

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104031332 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201410245569. 4

(22) 申请日 2014. 06. 05

(73) 专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南
一段 24 号

(72) 发明人 皮红

(74) 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任
公司 51202

代理人 吕建平

(51) Int. Cl.

C08L 27/06(2006. 01)

B29C 47/92(2006. 01)

审查员 孙书轩

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

高流动性硬质聚氯乙烯材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公布了一种新型高流动性硬质 PVC 材料及其制备方法。新型高流动性硬质 PVC 材料主要成分包括：聚氯乙烯树脂、固体润湿剂、热稳定剂、润滑剂、加工助剂等。新型高流动性硬质 PVC 材料的制备方法是：首先，将聚氯乙烯树脂、固体润湿剂等组份经高速搅拌混合，然后在双螺杆中挤出，再经造粒成型，即制得目标材料。该材料较原 PVC 材料具有更低的熔体粘度，更高的流动性能，终产品的力学性能也得到一定的改善，耐热性能得以保持。适宜于生产大型硬质 PVC 薄壁制品和复杂结构件。同时也能降低 PVC 的加工温度，缩短加工时间，减低能耗，提高效率。

1. 一种高流动性硬质聚氯乙烯材料，其特征在于组成成分包括聚氯乙烯树脂、固体润湿剂、加工助剂、热稳定剂和润滑剂，各组分的重量份数为：

聚氯乙烯树脂	100
固体润湿剂	1~25
加工助剂	1~3
热稳定剂	2~4
润滑剂	0.2~1

所述固体润湿剂为武汉艾迪雅科技有限公司生产的型号为 ADY-802 的热熔胶用固体润湿剂。

2. 根据权力要求 1 所述的高流动性硬质聚氯乙烯材料，其特征在于所述加工助剂选自 ACR 加工助剂。

3. 根据权利要求 1 所述的高流动性硬质聚氯乙烯材料，其特征在于所述热稳定剂选自有机锡、三盐基硫酸铅、硬脂酸铅和 Ca/Zn 复合稳定剂。

4. 根据权利要求 1 所述的高流动性硬质聚氯乙烯材料，其特征在于所述润滑剂选自 EBS、褐煤酸酯、氧化聚乙烯和硬脂酸。

5. 制备权利要求 1 至 4 中任一项所述高流动性硬质聚氯乙烯材料的方法，其特征是将聚氯乙烯树脂、固体润湿剂、加工助剂、热稳定剂和润滑剂按设定比例配料，置入高速搅拌设备中充分混合，再将混合料放入双螺杆挤出机中，通过螺杆的剪切力及热传递作用，促使固体润湿剂与 PVC 树脂分子间发生强烈的相互作用，进而制得一种与固体润湿剂相容性良好的高流动性硬质 PVC 材料。

6. 根据权利要求 5 所述的制备高流动性硬质聚氯乙烯材料的方法，其特征在于所述的混合为 800 ~ 1200 转 / 分的高速混合。

7. 根据权利要求 5 所述的制备高流动性硬质聚氯乙烯材料的方法，其特征在于物料置入高速搅拌设备中于 90℃ ~ 110℃ 下进行热混合。

8. 根据权利要求 5 所述的制备高流动性硬质聚氯乙烯材料的方法，其特征在于双螺杆挤出机的转速为 30 ~ 50 转 / 分。

9. 根据权利要求 5 所述的制备高流动性硬质聚氯乙烯材料的方法，其特征在于双螺杆挤出过程的温度控制为 140℃ ~ 180℃。

高流动性硬质聚氯乙烯材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物技术领域,更具体地说是涉及高流动性聚氯乙烯材料及其制备方法。

技术背景

[0002] 聚氯乙烯 Poly(vinyl chloride),是世界上最早实现工业化的通用热塑性塑料。PVC 具有许多优异性能,如:耐化学腐蚀性能好,抑烟、阻燃性能好,性价比高等,被广泛的应用于建筑、交通、电力、包装、医用、农业等领域。但聚氯乙烯熔体粘度大、流动性差、对加工工艺和设备要求高、能耗大,难以在大型薄壁制品及复杂结构件领域实现其高性能、低成本应用价值。这是迄今为止一直困扰 PVC 发展的难题。

[0003] 为了提高 PVC 的熔体流动性能,将氯乙烯与醋酸乙烯、丙烯酸酯、乙烯、丙烯、N-取代马来酰亚胺等进行共聚是比较有效的方法,但这需要在高压反应釜等特殊设施的辅助下,以毒性较大的氯乙烯为反应物,在较为严苛的反应条件下才能完成,因而较难在市场上推广应用。在实际生产过程中常采用加入增塑剂来改善其流动性。但增塑剂的加入,往往会导致 PVC 的耐热性及力学性能等相关性能大幅度下降。

[0004] 共混改性相对于化学改性而言可在常规加工设备中进行,反应条件温和,操作简单易行,因而在降低 PVC 熔体粘度,提高流动性的研究中也被大量尝试。如吴波震发现 PVC 共混入 ABS,可提高熔体流动速率,降低表观粘度。H. S. Moon 等研究指出 PVC/SAN 和 PVC/ α -MSAN 共混合金与 PVC 相比较,平衡扭矩下降,降解时间变长,熔体流动速率提高。TPU、PA、稀土聚酯、液晶聚合物、超支化聚酯等也被用以改善 PVC 的熔体流动性。但 ABS 由于自身的熔体粘度也比较大,因而对 PVC 流动性改善的能力有限。SAN 类聚合物虽能大幅度降低 PVC 的熔体粘度,提高其流动性,但因与 PVC 相容性差,会使制品的力学性能等遭受较大损失。TPU、PA 与 PVC 之间加工温度差距大;稀土聚酯、液晶聚合物、超支化聚酯等原辅材料稀缺、生产工艺复杂、制造难度大,产品成本高,难以在 PVC 工业中大规模使用。

发明内容:

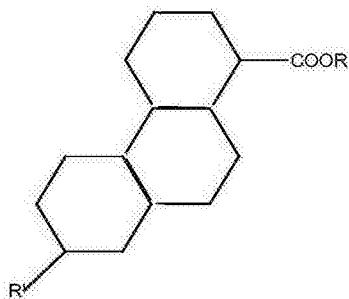
[0005] 针对硬质 PVC 材料流动改性的技术现状及其不足,本发明的目的旨在提出一种高流动性硬质 PVC 材料及其制备方法,以解决现有硬质 PVC 材料的熔体粘度过大,流动性差,加工温度高,效率低,能耗大,难以在大型薄壁制品及复杂结构件中得以应用的问题。

[0006] 本发明的基本思路是,选用特定结构的热熔胶用固体润湿剂与 PVC 构成相互作用体系,实现对 PVC 熔体粘度进行改善的目的。该固体润湿剂与 PVC 具有良好的相容性,在提高 PVC 熔体流动性的同时,终产品的力学性能也得到改善,耐热性能得以保持。

[0007] 实现本发明上述目的的具体技术方案如下:

[0008] 高流动性硬质聚氯乙烯材料的组成成分以重量份计,主要包括聚氯乙烯树脂 100phr、固体润湿剂 1~25phr、加工助剂 1~3phr、热稳定剂 2~4phr 和润滑剂 0.2~1phr,其中,固体润湿剂具有如下结构:

[0009]



[0010] 上述结构式中, R 与 R' 分别为 H、 $(CH_2)_n$ 、-OH 中的某一个, 其中 n 为整数 1 ~ 5。

[0011] 在本发明的上述技术方案中, 所述固体润湿剂优先选用武汉艾迪雅科技有限公司生产的、型号为 ADY-802 的热熔胶用固体润湿剂。该固体润湿剂是一种多环化合物, 熔融粘度低, 和绝大多数极性高分子树脂具有良好的相容性, 熔融状态下对绝大多数极性表面都具有良好的润湿性能, 添加入热熔胶体系中, 可以显著地消除弱边界层, 从而提高粘接强度。其外观为淡黄色至无色透明固体, 熔融粘度 300cp, 软化温度 80 ~ 100℃, 在密闭状态、避光下可储存 6 个月。

[0012] 在本发明的上述技术方案中, 所述加工助剂优先选自 ACR 类加工助剂。

[0013] 在本发明的上述技术方案中, 所述热稳定剂优先选自有机锡、三盐基硫酸铅、硬脂酸铅和 Ca-Zn 复合稳定剂。

[0014] 在本发明的上述技术方案中, 所述润滑剂优先选自 EBS、褐煤酸酯、氧化聚乙烯和硬脂酸。

[0015] 本发明提供的上述高流动性硬质聚氯乙烯材料可通过下述方法来制备:

[0016] 将聚氯乙烯树脂、固体润湿剂、加工助剂、热稳定剂和润滑剂按设定的配方比例配料, 置入高速搅拌设备中充分混合, 再将混合料放入双螺杆挤出机中, 一方面, 固体润湿剂自身熔体粘度很低, 在剪切力和热的作用下, 容易进入 PVC 颗粒内部, 对 PVC 起到充分的溶剂化作用, 促进其溶解、降低其粘度; 另一方面, 通过螺杆的剪切力及热传递作用, 固体润湿剂与 PVC 树脂分子间发生强烈的相互作用, 固体润湿剂中的酯羰基可以同 PVC 中的 α 氢作用生成分子间氢键。由于该氢键的作用较强, 使得 PVC 分子间的范德华力作用减弱, 从而使其熔体粘度降低, 流动性能大幅度提高。因固体润湿剂与 PVC 的相容性良好, 所以制品的力学性能同时得以改善。

[0017] 在本发明的上述制备方法技术方案中, 物料置入高速搅拌设备中进行混合, 最好采用热混合, 热混合的温度可控制为 90℃ ~ 110℃; 高速搅拌设备的转速一般为 800 ~ 1200 转 / 分。经充分混合后的物料置于双螺杆挤出机挤出, 双螺杆挤出机的转速一般控制为 30 ~ 50 转 / 分; 挤出过程的温度控制为 140℃ ~ 180℃。

[0018] 本发明提供的高流动性硬质聚氯乙烯材料, 较之没有采用固体润湿剂进行改性的硬质聚氯乙烯材料, 其熔融指数、拉伸强度、断裂伸长率等性能指标都有明显的提高, 特别是熔融指数 (190℃ / 10kg), 可高达 30.4, 而没有采用固体润湿剂进行改性的硬质聚氯乙烯材料的熔融指数仅为 1.1, 提高了近 30 倍, 对硬质聚氯乙烯材料的流动改性, 取得了非常好的效果。本发明提供的高流动性硬质聚氯乙烯材料的性能与没有采用固体润湿剂进行改性的硬质聚氯乙烯材料的性能比较, 见后面的附表一。

[0019] 具体实施式

[0020] 以下是通过实施例对本发明进行具体描述。在以下各实施例中，各组分的份数均为重量份数(phr)。

[0021] 实施例 1：

[0022] 将 100phr 聚氯乙烯树脂、3phr ADY-802、2phr 加工助剂、4phr 有机锡热稳定剂、0.6phrEBS 准确称量后置于高速混合机中，开启设备，使转速为由低到高升至 1100 转 / 分。高速搅拌配料至料温升至 100℃ 时停止，放料至冷混机中，冷却至 40℃ 出料。将混合料投入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒，双螺杆的各段温度分别为：160℃ / 170℃ / 175℃ / 180℃，转速：40rpm，经模面切粒，空气冷却，即制得高流动性硬质 PVC 材料 I。

[0023] 实施例 2：

[0024] 将 100phr 聚氯乙烯树脂、10phrADY-802、2phr 加工助剂、2phr 铅盐热稳定剂、1phr 氧化聚乙烯准确称量后置于高速混合机中，开启设备，使转速为由低到高升至 1200 转 / 分。高速搅拌配料至料温升至 110℃ 时停止，放料至冷混机中，冷却至 40℃ 出料。将混合料投入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒，双螺杆的各段温度分别为：150℃ / 165℃ / 170℃ / 175℃，转速：40rpm，经模面切粒，空气冷却，即制得高流动性硬质 PVC 材料 II。

[0025] 实施例 3：

[0026] 将 100phr 聚氯乙烯树脂、15phrADY-802、2phr 加工助剂、2phr 有机锡热稳定剂、0.3phr 褐煤酸酯准确称量后置于高速混合机中，开启设备，使转速为由低到高升至 1000 转 / 分。高速搅拌配料至料温升至 100℃ 时停止，放料至冷混机中，冷却至 40℃ 出料。将混合料投入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒，双螺杆的各段温度分别为：140℃ / 160℃ / 160℃ / 170℃，转速：50rpm，经模面切粒，空气冷却，即制得高流动性硬质 PVC 材料 III。

[0027] 实施例 4：

[0028] 将 100phr 聚氯乙烯树脂、20phrADY-802、1phr 加工助剂、3phrCa — Zn 复合稳定剂、0.5phr 硬脂酸准确称量后置于高速混合机中，开启设备，使转速为由低到高升至 900 转 / 分。高速搅拌配料至料温升至 90℃ 时停止，放料至冷混机中，冷却至 40℃ 出料。将混合料投入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒，双螺杆的各段温度分别为：140℃ / 160℃ / 160℃ / 165℃，转速：50rpm，经模面切粒，空气冷却，即制得高流动性硬质 PVC 材料 IV。

[0029] 实施例 5：

[0030] 将 100phr 聚氯乙烯树脂、25phrADY-802、1phr 加工助剂、2phr 有机锡热稳定剂、0.4phrEBS 准确称量后置于高速混合机中，开启设备，使转速为由低到高升至 900 转 / 分。高速搅拌配料至料温升至 90℃ 时停止，放料至冷混机中，冷却至 40℃ 出料。将混合料投入双螺杆挤出机中进行挤出、造粒，双螺杆的各段温度分别为：140℃ / 160℃ / 160℃ / 165℃，转速：50rpm，经模面切粒，空气冷却，即制得高流动性硬质 PVC 材料 V。

[0031] 下面给出有本发明的测试结果。

[0032] 将本发明的高流动性硬质 PVC 材料 I/II/III/IV/V 分别制作成标准样条进行测试，测试结果如下表一。对比样为没有采用固体润湿剂进行改性的硬质聚氯乙烯材料的样品。

[0033] 表一

[0034]

性能	高流动性硬质 PVC 材料					对比样
	I	II	III	IV	V	
熔融指数 (190°C/10kg)	2.4	6.9	13.7	20.3	30.4	1.1
维卡耐热 ℃	82.1	82.0	81.7	82.3	82.1	82.3
拉伸强度 (MPa)	52.75	54.31	55.92	56.23	54.16	49.32
断裂伸长 (%)	163.45	165.73	166.51	157.34	155.22	151.73