯乙烯具有良好的抗化学性及抗腐蚀能力，可在氨基磺酸、硅酸钠、高锰酸钾、丙二醇、酚、甲酸、铬酸、丁酸、氯胺、氟化铵等溶剂环境中使用。在国外，石

油、化工、轻工、医学、印染、电镀、食品和造纸等领域，聚氯乙烯管材已经得到广泛应用。用氯化聚氯乙烯制作的管道、管件、阀门等，不仅抗腐蚀、耐高温和流动性好，而且质量轻，耐用。安装施工也很便捷，氯化聚氯乙烯制作的管材、管件，可用螺纹连接和粘合剂连接。

由于氯化聚氯乙烯管材耐酸碱等有机化合物的侵蚀，采用氯化聚氯乙烯管材取代贵金属管材，可以节约能耗，达到节能减排，同时还可以较大的降低经济成本^[9,10]。

(2) 涂料及粘合剂^[11]

由于 CPVC 在丙酮、氯代烃等有机溶剂中有良好的溶解性，因此将 CPVC 与溶剂相结合，可制成具有不同用途的粘合剂和涂料，其粘接强度大，附着力高，成膜性及色泽好。氯化聚氯乙烯涂料有良好的化学稳定性，耐酸碱，对酒精、润滑油、氧气、臭氧等的稳定性也很好、它具有很好的耐水性，特别适用于潮湿地区。氯化聚氯乙烯涂料具有阻燃性和耐寒性的双重性能，因此在寒冷地区能保持良好的机械性能。氯化聚氯乙烯涂料在国内已近成为一种重要的涂料品种，在化工防腐材料、纤维制品的阻燃、建筑涂装等场合得到广泛应用。同时氯化聚氯乙烯涂料也具有一些缺点，即耐光、耐热性较差，漆膜的附着力不够好。

用氯化聚氯乙烯制成的粘合剂主要用于氯化聚氯乙烯和聚氯乙烯制品的粘合，主要特点是产品的机械强度和耐化学性能较好。

(3) 绝缘及阻燃材料

日本德山公司在氯化聚氯乙烯树脂中加入 50%~100%的增塑剂及其它助剂制成 2mm 薄膜，其负载电流是 1.36mA，体积电阻是 $1.9 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[12]。由于氯化聚氯乙烯含氯量高，因而阻燃性好，并且与通常的阻燃聚合物相比，具有成本优势。由于氯化聚氯乙烯具有良好的电绝缘性，所以广泛应用在电器工业上。此外，用氯化聚氯乙烯制作的门窗、地板、墙板等性能好，具有较好的阻燃性。

(4) 人造纤维材料

氯化聚氯乙烯抽丝后可作渔网、工作服、工业滤布、不燃烧降落伞、海底电缆外套。用氯化聚氯乙烯纤维制作的内衣可防治风湿性关节炎等，用氯化聚氯乙烯制作的泡沫材料，耐热性可达 100℃。将 0.25~0.40mm 的氯化聚氯乙烯板材粘

结在木质表面，在高温下尺寸稳定不变形，美观耐用^[13]。

(5) 塑料改性剂

氯化聚氯乙烯可用作塑料改性剂，用它与热塑性或热固性塑料掺混，可改善这些材料的性能，将适量的氯化聚氯乙烯和聚氯乙烯共混，产物的耐热性得到提高。近年来人们采用氯化聚氯乙烯与马来酸亚胺及其衍生物耐热改性剂共混来达到改进耐热性、冲击性能的目的。将氯化聚氯乙烯以一定的比例掺入聚氯乙烯中，可以使聚氯乙烯的耐热性能显著提高；国外已成功用氯化聚氯乙烯与其它塑料一起改性加工塑料工程合金，获得重要用途等。氯化聚氯乙烯以 2%~5% 掺入聚丙烯腈中，可提高纤维的膨胀系数、韧性及伸长率等^[9]。

(6) 泡沫材料

在氯化聚氯乙烯或其与聚氯乙烯的混合物中加入适当的匀泡剂、调整剂、发泡剂，即可制取泡沫材料。氯化聚氯乙烯发泡体有难燃性、电气绝缘性、耐化学药品性等优异性能，现有一种新的发泡体制备方法，即在氯化聚氯乙烯中加入 5~20 份的聚乙烯或氯丁二烯改性剂并将其粒化，在适当条件下添加有机挥发性发泡剂 5%~50%，所制取的发泡体独立发泡率高，表面美观，无焦斑、凹陷等^[11]。

1.2 氯化聚氯乙烯的主要制备方法

CPVC 树脂的生产方法主要有三种：溶液氯化法、水相悬浮氯化法和气固相氯化法^[14]。由不同方法生产的 CPVC 树脂在结构、性能上有较大的差异，不同方法生产的 CPVC 树脂有不同的应用。

溶液法氯化一般是将 PVC 树脂在卤化烃溶液中进行氯化，产品为均质无规产物，易溶于四氢呋喃、二氯乙烷、氯苯等溶剂。所以溶剂法 CPVC 树脂产品主要用于油漆、纤维、粘合剂等。水相法和气相法生产的 CPVC 树脂是非均质无规产物，在溶剂中其溶解度低，具有较高的耐热性和物理机械性能，因此产物主要用于管道、板材等硬质材料。由于环境保护的原因，消耗大气臭氧层的物质已受到限制和取缔。因此原来溶剂法生产工艺已受到限制，除了寻找新的溶剂替代品外，水相法和气相法的氯化工艺得到了推广。

1.2.1 水相悬浮法

水相悬浮法氯化聚氯乙烯生产工艺,是将粉末状 PVC 树脂搅拌悬浮于含有分散剂的去离子水中或稀盐酸介质中,在引发剂的作用下通氯反应,得到非均质无规氯化产品。其生产工艺主要包括氯化、脱酸水洗、中和水洗、离心分离、干燥、计量包装等。

李慧君^[15]等以 PVC-SG 7(5)型树脂为原料,利用热引发水相悬浮法生产了 CPVC,并对氯化影响的反应温度、压力、引发剂添加量等条件进行了分析,指出反应温度最好控制在 80-140℃,压力控制在 0.1-0.5 MPa,引发剂添加量在 0.01%-0.3%。并分析了后处理条件对 CPVC 的影响。

付永宽^[16]以 PVC-SG 7 型树脂为原料,13-15%的盐酸为介质,1,2-二氯乙烷、硅溶胶和肥皂粉为分散剂,偶氮二异丁睛为引发剂,在常压下加热到 75-80℃,通入氯气,反应 8-9 小时,生成氯含量为 65-67%的过氯乙烯。该工艺的特点为常压水相悬浮反应,容易控制。

日本专利 11-124407^[17]提供了凝胶化性能和耐热性优良的 CPVC 树脂的制备方法。在反应器内将 PVC 树脂与导入的液氯或氯气一起反应制备 CPVC 反应温度 80-140℃,在反应过程中至少使用过氧化氢水溶液及半衰期为 10 小时、温度为 60-130℃的油溶性引发剂作反应的催化剂,并从氯化反应开始至反应结束连续供给,在大约 1 小时内相对于 100 质量份的 PVC 树脂供给上述催化剂 0.0005-0.2 份。

Sharaby^[18]等介绍了一种不依靠聚乙烯醇和聚合方法而生成改进颜色和高玻璃化转变温度(T_g)的 CPVC 树脂的先进工艺。该水相悬浮体系中至少含有一种羟丙基甲基纤维素醚作为表面改性剂。研究指出链转移剂除硫醇外,至少还应包括一种易溶于硫醇、不溶于水、不参与聚合的物质,并对此进行了详细讨论。引发剂可为常用自由基聚合引发剂。为了得到期望的 CPVC 树脂,PVC 氯化前应从水相悬浮液中排除氧。

沈清^[19]等介绍了安徽省化工研究院的水相法氯化聚氯乙烯生产的技术概况、工艺流程及 CPVC 消耗定额,指出其特点为工艺成熟、流程简单、反应平稳、易于控制且生产成本低。通过改变氯化工艺条件,可得到性能各异的产品,适应于不同用途。

日本专利 11-29613^[20]提供了一种加工性能优良且产率高的 CPVC 的制备方法。在温度为 60-100℃及无光照射下,将 PVC 树脂在水悬浮液中进行氯化,反应器内氯气压力为 0.01-0.3MPa 时开始氯化反应,其后随着氯化反应的进行,使

反应器内氯气的压力逐渐升高。氯化反应结束时氯的分压为 0.3-1.0MPa。按本发明的方法可以高效率地制得易凝胶化、成型加工性优良的 CPVC。

综上，水相悬浮法生产 CPVC 具有不同的工艺。而不同的工艺和工艺的改进都会对 CPVC 树脂的产率、性能等产生影响。

1.2.2 溶液氯化法

该工艺主要包括氯化、氯化溶液过滤、CPVC 树脂沉降、干燥、溶剂回收等工序。用该法生产工艺流程长，成本高、易造成环境污染。

徐红^[21]等研究了制备 CPVC 的溶液悬浮新工艺。指出，将质量分数为 18% 的 PVC 溶液，在搅拌速率为 1400r/min 下，分散在含分散剂质量分数分别为(A)0.1%，(B)0.02%的水中，在压力 1.04×10^5 Pa，温度 70℃，引发剂质量分数为 0.2% 下氯化 5 小时，其产品 CPVC 树脂的性能接近溶液法，并减少有机溶剂用量 50% 左右。

1.2.3 气固相法

气固相法的氯化工艺简单，操作简便，对设备的腐蚀小，基本无“三废”，因此是一种很有前途的氯化方法。

杨金平^[22]等采用气—固相搅拌式氯化法对影响聚氯乙烯氯化反应的条件进行了分析，得出了适宜的反应条件。研究表明，氯化温度为 115℃、反应时间为 2h，氯气流量为 $500-550 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 是较佳的反应条件。

1.3 氯化聚氯乙烯链结构与性能的关系

Krozer^[23]研究了不同氯含量的 CPVC 的溶解度参数和一些结构特点，发现氯含量在 63—65% 时 CPVC 有最大的溶解度参数，该参数与 CPVC 的生产方式有关。

Viktor^[24]等研究了水相悬浮聚合的 CPVC 及其性能。在氯化的第一阶段，生

成的是一 $\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 结构,该结构均匀分布在分子链中,在氯含量达到65%之前,CPVC的主要性能是由氯乙烯单元控制,在这以后,是由 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 单元控制;分子链可看成 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 部分组成,每个部分的分布不均匀,但是基本上都在15~20个单元;随着氯含量的增大,分子间力增大,拉伸强度增大,挠曲强度增大,但是冲击强度减小,可加工性降低,当氯含量达到65%时冲击强度和可加工性出现明显的减小;随着 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 结构的增加, T_g 增大。

Marvin^[25]等研究了溶液氯化法生产的CPVC的热性能和结构之间的关系,发现随着氯含量的增大,CPVC的比热差相应减小,这是由于氯原子的取代使分子链比较僵硬,影响了分子链的灵活性。

Krishnan^[26]等认为在氯含量达到63%时,CPVC的分子链中 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 结构比较多,双偶极的存在使得分子间作用力增大;分子链的灵活性、缠结程度减小,可加工性能降低。

1.4 氯化聚氯乙烯热稳定剂的主要种类

1.4.1 盐基性铅盐热稳定剂

这类稳定剂是指含有“盐基”(PbO)的无机和有机酸铅盐。铅盐类稳定剂是CPVC最早使用、产量最大的稳定剂种类^[27]。铅盐类稳定剂一般都具有很强的结合氯化氢的能力,对于CPVC脱氯化氢既无抑制作用,也无促进作用。现在三碱式硫酸铅、二碱式亚磷酸铅及复合铅盐是最常用的铅盐类稳定剂。铅盐类稳定剂具有以下优点:耐热性良好,尤其是长期热稳定性良好;电绝缘性优异;附着力大,耐候性优良,价格低廉。同时还具有以下缺点:所得制品不透明、毒性大、有初期着色性、不耐硫污染、相容性和分散性较差,在生产过程中所排放含铅废水,严重影响环境,随着环保事业的发展和全球气候问题的关注,它的生产和应用受到限制将越来越大。低尘、无尘化及低铅稳定剂的开发是铅盐稳定剂发展的主要方向。其中用有效元素和化合物对铅盐稳定剂进行反应改性是实现低铅化的重要措施。例如用稀土元素改性的复合铅稳定剂,铅含量降至20%以下,成本低,用量少,与稀土结合的少量铅无析出,符合卫生环保要求。而且耐热性能、润滑性能等综合性能都好于复合铅稳定剂,也优于现在使用的一些多功能稀土稳定

剂,是新一代反应型的稀土多功能稳定剂。

1.4.2 金属皂类热稳定剂

这类稳定剂主要是 C8~C18 脂肪酸的钡、钙、镁、锌盐,它们的热稳定性一般,且随着金属和酸根离子的种类变化。除了大量饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸盐以外,环烷酸、松香酸、安息香酸、磷酸、亚磷酸、壬基苯酚的盐也属于金属皂的范围。钡、钙、镁等 II A 族金属的皂类初期稳定作用小,长期耐热性好;锌等 II B 族金属的皂类初期稳定作用大,长期耐热性差。在使用上,这两类产品通常是具有协同效应的二元或三元金属皂的复合体系,如 Ba/Cd、Ba/Zn、Ba/Cd/Zn、Ba/Ca/Zn 等,其存在形式主要有液体和固体两种。金属皂类热稳定剂主要应用于软质制品中。基本的金属皂类稳定剂主要包括以下几类^[28]。

①Cd 皂类稳定剂: Cd 皂类稳定剂是金属皂类中性能最佳的一类,其性能主要体现在如下几个方面:良好的热稳定性;无初期着色,可制得无色透明产品;优良的光稳定性;可有效防止加工时的积垢。Cd 皂类稳定剂的最大缺陷是毒性问题,许多国家都制定有严格的法规,其应用已明显减少。此外,同铅盐稳定剂一样, Cd 皂类稳定剂有硫化着色现象。

②Zn 皂类稳定剂: Zn 皂类稳定剂对 CPVC 的热稳定性极差,添加 Zn 皂类的样品,加热时急剧变黑,即产生所谓“锌烧 (zinc Burning)”现象,因此 Zn 皂类不能单独使用,因为它与 Cd 皂类具有相同的反应性,作为无毒产品与碱土金属皂类和有机辅助稳定剂并用,可替代 Cd 皂类稳定剂的配方。尽管 Zn 皂类本身的热稳定性差,但其具有如下优点:初期着色性优良,防止积垢效果好,可提高耐候性,无毒。

③Ba 皂类稳定剂: Ba 皂类稳定剂加工时产生红色初期着色,还容易引起积垢现象,因此, Ba 皂类几乎不单独使用,而经常与 Cd、Zn 皂类并用于软质配方中。其特点是:具有良好的热稳定性,脂肪酸钡具有良好的润滑性。

④Ca 皂类稳定剂: Ca 皂类与 Ba 皂类似,但热稳定性稍差,一般与 Zn 皂类和有机锡并用。Ca 皂类稳定剂有其优点:良好的热稳定性,脂肪酸钙具有优良的润滑性,无毒。

⑤复合金属皂类稳定剂:金属皂类稳定剂的复合使用,不是性能的简单加合而是利用了组分之间的协同作用。目前使用的复合稳定剂主要有固体复合稳定剂和液体复合稳定剂。复合稳定剂有四种基础体系: a.以多元醇和金属皂类为基础; b.以羟基碳酸镁化合物为基础; c.以 Ca/Al 羟基亚磷酸盐为基础; d.以沸石为基础。

其中, Ca/Zn/Mg 复合稳定剂体系中的 Mg 主要以氧化镁、碳酸镁和氢氧化镁形式, Ca 有氧化钙、氢氧化钙, Zn 为硬脂酸锌、月桂酸锌、安息酸锌、对丁基安息酸锌或辛酸锌, 同时体系中应与有机磷酸酯和环氧类化合物配合使用。

复合金属皂类稳定剂避免了“锌烧”和初期着色的缺陷, 同时兼顾了初期和长期的稳定性, 通常和环氧化合物、亚磷酸酯等有机辅助稳定剂并用。随着环保事业的发展和全球气候问题的关注, 含 Cd、Ba 的复合金属皂类稳定剂使用将会受到越来越多限制, 并将逐渐被取代。Ca/Zn 复合稳定剂的热稳定性较差, 没有含 Cd、Ba 的复合金属皂类稳定剂效果好, 但由于它是全世界公认的无毒稳定剂, 近年来受到国内外的高度关注, 随之各种新型高效的 Ca/Zn 复合稳定剂及其辅助稳定剂不断涌现, 其中最主要的技术关键和突破口是新型钙、锌中间体与高效辅助稳定剂的开发以及引入有效元素对其改性提高其稳定性。

1.4.3 有机锡类热稳定剂^[29,30]

这类稳定剂是各种羧酸锡和硫醇锡的衍生物, 主要产品是二丁基锡和二辛基锡的有机化合物, 其中二辛基锡化合物被很多国家称为无毒稳定剂使用。有机锡类稳定剂是迄今热稳定剂类型中最有效且应用最广泛的一类。有机锡作为热稳定剂的应用专利最早出现在 1936 年, 20 世纪 50 年代硫醇有机锡产品投入使用, 从此有机锡稳定剂的开发和应用步入了新的年代。有机锡主要用来稳定需要有优良透明性和热稳定性的产品。但由于这类热稳定剂的润滑性一般较差, 价格又较高, 加上国内锡资源较紧张, 故在一定程度上限制了它们的使用范围。

有机锡的结构包括: SnRX_3 ①、 SnR_2X_2 ②、 SnR_3X ③、 SnR_4 ④。其中①、②结构用作稳定剂, ③结构没有稳定作用且毒性大, 用于农药、防污涂料, ④结构是生产①、②、③的中间体。有机锡稳定剂的分类包括: RSnX_3 单烷基锡和 R_2SnX_2 双烷基锡。其中 R 基为: 甲基(-CH₃)、丁基(-C₄H₉)、辛基(-C₇H₁₇)、酯基($\text{ROOCCH}_2\text{CH}_2-$); X 基为: 月桂酸系($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}-$)、马来酸酯系($\text{ROOCHC}=\text{CHCOO}-$)、含硫化合物系、马来酸系。

①热稳定性能比较: 相同 R 时, 马来酸锡>含硫锡>马来酸酯锡>月桂酸锡; 相同 X 时, 甲基锡>丁基锡>辛基锡>酯基锡。

②耐候性比较: 马来酸锡、马来酸酯锡、月桂酸锡耐候性优良, 而硫醇锡的耐候性较差。

③润滑性比较: 相同 X 时, 辛基锡>丁基锡>甲基锡; 相同 R 时, 月桂酸锡>

含硫锡>马来酸酐锡>马来酸锡。

有机锡稳定剂的优点是：优异的透明性、良好的热稳定性和相容性；缺点是：成本较高，有些品种润滑性能差、伴有异味。目前有机锡稳定剂的改进主要从以下两个方面进行：一是改变 R 基团；二是在羧乙基中的亚甲基上进行取代。另外，复配也是提高酯基锡稳定剂使用效果的有效方法^[31]。

1.4.4 有机锑类热稳定剂^[32]

这类热稳定剂早于 20 世纪 50 年代初期已在美国问世，但直到 70 年代，由于国际锡价猛涨，加上双螺杆挤出机的出现，大大降低了热稳定剂的用量，而有机锑类热稳定剂因其初期着色性优异，且在低用量时热稳定性与某些产品的有机锡相当，所以才得到迅速发展。这类稳定剂已有几十个品种，按所含元素来分，可分为含硫锑和含氧锑两大类，含硫锑化合物包括巯基羧酸酯锑和硫醇锑盐两种，含氧锑化合物指羧酸锑类。硫醇锑类热稳定剂还可分为硫醇盐锑、巯基羧酸酯锑和羧酸硫酯锑，如三(十二烷基硫醇)锑、三(巯基乙酸异辛酯)锑、三(硬脂酸巯基乙酯)锑等。

有机锑热稳定剂的特点是热稳定效率高、无毒、廉价，具有优良的防初期着色性、色调保持性，挤出加工时熔融粘度低，并与硬脂酸钙、环氧化合物、亚磷酸酯有很好的协同效应，但其耐光性差、透明性差、易受硫污染。有机锑稳定剂在低用量时(指用量<0.9%时)热稳定性优于有机锡，且其价格、毒性大多都低于有机锡，克服了铅系稳定剂毒性大的缺点，其透明性虽不如有机锡，但仍能满足热收缩薄膜、透明鞋料、透明片材的要求。其光稳定性较差，但可通过复配紫外线吸收剂来弥补。如五硫醇锑为透明液体，可作为透明片、薄膜及透明粒料的稳定剂。有机锑稳定剂的实际应用在国内还比较少，在美国主要用于管材加工。

1.4.5 有机物类热稳定剂^[33]

这类稳定剂包括可以单独使用的主热稳定剂(主要是含 N 的化合物)和大量可以作为辅助稳定剂的环氧化合物、亚磷酸酯及高沸点的多元醇等。其中环氧化合物可提高制品的耐热性和耐候性；亚磷酸酯可改善制品的透明性和光稳定性；高沸点的多元醇可提高耐候性。

单独使用纯有机稳定剂时效果往往较差,通常与辅助稳定剂与金属盐稳定剂并用,因为它们之间可以产生协同效应,加入少量,就可以显著增强主稳定剂的热稳定效果。最常用的有机辅助稳定剂主要有:环氧化合物、亚磷酸酯、 β -二酮、酚类抗氧剂和含氧、氮化合物等。

(1) 多元醇

多元醇的作用是通过螯合 ZnCl_2 抑制锌烧而实现的,但是多元醇稳定剂存在压析现象。常用的多元醇有季戊四醇、双季戊四醇等,用量一般为约主稳定剂的 10%-50%。

(2) 环氧化合物

环氧化合物能够起到增塑剂和热稳定剂的双重作用,同时具有优良的热稳定性和光稳定性。与金属皂之间具有协同效应,与有机锡并用效果优异,常用品种为环氧大豆油、环氧硬脂酸丁酯等,在硬制品中,用量较大时往往会造成压析现象。

(3) 亚磷酸酯

对于软质制品,亚磷酸酯一般与 β -二酮、环氧大豆油等配合使用。同时由于亚磷酸酯具有增塑作用,所以不适用于硬制品。

不同种类有机辅助稳定剂的稳定作用机理大不相同,例如多元醇是通过螯合金属氯化物来抑制“锌烧”等。而且一些有机辅助稳定剂之间及有机辅助稳定剂与金属稳定剂之间的协同作用的机理目前还不能得到解释,但根据其改善主稳定剂热稳定性能的结果来看,可以分为两类:一是短效辅助稳定剂,如 α -2 苯基吡啶、 β -2 氨基巴豆酸酯等,它们对改善初期着色非常有效,长期稳定性不能得到改善;二是长效辅助稳定剂,如亚磷酸酯、多元醇等,它们对改善初期着色作用不明显,但对提高长期稳定性效果显著。在与金属复合皂类(如 Ca/Zn)并用时,前者用于低锌体系,后者用于高锌体系。近年来,有机辅助稳定剂的研究在改进传统有机辅助稳定剂易水解、易挥发等不足方面有较大的突破,各种新产品不断涌现,主要特点是高分子量化,且新型的有机辅助稳定剂品种不断开发出来,如三酮结构的化合物、封端的潜在硫醇等。

1.4.6 稀土类热稳定剂

稀土稳定剂是近年来发展起来的新型热稳定剂,主要是指镧系稀土元素的有机复合物,例如稀土的脂肪酸盐、月桂酸盐、烷醇酯基硬脂酸盐等。稀土系配方与传统稳定剂配方相比,具有如下优点^[34]: ①由稀土原子的特殊结构和实际应

用结果表明, 稀土复合稳定剂能使 PVC 混合料塑化均匀、提高塑化速率、改善物料的流动性、挤出加工工艺性好, 产品质量稳定性高; ②由于稀土原子可与多种有机物及无机物结合, 并能使树脂紧密包覆 CaCO_3 , 故能使型材的冲击强度和门窗的焊角强度明显提高; ③由于稀土原子具有吸收紫外光, 放出可见光的特性, 进一步减少了紫外光对树脂分子的破坏, 能改善制品的户外老化性能。由于稀土热稳定剂具有上述多功能特性, 应用稀土稳定剂可以降低 PVC 制品的综合成本, 并使其制品具有较高的性能价格比。

我国稀土资源丰富, 占世界储量的 80% 以上, 大力发展稀土热稳定剂是今后的主要发展方向。我国广东炜林纳功能材料有限公司开发出来的稀土稳定剂产品, 具有自主知识产权。郑玉婴等^[35]采用红外光谱和 X-射线衍射分析, 对硬脂酸稀土热稳定剂进行结构研究, 红外光谱分析结果表明, 固态硬脂酸稀土盐中硬脂酸根离子与稀土离子之间主要以离子键结合, 区别于硬脂酸通过形成氢键而以二聚体结构存在。同时结果表明, 硬脂酸稀土热稳定剂具有层状晶体结构。申海燕^[28]采用刚果红试纸测试加入热稳定剂的 PVC 的热稳定性能, 同时初步探讨了稀土热稳定剂的稳定机理, 发现稀土稳定剂主要是利用大量的电子空轨道与 PVC 上不稳定的氯原子结合, 从而防止脱氯化氢, 达到稳定效果。吴茂英^[36]研究了稀土金属硬脂酸盐对 PVC 的热稳定作用。结果表明: 硬脂酸稀土属长期型热稳定剂, 与少量硬脂酸锌并用可有效改善其抑制 PVC 初期着色的效能; 不同硬脂酸稀土与硬脂酸锌并用稳定的 PVC 具有相似的初期色相, 但中、长期热稳定性不同, 其中镧系金属皂的中、长期热稳定性随镧系原子序数呈现明显的奇偶效应递变规律。硬脂酸稀土是通过类似于碱土金属皂的热稳定作用机理稳定 PVC 的, 因为硬脂酸稀土是一个配合物体系, 其配位稳定性存在奇偶效应递变规律, 因此可观察到其对 PVC 热稳定作用的反向奇偶效应递变规律。吴茂英还研究了常见硬脂酸稀土盐用作 PVC 热稳定剂的压析和喷霜特性, 结果表面, 与常用金属皂有所不同, 硬脂酸稀土不但喷霜小, 压析也小; 脂肪酸稀土的压析和喷霜具有相似的递变规律: 硬脂酸稀土~棕榈酸稀土~肉豆蔻酸稀土~月桂酸稀土<葵酸稀土<辛酸稀土。

1.5 氯化聚氯乙烯的改性研究

一般使用的 CPVC 的氯含量在 61-68% 之间, 当氯含量增至 65% 以上时, 与 PVC 相比, CPVC 树脂的机械强度、耐热性、耐老化、耐化学腐蚀、阻燃性等性能均大幅提高, 同时, CPVC 还不受水中余氯的氧化侵蚀, 是一种十分优良的管

道材料。但是 CPVC 的脆性增大, 加工性能差, 加工温度高, 熔体粘度大, 容易分解, 加工技术难度高。目前 CPVC 树脂在国内并未大量使用, 其主要原因是:(1)加工技术尚未突破, 包括原材料配方和加工工艺; (2)人们对 CPVC 知识缺乏, 误认为 CPVC 树脂含氯量高, 具有毒性, 在舆论导向上限制了 CPVC 树脂的发展;

CPVC 热变形温度、软化温度等均高于 PVC 树脂, 并且随着氯含量的增加、CPVC 的熔体粘度急剧增加。基于上述原因, CPVC 在加工过程中比 PVC 更易发生脱 HCl 反应, 所以 CPVC 配方中应考虑加入热稳定剂、润滑剂、抗冲击改性剂、加工助剂、抗氧剂和增塑剂等。因此为了获得耐热温度高、力学性能好、成型加工容易的材料, 对 CPVC 的改性研究具有重要的意义。目前国内外在这方面的研究取得了很大的成绩。

1.5.1 化学改性研究

研究证明在 CPVC 的侧基或端部接上其它单体成为一种共聚物, 即化学改性, 化学改性方法得到共聚物的基础是发生大分子链的断裂, 产生大分子自由基而引发单体聚合生成共聚物, 改性后的 CPVC 共聚物的加工温度可降低 20-30℃, 并大大改善材料的加工性、透明性等性能, 为一种较易加工的材料。

韩健, 邬素华^[37]将丙烯酸丁酯(BA)接枝到 CPVC 上, 并对丙烯酸丁酯单体的加入量、接枝工艺条件等对接枝后的 CPVC 的流变性能、力学性能和耐热性能进行了研究。研究表明: 引发剂 BPO 的用量为 1 份, 反应温度为 80℃, 反应时间为 2h, 可以得到综合性能较好的 CPVC 接枝物。而且单体丙烯酸丁酯的用量对改性 CPVC 的性能影响较大, 随着丙烯酸丁酯的增加, CPVC 的接枝率增大, 改性后的 CPVC-g-BA 的加工性能和冲击性能均有明显的提高, 且保持了良好的耐热性, 但是拉伸强度降低。通过研究发现丙烯酸丁酯的用量以 15phr 为宜。

张润鑫, 王玉玲^[38]等, 采用氯化原位接枝法将丙烯酸丁酯引入到 CPVC 上, 得到 CPVC-g-PBA, 并对其流变行为进行了研究。研究表明: CPVC 和 CPVC-g-PBA 均属于假塑性流体, 后者的非牛顿性大于前者。200℃以下, 随着温度的升高而增大; 在相同的剪切应力下, CPVC-g-PBA 的表观剪切速率大于 CPVC 的, 但其熔体粘度小于 CPVC; CPVC 的熔体粘度随温度的升高先降低后升高; CPVC-g-PBA 的熔体粘度随温度升高降低, 两者粘流活化能都不为常数; CPVC—g—PBA 的加工温度~LCPVC 的宽, 且脱 HCl 的程度大大降低, 加工性能得到明显改善。

王宝星, 张莉^[39]等先将丙烯酸(AA)接枝到CPVC上, 得到CPVC-cg-AA, 然后与NaOH发生中和反应, 制备Na盐离聚体。通过DSC分析, 发现Na盐离聚体的 T_g 比CPVC-cg-AA高约 6°C 。通过DMTA分析, 发现Na盐离聚体的储能模量比CPVC-cg-AA高。研究表明: Na盐离聚体的综合力学性能随着体系中合度的增加而提高。在中和度为100%时, 随着Na离子含量的增加, Na离聚体的拉伸强度先上升后下降, 而断裂伸长率变化不明显。

冯莺, 张润鑫^[40]等, 采用氯化原位接枝法将苯乙烯(St)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)引入到CPVC上。对单体用量、氯含量以及氯化反应温度对产物性能的影响进行了研究。研究表明: 在St与MMA的用量为10份时改性CPVC的屈服强度高于CPVC的屈服强度。St用量为10份, 120°C 制备的CPVC-g-St的屈服强度和韧性都得到提高。加入St改性时, 氯化反应温度在 120°C 可得到屈服强度较高的产物, 在 135°C 可得到维卡软化点较高的产物。相同氯含量下, CPVC-g-St的屈服强度高于CPVC的屈服强度, 维卡软化点低于CPVC的维卡软化点; 两者均随氯含量的增大而提高。

秦齐富, 赵季若^[41]等, 采用氯化原位接枝法制备了接枝了顺丁二酸酐的CPVC共聚物(CPVC-g-MAH), 并对反应温度、原料配比、反应时间以及膨润时间对产物接枝率的影响进行了研究。通过FT-IR和 $^1\text{H-NMR}$ 分析, 确定了最佳的反应条件为: 反应温度 120°C , MAH/CPVC(质量比)为0.08, 反应时间为3 h, 膨润时间为180 h, 最大接枝率可达0.9%。

1.5.2 物理改性研究

物理改性主要是采用一些具有特殊性能的材料, 通过物理的方法(如熔融、溶液、乳液等)制备出性能优异的材料。CPVC受热易分解、加工温度范围比较窄、韧性比较差, 因此采用物理共混方法对其改性, 在保持其高强、耐热、耐腐蚀等优点的前提, 弥补了原材料的加工或者使用缺陷。

(1) 二元改性体系的研究

皮红、杨涛^[42]等人研究了ABS用量对ABS/CPVC合金加工性能和耐热性能的影响, 结果表明: 在CPVC树脂中加入ABS树脂, 亦能有效降低体系的塑化温度。塑炼过程中, 随着ABS用量的增加, CPVC/ABS合金熔体的平衡扭矩降低, 熔体温度下降, 塑化时间缩短。CPVC/ABS合金的热稳定性随着ABS用量的增加而增强。ABS用量小于25份时, 对CPVC/ABS合金的耐热性影响不大; 大于25份后, 合金的耐热性随ABS用量的增加而下降。

张新华、李静^[43]等人研究了 ABS 用量对 CPVC/ABS 合金力学性能, 耐热性能和流变性能的影响, 结果表明: 随着 ABS 含量的增加, CPVC/ABS 共混物的拉伸强度和维卡软化点下降, 而简支梁缺口冲击强度较 CPVC 有较大提高, 当 ABS 含量为 30% 时, 共混物的冲击强度为 11.0 KJ/m^2 , 维卡软化点为 110°C 。ABS 的加入使共混物的熔体粘度下降, 明显改善了 CPVC 的加工流动性。

王士财^[44]等人的研究结果表明: 一定配比的 ABS/PVC 共混物, 其塑化效果明显优于 PVC 和 ABS, 加工性能得到显著改善; 同时 PVC 和 ABS 是一个半相容的体系, 可以达到良好的分散效果; ABS/PVC 机械性能研究结果表明, 一定配比的二元共混物具有优良的综合机械性能; ABS/PVC 共混物热稳定性研究结果表明: 通过添加紫外线吸收剂 UV-327 和抗氧剂 1076 等助剂可以显著提高 ABS/PVC 共混物的热稳定性。

朱伟平^[45]研究了 PVC 的添加用量对 ABS/PVC 合金性能的影响规律, 研究结果表明: PVC 用量在适当的范围内, ABS/PVC 合金体系的冲击强度和拉伸强度得到大幅提高; 随着 PVC 用量的增加, 体系的流动性和耐热性均发生呈现下降的趋势, 同时 PVC 的加入可以提高 ABS 的阻燃性, 但是要达到比较高 V-0 级, 仍需要加入其他阻燃剂。

刘哲^[46]等人采用乳液接枝聚合技术, 成功的在聚丁二烯((PB)乳胶粒子上接枝共聚苯乙烯和丙烯腈。并通过控制共聚单体投料比得到了一系列不同 AN 结合量的 ABS 接枝共聚物粉料。然后, 将其与聚氯乙烯和邻苯二甲酸二辛酯采用熔融共混的方法分别制备了 PVC/ABS 和 PVC/ABS/DOP 共混体系。利用扫描电子显微镜和动态力学粘弹谱对共混物的相结构和分散性进行了表征。结果表明, 在 PVC/ABS 共混体系中, 改变 SAN 共聚物的 AN 含量, 并不能使 PVC 和 SAN 共聚物成为相容体系; 如果在共混物中引入增塑剂 DOP 后, 且当 SAN 共聚物 AN 含量较小时, 共混物在室温以上只存在一个 T_g 峰, 表明二者成为相容体系。形态结构研究结果表明 PVC/ABS 共混物的相结构明显地取决于 ABS 接枝共聚物中的 AN 的百分含量。

唐忠锋, 张会轩等人^[47]研究了 SAN/PVC 二元共混体系组成与性能的关系。二元组分配比固定时, PB 含量对合金力学性能的产生较大的影响, 并利用 SEM 表征了合金冲击样条充断后的断面情况, 并对其增韧机理进行了分析。当 SAN/PVC=18/70 固定时, 合金的冲击强度随 PB 含量的增大而增大。从 SEM 电镜照片上, 我们发现: ABS/PVC 合金断裂主要是韧性断裂。

周丽玲, 蔺玉胜^[48]等人研究了 ABS 用量对 PVC/ABS 二元体系冲击性能的影响。随着 ABS 用量增加, PVC/ABS 共混体系的缺口冲击强度和断裂伸长率均显著增加。在共混体系中, ABS 作为应力集中体引发大量的银纹, 使得基体发

生脆韧转变,银纹的生成、发展和终止吸收大量的变形能,使得体系的冲击强度提高。

乔巍巍,郭少毅^[49]等人研究了 ABS 与软聚氯乙烯二元共混体系,并对共混物的相态结构和力学性能进行了表征。结果表明:随着体系中 ABS 含量的增加,断裂伸长率上升,拉伸强度和杨氏模量下降;当 ABS 含量为 70%时,缺口冲击强度达到最大值,即此时共混体系的韧性最好。

朱德钦^[50]等研究了 PVC/CPVC 共混体系的力学和耐热性能,考察了 CPVC、冲击改性剂、填料 MCA 对共混材料性能的影响。结果表明:在 PVC/CPVC 共混体系中,随着 CPVC 含量的增加,材料的刚性和耐热性提高,韧性下降;冲击改性剂 CPE 和 MBS 的加入将导致共混材料的韧性提高,耐热性下降;与加入 CPE 相比,加入 MBS 对体系的维卡软化温度的降低影响较小;填料 MCA 对共混材料的韧性影响不明显,同时可以提高共混体系的耐热性。

李文辉^[51]等对 CPVC/PVC 共混物的力学性能和耐热性能进行了研究,同时还考察了纳米 CaCO_3 对其性能的影响。研究表明:CPVC 含氯量高,分子链刚性大,CPVC 树脂的强度和刚度都较高,少量 CPVC 的加入就可以显著提高共混物的拉伸强度,同时,CPVC 的加入也可改善 CPVC / PVC 共混树脂的刚性。少量的 CPVC 刚性分子链分散在 PVC 树脂中,起到类似线性刚性粒子增韧的作用而随着 CPVC 含量提高,树脂刚性增加,阻碍了屈服银纹的产生,使得韧性变差,冲击强度降低。所以,适当的 CPVC / PVC 共混比例,可以制备韧性最佳的试样。同时,CPVC 含量增加,共混物耐热性也提高。无机纳米 CaCO_3 与有机共混树脂为不相容体系,刚性 CaCO_3 的加入使树脂大分子取向被打乱,同时产生缺陷,导致拉伸和弯曲强度下降。随着 CaCO_3 含量增加,试样的冲击强度逐渐增加,符合刚性粒子增韧机理。随着纳米 CaCO_3 含量增加,树脂耐热性也增加。

(2) 三元改性体系的研究

严海标^[52]等对 CPVC/PVC/CPE 三元共混物的力学性能和流变性能进行了研究。研究表明:三元共混体系的维卡软化温度、拉伸强度和熔体粘度随着 CPVC 用量的增加明显增加;当 CPE 的用量为 4-8 份,可以明显改善三元共混体系的冲击性能;三元共混体系的熔体粘度随着 CPVC 含量的增加而明显增大。

许盛光^[53]研究了 CPVC/PVC/ACR 三元共混材料的力学性能。通过研究发现:CPVC/PVC/ACR 三元共混材料的维卡软化温度和拉伸屈服强度随 CPVC 树脂用量的增加而增加;共混材料的耐热性能随 CPVC 树脂用量的增加而增强。共混

材料的冲击性能随 ACR 用量的增加大幅增强。当 ACR 用量为 6~8 份时, 共混材料的加工性能和冲击性能良好。

李良波^[54]等认为 ABS 由于含有双键化学结构, 既可以大幅度提高材料的抗冲击性能, 又对材料的拉伸强度和热变形温度影响较小; EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)可以改善加工流动性能, 试验结果表明, CPVC/ABS/EVA 的质量比为 100/50/10 时, 材料的维卡软化点为 108 °C, 拉伸强度达 59MPa, 缺口冲击强度 14.5kJ/m², 有良好的挤出成型加工性能。得到的 CPVC/ ABS/ EVA 三元共混体系是具有综合机械和物理性能优越的、加工性能满足要求的复合材料体系。

董辰光, 杜辛颖^[55]等以 ACR 为改性剂, 石墨为填料制备了 CPVC/ACR/石墨三元共混体系。当材料的配比为 CPVC/ACR=100/12 时, 维卡耐热温度能够保持 135°C, 拉伸强度 51 MPa, 缺口冲击强度 12.5kJ/m²。使用硅烷表面改性石墨粉体, 可以提高 CPVC/ACR/石墨粉体复合体系的强度。添加 50 份石墨, 导热性能提高超过 20 倍, 复合材料体系的强度保持在 36MPa 以上。

韩健^[56]等研究了 CPVC/CPE/PS 三元共混体系的流变性能、力学性能和耐热性能。结果表明: 弹性体 CPE 对 CPVC 的增韧改性, 随着 CPE 用量的增加, 体系的缺口冲击强度提高, 拉伸强度降低, 对耐热性能的影响较小; 通过有机刚性粒子对 CPVC 进行改性, 可以较明显地提高 CPVC/CPE 体系的加工性能, 随着有机刚性粒子加入量的增加, 缺口冲击强度也有所提高, 且对拉伸强度和耐热性能的影响较小; 当 CPVC 的加入量为 100 份时, 加入 9 份 CPE, 5 份有机刚性粒子, 此时体系具有优良的加工性能和力学性能, 并且保持了 CPVC 较高的耐热性。

陈雪萍, 朱耕宇^[57]等制备了 CPVC/PVC/MBS 三元共混体系, 并对其力学性能和流变性能进行了研究。结果表明: 以 MBS 为冲击改性剂, 可以大幅提高三元共混体系的冲击强度, 且随着 MBS 含量的增加而递增。三元共混物的耐热性能在 CPVC=50 处, 存在一个拐点, 前后两段基本成线性关系上升。CPVC/PVC/MBS 共混物的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量, 随 CPVC 用量增加而提高。而断裂伸长率和冲击强度则为先快后慢逐渐下降。共混物中随 CPVC 用量增加, 起初塑化能力逐渐增强, 平衡转矩逐渐提高, 约在 CPVC>50 处开始大幅上升。而共混物中随 PVC 用量增加和 AMS 助剂加入, 其熔体粘度下降, 加工性能改善。

杨金平^[58]等利用 ACR, CPE 和 EVA 作为加工助剂和抗冲改性剂与 CPVC 共混, 并对 CPVC 加工用的配方和工艺条件进行了探讨。结果表明: ACR(最佳用量为 5 份)能够改善 CPVC 的加工性能; CPE(最佳用量为 9 份)和 EVA(最佳用量为 5 份)能提高合金的韧性。

徐瑾, 万青^[59]等对 CPVC/PVC/无机填料三元共混体系的热性能和力学性能进行了研究。结果表明: 动态热稳定时间随着 PVC 含量的增加而延长, 当 CPVC/PVC 含量为 50/50 时, 合金的加工性能最好; 玻璃纤维、石墨、硅灰石、复合填料添加到 CPVC/ PVC(50/50) 体系中, 均会不同程度的提高体系的耐热性; 玻璃纤维对体系的热性能改进效果非常好, 差不多每 15 份玻璃纤维提高 13℃左右。其次是石墨, 每 15 份石墨提高 3℃左右。复合填料和硅灰石对体系的热性能只有微小的提高; 四种填料的添加会导致体系冲击强度的大幅下降; 其中, 硅灰石使 CPVC/ PVC 体系下降幅度最小; 除玻璃纤维外, 其他三种填料均会不同程度地降低体系的拉伸强度, 玻璃纤维含量为 15 份时, 体系的拉伸强度有一定的提高, 而含量为 30 份时, 拉伸强度有明显下降。

郑昌仁, 金晨旭^[60]等以丙烯晴-丁二烯-苯乙烯和高聚合度聚氯乙烯为原材料, 选择丙烯酸酯类共聚物改性剂 ACR 为增容剂, 并加入其它助剂制得了 ABS/HPVC 合金。研究表明: 各组分之间选择合适的配比可以制备性能优异的 ABS/HPVC 合金。以 ACR 为增容剂, 同时加入 NBR, 可以显著提高 ABS/HPVC 合金的韧性。

乔巍巍, 王国英^[61]对丙烯晴-丁二烯-苯乙烯(ABS)三元共聚物、聚氯乙烯(PVC)和 CPE 三元共混体系力学性能与结构的关系进行了研究。结果表明: 增容剂氯化聚乙烯(CPE)加入到 ABS/ PVC 共混体系中后, 三元共混体系的相容性和力学性能提高; 随着共混体系中 CPE 用量的增加, ABS/ PVC/CPE 共混体系的冲击强度、断裂伸长率提高, 但是拉伸强度下降, 而弹性模量达到极值。

李良波, 孟平蕊^[62]等人研究了 ABS、PVC 和 CPE 三元共混体系组成与性能的关系。当共混材料的配比为 CPVC/ABS/CPE (100/25/12) 时, 维卡耐热温度达到 122℃, 拉伸强度大于 50MPa, 冲击强度大于 10 kJ/m²。使用超细石墨粉体对其进行改性, 其导热改性效果明显高于普通石墨粉体。

陶国良, 汝海林^[63]等人研究了 HDP-PVC、ABS 第三组分的组成和性能关系。研究表明: HDP-PVC/ABS 配比为 4: 1 时, 共混物的综合性能优异, 体系能形成典型的海岛结构; 在三元共混体系中, MBS 能改善共混体系的抗冲击强度, 提高合金材料的综合性能; 在三元共混体系中, CPE 能使材料形成三维立体交织网状结构和海岛结构共存的合金体系, 提高合金材料的韧性。

李海东, 程凤梅^[64]等人利用 PMMA 改善 PVC/ABS 共混物的韧性, 研究表明, 共混工艺会对 PVC/ ABS/PMMA 三元共混体系改性效果产生显著的影响, 在三元体系 PVC/ ABS/ PMMA 中, 先用 ABS 与 PMMA 进行一次分散, 然后再加入 PVC 进行二次分散, 得到的共混物的冲击强度最好。

张海燕, 赵留喜^[65]使用氯乙烯-丙烯酸丁脂树脂作为 ABS/PVC 共混体系的

改性剂, 研究结果表明了: VC-BA, PVC 和 ABS 中的树脂为相容体系, 橡胶粒子为分散相, 而且添加 VC-BA 使得共混物的耐热性、热稳定性和加工性都得到了明显的提高与改善。

李光波等人^[66,67]采用悬浮聚合法制备了玻纤增强 ABS/PVC 复合材料。此方法采用丁二烯接枝乳液悬浮粉状 SAN 和 PVC 树脂制备均匀的悬浮液, 玻纤在牵引下, 在悬浮液中浸渍、烘干、熔融状态下拉挤成型, 然后切粒、第二次成型。研究了玻纤的用量对复合材料的力学性能的影响。其研究结果表明: 复合材料中的树脂相为 ABS/PVC 二元合金, 复合材料的力学性能随玻纤含量的增加而提高。该方法减少了材料加工成型的次数, 从而有效降低了对玻纤的破坏, 改善了复合材料的综合性能。此方法采用中间体作为原料, 这样有效地节约了成本, 具有较好的价格优势, 此外, 均匀的悬浮液对玻纤的浸渍效果显著改善。综上, 悬浮法是制备纤维增强复合材料的最佳方法之一。

通过对 HPVC/ABS/MBS, HPVC/ABS/NBR 三元共混合金的组成以及对力学性能和耐热性能的关系研究。葛铁军等^[68]人的研究结果表明: HPVC/ABS 体系的分散性可以通过在共混体系内加入第三组分得到改善。加入第三组分后, 三元共混体系的热变形温度和综合力学性能等性能都优于 HPVC/ABS 体系。在对 HPVC 与 ABS 二元共混体系的组成与性能关系研究, 结果表明: 当 HPVC/ABS 的配比为 70/30 时, 共混体系的拉伸性能最高, 而弹性模量最低。同时在此配比下共混体系维卡温度较低, 如果从各方面性能进行综合的考虑, 可以得出: 当 HPVC/ABS 的配比为 7:3 时, 共混体系具有较好的综合性能。把 MBS 加入到共混体系中, 作为第三组分改性剂时, 当 MBS 为 7phr 时, 共混体系的维卡软化点温度呈上升的趋势, 同时拉伸强度也得到提高, 而模量降低, 这是因为 MBS 的强度较低所致。但是此配比下, 三元共混体系具有较好的综合性能, 把 MBS 加入到共混体系中, 作为第三组分改性剂时, 当 MBS 为 14phr 时, 拉伸强度依然呈上升趋势, 特别是维卡温度达到了 76.8℃, 模量降低, 各组分之间的分散效果最佳。

宋继瑞, 陈建峰^[69]等人研究了 ABS、PVC 和改性纳米 CaCO_3 三元共混体系的组成与性能关系。研究结果表明: 在 ABS/PVC 共混体系中加入纳米 CaCO_3 , 可以显著提高体系的韧性和表面硬度。并且随着改性纳米 CaCO_3 添加份数的增加, 冲击强度呈先增加后下降趋势; 同时表面硬度有所增加; 吸水率有所下降。通过 SEM 和 TEM 表征, 结果表明: 纳米 CaCO_3 呈纳米分散, 且与塑料基体结合良好。

李晨旭, 郑昌仁, 张军^[70,71]等人制备了综合性能好的 ABS/HPVC 合金, 并对不同硫化体系以及硫化体系中主要因素对合金性能的影响进行了系统的研究。

研究结果表明：化学交联剂的加入可以使 ABS/HPVC 合金的综合性能得到显著提高。该体系存在化学交联和共交联两种状态。交联体系对 ABS/HPVC 合金的性能有较大影响。

史铁钧^[72]等对环氧树脂(EP)和聚四氟乙烯(PTFE)对 CPVC 的流变和力学性能的影响进行了研究。研究表明：环氧树脂能够均匀分散在 CPVC 基体中，可以改善 CPVC 的流动性；PTFE 对 CPVC/EP 体系有增粘作用，并能显著改善缺口冲击强度。EP 和 PTFE 可以改善 CPVC 的流动性，而不降低材料的力学性能。同时，PTFE 和 EP 的协同增韧作用，可以显著改善 CPVC 的冲击性能。

1.6 本课题的主要研究内容及意义

(1)研究提高 CPVC 与 ABS 相容性并找出有效的增容剂。由于 CPVC 与 ABS 的极性有些差距。CPVC 与 ABS 共混可能会产生相分离，导致力学性能下降。本课题将通过对 CPVC 与各种官能化聚合物共混体系的相行为的研究，筛选出能够与 ABS 和 CPVC 同时相容的增容剂，添加到共混体系中，从而使共混体系各组分达到良好的分散。

(2)研究提高 CPVC 热稳定性的方法及其在与 ABS 共混合金中的影响因素，解决 CPVC 与 ABS 共混过程中的热稳定性差的关键技术问题。通过 CPVC 分子链结构及其在热氧分解特点的考察，研究开发出专门针对其热氧分解机理的高效复合热稳定剂体系，使 CPVC 在与 ABS 共混加工过程中无分解、并在后续的成型加工过程始终保持较高的热稳定性。

(3)针对 CPVC 熔体粘度高、加工性能差的技术难题，开展其加工流动性研究。通过对 CPVC 及其与 ABS 等多元合金的加工流变性能研究，研究开发出有效的载体树脂，使之在确保共混体系具有良好的相容性的同时，能够有效降低 CPVC 的粘度、提高其流动。

(4)针对 CPVC 本身分子链刚性高，与 ABS 共混后会导致缺口冲击强度下降的技术难题，研究开发出针对共混体系的增韧效果佳的冲击改性剂，提高合金的综合应用价值。

(5)对 CPVC 协同阻燃体系开展研究，利用二氧化锑、氧化钼等可与卤素产生协同阻燃效应的金属氧化物进行复合，研究其对 ABS 树脂的阻燃效果及相关阻燃机理。同时研究协效阻燃剂（如抑烟剂、成碳剂、小分子易燃物吸附剂等）对阻燃体系的影响，考察阻燃体系配方对共混合金的氧指数的影响，从而获得最佳阻燃体系的配方。

本课题利用 CPVC 树脂和 ABS 树脂的性能优势互补,制备高流动、高韧性、高阻燃的合金材料,可广泛应用与管材管件等领域,代替部分金属材料,实现低能耗、高效率的生产方式,符合节能减排的社会趋势。

第二章 实验部分

2.1 实验原料和仪器

2.1.1 实验原料

表 2-1 原料规格与厂商

Table.2-1 Specifications and manufacturers of raw materials

原料名称	规格	生产厂商
CPVC 树脂	工业级	上海氯碱化工股份有限公司
ABS 树脂	8391	中国石化上海高桥分公司
	920	日本东丽公司
	PA-765A	镇江奇美化工有限公司
	HI-121H	宁波乐金甬兴化工有限公司
CPE 树脂	135A	潍坊亚星化学股份有限公司
MBS 树脂	工业级	潍坊永力化工有限公司
有机锡稳定剂	T-190A	法国 Arkema 公司
环氧大豆油	工业级	阿拉丁试剂（上海）有限公司
硬脂酸钡	化学纯	北京化学试剂公司
ACR201	工业级	淄博塑料助剂厂
2,2-二（4-羟基苯基） 丙烷	化学纯	北京化学试剂公司
内润滑剂	LOXIO L G32	上海科宁化工有限公司
外润滑剂	RLX-755	霍尼韦尔公司
三氧化二锑	化学纯	北京化学试剂公司

2.1.2 实验仪器

表 2-2 仪器规格与厂商
Table2-2 Specifications and manufacturers of equipment

仪器名称	规格	生产厂商
开放式塑炼机	SK-160B	上海橡胶机械厂
平板硫化机	QLB-D	上海橡胶机械厂
高速混合机	FW100	天津泰斯特仪器有限公司
拉伸性能测试仪	INSTRON-1185	美国 INSTRON 公司
冲击性能测试仪	P/N6957.000	意大利 CEAST 公司
转矩流变仪	PLV-151	德国 BRABENDER 公司
扫描电子显微镜 (SEM)	S-250MK3	英国剑桥
氧指数测试仪	JF-3	江宁县分析仪器厂

2.2 技术路线

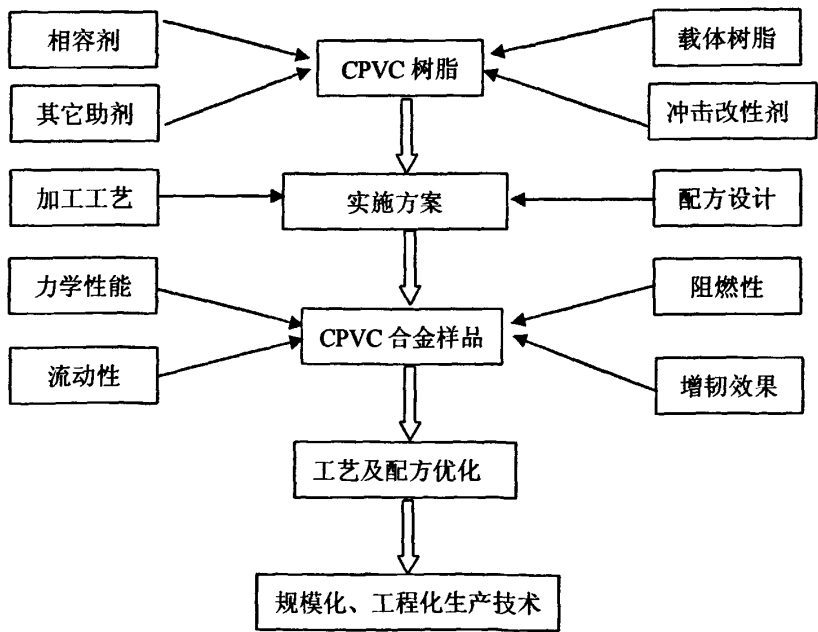


图 2-1 实验方案
Fig2-1 Research scheme

实验技术路线如图 2-1 所示。基体树脂为上海氯碱化工股份有限公司提供的 CPVC 管件树脂，引入 ABS 作为载体树脂对 CPVC 树脂进行改性。通过对 CPVC 管件加工配方体系助剂的相容性及配混料塑化性能的研究，进而确定冲击改性剂、加工助剂等组分。然后，根据 CPVC 合金材料的力学性能、流动性能和阻燃性能等，调整并优化实验的工艺条件和配方，最终确定共混体的最优配方，以及共混体系组成与性能之间的关系。

2.3 工艺条件

2.3.1 母粒的制备

将 CPE 树脂和无机粒子 Sb_2O_3 按照质量比 4:6 进行混合，然后在开炼机上塑化，辊温设定为 175°C ，8min 后下片，然后将混合物裁剪为母粒备用。

2.3.2 混和工艺

根据基本配方准确称取各组分后，按照如图 2-2 工艺（顺序）在高速混合机中混合配料。

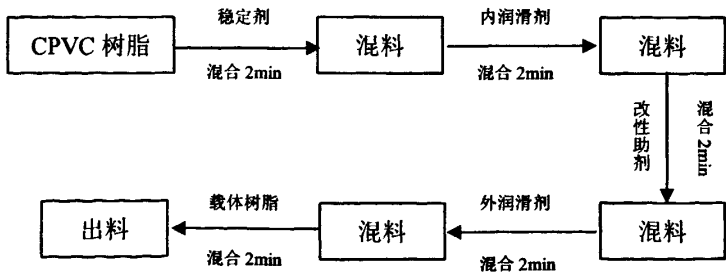


图 2-2 混合工艺流程图
Fig2-2 The process drawing of mixing

在对配方各组分的混合过程中，通过控制混合时间来控制混料的温度，防止混合时间过长，使混料温度过高，发生塑化结块，最终会影响共混合金的性能。

2.3.3 混炼工艺

混炼温度：185℃

混炼时间：8min

2.3.4 成型工艺

模压温度：185℃

模压时间：8min

冷却时间：20min

2.4 性能测试与表征

2.4.1 力学性能测试

拉伸强度按照 ASTM D638-2003《塑料拉伸性能的试验方法》进行测试，缺口冲击强度按照 GB/T 1043-1993《硬质塑料简支梁冲击试验方法》测试，用缺口制样机 $r=0.1\text{ mm}$ 的铣刀制得“V”形缺口，缺口深度为 $0.2d$ ，摆锤为 2J，摆锤速度为 2.9 m/s 。

2.4.2 流变性能测试

将共混体系的的各组分在高速混合机上预混合 2min，得到混合料。将转矩流变仪的温度设定为 180℃，转子的转速设定为 30r/min，称取 60g 混合料加入

到混合器中，混炼至平衡扭矩开始上升时停止。

2.4.3 耐热性能测试

维卡软化温度按照 ASTM D1525-2000《塑料维卡（Vicat）软化温度试验方法》进行测试。样品尺寸为长 10mm，宽 10mm，厚度 4mm。

2.4.4 阻燃性能测试

按照 GB/T2406-93《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》进行测试。试样尺寸为长 150mm，宽 $60\pm 5\text{mm}$ ，厚 $4\pm 0.5\text{mm}$ 。

2.4.5 样条表面形貌测试

采用英国剑桥产型号 S-250MK3 的扫描电子显微镜进行，样条快速冲断后，表面镀 Au-Pd 金属层处理。

第三章 结果与讨论

3.1 有机锡稳定剂用量对 CPVC/ABS/CPE 共混体系稳定时间的影响

在 CPVC 的加工过程中必须添加稳定剂来延缓其 CPVC 树脂的热降解，目前使用的稳定剂主要有三类：铅盐类、金属皂类和有机锡类。其中，有机锡是稳定效果最佳的一类。同时，有机锡类稳定剂具有良好的透明性。但是有机锡类稳定剂的润滑性欠佳，所以与环氧大豆油配合使用，效果更佳。

为考察有机锡稳定剂用量对 CPVC/ABS/CPE 共混体系稳定时间的影响，分别选取有机锡的添加份数为 3phr、5phr 和 7phr，进行了 brabendar 流变性能测试，结果如图 3-1 所示。

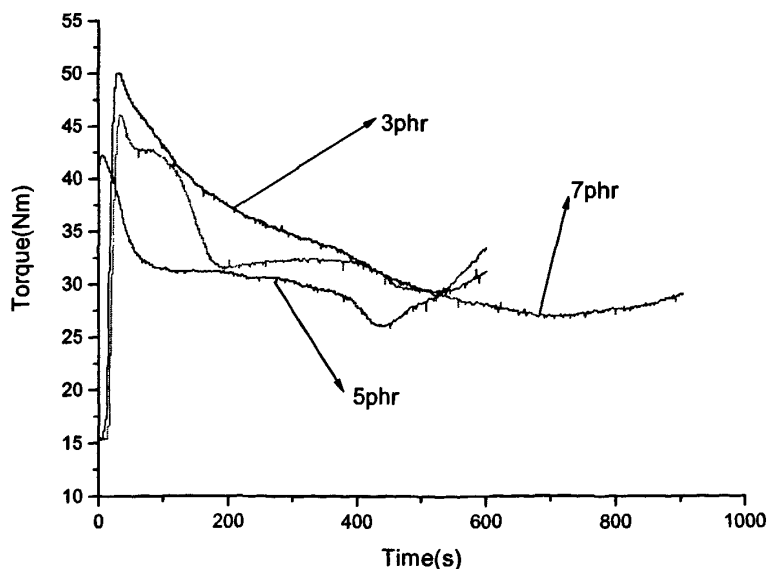


图 3-1 有机锡含量对 CPVC/ABS/CPE 共混体系流变性能的影响

Fig3-1 Effect of organic tin contents on CPVC / ABS / CPE blends rheological properties

从图 3-1 中可以看到，有机锡的添加份数为 3phr、5phr 和 7phr 时，三元共

混体系的热稳定时间分别约为：8min、10min 和 15min。所以，随着有机锡添加份数的增加，CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的热稳定时间延长。从混炼工艺的角度，混炼的时间为 8min 左右，所以 3phr 有机锡已经可以达到混炼要求，所以有机锡的添加份数以 3phr 为宜。

3.2 内外润滑剂对 CPVC/ABS/CPE 共混体系流变性能的影响

树脂加工成型的过程实质上是由固态经熔融变成液态的过程。在此过程中，由于内润滑剂熔点较低，首先熔化，从而进入未熔化的树脂微粒中，而外润滑剂则包覆在树脂表面。润滑剂在树脂中的添加量一般较小，各种内、外润滑剂加入总量一般在3份左右，这是因为润滑剂的加入量过多，会对塑料加工制品的性能造成不良影响。

为了改善CPVC/ABS/CPE三元共混体系的流变性能，共混体系采用了内外润滑剂分别为科宁LOXIOL G32和HoneywellRLX-755，添加份数分别为1.5phr和1.0phr。为考察内外润滑剂的效果，对CPVC/ABS/CPE体系的流变性能进行了brabender流变测试，结果如图3-2所示。

从图 3-2 可以看到，在 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系中加入内外润滑剂后，三元共混体系的平衡扭矩明显降低。三元共混体系加入内外润滑剂平衡扭矩约为 30Nm，与三元共混体系未加内外润滑剂相比，降低了约 21%。所以，在 CPVC/ABS/CPE三元共混体系中加入内外润滑剂，可以有效的降低共混体系的平衡扭矩，从而改善 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流动性。

在塑料加工成型过程中，外润滑剂首先可以降低树脂与金属加工设备之间的摩擦，同时还具有延缓塑化的作用。润滑剂的表面张力越小，就越容易在树脂表面形成润滑薄膜。外润滑剂因分子间作用力较小，表面张力也低于CPVC树脂，所以外润滑剂能够较快的润湿CPVC树脂，从而形成润滑膜，使这些微粒更加易于流动，减少微粒之间的摩擦，也就是说树脂的大分子链段相互扩散和熔融作用得到了一定的延缓，故外润滑剂还具有延缓塑化的作用。这样就相当于延长了CPVC树脂的热稳定时间，从而使得CPVC树脂更加易于加工。

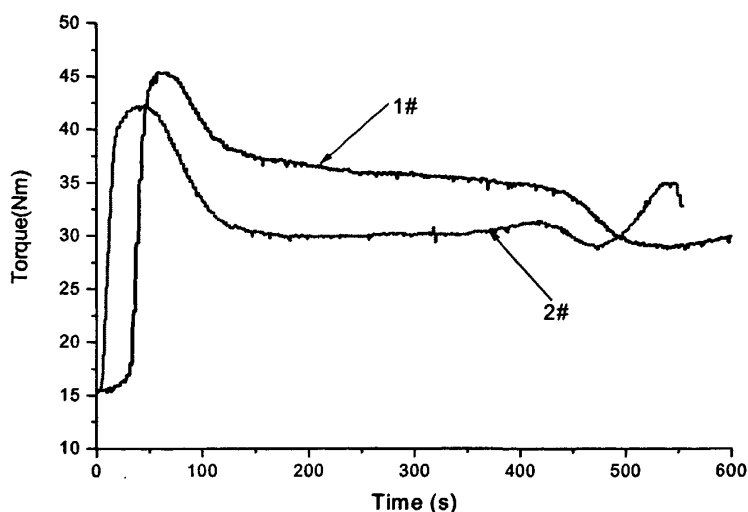


图3-2 润滑体系对CPVC/ABS/CPE的流变性能的影响

Fig.3-2 Effect of lubricating system in CPVC/ABS/CPE blends

其中, 1# 为CPVC/ABS/CPE(100/42/15)体系未加内外润滑剂

2# 为CPVC/ABS/CPE(100/42/15)体系加润滑体系

(科宁LOXIO G32和HoneywellRLX-755)

3.3 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系力学性能的研究

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)是一种热塑性工程塑料, 是聚丁二烯橡胶与苯乙烯、丙烯腈生成的接枝共聚物和苯乙烯-丙烯腈游离共聚物(SAN)的混合物。丙烯腈和苯乙烯接枝在聚丁二烯橡胶上, 提供了聚丁二烯橡胶和 SAN 树脂的相容化界面, 从而形成了稳定的两相结构, 其中聚丁二烯为分散相, SAN 为连续相。这样的结构使得 ABS 树脂既保持了聚苯乙烯的加工流动性, 并具有橡胶的耐冲击性, 丙烯腈的引入又增加了刚性, 所以 ABS 树脂具有十分优异的综合性能。

由于 ABS 树脂含有侧苯基、氰基和不饱和双键, 因此它与许多聚合物具有一定的相容性, 这就为 ABS 的共混改性创造了有利的条件^[73]。而 CPVC 树脂与 ABS 中的 SAN 相相容性较好而与橡胶相不相容, 而 CPE 中的乙烯段与 ABS 中的丁二烯段的结构相似, 二者之间具有较好的相容性, 所以在 CPVC/ABS 中引

入 CPE, 来改善了 CPVC 与 ABS 相的相容性, 从而提高 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的综合性能。

3.3.1 ABS 用量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系力学性能的影响

为了获得高强度和高韧性的合金, 我们采取了 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系(如文中无特别说明, 所选用的 ABS 为中石化上海高桥分公司产, 牌号为 8391), 以 CPVC 为 100 phr 为基准, 固定体系中的 CPE 的含量 15phr, 改变 ABS 的份数, 混合、混炼、压片后, 进行制样, 然后进行拉伸和冲击性能测试。CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的力学性能与 ABS 用量之间关系如图 3-3 所示。

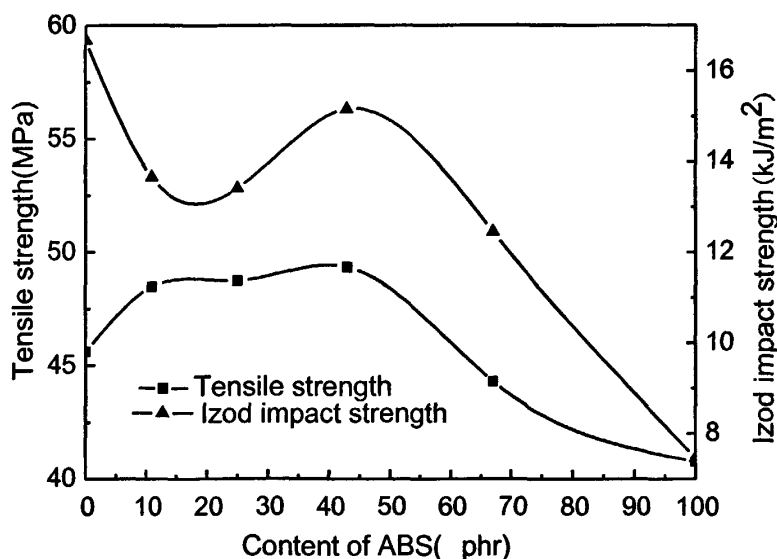


图 3-3 ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混物拉伸和缺口冲击性能的影响

Fig.3-3 Tensile strength and Izod impact strength of CPVC/ABS/CPE blends vs. ABS content

CPVC/ABS 共混物的相结构显著地影响着共混物的力学性能, 其相结构不仅依赖于 PB 橡胶粒子的粒径、交联度和 SAN 共聚物的接枝率, 而且还取决于接枝 SAN 共聚物与 CPVC 树脂之间的相容性。

CPVC 树脂的拉伸强度和缺口冲击强度分别为 75MPa 和 4kJ/m², ABS 树脂的拉伸强度和缺口冲击强度分别为 44MPa 和 30kJ/m²。用 ABS 树脂和 CPE 对

CPVC 共混改性后,从图 3-3 中可以看到,随着 ABS 含量的增加,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的拉伸强度总体上呈先上升后下降趋势。当 ABS 含量小于 10 份时,三元共混体系的拉伸强度呈上升趋势,这是因为随着 ABS 含量的增加,体系中 CPE 的相对百分含量开始降低,而 CPE 作为一种弹性体,本身的拉伸强度很低,所以使 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的拉伸强度上升。

当 ABS 的份数大于 10 份时,CPVC/ABS/CPE 的拉伸强度开始缓慢的上升,并且在当 CPVC 和 ABS 的份数比为 7:3 时,三元共混体系的拉伸强度达到峰值 49.3MPa,CPVC 和 ABS 的相容性依赖于 SAN 共聚物的共聚组成,随着 ABS 含量的增加,SAN 共聚物的 AN 含量发生变化,影响了 CPVC 和 ABS 的相容性,使得 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系在 CPVC 和 ABS 的配比为 7:3 时达到最大。ABS 含量的进一步增加,刚性较大的 CPVC 树脂的含量逐步降低,使得三元共混体系的拉伸强度逐步下降。

从图 3-3 中可以得到,当 ABS 的份数小于 15 份时,CPVC/ABS/CPE 三元共混物的缺口冲击强度,呈下降的趋势。这是因为 CPVC 和 CPE 具有相近的溶解度参数,CPVC 和 CPE 实现了比较好的混合效果。当将 CPE 加入到 CPVC 中时,在 CPVC 中形成了增韧网络结构,CPVC/CPE 体系的缺口冲击强度达到了 60kJ/m^2 ,所以 CPE 是 CPVC 的良好的增韧剂。当加入少量 ABS 后,破坏了 CPE 的增韧网络,故造成了共混体系的韧性降低。

但是 ABS 树脂本身又具有良好的韧性,随着 ABS 树脂的进一步增加,三元共混体系的韧性有所提高,而且在 CPVC 和 ABS 的份数配比为 7:3 时出现峰值。但当 ABS 的含量比较高时,ABS 的分散效果变差,致使三元共混体系的缺口冲击强度降低。

CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的断裂伸长率和弹性模量与 ABS 用量之间关系分别如图 3-4 和图 3-5 所示。

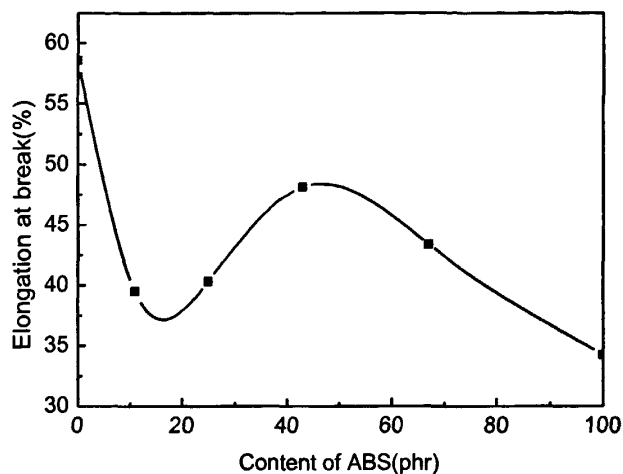


图 3-4 ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混物断裂伸长率的影响

Fig.3-4 Elongation at break of CPVC/ABS/CPE blends vs. ABS content

从图 3-4 中可以看出, ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系断裂伸长率的影响与对缺口冲击强度的影响呈现一致的变化规律。这是因为断裂伸长率的高低反应了材料受到冲击时发生伸长形变的大小,故断裂伸长率的高低反应了材料的韧性的好坏。

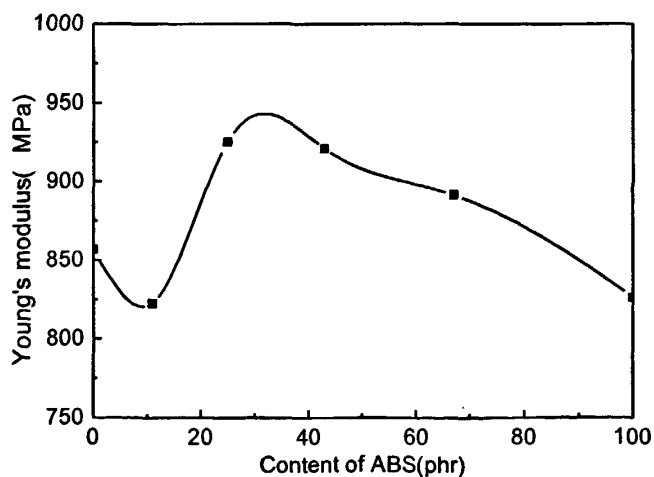


图 3-5 ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混物弹性模量的影响

Fig.3-5 Young's modulus of CPVC/ABS/CPE blends vs. ABS content

从图 3-5 中可以得到, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的弹性模量的峰值出现在 CPVC 与 ABS 的配比为 8:2 和 7:3 之间。

综上, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的力学性能依赖于三元共混体系的相结构。各组分之间要达到良好的相分散, 取决于各组分之间的配比, 当 CPVC 和 ABS 的配比为 7:3 时, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系具有良好的综合力学性能。

3.3.2 CPE 用量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系力学性能的影响

CPE 是聚乙烯经氯化后产生的氯原子呈无规分布的弹性体, 由于 CPE 含有氯原子和 CPVC 具有接近的溶解度参数, 而且 CPE 与 ABS 中的丁二烯具有相似的双键结构。所以, 将 CPE 加入到 CPVC/ABS 体系中, 来改善 CPVC 和 ABS 的相容性。

固定 CPVC 和 ABS 的配比为 70:30, 改变 CPE 的份数, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的力学性能如图 3-6 所示。

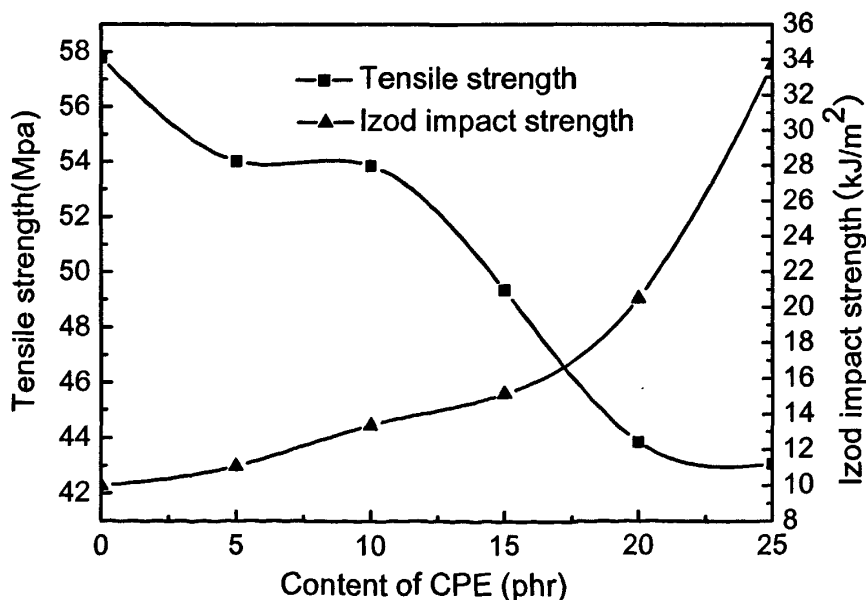


图 3-6 CPE 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体物拉伸和缺口冲击性能的影响

Fig.3-6 Tensile strength and Izod impact strength of CPVC/ABS/CPE blends vs.CPE content

从图 3-6 中可以看出,随着 CPE 的含量的增加,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的冲击强度呈上升趋势。当 CPE 含量大于 15 份时,三元共混体系的冲击强度开始大幅度提高。即当 CPE 的含量为 15 份时,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系发生脆韧转变。一方面,CPE 是 CPVC 良好的增韧剂;另一方面,在 ABS 中存在两相结构,即苯乙烯-丙烯腈(SAN)树脂相和聚丁二烯橡胶相,CPVC 与 SAN 相相容性较好而与橡胶相不相容,而 CPE 中的乙烯段与 ABS 中的丁二烯段的结构相似,二者具有一定的微观相互作用,使得共混体系分散成三相交织网络结构。所以 CPE 的加入,改善了 CPVC 与橡胶相的相容性,进而改善了 CPVC 和 ABS 的相容性,使得共混体系的缺口冲击强度较大提高。

三元共混体系的拉伸强度随 CPE 用量的增加呈下降趋势,这是由于 CPE 作为一种弹性体,拉伸强度较低,使共混体系拉伸强度降低。

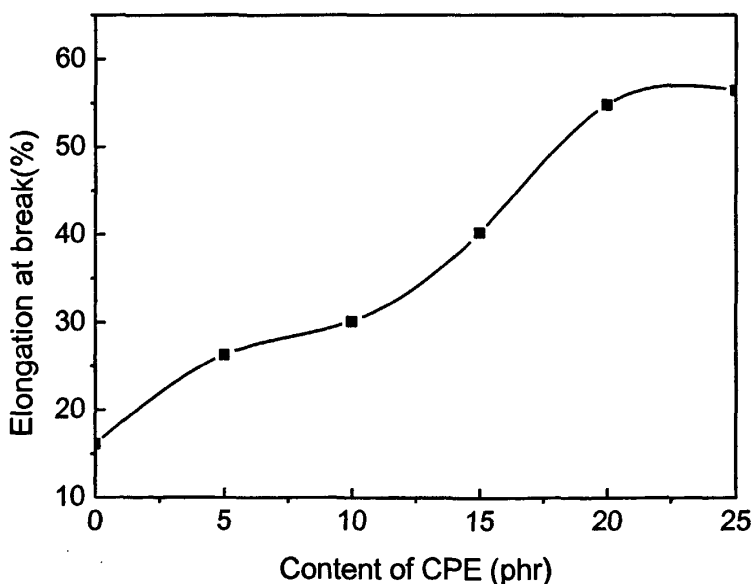


图 3-7 CPE 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体物断裂伸长率的影响

Fig.3-7 Elongation at break of CPVC/ABS/CPE blends vs.CPE content

CPE 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系断裂伸长率的影响如图 3-7 所示。随着 CPE 含量的增加 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的断裂伸长率呈上升趋势,这是因为随着 CPE 含量的增加,三元共混体系的网络结构逐渐加强,所以共混体系的断裂伸长率增加。

CPE 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系弹性模量的影响如图 3-8 所示。

从图 3-8 中可以看到,随着 CPE 含量的增加,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系弹性模量呈下降趋势。这是因为弹性体 CPE 本身的弹性模量较低,加合作用使得 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系弹性模量的呈现下降趋势。

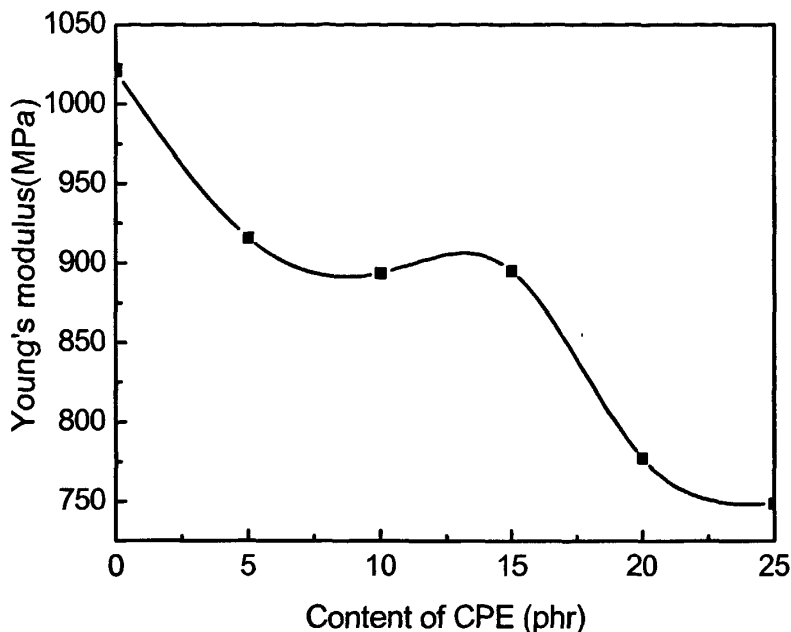


图 3-8 CPE 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体物弹性模量的影响

Fig.3-8 Young's modulus of CPVC/ABS/CPE blends vs.CPE content

综上,CPE 加入到 CPVC/ABS 体系中,可使共混体系分散成三相交织立体网络结构,其增韧效果取决于 CPE 的氯含量、用量、相对分子质量及结晶度等。随着 CPE 含量的增加 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的缺口冲击强度和断裂伸长率显著增加。同时,由于 CPE 弹性体本身的强度较低,所以随着 CPE 含量的增加 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的拉伸强度和弹性模量也相应的降低。

3.4 CPVC/ABS/CPE 三元共混物的流变性能

CPVC 是 PVC 经过氯化的产物,PVC 经氯化后由于在分子链中引入了大量的极性的氯原子,使得分子链的极性增大,整个分子链就比较僵硬,柔韧性变差。

随着氯原子的增多,分子链的刚性也增加,使得 CPVC 的加工温度比 PVC 高很多,而且 CPVC 的熔融温度接近其分解温度,在加工中可调节的温度范围窄。所以,过高的氯含量赋予了 CPVC 优异的综合性能的同时,也使 CPVC 的加工难度加大。因此,在 CPVC 的加工过程中,降低体系的熔体黏度,增加体系的流动性至关重要。

3.4.1 ABS 用量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系流变性能的影响

CPVC 熔体黏度高,熔融温度接近分解温度,因此极易分解。且 CPVC 流动性较差,加工成型难度大。因此不能简单采用提高加工温度的方法来降低体系的熔体黏度。在 CPVC 中引入 ABS 来改善体系的流动性,因为 ABS 树脂是一种高韧性、高流动性的树脂。ABS 用量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流变性能影响见图 3-9。

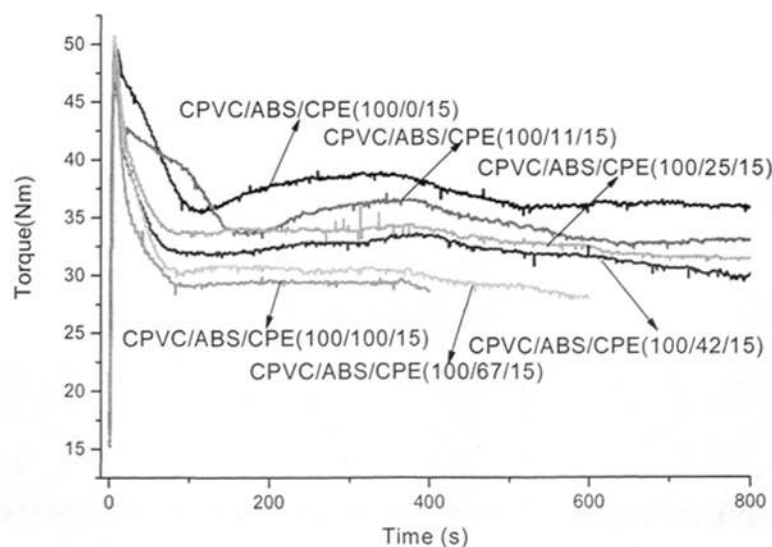


图 3-9 ABS 用量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流变性能的影响

Fig.3-9 The rheological curves of CPVC/ABS/CPE blends vs.ABS content

从图 3-9 可以看到,随着 ABS 含量的增加,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系达到平衡的时间逐步缩短,即塑化时间缩短。由于 CPVC 加工温度的范围比较

窄, 极易分解, 所以较快的塑化速度有利于 CPVC 的加工成型。而且, 三元共混体系的平衡扭矩也随着 ABS 含量的增加而降低, 当 CPVC/ABS 配比由 100/0 到 100/100 时, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的平衡扭矩也相应的由 36.1Nm 降到 29.3Nm。由此可以看到, ABS 可以有效的缩短 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的塑化时间, 并且可以明显的降低 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的平衡扭矩, 故 ABS 的加入可以显著改善 CPVC 的加工性能。

但是, 我们也可以从图 3-9 中看到, 随着 ABS 含量的增加, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的稳定时间逐渐缩短。当 ABS 的含量为 0 时, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的稳定时间大于 800s; 当 CPVC/ABS=1:1 时, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的稳定时间不到 400s。这是由于随着 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系中 ABS 含量的增加, 共混体系中的热稳定剂浓度被冲稀, 即热稳定剂的百分含量降低, 所以对 CPVC 的热稳定作用降低, 若延长热稳定时间, 需要增加热稳定剂用量。

3.4.2 CPE 用量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系流变性能的影响

CPE 是聚乙烯经氯化后产生的氯原子呈无规分布的弹性体。作为三元共混体系的冲击改性剂引入共混体系中, 由于 CPE 含氯原子, 是否会对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流变性能产生影响。因此, 对不同含量 CPE 的三元共混体系的流变性能进行了研究, 如图 3-10 所示。

从图 3-10 中可以看到, 当 CPE 的含量从 0 份增加到 25 份时, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的平衡扭矩并没有发生明显的变化, 在 27.2Nm-29.1 之间变化。所以, 当 CPE 的份数小于 25 份时, 冲击改性剂 CPE 的含量不会对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流动性能造成影响。

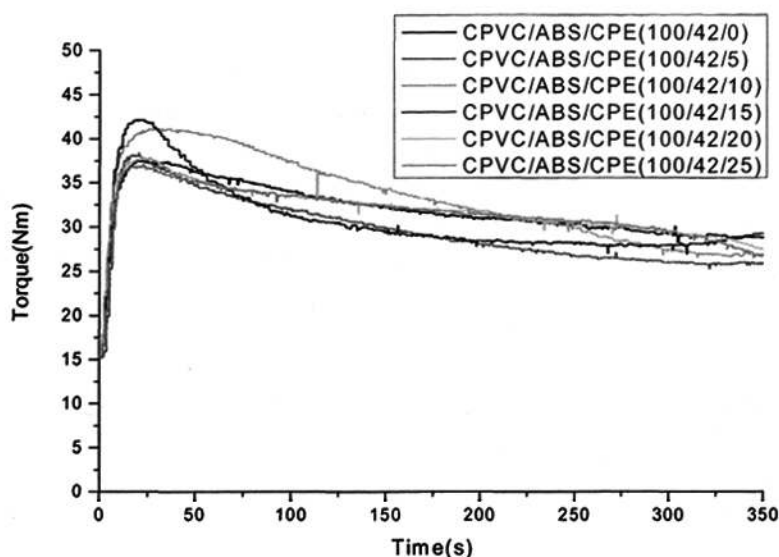


图 3-10 CPE 用量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流变性能的影响

Fig.3-10 The rheological curves of CPVC/ABS/CPE blends vs.CPE content

原因主要有两方面：一、氯化聚氯乙烯具有约 35% 的氯含量，但是由于添加份数较低，故不会造成共混体系的氯含量大幅增加，不会对共混体系的流动性产生显著的影响；二、CPE 聚乙烯经氯化后产生的一种氯原子呈无规分布的弹性体，在结构上 CPVC 以及 ABS 均有局部的相似，因此三元共混物具有较好的相容性。因此，当适量的 CPE 加入到共混体系中以提高共混体系的抗冲击性能，并不会对共混体系的流动性能造成明显的影响。

3.5 CPVC/ABS/CPE 合金冲击断面形貌表征

CPE 作为 CPVC/ABS/CPE 的冲击改性剂加入到共混体系中，显著的提高了三元共混体系的韧性。通过扫描电镜(SEM)对不同 CPE 含量的共混体系冲击样条断面形态进行了观察，得到电镜照片，如图 3-11 所示。

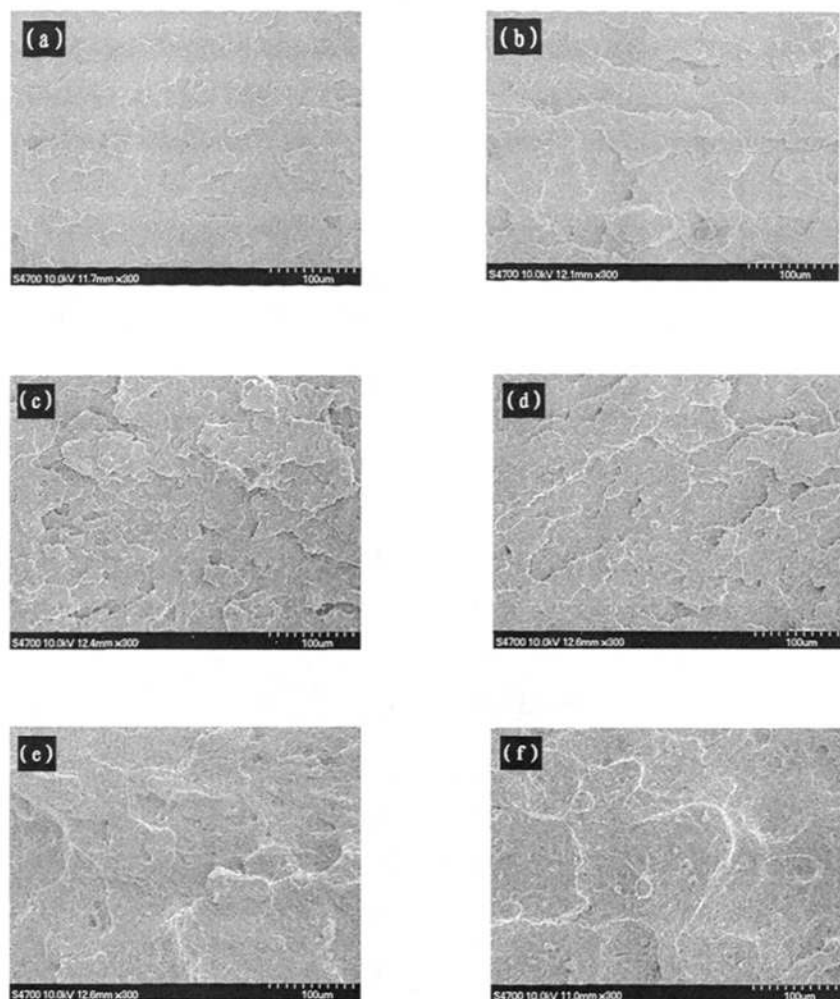


图 3-11 CPVC/ABS/CPE 合金冲击样条断面的 SEM 照片

Fig.3-11 SEM micrographs of the CPVC/ABS/CPE blends

(a)100/42/0,(b)100/42/5,(c)100/42/10,(d)100/42/15,(e)100/42/20,(f)100/42/25

从图 3-11 中可以看出,当 CPE 含量为 0 时,共混体系的冲击断面比较光滑平整,随着 CPE 含量的增加,共混体系的冲击断面开始变得粗糙,并出现了一些网状突起。断面平坦,说明冲击阻力较小,冲击过程中吸收的外界能量就较少,表现为缺口冲击强度低,韧性差;反之,断面粗糙,冲击时阻力就较大,冲击过程中吸收的外界能量就越多,表现为缺口冲击强度较高,韧性相对较好。

CPE 树脂均匀的分散于 CPVC 基质中,当材料受到冲击时,这些均匀分布的细小弹性体粒子,虽然和基质的界面结合力不是很高,但因其产生剪切屈服而

耗散了较大的能量，则冲击样条的断面也相应呈现出典型的韧性断裂的破坏形态。当 CPE 含量大于 20 时，冲击断面有大量的等轴抛物线韧窝出现，这是由冲击样条在断裂的过程中发生了塑性形变所致，韧性窝的出现是典型的韧性断裂的特征，所以 SEM 照片表明材料发生了韧性断裂，进而表明 CPE 是 CPVC 的优良的增韧剂。

3.6 ABS、MBS 和 CPE 树脂分别对 CPVC 树脂的改性研究

随着氯含量的增加，CPVC 树脂的刚性增强。同时，CPVC 树脂比 PVC 显现出更大的脆性。因此在对 CPVC 的改性中，改善 CPVC 树脂的抗冲击性能是非常重要的方面。目前，常用的冲击改性剂有 ABS、MBS、CPE 等。

为考察 ABS、MBS 和 CPE 树脂分别对 CPVC 树脂的抗冲击改性效果。固定 CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 的配比为 8/2,进行混合、混炼和制样。然后进行了力学性能和流变性能的测试。

CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 体系的拉伸强度如图 3-12 所示。

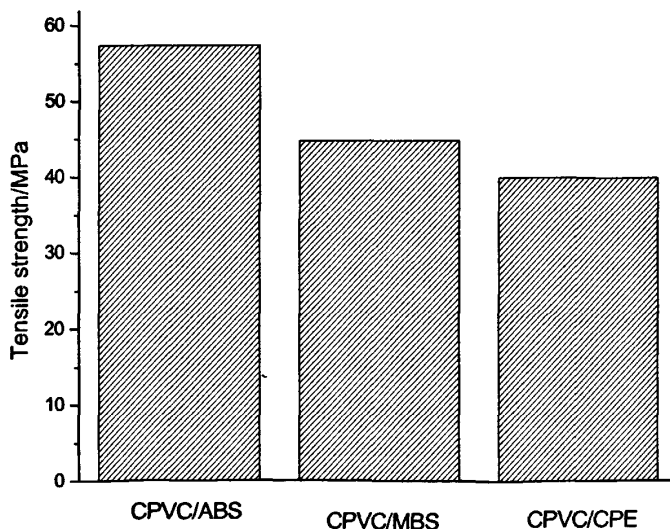


图 3-12 CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 体系的拉伸强度

Fig3-12 Tensile strength of CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE blends

从图 3-12 中可以看到，CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 共混体系的拉伸强度分别为：57.4MPa、44.8MPa、39.9MPa。这是因为 ABS、MBS 和 CPE

树脂的拉伸强度分别为：46.0MPa、38.4MPa 和 6.0MPa，ABS、MBS 和 CPE 树脂和 CPVC 树脂混合后，加合作用使拉伸强度呈现出一致的变化趋势。

CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 体系的缺口冲击强度如图 3-13 所示。

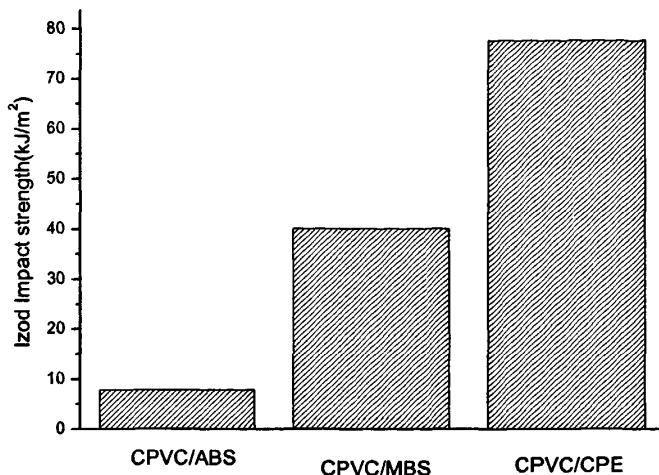


图 3-13 CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 体系的缺口冲击强度

Fig3-13 Izod impact strength of CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE blends

从图 3-13 中可以看到，CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 共混体系的缺口冲击强度分别为： 7.8kJ/m^2 、 40.0 kJ/m^2 、 77.6 kJ/m^2 。CPVC/ABS 是一个半相容体系，所以 CPVC/ABS 体系的冲击强度较低。而 MBS 和 CPE 是 CPVC 的优良的抗冲击改性剂。其中，CPE 的增韧效果更加优异，这是因为 CPE 含有氯原子，和 CPVC 有更加接近的溶解度参数，所以 CPVC/CPE 体系的分散效果更优异。

固定 CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 的配比为 8/2，对三个体系的流变性能进行了测试，如图 3-14 所示。

从图 3-14 中，可以看到平衡扭矩由高到低分别为：CPVC/MBS、CPVC/CPE、CPVC/ABS。所以 ABS 对 CPVC 树脂流动性的改善最显著，这是因为 ABS 树脂本身具有较高的流动性，而 MBS 树脂和 CPE 树脂的流动性较低，加合作用使得 CPVC/ABS 具有较好的流动性。

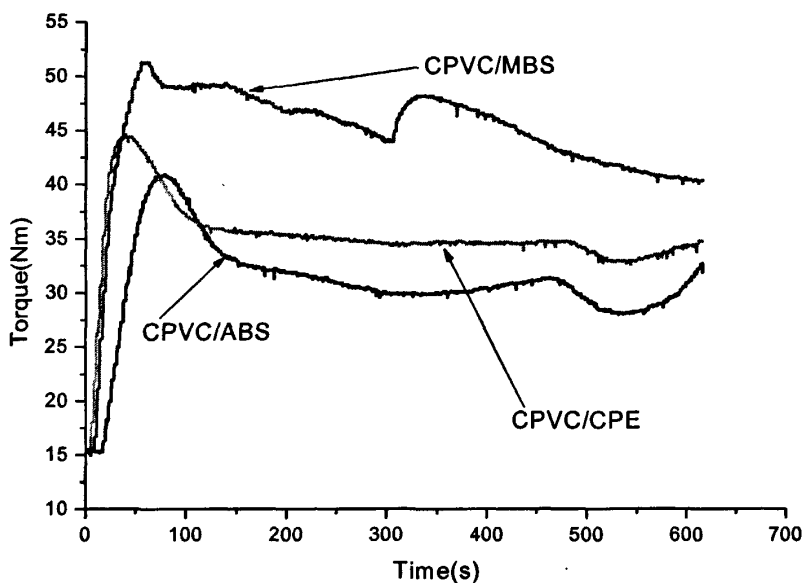


图 3-14 CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE 体系的流变曲线

Fig3-14 The rheological curves of CPVC/ABS、CPVC/MBS 和 CPVC/CPE blends

为进一步研究三元体系间的流变性能,将 15 份 CPE 和 15 份 MBS 分别加入到 CPVC/ABS(配比 7:3)合金中,考察 CPE 和 MBS 对 CPVC/ABS 体系的流变性能的影响,结果如图 3-15 所示。

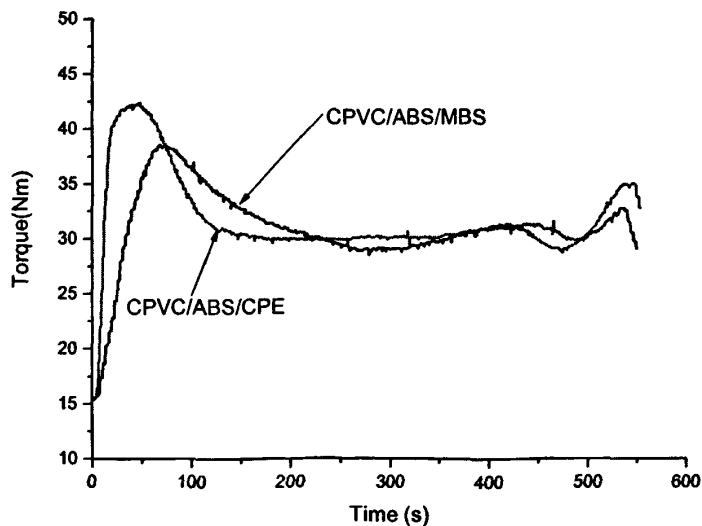


图 3-15 CPE 和 MBS 对 CPVC/ABS 体系流变性能的影响

Fig.3-15 The rheological curves of CPVC/ABS/CPE and CPVC/ABS/MBS

从图 3-15 可以看到,当加入 15 份 CPE 和 15 份 MBS 对 CPVC/ABS 增韧改性时, CPVC/ABS/CPE 体系和 CPVC/ABS/MBS 体系的流变性能几乎一致。即加入 CPE 和 MBS 对 CPVC/ABS 增韧改性,两个体系的流变性能没有明显差异。

这是因为 CPE 是聚乙烯经氯化后产生的一种氯原子呈无规分布的弹性体,与 CPVC 具有接近的氯含量,在分子结构上和 ABS 中的丁二烯相具有局部的相容性,因此 CPE 和 CPVC/ABS 构成相容性较好的三元共混体系;MBS 具有典型核-壳结构的三元共聚物,同样和 CPVC、ABS 具有微观相似性。所以, CPE 和 MBS 均与 CPVC/ABS 具有较好的相容性,起到一定的内润滑作用。

3.7 ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系维卡软化温度的影响

维卡软化温度是材料耐热性能的重要指标,是将热塑性塑料放于液体传热介质中,在一定的负荷和一定的等速升温条件下,试样被 1 平方毫米的压针头压入 1 毫米时的温度。

对不同 ABS 含量的 CPVC/ABS/CPE 三元合金的维卡软化温度进行测试,如图 3-16 所示。

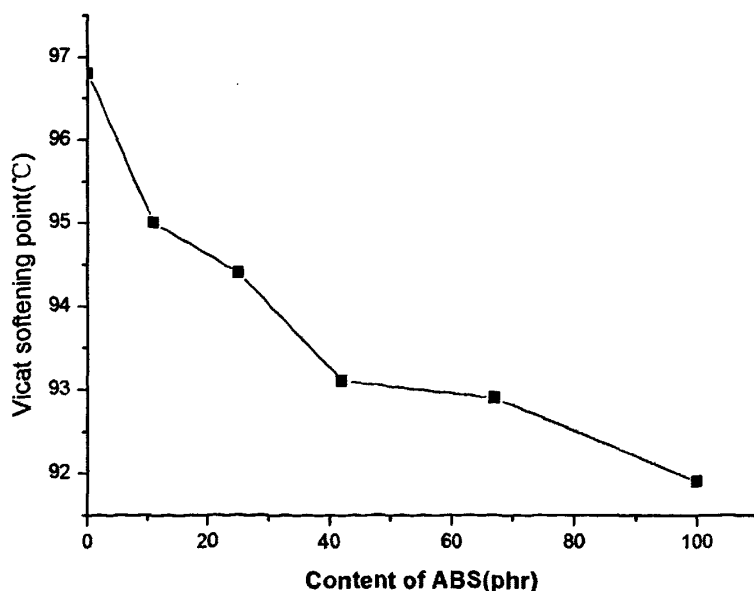


图 3-16 ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 合金维卡软化温度的影响

Fig.3-16 Vicat softening point of CPVC/ABS/CPE blends vs.ABS content

根据氯含量的不同, CPVC 的维卡软化点在 90-125℃之间, 从图 3-16 中可以看到, 随着 ABS 含量的逐渐增加, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的维卡软化点呈下降趋势。当 CPVC/ABS=7:3 时, 三元共混体系的维卡软化点为 93.1℃, 仍高于 PVC 树脂的维卡软化温度。ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元合金的维卡软化温度的影响规律基本符合塑料的加合作用。

3.8 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的阻燃性能

CPVC 树脂具有良好的耐化学品和阻燃性、理想的耐蠕变性, 广泛应用于工程塑料市场。特别是 CPVC 树脂的氧指数高达 60 以上, 所以开发 CPVC 阻燃性能材料是 CPVC 应用开发的一个重要领域。利用 CPVC 的高卤素含量及其与 ABS 树脂之间一定的相容性, 将两者熔融共混, 可形成具有优势互补的阻燃功能塑料合金材料。

3.8.1 ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数的影响

固定 CPE 的含量 15phr, 按 CPVC/ABS 配比为 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 分别制备不同的 CPVC/ABS/CPE 合金, 对其氧指数进行测试, 结果如图 3-17 所示。

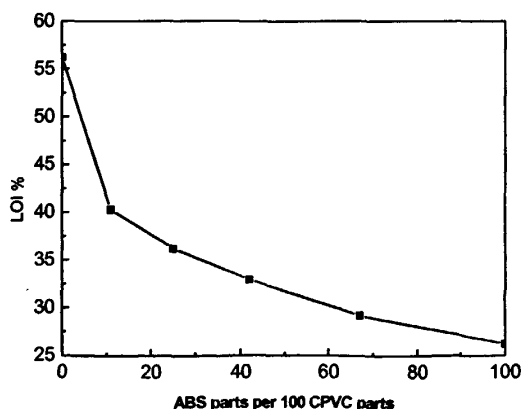


图 3-17 ABS 含量对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系氧指数的影响
Fig.3-17 Limited Oxygen Index of CPVC/ABS/CPE blends vs.ABS content

从图 3-17 可以看出,随着 ABS 含量的增加,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数呈下降趋势。当 ABS 的含量约小于 15 份时,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数大幅度下降,这是因为随着 ABS 含量的增加,氯元素的百分含量大幅下降。但是,随着 ABS 含量的增加,下降的趋势减缓,这是因为 ABS 本身又具有一定的耐热性能。其中当 CPVC/ABS=7:3 时,CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数为 32.9。

3.8.2 无机组分 Sb_2O_3 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数的影响

为进一步提高 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的阻燃性能,在共混体系中加入无机阻燃剂 Sb_2O_3 ,无机组分的加入会对共混体系的力学性能有较大的影响,而影响的程度取决于无机组分的分散效果^[74,75]。

为提高 Sb_2O_3 在共混体系中的分散效果,先将 CPE 和 Sb_2O_3 (质量比为 4:6) 混合,然后在开炼机上混炼,下片后,粉碎造粒,得到母粒。然后,将 CPVC、ABS、母粒以及其他助剂在开炼机上混炼,在平板硫化机上模压成型,制得标准样条后,进行相关的测试。工艺流程如图 3-18 所示。

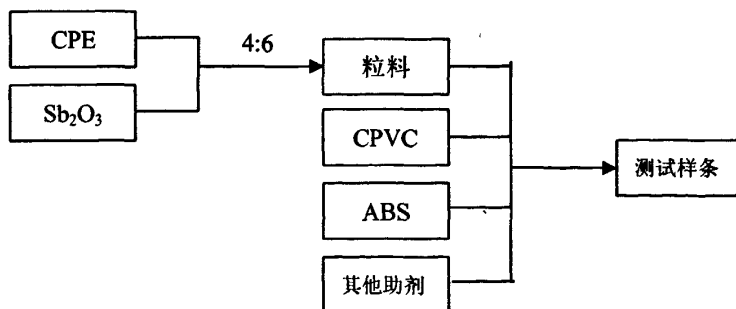


图 3-18 CPVC/ABS/母粒制备工艺流程

Fig.3-18 The process drawing of CPVC/ABS/master batch

按照 CPVC/ABS/母粒=100/42/40, 进行混合、混炼、制样,即 CPVC/ABS=7:3, 母粒中含有 16 份 CPE 和 24 份 Sb_2O_3 。得到相关测试结果并和 CPVC/ABS/CPE 体系进行了比较,如表 3-1 所示。

表 3-1 CPVC/ABS/CPE 和 CPVC/ABS/母粒的性能比较

Table 3-1 Comparision of CPVC/ABS/CPE and CPVC/ABS/master batch

	CPVC/ABS/CPE(100/42/15)	CPVC/ABS/master batch(100/42/40)
拉伸强度 (MPa)	49.4	43.5
缺口冲击强度 (kJ/m ²)	15.2	13.0
氧指数 (%)	32.9	37.2
维卡软化点 (℃)	93.1	95.4

从表 3-1 中可以得到,无机组分 Sb_2O_3 的加入,使得 CPVC/ABS/母粒体系的力学性能相对于 CPVC/ABS/CPE 体系有所下降。拉伸强度由 49.35MPa 下降到 43.50MPa,缺口冲击强度由 15.15kJ/m² 下降到 13.04kJ/m²。这是因为无机粒子 Sb_2O_3 的加入势必会使共混体系各组分的分散性变差,从而反映为力学性能的下降。

同时表 3-1 从可以看到,无机组分 Sb_2O_3 的加入,使得 CPVC/ABS/母粒体系的氧指数和维卡软化点相对于 CPVC/ABS/CPE 体系都有所提高,特别是氧指数提高的幅度较大。这是因为由于 CPVC 具有较高的氯含量,在燃烧过程中会释放氯化氢气体,而氯化氢气体是不燃性气体,具有一定的稀释氧气浓度的效应,从而抑制聚合物的燃烧。同时,加入的无机组分 Sb_2O_3 又可以与 HCl 气体反应得到 SbCl_3 , SbCl_3 具有较大的密度,覆盖在树脂表面,起到阻隔空气和热量的作用,进而达到了阻燃的效果。同时,共混体系的维卡软化点也有所提高,即共混体系的耐热性能随着 Sb_2O_3 的加入有所改善。

另外,对 CPVC/ABS/母粒=100/42/40 混料的流动性进行了考察,结果如图 3-19 所示。

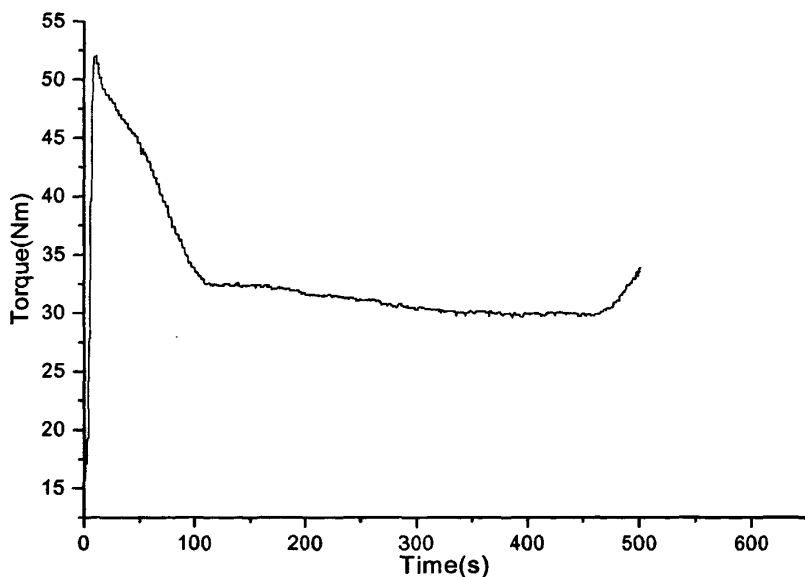


图 3-19 CPVC/ABS/母粒共混体系的流变曲线

Fig.3-19 The rheological curves of CPVC/ABS/master batch blend

由图 3-19 可以看到, CPVC/ABS/母粒=100/42/40 混料的稳定时间为约 8min, 平衡扭矩为约 33Nm, 和 CPVC/ABS/CPE 共混体系相比, 变化并不明显。说明将无机组分 Sb_2O_3 引入到共混体系中, 以改进共混体系的阻燃性能, 并不会对体系的流变性能和热稳定时间造成影响。

3.8.3 ABS 含量对 CPVC/ABS/母粒的力学性能的影响

无机粒子 Sb_2O_3 的加入, 使得 CPVC/ABS/母粒体系的力学性能下降。为了研究 ABS 含量对 CPVC/ABS/母粒体系的力学性能的影响, 固定 CPE 和 Sb_2O_3 阻燃母粒为 40 份, 按 CPVC/ABS 的配比为: 9/1、8/2、7/3 进行混炼、混合、制样。得到 CPVC/ABS/母粒的力学数据, 拉伸强度如图 3-20 所示, 缺口冲击强度如图 3-21 所示。

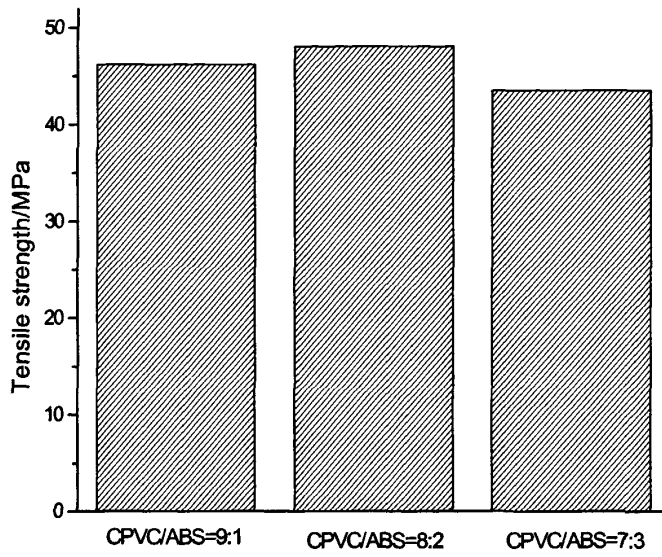


图 3-20 CPVC/ABS/母粒体系的拉伸强度

Fig.3-20 Tensile strength of CPVC/ABS/master batch

从图 3-20 中看到, 当 CPVC/ABS 的比例为 9:1, 8:2, 7:3 时, CPVC/ABS/母粒共混体系的拉伸强度分别为 46.2MPa, 48.1MPa, 43.5MPa。

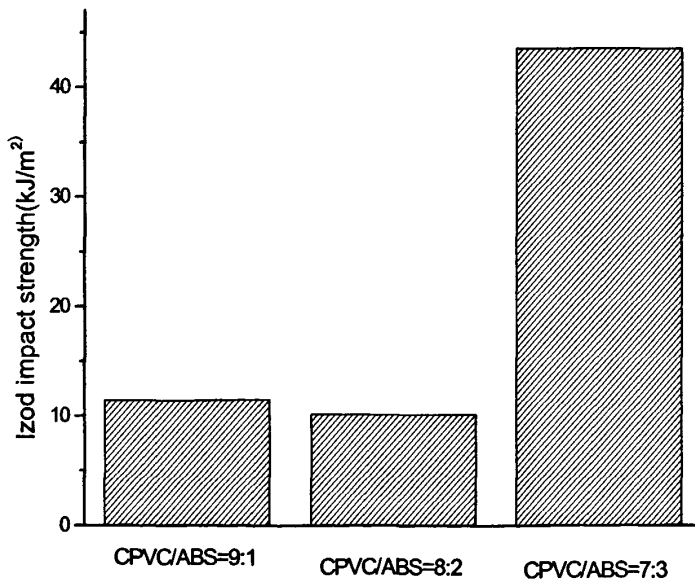


图 3-21 CPVC/ABS/母粒体系的缺口冲击强度

Fig.3-21 Izod impact strength of CPVC/ABS/master batch

从图 3-21 中看到, 当 CPVC/ABS 的比例为 9:1,8:2,7:3 时, CPVC/ABS/母粒共混体系的缺口冲击强度分别为 11.4kJ/m^2 , 10.1kJ/m^2 , 13.0kJ/m^2 。

综上, 当 CPVC/ABS 的比例为 8:2 时, 拉伸强度达到 48.1MPa , 但是缺口冲击强度较低, 只有 10.1kJ/m^2 ; 当 CPVC/ABS 的比例为 7:3 时, 拉伸强度为 43.5MPa , 缺口冲击强度为 13.0kJ/m^2 。综合拉伸和冲击两项来考虑, CPVC/ABS=7:3 时, 综合性能最好。

3.9 ABS 的牌号对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系性能的影响

ABS 树脂是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种化学单体合成的三嵌段共聚物, 每种单体都具有不同特性: 丙烯腈有高强度、热稳定性及化学稳定性; 丁二烯具有坚韧性、抗冲击特性; 苯乙烯具有易加工、高光洁度及高强度。三种单体的聚合产生了具有两相的三元共聚物, 一个是苯乙烯-丙烯腈的连续相, 另一个是聚丁二烯橡胶分散相。所以 ABS 的性能主要取决于三种单体的配比以及两相的分子结构。

为了考察不同牌号的 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系性能的影响, 本文选取了编号为 1#、2#、3#、4# 的四种不同牌号 ABS, 如表 3-2 所示。

表 3-2 不同牌号 ABS
Table3-2 ABS with different trademarks

编号	牌号	生产厂商
1#	8391	中国石化上海高桥分公司
2#	920	日本东丽公司
3#	PA-765A	镇江奇美化工有限公司
4#	HI-121H	宁波乐金甬兴化工有限公司

3.9.1 不同牌号 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系力学性能的影响

选取编号 1#、2#、3#、4# 四种不同牌号 ABS, 按照 CPVC/ABS/CPE=100/42/15 配比, 进行混合、混炼、制样, 然后进行力学性能测试, 拉伸强度如图 3-22 所

示，缺口冲击强度如图 3-23 所示。

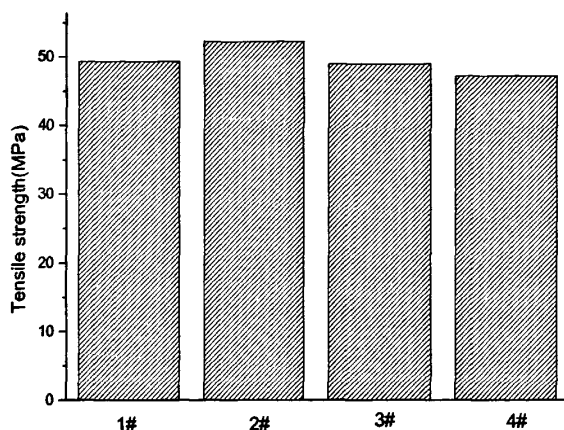


图 3-22 不同牌号 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系拉伸强度的影响

Fig.3-22 Tensile strength of CPVC/ABS/CPE with different ABS

从图 3-22 可以看到，不同牌号 ABS 的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的拉伸强度在 47MPa-53MPa 的范围内变化。其中，由编号为 2#的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系具有较高的拉伸强度，达到 52.5MPa。

这是因为 ABS 树脂是由丙烯腈-丁二烯-苯乙烯组成的三嵌段共聚物，结构呈现两相。一相是丙烯腈和丁二烯的共聚物(SAN)，另一相是聚丁二烯相(PB)。其中，SAN 为连续相，PB 分散在 SAN 中。而 SAN 相赋予了材料的高模量和抗张强度的性能，ABS 的牌号不同，SAN 的百分含量也就不同，所以使得 ABS 树脂具有不同的拉伸强度，从而使得不同牌号 ABS 的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的拉伸强度呈现出一定的差异。

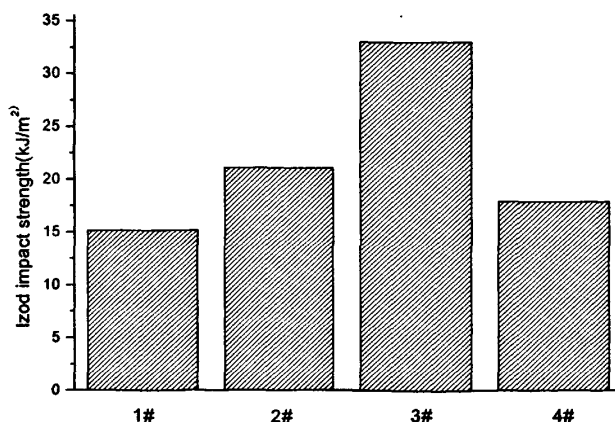


图 3-23 不同牌号 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系拉伸强度的影响

Fig.3-23 Izod impact strength of CPVC/ABS/CPE with different ABS

从图 3-23 中可以看到, 不同牌号 ABS 的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的缺口冲击强度具有较大的变化幅度。其中, 由编号为 3# 的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的缺口冲击强度最高, 达到 32.9kJ/m^2 。

造成 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的冲击强度的差异, 原因主要有两个方面:

(1) 这是因为不同牌号的 ABS 的共聚单体的配比不同, 所以 ABS 中 PB 相和 SAN 相的比例不同, 而 CPVC 与 ABS 的相容性的好坏又依赖于 PB 相和 SAN 相的比例, 故造成了 CPVC 与 ABS 的相容性有较大差异, 反映在性能上即冲击强度有较大的差异;

(2) 三嵌段共聚物 ABS 树脂在结构呈现两相: 一相是丙烯腈和丁二烯的共聚物(SAN), 另一相是聚丁二烯相(PB)。PB 相赋予了 ABS 树脂的抗冲击性能, 所以 PB 相的含量决定了 ABS 树脂的抗冲击性能。不同牌号的 ABS 树脂具有不同的 PB 含量, 故由不同牌号的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混物在冲击性能上出现一定的差异。

3.9.2 不同牌号 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系流变性能的影响

选取编号 1#、2#、3#、4# 四种不同牌号 ABS, 按照 CPVC/ABS/CPE=100/42/15 配比, 进行了 brabendar 流变性能测试, 结果如图 3-24 所示。

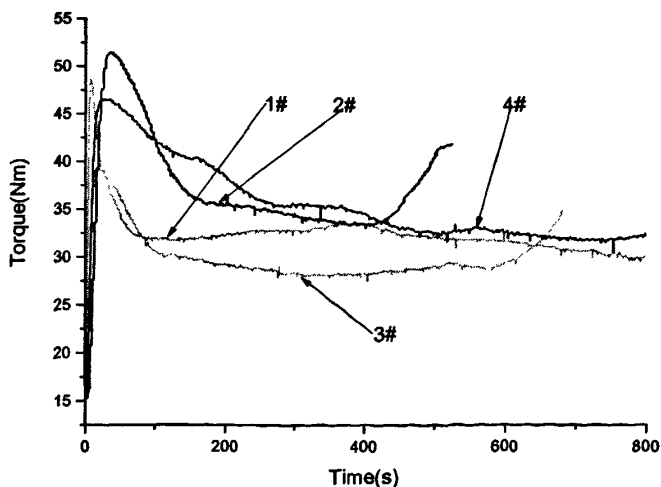


图 3-24 不同牌号 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系流变性能的影响

Fig.3-24 Effect of different ABS on CPVC / ABS / CPE blends rheological properties

从图 3-24 可以得到,不同牌号的 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流变性能的影响较明显。其中,由编号为 3#的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流动性最好,平衡扭矩约 28Nm。从稳定时间来看,编号为 1#和 4#的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的稳定时间较长,都大于 800s。而编号为 2#的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的稳定时间较短,只有约 480s。

3.9.3 不同牌号 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系阻燃性能的影响

选取编号 1#、2#、3#、4#四种不同牌号 ABS,按照 CPVC/ABS/CPE=100/42/15 配比,进行混合、混炼并制样。为考察四种牌号的 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的阻燃性能的影响,分别对由四种牌号的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数进行了测试,结果如图 3-25 所示。

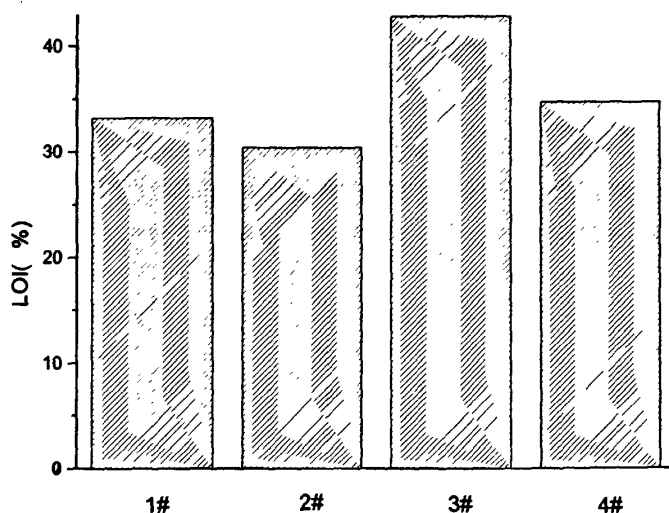


图 3-25 不同牌号 ABS 对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系氧指数的影响

Fig.3-25 Effect of different ABS on LOI of CPVC/ABS/CPE blends

从图 3-25 中可以看出,由编号为 1#、2#和 4#牌号的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数在 33.2-34.7 的范围内变化,而由编号为 3#牌号的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数达到 42.8。

这是因为固定 CPVC 和 ABS 的配比为 7:3,由编号为 1#、2#和 4#牌号的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系具有相近的氯含量,所以其氧指数结果比

较接近。

而编号为 3# 的 ABS 其规格为阻燃级, 可达 V0 级。即在 ABS 的生产过程中已经加入了阻燃剂对其进行了改性。因此, 同样固定 CPVC 和 ABS 的配比为 7:3, 由编号为 3# 的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系相对于编号为 1#、2# 和 4# 的 ABS, 在阻燃性能上有了较大的提高。

3.9.4 小结

ABS 树脂是由丙烯腈-丁二烯-苯乙烯组成的三嵌段共聚物, 结构上分为两相。一相是丙烯腈和苯乙烯的共聚物(SAN), 另一相是聚丁二烯相(PB)。其中, SAN 为连续相, PB 分散在 SAN 中。SAN 相赋予了材料的高模量和高抗张强度的性能, 而 PB 相使材料具有一定的抗冲击性能。正是这样的结构, 使得使 ABS 树脂既有 SAN 的高模量又有聚丁二烯的高抗冲击性能, 从而成为综合性能优异的树脂。

同样, 也正是由于 ABS 特殊的结构特征使得人们在这产品的设计上具备很大的选择性, 人们可以通过控制 SAN 相和 PB 相的比例和结构来实现 ABS 树脂的多功能化。因此了市场出现了百余种不同品质的 ABS 材料。这些不同品质的材料提供了不同的性能, 从而使得 ABS 树脂成为了共混改性的重要树脂。

第四章 结论

本文系统的研究了 CPVC、ABS 和相容剂三元共混体系的组成与性能的关系, 获得了包括加工助剂和润滑剂在内的配方体系, 并分析了配方中各组分对共混体系性能的影响。主要结论如下:

一、CPE 加入到 CPVC/ABS 体系中, 可使共混体系分散成三相交织立体网络结构, 从而达到良好的增韧效果。CPE 用量以 15phr 为宜; 当 CPE 的添加份数大于 15phr 时, 共混体系发生脆韧转变, 缺口冲击强度大幅度增加; 当 CPE 的含量小于 15phr 时, 并不会对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流变性能产生明显影响。

二、CPVC 和 ABS 之间的相容性依赖于 ABS 树脂的 SAN 相和 PB 相的含量, 当 CPVC 和 ABS 的配比为 7:3 时, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系具有良好的综合力学性能; ABS 可以有效降低 CPVC 体系的最大扭矩和平衡扭矩, 同时也使 CPVC 体系的热稳定时间缩短。

三、随着 ABS 含量的增加, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数下降, 当 CPVC 和 ABS 的配比为 7:3 时, CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数为 32.9。在原配方基础上加入 24phr 无机组分 Sb_2O_3 , CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的氧指数达到 37.2。并且无机组分的加入不会对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流变性能产生明显影响。

四、在 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系中加入内外润滑剂, 可以有效的降低共混体系的平衡扭矩, 从而改善 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的流动性。

五、不同牌号的 ABS 具有不同的共聚单体配比, 所以会对 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系的性能产生影响。其中, 由日本东丽公司产牌号为 920 的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系具有较好的力学性能; 由镇江奇美化工有限公司产牌号为 PA 765A 的 ABS 得到的 CPVC/ABS/CPE 三元共混体系具有良好的流动性能和阻燃性能。

参考文献

- [1] 郑知敏, 华幼卿. 氯化聚氯乙烯改性材料研究进展[J]. 聚氯乙烯, 1999, (1): 39-42
- [2] 管延彬. 氯化聚氯乙烯的发展概况[J]. 聚氯乙烯, 2002(1): 4-10
- [3] 王林祥, 唐霞. 氯化聚氯乙烯的生产工艺与市场现状[J]. 氯碱工业, 2001, (4): 36-28
- [4] 郑丽燕, 王志君. 氯化聚氯乙烯及其高性能化进展[J]. 聚氯乙烯, 1997, (4) 58-63
- [5] 王广兴. 氯化聚氯乙烯的生产应用及开发前景[J]. 聚氯乙烯, 2000, (4) 4-10
- [6] 吕咏梅. 氯化聚氯乙烯生产与应用[J]. 杭州化工. 2002, 32 (2): 11-13
- [7] 黄静雯. 氯化聚氯乙烯 (CPVC) 冷热水管系统[J]. 塑料, 2001, (30) 54-56
- [8] 王欣, 魏若奇, 等. 塑料热水管及其性能评价[J]. 中国塑料, 1996, 10(1): 72-80
- [9] 李玉芳, 李明. 氯化聚氯乙烯树脂的生产及应用前景[J]. 中国氯碱, 2009, (6) 1-5
- [10] 毛继红. 氯化聚氯乙烯及其在管材中的应用和加工配方设计[J]. 上海氯碱化工, 2005, (6): 28-31
- [11] 李玉芳. 氯化聚氯乙烯树脂的生产、应用及加工[J]. 聚氯乙烯, 2009, 37(1): 1-5
- [12] 刘浩, 张学明. 氯化聚氯乙烯树脂综述[J]. 聚氯乙烯, 2008, 36 (11): 9-11
- [13] 李明. 氯化聚氯乙烯的生产应用及加工[J]. 化工文摘, 2009, (3): 21-24
- [14] 李乐舜, 张广利, 李秀亭. 氯化聚氯乙烯的生产及应用[J]. 氯碱工业. 2000, (7): 30-32
- [15] 李慧君, 吕海金, 刘光辉. 水相悬浮法生产氯化聚氯乙烯树脂[J]. 聚氯乙烯, 2002, (34): 18-20
- [16] 付永宽. 常压水相悬浮生产过氯乙烯[J]. 四川化工, 1996, (3) 28-29
- [17] 陈凯平编译. 氯化聚氯乙烯树脂的制备方法[J]. 绿箭信息, 2001, (3) 27-32
- [18] Sharaby, et al. Disperant system for making polyvinyl chloride which produces low color chlorinated polyvinyl chloride, US 6277977
- [19] 沈清, 陈剑平. 水相法氯化聚氯乙烯生产技术[J]. 中国氯碱, 2002, (8) 23-26
- [20] 周莲凤译. 氯化聚氯乙烯系树脂的制备方法[J]. 绿箭信息, 2001, (3) 33-35
- [21] 徐红, 何译超, 万海清. 聚氯乙烯溶液悬浮氯化新工艺研究[J]. 重庆师范学院学报, 2000, 17 (2): 61-65
- [22] 杨金平, 葛涛, 黄卫军. 固相法氯化聚氯乙烯的研制[J]. 塑料, 2001, 30 (6): 26-29
- [23] S. Krozer. Solubility parameters and some structural characteristics of chlorinated poly-(vinyl chloride) [J]. Applied polymer science. 1971, 15, 1769-1775
- [24] Viktor Heidingsfeld, Vladimir Kuska, Jiri Zelinger. Properties of chlorinated polyvinyl chloride [J]. Chemical transformation of polymers, Bratislava,

- Czechoslovakia. June 1968, 141-148
- [25] Marvin H. Lehr, Richard G. Parker, Richard A. Komoroski. Thermal property-structure relationships of solution-chlorinated poly(vinyl chlorides) [J]. *Macromolecules*.1985, 18(6), 1265-1272
- [26] M.Krishnan, Parkash singh, R.T.Thampy. Processability characteristics of chlorinated poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer science*. 1974, 12, 255-264
- [27] 徐兆瑜.聚氯乙烯生产、市场和技术新进展[J].*塑料*, 2004, 33 (1): 64-69
- [28] 申海燕.PVC 热稳定剂的测试及机理研究[J].*岳阳师范学院学报*, 2002 (3): 56-58
- [29] 蔡宏国. 热稳定剂的性能特点及应用[J]. *聚氯乙烯*, 1994(6):30-35
- [30] 王建军, 王道全, 等. 硫醇甲基锡热稳定剂及其应用[J]. *塑料助剂*, 2003(1):19-24
- [31] 赖悦腾, 陈忻, 梁结娥. 有机锡类 PVC 热稳定剂及其协同作用的探讨[J]. *广西化工*, 2001(3):13-15
- [32] 龚浏澄. 有机锑稳定剂[J]. *塑料助剂*, 2005(1):35-40
- [33] 蔡宏国. 有机辅助热稳定剂的功能及其应用[J]. *现代塑料加工应用*, 1994(5): 29-33
- [34] 郑德. 稀土助剂在塑料中的应用研究进展[J]. *国外塑料*, 2004 ,22(7):45-50
- [35] 郑玉婴, 王良思, 蔡伟龙. PVC 稀土热稳定剂结构分析[J]. *福州大学学报 (自然科学版)*, 2003,31(3):364-367
- [36] 吴茂英.脂肪酸稀土用作 PVC 热稳定剂的压析和喷霜特性[J]. *塑料工业*, 2002,28 (1):36-37
- [37] 韩健, 郭素华.CPVC 接枝改性研究[J].*塑料工业*, 2008, 36 (11): 11-13
- [38] 张润鑫, 王玉玲, 冯莺, 等.BA 氯化接枝改性 CPVC 流变行为的研究[J].*塑料科技*, 2006, 34 (4): 52-56
- [39] 王宝星, 张莉, 赵季若, 等.CPVC-cg-AA 钠盐离聚体的合成、表征和力学性能[J].*塑料科技*, 2008, 36 (5): 6-9
- [40] 冯莺, 张润鑫, 孙艳妮, 等.氯化原位接枝技术制备改性 CPVC 的研究[J].*塑料工业*, 2006, 34 (6): 5-8
- [41] 秦齐富, 赵季若, 冯莺, 等.氯化原位接枝制备酞基官能化 CPVC[J].*高分子材料科学与工程*, 2007, 23 (1): 125-127
- [42] 皮红, 杨涛, 张顺风, 等.CPVC/PVC 与 CPVC/ABS 合金加工性能研究[J].*塑料工业*, 2008, (8): 33-39
- [43] 张新华, 李静.CPVC/ABS 二元共混物性能的研究[J].*塑料加工应用*, 2002, 24 (1) 28-30
- [44] 王士财, 李宝霞.ABS/PVC 共混复合材料耐老化性能研究[J].*现代塑料加工应*

- 用,2004,16(3):22-24
- [45] 朱伟平.PVC用量对ABS/PVC性能的影响[J].塑料科技,2001,(5):19-21,
- [46] 刘哲,王硕,张明耀,等.SAN共聚物的AN含量对PVC/ABS共混物相容性的影响[C].2005年全国高分子学术论文报告会
- [47] 唐忠锋,张会轩,杨思广,等.PVC/ABS合金的协同作用及力学性能研究[J].化工技术与开发,2004,33(4):3-4
- [48] 周丽玲,蔺玉胜,杨静漪,等.ABS增韧聚氯乙烯的结构形态和增韧机理[J].中国塑料,2001,15(10):27-30
- [49] 乔巍巍,郭少毅,王国英.ABS/SPVC共混体系的相态结构与力学性能[J].合成树脂及塑料,2005,22(3):55-58
- [50] 朱德钦,生瑜,兰明荣.PVC/CPVC复合材料的力学和耐热性能研究[J].聚氯乙烯,2005,(3):19-20
- [51] 李文辉,黄承亚,马玫.CPVC/PVC共混物性能研究[J].合成材料老化与应用,2009,38(1):22-24
- [52] 严海标,王茂坤,胡圣飞.CPVC/PVC/CPE三元共混改性的应用[J].现代塑料加工应用,1999,11(2):17-19
- [53] 许盛光.CPVC/PVC/ACR三元共混材料的研究[J].塑料助剂,2005,(7):22-23
- [54] 李良波,孟平蕊,高华山.CPVC/ABS/EVA三元共混材料的研究[J].化学建材,2004,20(2):22-24
- [55] 董辰光,杜辛颖,张智理,等.ACR/CPVC/石墨粉体共混导热材料的研究[J].化学建材,2009,25(6):5-6
- [56] 韩健,邬素华.CPE和PS对CPVC性能的影响[J].橡胶资源利用,2008,(6):3-6
- [57] 陈雪萍,朱耕宇,浦群,等.PVC-C/PVC/MBS三元共混材料的研究[J].塑料工业,2008,22(6):35-38
- [58] 杨金平,赵志国.氯化聚氯乙烯合金的制备[J].聚氯乙烯,2003,(4):20-23
- [59] 徐瑾,万青,王习群.无机填料改善CPVC/PVC合金耐热性能的研究[J].中国塑料,2005,19(4):29-32
- [60] 郑昌仁,金晨旭,张军,等.ABS/HPVC合金的制备与力学性能研究[J].高分子材料与工程,2001,17(9):112-115
- [61] 乔巍巍,王国英.ABS/PVC/CPE共混体系的力学性能[J].塑料工业,2004,32(6):20-21.
- [62] 李良波,孟平蕊,解竹柏,等.CPVC/ABS/CPE/超细石墨共混材料的研究[J].塑料科技,2005(6):33-35
- [63] 陶国良,汝海林,毛科人.HDP-PVC/ABS合金材料的研究[J].中国塑料,

- 2000,14(9);20-24
- [64] 李海东, 程凤梅, 倪宏哲, 等. PMMA 增韧 PVC/ABS 共混物共混工艺的探讨[J], 长春工业大学学报, 2003,24(1):24-26
- [65] 张海燕, 赵留喜. ABS/(VC-BA)/PVC 共混体系的研究[J]. 河南化工, 2003(8):16-18
- [66] 李光波, 袁象恺, 余木火. 悬浮法制备连续玻纤增强 ABS/PVC 热塑性复合材料的研究[C]. 2005 年全国高分子学术论文报告会
- [67] 洪重奎, 金歌善. ABS/PVC/NBR 三元共混合金的研究[J]. 中国塑料, 2001,15(8): 50-52
- [68] 葛铁军, 李军星. HPVC/第三组分/ABS 三元共混合金组成与性能研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2004,18 (4) ; 263-267
- [69] 宋继瑞, 陈建峰, 王国全, 等. 纳米 CaCO_3 /ABS/PVC 共混体系研究[J]. 高分子材料与工程, 2005 , 21 (5) ; 262 -265
- [70] 金晨旭, 郑昌仁, 张军, 等. 交联剂对 ABS/HPVC 合金力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2000,14(3);67-70
- [71] 陈弦, 杨其, 杨明. PVC/ABS 合金的研究[C]. 2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集
- [72] 史铁钧, 谭晓霞, 彭宗林. CPVC 共混物的加工和力学性能的改进[J]. 现代塑料加工应用, 1994, 6 (4): 34-37
- [73] 曾威. ABS 树脂的共混改性[J]. 合成树脂及塑料, 1999, 16 (6): 53-56
- [74] 于清泉, 黄亚江, 杨其. 无机粒子对聚合物共混物相容性及相结构的影响[J]. 工程塑料应用, 2008, 36 (6): 77-80
- [75] Jancar J, Dibeneditd A T. The mechanical propertied of ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elastomer inclusions [J]. Materials Science, 1994,29(17):4651-4658

致 谢

本论文是在武德珍教授的悉心指导下完成的，她严谨的治学态度、开阔的科研思路、诲人不倦的育人方式，使我在实验和论文撰写过程中受益匪浅。同时武老师在做人的、处事上的豁达与从容，给我以深刻的教育和影响。在近3年的研究生阶段，武老师不仅教会了我分析问题和解决问题的方法，更让我懂得如何去积极面对人生的困难和挑战，为我今后的学习和工作打下了坚实的基础。在此，向武德珍老师表示最衷心的感谢。

此外，感谢金日光老师、吴战鹏老师、汪晓东老师、齐胜利老师等高物组的众多老师在实验过程中给予我的指导和帮助，在生活上给予我的关心和鼓励。同时，感谢实验室的各位同学给予我的帮助、鼓励和支持。

在实验的过程中，刘长维老师、苑会林老师、徐玲老师等，为实验提供了仪器设备，协助诸多测试，使我的实验得以顺利进行，对他们的大力支持和帮助表示衷心的感谢。

上海氯碱化工股份有限公司、霍尼韦尔公司等单位在实验过程中，无偿提供了部分原料，在此一并表示感谢。

真诚感谢所有关心和鼓励我的老师、同学、朋友和家人！

研究成果及发表的学术论文

发表及已接受的论文

1. 马军，袁茂全，牟南翔，胡妹华，王建，武德珍. CPVC/ABS/CPE 三元共混物的组成与性能关系研究. *中国塑料*. 已接收

导师简介

武德珍，女，1963 年 12 月生，教授，博士生导师。北京化工大学材料科学与工程学院。

教育背景：1982-1986 北京化工大学 本科

1986-1989 北京化工大学 硕士

1996-1999 北京化工大学 博士

主要研究方向和科研领域：

- (1) 聚合物结构与性能关系研究；
- (2) 聚合物改性；
- (3) 聚合物纳米/金属复合材料；

科研成果：发表论文 60 余篇，其中 SCI 收录 20 篇。

主要承担科研项目情况：以课题负责人身份承担 2 项国家“863”课题、1 项国防军工配套研制课题、1 项国家自然科学基金、以及多项企业委托开发课题。

作者简介

马军，男，1983 年 2 月生，籍贯：陕西榆林。2003 年-2007 年在北京化工大学高分子材料与工程专业本科学习；2007 年-2010 年在北京化工大学材料科学与工程专业攻读工学硕士学位，期间主要研究方向为：塑料共混改性。