

【加工与应用】

# 正交设计在优化硬质聚氯乙烯配方中的应用

江国栋<sup>1,2</sup>,张 军<sup>1</sup>,周民吉<sup>1</sup>,王庭慰<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院,江苏 南京 210009;  
2. 江苏省无机及其复合新材料重点实验室,江苏 南京 210009)

[关键词] 硬质聚氯乙烯;正交设计;流变;添加剂

[摘 要] 在设计硬质聚氯乙烯(RPVC)配方中,需要考虑各种添加剂在体系中的影响,利用 Brabender 转矩流变仪,采用正交设计优化法,以丙烯酸酯类抗冲改性剂(KM355P)、丙烯酸酯类加工助剂(KI25P)、硬脂酸钡(BaSt<sub>2</sub>)、硬脂酸铅(PbSt<sub>2</sub>)、硬脂酸(SA)、碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)和聚乙烯蜡(PI)等 7 个因素,每一种添加剂以 3 种不同的用量选用 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>) 正交表,确定了各种添加剂对 RPVC 的影响,并找出优化的方案。正交试验结果表明:聚乙烯蜡 PI 是 RPVC 体系中影响最大的因素,它对塑化时间、凝胶速度、最大扭矩、平衡扭矩和平衡温度都有极大的影响,而丙烯酸酯类加工助剂 KI25P 是影响最小的因素,它对凝胶速度、最小扭矩、最大扭矩、平衡扭矩和平衡温度的影响都很小。

[中图分类号] TQ325.3 [文献标识码] A [文章编号] 1009-7937(2005)07-0028-04

在实际的配方设计中,常常需要考虑多因素的影响。多因素试验设计方法很多,例如纵横对折法、坐标轮换法、平行线法、矩形法、多角形试验设计法、对角形设计法、三角形设计法、列线图法、等高线图法、拉丁方试验设计法、正交试验设计法和中心复合试验设计法等。其中正交试验设计(OAD)是安排试验、分析试验的一种简单而容易掌握的有力工具,是应用很广、历时较长的试验设计方法。与全面试验相比,它可以大大节省试验的次数、提高质量、降低成本。在设计硬质聚氯乙烯(Rigid PVC,简称为 RPVC)配方时需要加入多种添加剂,这些添加剂的加入对 RPVC 体系流变性能产生不同的作用与影响。这种多因素的配方,可以采用正交设计的方法。本文分别以塑化时间、凝胶速度、最小扭矩、最大扭矩、平衡扭矩和平衡温度作为指标,以不同添加剂的用量为水平,研究添加剂对 RPVC 的综合影响能力,从而获得最大的影响因素和优化配方。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

PVC:TK-1000,日本信越公司生产;硬脂酸铅(PbSt<sub>2</sub>)、硬脂酸钡(BaSt<sub>2</sub>)、三盐基性硫酸铅(3PbO·3PbO·PbSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)、二盐基性亚磷酸铅(2PbO·2PbO·PbHPO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O),南京金陵化工厂生产;硬脂酸(SA),南京油脂化工厂生产;聚乙烯蜡:PI,南非 SASOL 公司生产;活性 CaCO<sub>3</sub>:75 μm,常州碳酸

钙厂生产;丙烯酸酯类加工助剂:KI25P,吴羽化学(新加坡)私人有限公司生产;丙烯酸酯抗冲改性剂:KM355P,吴羽化学(新加坡)私人有限公司生产。

### 1.2 仪器

流变仪 Brabender、混合器 W50EHT-3Zones,德国 Brabender 公司制造;多功能搅拌器(混料器):SS260-A,顺德市万胜电器实业有限公司制造。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 基本配方

依次把原料按照 PVC:100 份(质量份,下同),3PbO:2 份,2PbO:2 份配制好,试验在此配方的基础上,分别加入 7 种不同的添加剂:KM355P、KI25P、BaSt<sub>2</sub>、PbSt<sub>2</sub>、SA、PI 和 CaCO<sub>3</sub>,每 1 种添加剂有 3 种不同的用量,研究其对 RPVC 流变性能的影响。为了不影响 RPVC 的力学性能,添加剂的用量在合理的使用范围内(见表 1)。

表 1 正交试验因子水平表

因数	KM355P	KI25P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	PI	CaCO <sub>3</sub>
水平	6	1.0	0.5	0.5	0.3	0.2	5
水平	8	1.5	1.0	1.0	0.5	0.3	10
水平	10	2.0	1.5	1.5	0.8	0.7	15

#### 1.3.2 试验安排

本文正交试验方案未考虑因素之间的交互作用,仅仅选用 7 因素 3 水平的正交表 L<sub>18</sub>(3<sup>7</sup>),表 1 就是正交试验每个因素所对应的不同水平用量,而

\* [收稿日期] 2004-08-06

表 2 即为正交试验表  $L_{18}(3^7)$  的试验配方计划表,根据计划表,共需要安排 18 次试验。

表 2 正交试验配方计划表

试验号	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
1	6	1.0	0.5	0.5	0.3	0.2	5
2	6	1.5	1.0	1.0	0.5	0.3	10
3	6	2.0	1.5	1.5	0.8	0.7	15
4	8	1.0	0.5	1.0	0.5	0.7	15
5	8	1.5	1.0	1.5	0.8	0.2	5
6	8	2.0	1.5	0.5	0.3	0.3	10
7	10	1.0	1.0	0.5	0.8	0.3	15
8	10	1.5	1.5	1.0	0.3	0.7	5
9	10	2.0	0.5	1.5	0.5	0.2	10
10	6	1.0	1.5	1.5	0.5	0.3	5
11	6	1.5	0.5	0.5	0.8	0.7	10
12	6	2.0	1.0	1.0	0.3	0.2	15
13	8	1.0	1.0	1.5	0.3	0.7	10
14	8	1.5	1.5	0.5	0.5	0.2	15
15	8	2.0	0.5	1.0	0.8	0.3	5
16	10	1.0	1.5	1.0	0.8	0.2	10
17	10	1.5	0.5	1.5	0.3	0.3	15
18	10	2.0	1.0	0.5	0.5	0.7	5

按照正交试验配方计划表,把 PVC 树脂与添加剂配好放入多功能搅拌器中混合 3 min 后,待用。

#### 1.4 试样的测试

把 55 g 混合料加入 Brabender 转矩流变仪的混合器中,外加 5 kg 的砝码,混合器初始温度为 180,转子转速为 40 r/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验结果

根据试验计划表,采用 Brabender 流变仪测试各组配方对塑化时间、凝胶速度、最小扭矩、最大扭矩、平衡扭矩、平衡温度等进行流变性能研究,得出结果见表 3。

### 2.2 正交试验结果处理和分析

#### 2.2.1 塑化时间

塑化时间 (Fusion Time) 用来表征树脂塑化的难易程度。塑化时间越短,说明物料越易塑化,塑化时间如表 4 所示。

从表 4 中可以看出,水平 均值 > 水平 均值 > 水平 均值,说明各种添加剂都能随着用量的增加而使塑化时间降低,只是作用大小不同。极差  $R$  是在同一因素下,最大水平均值与最小水平均值的差,极差分析可以确定因素间的主次关系及最优水平组合,可以粗略说明各因素诸水平间的差别,但不能确切判断各因素间的交互作用,也不能估计误差及说明分析的精度。在表 4 的塑化时间分析表中,极差  $R$  的大小顺序依次为: P1 > BaSt<sub>2</sub> > KM355P > PbSt<sub>2</sub> > K125P > SA > CaCO<sub>3</sub>,因此对塑

化时间最显著的因素是: BaSt<sub>2</sub> 和 P1,而 SA 和 CaCO<sub>3</sub> 用量的变化对塑化时间的影响不大。

表 3  $L_{18}(3^7)$  正交试验结果

试验号	塑化时间 s	凝胶速度 N·m/s	最小 扭矩 N·m	最大 扭矩 N·m	塑化流 动极限 N·m	平衡 扭矩 N·m	平衡 温度
1	164	56.9	12.6	39.6	27.0	33.7	199
2	128	47.4	10.6	37.7	27.1	30.2	196
3	114	42.9	10.5	31.9	21.4	27.1	193
4	224	42.2	6.4	31.6	25.2	29.1	194
5	88	36.7	13.8	34.2	20.4	30.3	196
6	102	82.5	20.6	45.4	24.8	32.6	199
7	82	75.9	11.5	40.6	29.1	33.5	199
8	108	52.6	15.7	36.0	20.3	29.8	196
9	84	51.4	11.9	35.7	23.8	32.7	197
10	138	44.1	15.9	34.5	18.6	30.2	196
11	286	22.6	7.5	28.0	20.5	25.9	192
12	114	72.2	11.9	43.1	31.2	33.8	200
13	152	30.8	8.4	30.2	21.8	25.3	192
14	72	94.6	15.5	45.5	30.0	33.6	200
15	130	38.7	12.0	31.7	19.7	30.6	196
16	68	77.0	18.8	39.7	20.9	31.7	198
17	164	73.8	8.6	38.2	29.6	34.7	199
18	174	76.9	13.9	36.9	23.0	31.1	196

表 4 塑化时间的分析

	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
	153.33	138.00	175.33	146.67	134.00	98.33	133.67
	128.00	141.00	123.00	128.67	136.67	124.00	136.67
	113.33	119.67	100.33	123.33	128.00	176.33	128.33
极差 $R$	40.00	21.33	75.00	23.33	8.67	78.00	8.33

注:表中、、的数据是指水平、、的平均值(下同)。

通过对表 4 的分析,在不考虑其他性能的前提下(下同),还可以得到有利于降低该 RPVC 体系塑化时间的优化配方,即 KM355P:10 份, K125P:2 份, BaSt<sub>2</sub>:1.5 份, PbSt<sub>2</sub>:1.5 份, SA:0.8 份, P1:0.7 份, CaCO<sub>3</sub>:15 份。

#### 2.2.2 凝胶速度

凝胶速度 (Gelation Speed) 是联系转矩与时间的变量,表示在 PVC 塑化过程中单位时间内转矩的变化量,反应塑化的效率,在流变曲线中表示为切线的斜率。本文将流变曲线上反向点处的凝胶速度作分析,凝胶速度如表 5 所示。

表 5 凝胶速度的分析

	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
	47.73	54.48	47.60	68.23	61.47	64.80	50.98
	54.25	54.67	56.70	55.07	59.48	60.45	52.00
	67.93	60.77	65.62	46.62	48.97	44.67	66.93
极差 $R$	20.20	6.28	18.02	21.62	12.50	20.13	15.95

从表 5 可以看出,极差  $R$  的大小依次为: PbSt<sub>2</sub> > KM355P > P1 > BaSt<sub>2</sub> > CaCO<sub>3</sub> > SA > K125P,对凝胶速度影响大的因素为 KM355P、PbSt<sub>2</sub> 和 P1,而 K125P 的影响最小。

通过对表 5 的分析,在不考虑其他性能的前提下,可以得到有利于提高 RPVC 体系凝胶速度的优化配方,即 KM335P:10 份, K125P:2 份, BaSt<sub>2</sub>:1.5 份, PbSt<sub>2</sub>:0.5 份, SA:0.3 份, P1:0.2 份, CaCO<sub>3</sub>:15 份。

### 2.2.3 最小转矩

最小转矩是 PVC 颗粒已经被破坏,释放出初级粒子及其附聚物所需的扭矩,此时物料仍为粉状,但取出后结成强度很低的块状物。此时由于初级粒子的存在,它们之间容易产生滑移,因此转矩很小。最小扭矩分析见表 6。

表 6 最小扭矩的分析

	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
	11.50	12.25	9.82	15.58	13.59	14.07	13.97
	12.78	11.95	11.68	12.57	11.88	13.20	12.97
	13.40	13.47	16.17	11.52	12.26	10.40	10.73
极差 R	1.90	1.52	6.25	4.06	1.71	3.67	3.24

从表 6 可以看出,极差 R 的大小依次为:BaSt<sub>2</sub> > PbSt<sub>2</sub> > P1 > CaCO<sub>3</sub> > KM355P > SA > K125P,对最小扭矩影响大的因素为 BaSt<sub>2</sub>、PbSt<sub>2</sub>,而 K125P、SA 影响较小。

通过对表 6 的分析,在不考虑其他性能的前提下,可以得到有利于提高 RPVC 体系最小扭矩的优化配方,即 KM335P:10 份, K125P:2 份, BaSt<sub>2</sub>:1.5 份, PbSt<sub>2</sub>:0.5 份, SA:0.3 份, P1:0.2 份, CaCO<sub>3</sub>:5 份。

### 2.2.4 最大转矩

最大转矩反映在加工过程中电机的最大载荷,最大扭矩越大,凝胶作用的均匀性越好。最大扭矩的分析见表 7。

表 7 最大转矩的分析

	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
	35.80	36.03	34.13	39.33	38.75	39.63	35.48
	36.43	36.60	37.12	36.63	36.98	38.02	36.12
	37.85	37.45	38.83	34.12	34.35	32.43	38.48
极差 R	2.05	1.42	4.70	5.22	4.40	7.20	3.00

从表 7 可以看出,极差 R 的大小依次为:P1 > PbSt<sub>2</sub> > SA > CaCO<sub>3</sub> > KM355P > K125P,影响最大扭矩最显著的因素有 P1 和 PbSt<sub>2</sub>,影响最小的为 K125P 和 KM355P。考虑到最大扭矩越小,可以减轻外加负载,优化配方为:KM355P:6 份;K125P:1 份;BaSt<sub>2</sub>:0.5 份;PbSt<sub>2</sub>:1.5 份;SA:0.8 份;P1:0.7 份;CaCO<sub>3</sub>:5 份。

### 2.2.5 塑化流动极限

塑化流动极限 (Fusion Percolation Thresholds, FPT) 为最大转矩与最小转矩的差,与加工条件有关,能够反映加工过程中转矩的波动幅度。从表 8 中可

以看出,极差 R 的大小依次为:CaCO<sub>3</sub> > SA > P1 > PbSt<sub>2</sub> > BaSt<sub>2</sub> > K125P > KM355P,影响 FPT 最重要的因素是 CaCO<sub>3</sub>,而 KM355P 和 K125P 的影响最小。

表 8 塑化流动极限的分析

	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
	24.30	23.77	24.30	25.73	25.74	25.55	21.50
	23.65	24.65	25.43	24.07	24.62	24.82	23.15
	24.45	23.98	22.67	22.60	22.00	22.03	27.75
极差 R	0.80	0.88	2.77	3.13	3.74	3.52	6.25

通过对表 8 的分析,在不考虑其他性能的前提下得到有利于降低 RPVC 体系转矩波动幅度的优化配方,即 KM335P:8 份, K125P:1 份, BaSt<sub>2</sub>:1.5 份, PbSt<sub>2</sub>:1.5 份, SA:0.8 份, P1:0.7 份, CaCO<sub>3</sub>:5 份。

### 2.2.6 平衡扭矩

平衡扭矩表征了树脂分子质量的大小<sup>[3]</sup>,平衡扭矩值越小,物料表观黏度越低,熔体的流动性越好。平衡扭矩的分析见表 9。

表 9 平衡扭矩的分析

	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
	30.15	30.58	31.12	31.73	31.65	32.63	30.95
	30.25	30.75	30.70	30.87	31.15	31.97	29.73
	32.25	31.32	30.83	30.05	29.85	28.05	31.97
极差 R	2.10	0.74	0.42	1.68	1.80	4.58	2.23

从表 9 中可以看出,极差 R 的大小依次为:P1 > CaCO<sub>3</sub> > KM355P > SA > PbSt<sub>2</sub> > K125P > BaSt<sub>2</sub>,影响平衡扭矩最重要的因素是 P1,而 BaSt<sub>2</sub> 和 K125P 的影响最小。

通过对表 9 的分析,在不考虑其他性能的前提下,得到有利于降低 RPVC 体系转矩波动幅度的优化配方,即 KM335P:6 份, K125P:1 份, BaSt<sub>2</sub>:1 份, PbSt<sub>2</sub>:1.5 份, SA:0.8 份, P1:0.7 份, CaCO<sub>3</sub>:10 份。

### 2.2.7 平衡温度

平衡温度反映摩擦生热情况,也间接反映体系的流动性。平衡温度的分析见表 10。

表 10 平衡温度的分析

	KM355P	K125P	BaSt <sub>2</sub>	PbSt <sub>2</sub>	SA	P1	CaCO <sub>3</sub>
	196.00	197.00	196.17	197.50	198.17	198.33	196.50
	196.83	196.50	197.17	196.67	196.50	197.50	196.33
	197.50	196.83	197.00	196.17	195.67	194.50	197.50
极差 R	1.50	0.50	1.00	1.33	2.50	3.83	1.17

从表 10 可以看出,极差 R 的大小依次为:P1 > SA > KM355P > PbSt<sub>2</sub> > CaCO<sub>3</sub> > BaSt<sub>2</sub> > K125P,影响平衡温度最重要的因素是 P1,而 K125P 的影响最小。通过对表 10 的分析,在不考虑其他性能的前提下,得到有利于降低 RPVC 体系转矩波动幅度的优化配方,即 KM335P:6 份, K125P:1.5 份,(下转第 32 页)

提高塑化效率和制品的透明度。值得注意的是, DBP 用量高的挥发性和抽出性会影响制品的耐久性能。与增塑剂配合, 使用少量(5 份左右)的磷酸三甲苯酯(TCP)能提高制品的透明性, 但是不能用于食品包装和儿童玩具。氯化石蜡绝缘性能好, 成本低, 但是与树脂的相容性差, 低温性能和耐久性差, 如果使用时超过一定量, 将对制品的透明性影响较大。

### 3.3 稳定剂

在软质 PVC 透明制品中, 稳定剂的选择与使用至关重要, 产品的卫生性能、透明性、加工性能与稳定体系的使用有很大关系。

(1) 含硫辛基锡类如 8831、M-181、710N 等具有优异的热稳定性、卫生性及透明性, 应用广泛。设计配方应考虑到: 应当适当配合润滑体系, 因这类稳定剂一般缺乏润滑性; 对户外使用的制品适当配合使用光稳定剂; 避免硫化污染, 并应注意该稳定剂有特殊气味; 要注意产生雾度。

(2) 二月桂酸丁基锡及其复合改性物类稳定剂(如 C-102)的加工性能优良, 透明性也很好, 并且无硫化污染, 但是不能用于食品包装和儿童玩具。

(3) 液体 Ba-Cd-Zn、Ba-Zn 及液体 Ca-Zn 复合稳定剂在软质 PVC 透明制品中一般不应用于高温加工, 经过改性并辅以功能性助剂的 Ca-Zn 复合稳定剂, 才能用于有卫生性能要求的配方中。

(4) 稀土稳定剂是新型无毒稳定剂, 具有优良的透明性、抑制初期着色性和长期的稳定性, 并且无硫化污染, 光稳定性和自润滑性良好, 对铜无腐蚀。

(5) 选择使用稳定剂特别是有卫生性能要求的产品, 应避免使用含有八大毒害重金属的稳定剂品种[俗称的“八大重金属”有: Sb(锑)、As(砷)、Ba

(钡)、Cd(镉)、Cr(铬)、Pb(铅)、Hg(汞)、Se(硒)]。其中铅、钡、镉、锑在 PVC 稳定剂中很常见, 透明稳定剂中则常含有钡、镉、锑。需要指出的是, 若产品中含有欧洲 EN71 规定的八大重金属的生产厂家, 其外销售将会受阻, 并且可能会失去市场。

### 3.4 润滑剂

软质 PVC 透明制品中润滑剂的用量一般控制在 0.2~0.6 份。大部分润滑性能好的外润滑剂与 PVC 相容性差, 容易引起雾度, 影响制品的长期透明性。在增塑剂用量大时(50 份以上时), 且稳定剂有一定润滑作用的情况下, 润滑剂应减少用量, 否则很容易迁移, 甚至析出而影响制品的透明性。

### 3.5 消黄剂

在软质透明 PVC 中常常使用荧光增白剂, 其品种和用量很关键, 使用时稍微过量, 产品就会混浊, 透明性差, 并泛紫光。使用群青等消黄剂时也应注意同样的问题。在使用光稳定剂的体系中应注意荧光增白剂与它的相互影响, 避免相互干扰而使助剂不能充分发挥作用, 甚至影响产品的质量。

## 4 结论

(1) 影响软质 PVC 透明性的因素很多, 如工艺、设备塑化能力以及环境, 生产厂家应加以注意。

(2) 生产软质 PVC 透明制品时, 最好避免使用含有“八大重金属”的助剂, 以免失去国际市场准入证。新型稀土稳定剂性能优良, 应用前景广阔。

(3) 与 PVC 树脂相容性差的助剂易析出, 对制品透明性会造成不良影响。

(4) 稳定剂中的溶剂及其他小分子成分的挥发和有些金属离子的迁移而影响到制品的透明性和长期透明性。

[编辑:杨彬]

(上接第 30 页) BaSt<sub>2</sub>:0.5 份, PbSt<sub>2</sub>:1.5 份, SA:0.8 份, P1:0.7 份, CaCO<sub>3</sub>:10 份。

### 2.2.8 试验指标的综合分析

对分析结果进行总结, 得出对 RPVC 体系的影响因素综合分析比较(见表 11)。

表 11 对 PVC 体系影响因素的分析

表征参数	最大影响因素	最小影响因素
塑化时间	BaSt <sub>2</sub> 、P1	SA、CaCO <sub>3</sub>
凝胶速度	KM355P、PbSt <sub>2</sub> 、P1	K125P
最小扭矩	BaSt <sub>2</sub> 、PbSt <sub>2</sub>	K125P、SA
最大扭矩	PbSt <sub>2</sub> 、P1	KM355P、K125P
塑化流动极限	CaCO <sub>3</sub>	KM355P、K125P
平衡扭矩	P1	BaSt <sub>2</sub> 、K125P
平衡温度	P1	K125P

## 3 结论

(1) 对于 RPVC 体系, 在添加剂用量合理的使用范围内, 聚乙烯蜡 P1 对塑化时间、凝胶速度、最大扭矩、平衡扭矩和平衡温度都有极大的影响; 而丙烯酸酯类加工助剂 K125P 对凝胶速度、最大扭矩、平衡扭矩和平衡温度的影响都很小。

(2) 在 RPVC 实际加工过程中, 塑化时间是一个很重要的指标, 根据正交设计得到的最优化配方为: PVC:100 份, 3PbO:2 份, 2PbO:2 份, KM355P:10 份, K125P:2 份, BaSt<sub>2</sub>:1.5 份, PbSt<sub>2</sub>:1.5 份, SA:0.8 份, P1:0.7 份, CaCO<sub>3</sub>:15 份。

[编辑:杨彬]