

塑料助剂
与配混

ACR 对硬质 PVC 流变性能的影响 *

江国栋^{1,2}, 张 军^{1,*}, 周民吉¹, 王庭慰¹

(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)

摘要: 研究了丙烯酸酯类加工助剂 (ACR) 的种类和用量对硬质聚氯乙烯 (RPVC) 流变温度和塑化时间的影响; 并分析了 ACR 的种类和用量与 RPVC 流变时效、凝胶速度和流变扭矩的关系。结果表明: ACR 的种类和用量对 T_B 、 T_G 的影响不大, 而对 T_X 有影响, 且能够加快 T_B 、 T_G 的到来; 当 PA21 与 KI25P 用量为 1 phr 时, 能延长 T_X 的到来, 但随着用量增加, 迅速加快 T_X 的到来。ACR 能促进 RPVC 的塑化, 并使塑化时间 t_{A-X} 随着用量的增加而缩短。ACR 的加入, 提高了 RPVC 的凝胶速度。ACR 的用量对流变扭矩的影响主要在塑化初期, 并随着塑化进程的发展而逐渐弱化。在相同用量下, PA21 与 KI25P 的 q 值非常接近, 但比 ACR401 大, 说明 PA-21 与 KI25P 的粘附力相当, 且都比 ACR401 大。

关键词: 硬质 PVC; 丙烯酸酯类加工助剂; 流变温度; 塑化时间; 凝胶速度; 流变扭矩

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005 - 5770(2005)06 - 0057 - 04

Effect of ACR on Rheological Properties of Rigid PVC

JIANG Guo-dong^{1,2}, ZHANG Jun¹, ZHOU Min-ji¹, WANG Ting-wei¹

(1. College of Materials Sci. and Eng., Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Key Lab of Inorganic Material and Compounding Material of Jiangsu Province, Nanjing 210000, China)

Abstract: The effect of processing aids acrylic resin (ACR) on the rheological temperature and fusion time of rigid PVC (RPVC) was studied; the relation of the type and content of ACR with the rheological ageing, gelation speed and rheological torque of RPVC was discussed. The results showed the type and content of ACR had little effect on T_B and T_G , but effect on T_X was obvious, and the use of ACR could accelerate the step of T_B 、 T_G ; when the content of PA21 and KI25P was 1 phr, the step of T_X was delayed, but the step of T_X was accelerate greatly with the increase of the content of PA21 and KI25P. ACR could accelerate the fusion time of RPVC, and made the fusion time shortened with the increase of the content of ACR. The addition of ACR accelerated the gelation speed of RPVC. The content of ACR had effect on the rheological torque at the initial stage of the fusion, and the effect decreased with the development of the fusion. When the content of PA21 was equal to that of KI25P, the q values of PA21 and KI25P were close to each other, but greater than that of ACR401, which showed the adhesive force of PA21 and KI25P were very strong and stronger than that of ACR401.

Key words: Rigid PVC; Rheology; ACR Processing Aids; Rheological Temperature; Fusion Time; Gelation Speed; Rheological Torque

Brabender 转矩流变仪的扭矩-温度-时间流变曲线中包含温度、时效、扭矩等丰富的信息。采用把未加 ACR 的 RPVC 体系作为外标, 把加入 ACR 的 RPVC 与之进行比较的方法, 可以减弱 RPVC 本身对流变的作用, 突显 ACR 对 RPVC 流变性能的影响, 便于对 ACR 各时段进行比较; 为制备新的丙烯酸酯类加工助剂和研究丙烯酸酯类加工助剂在 RPVC 中的使用提

供依据。本实验采用 Brabender 转矩流变仪, 研究了丙烯酸酯类加工助剂 (ACR) 的种类和用量对硬质聚氯乙烯 (RPVC) 流变温度和塑化时间的影响; 并分析了 ACR 的种类和用量与 RPVC 流变时效、凝胶速度和流变扭矩的关系。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

* 作者简介: 江国栋, 男, 1975 年生, 硕士, 助教, 主要研究方向为高聚物流变性能及无机/有机纳米复合材料。
jgd75@sina.com.cn * 联系人 025 - 83587264

PVC: TK1000, 日本信越公司; 硬脂酸铅、硬脂酸钡、三盐基性硫酸铅、二盐基性亚磷酸铅: 南京金陵化工厂; 硬脂酸 (SA): 南京油脂化工厂; 聚乙烯蜡: P1, 南非 SASOL 公司; 活性 CaCO_3 : 1 000 目, 常州碳酸钙厂; 丙烯酸酯类加工助剂 (ACR): KI25P, 吴羽化学 (新加坡) 私人有限公司; PA21, 日本钟源化学公司; ACR401, 山东沂源化工厂; 氯化聚乙烯 (CPE): 135B, 潍坊亚星化学股份有限公司。

Brabender 流变仪: W50EHT-3Zones, 德国 Brabender 公司; 多功能搅拌器: SS260-A, 顺德市万胜电器实业有限公司。

1.2 试样制备

基本配方 (质量份): PVC 100, 三盐基性硫酸铅 2, 二盐基性亚磷酸铅 2, CPE 8, 硬脂酸钡 1, 硬脂酸铅 1, SA 0.5, 聚乙烯蜡 0.3, CaCO_3 10。

按照基本配方把 PVC 树脂与热稳定剂、润滑剂和填料等添加剂配好, 然后把 ACR401、PA21 和 KI25P 分别按 1 phr、2 phr 和 3 phr 加入多功能搅拌器中混合 3 min 后待用。

1.3 性能测试

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 ACR 品种与用量对 RPVC 流变温度的影响

分别采用不同用量的 ACR401、PA21 和 KI25P 作扭矩 - 温度 - 时间流变曲线^[1], 研究 ACR 的品种与用量对最小扭矩点温度 T_B 、凝胶反向点温度 T_G 、最大扭矩点温度 T_X 以及平衡扭矩温度 T_E 的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 ACR 品种和用量对 RPVC 的 T_B 、 T_G 、 T_X 、 T_E 的影响

Tab 1 Effects of types and contents of ACR on T_B 、 T_G 、 T_X 、 T_E of RPVC

助剂种类	用量/phr	$T_B/$	t_{A-B}/s	$T_G/$	t_{B-G}/s	$T_X/$	t_{G-X}/s	$T_E/$
-	0	168	56	178	72	186	94	192
ACR401	1	168	54	178	66	186	68	193
	2	168	42	178	60	186	60	194
	3	167	34	177	44	185	44	194
PA21	1	168	32	180	50	182	140	196
	2	168	42	178	44	192	104	196
	3	168	26	178	28	192	94	196
KI25P	1	168	42	180	58	191	118	196
	2	167	32	179	40	192	90	196
	3	168	28	178	34	191	86	196

从表 1 可见, 在 A~B 时段 (A 为加料峰, B 为最小扭矩点) ACR 种类及其用量对 RPVC 的最小扭矩

点温度 T_B 的影响很小, T_B 基本保持在 168 , 与未加 ACR 的 RPVC 相同。这可能是由于在 A~B 时段, ACR 还没有开始熔化, 附着力没有变化, 对促进粒子之间的摩擦产生的热量影响不大, 主要是粉末破碎成初级粒子和集结粒子^[2~6]; 粒子之间相互滑动是使 T_B 加快到来 (A~B 时段塑化时间 t_{A-B} 缩短) 的主要因素。

在 B~G 时段 (G 为凝胶反向点), ACR 种类及其用量对 RPVC 凝胶反向点所对应温度 T_G 的影响也很小, 基本保持在 178 , 与未加 ACR 的 RPVC 相同。说明 T_G 主要与 RPVC 有关, ACR 虽然对 T_G 影响不大, 但加快了 T_G 的到来。

在 G~X 时段 (X 为最大扭矩点), 未加 ACR 的 RPVC 的 T_X 为 186 ; 加入 ACR401 的 RPVC 的 T_X 与未加 ACR 的 RPVC 相同; 而加入 PA21 与 KI25P 的 RPVC 的 T_X 都为 192 。说明 T_X 与 ACR 的品种有关, 与 ACR 的用量关系不大。从表 1 还可看出, ACR401 加快了 T_X 的到来; 而 PA21 与 KI25P 在用量为 1 phr 时推迟了 T_X 的到来, 但 G~X 段塑化时间 t_{G-X} 随着 ACR 用量的增加而降低。

未加 ACR 的 RPVC 的平衡扭矩所对应温度 T_E 为 192 , 与加入 ACR401 的 RPVC 的温度基本相同; 而加入 PA21 与 KI25P 的 RPVC 的 T_E 为 196 。说明在一定的使用范围内, T_E 与 ACR 的品种有关, 与 ACR 的用量关系不大。

2.2 ACR 品种与用量对 RPVC 流变时效的影响

为了研究 ACR 品种与用量在各时段对 RPVC 流变时效的影响, 将未加 ACR 的 RPVC 的各段时间, 与加入 ACR 的 RPVC 的各段时间之比设为 $p = t_{ACR}/t_0$, 其中 t_{ACR} 表示加 ACR 的 RPVC 各段流变时间, t_0 表示未加 ACR 的 RPVC 各段流变时间。

表 2 ACR 对 PVC 不同时段流变时效

ACR 用量 /phr	Tab 2 PVC rheological aging of ACR in different period of time								
	ACR401			PA21			KI25P		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
p_{A-B}	0.96	0.75	0.61	0.57	0.57	0.46	0.75	0.46	0.50
p_{B-G}	0.92	0.83	0.61	0.69	0.61	0.39	0.81	0.56	0.47
p_{G-X}	0.72	0.61	0.38	1.49	1.11	1.00	1.26	0.96	0.91

表 2 分别为 ACR 用量 1~3 phr 的 p 值, 表中 p 值变化反映了 ACR 在不同时段中对 RPVC 的塑化能力。从表 2 可以看出, 随着 ACR 在 RPVC 中用量的增加, 各时段 p 值相应的降低, 这是 ACR 促进 RPVC 塑化的表现。但是不同种类的 ACR 在各时段进程中又表现为不同的变化强度。在 A~B 时段, 由于 ACR

具有一定的硬度, 有利于 RPVC 粉末的破碎, 缩短了塑化时间 t_{A-B} , p_{A-B} 值越小, 其粒子的破碎能力就越强, ACR 的用量不仅影响其 p_{A-B} 值的大小, 而且其种类也影响 p_{A-B} 值的次序, 其中当 K125P 的用量为 2 phr、3 phr 时, p_{A-B} 最小, 说明其粒子的破碎能力就最强, K125P 的硬度相对较大; B ~ X 时段是 PVC 由初级粒子表面开始熔融到 PVC 粒子表面分子链相互连贯成凝胶状态, 再到 PVC 粒子进一步熔融的过程, 因此在 B ~ X 时段中出现了凝胶反向点 G, 在整个 B ~ X 过程中, 熔融的 ACR 分子分散在粒子的表面及粒子间, 增大了粒子间的摩擦阻力, 这种摩擦阻力所消耗的机械功则以热的形式表现出来, 使捏合体系温度升高, 从而促使 PVC 塑化, 因此随着 ACR 用量的增加, p_{B-G} 、 p_{G-X} 值变小, 其中 B ~ G 时段, 在相同用量下, PA21 的 p_{B-G} 值最小, 这是由于 PA21 与 PVC 的相容性相对较好, 从而促进了 PVC 的熔融, 加速了凝胶反向点 G 的到来, 然而在 G ~ X 时段, PA21 的 p_{B-G} 值最大, 这是由于 PA21 与 PVC 相容性相对较好, 从而使得较多的 PA21 在 B ~ G 时段就已熔融, 而在 G ~ X 时段需要熔融的 PA21 较少的原因。

2.3 ACR 品种与用量对 RPVC 流变凝胶速度的影响

为了研究 ACR 品种与用量对 RPVC 的凝胶速度的影响, 把未加 ACR 的 RPVC 的凝胶速度作为外标, 把加入 ACR 的 RPVC 的凝胶速度与之进行比率 $f = V_{ACR} / V_0$, 结果如图 1 所示; 式中, V_{ACR} 表示加 ACR 的凝胶速度, V_0 表示未加 ACR 的 RPVC 凝胶速度。从文献 [1] 可知, 凝胶速度与 t_{B-X} 以及反向点 G 的位置有关, 反向点 G 点越接近 B ~ X 时段的中点, t_{B-X} 时间越短, 则凝胶速度越大。从图 1 可见, RPVC 的 f 值随着 ACR401 用量的增加而提高, 而 PA21 与 K125P 在用量为 2 phr 时, 分别对应最大与最小值。不同用量的 f 值都大于 1, 说明 ACR 的加入, 提高了 RPVC 的凝胶速度。

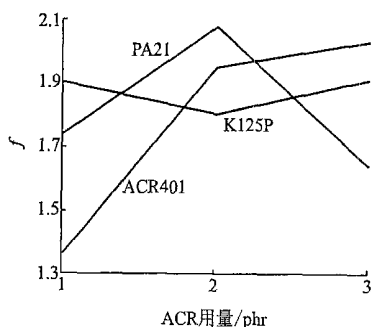


图 1 ACR 对 f 的影响

Fig 1 Effects of ACR on ratio of gelation speed

2.4 ACR 品种与用量对 RPVC 体系流变扭矩的影响

为了研究 ACR 品种与用量对 RPVC 的流变扭矩影响, 把未加 ACR 的 RPVC 的流变扭矩作为外标, 把加入 ACR 的 RPVC 的流变扭矩与之进行比值 $q = Tor_{ACR} / Tor_0$: 其中 Tor_{ACR} 表示加 ACR 的流变扭矩, Tor_0 表示未加 ACR 的 RPVC 的流变扭矩。

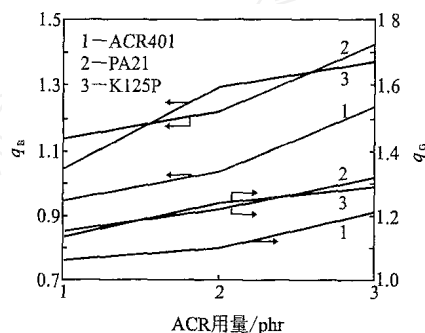


图 2 ACR 用量对 q_B 和 q_G 的影响

Fig 2 Effects of ACR on q_B and q_G

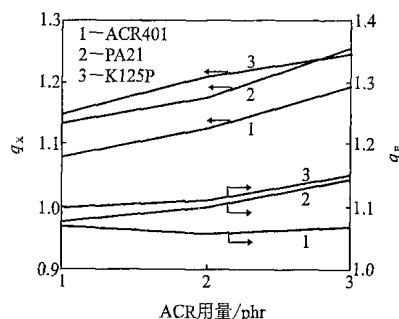


图 3 ACR 用量对 q_X 和 q_E 的影响

Fig 3 Effects of ACR on q_X and q_E

图 2、3 分别是 ACR 种类和用量对 q_B 、 q_G 、 q_X 和 q_E 的影响。从图 2、3 可见, q 值随着 ACR 用量增加而增大; 同时, 随着 ACR 用量增加, q 值增加的幅度随着塑化的进程而变小, 其中 q_B 随着 ACR 用量的增加的幅度变化最大。 q_E 增加幅度最小。说明 ACR 用量对流变扭矩的影响主要在塑化初期, 并随着塑化进程的发展而逐渐弱化。在 A ~ B 时段, 由于破碎 RPVC 粉末需要一定的能量, ACR 使 t_{A-B} 缩短, 因此 Tor_B 变大, 即 $q_B > 1$; 在 B ~ X 时段, 虽然 ACR 能够增加体系附着力, 从而提高 Tor , 但由于 ACR 与 RPVC 有良好的相容性, 随着塑化进程的发展, 初级粒子、集结粒子及其附聚物表面分子链开始熔化, ACR 能够均匀分散在 PVC 粒子界面上^[7-10], 粒子表面的 ACR 的相对浓度逐渐减少, 因此 Tor 随着熔融进程的发展而降低, 直至 Tor_E 小幅增加。但由于 ACR 增加 RPVC 的附着力, 所有的 Tor 都大于 1。在相同用量下, PA21 与 K125P 的 q 值非常接近, 但比

ACR401大,说明PA21与K125P的粘附力相当,但比ACR401大,表现为PA21与K125P的平衡温度相同,而比ACR401高(见表1)。

3 结论

ACR的品种与用量对 T_B 、 T_G 的影响不大,而对 T_X 有影响,且能够加快 T_B 、 T_G 的到来;当PA21与K125P用量为1 phr时,延长 T_X 的到来,但随着用量增加,迅速加快 T_X 的到来。

ACR能促进RPVC的塑化,并使塑化时间 t_{A-X} 随着用量的增加而缩短。ACR的加入,提高了RPVC的凝胶速度。

ACR的用量对流变扭矩的影响主要在塑化初期,并随塑化进程的发展而逐渐弱化。在相同用量下,PA21与K125P的 q 值非常接近,但比ACR401大,说明PA21与K125P的粘附力相当,且都比ACR401

大。

参 考 文 献

- 1 张德明,王松,陈小敏. 塑料科技, 2000, (3): 23
- 2 张季冰,林师沛,张承琦. 聚氯乙烯, 1995, (4): 1
- 3 赵劲松,李宁. 聚氯乙烯, 1999, (4): 39
- 4 Saha S. Eur Polym J, 2001, 37: 399
- 5 Hua Y Q, Huang Y Q, Siqin D. J Vinyl Technol, 1994, 16: 235
- 6 Sombatsompop N, Phomchirasuk C. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 782
- 7 张季冰,林师沛,张承琦. 聚氯乙烯, 1996, (4): 1
- 8 Francis J, George K E, Francis D J. Polym Eng Rev, 1992, 11: 211
- 9 赵雄燕,李淑敏,徐辉等. 中国塑料, 1994, 8 (3): 49
- 10 赵华山,刘晓明,包起薰. 聚氯乙烯, 1983, (4): 16

(本文于2005-02-28收到)

塑料原料价格动荡的根本性原因分析

原油价格剧烈波动是主要原因之一,同时原油价格波动本身也是炒做的结果。“在国际市场原油期货交易中,约有70%属于投机炒作。目前,世界石油日供应量为8400万桶,但是期货市场上的石油日交易量却达到1.2亿到1.6亿桶,有时甚至高达几亿桶,正是这种纸上交易造成了油价的暴涨。”

世界合成树脂产业的周期性发展的影响:相关专家判断,世界合成树脂工业的发展有明显的周期性,2004、2005年刚好到了一个7~9年周期性变化的峰值,目前的状态是由于7~9年前合成树脂的供应大于需求,对于合成树脂产业的投资降低,导致经过7~9年的发展目前的现状是合成树脂需求的增长大于合成树脂生产供应量的增长,需求的总量和供应的总量大致相当,供应趋紧导致的价格波动。

国内塑料加工工业发展迅猛,国内塑料原料的需求旺盛。

国内加工工业产业结构的因素:国内加工工业产业特别分散,以往中小企业众多,产业集中度很低,这个原因也同时导致了大量的原料贸易商的存在,为炒做提供了土壤,应该说经过这两年的价格波动,制品行业整合已经非常惨烈,但是同时又有行业人士预言,这种情况在高原料价格的情况下是这样,但是原料价格一旦回落,很多已经停产的中小制品企业又会开工,情况会依旧。还有就是国内加工工业同质化竞争严重,很多制品供远大于求,导致塑料加工企业在同质化竞争的低规模下,对原料供应的上游和制品销售的下游都缺乏强大的谈判实力,受到双重挤压,整个产业处于需要和不得不彻底性变革的时期。市场现状是贸易商卖什么价,制品企业就得买什么价,毫无还价能力。

国内塑料原料的垄断性供应、原料源头销售的组织方式和人为的囤积是一个重要因素。目前国内通用塑料消耗量大致有45%是国产原料,其余55%是进口原料,尤其是国内原料集中在中石化和中石油两大巨头手中,目前的定价方式有可能出现一天一个价的情况,源头频繁的价格变化为某些贸易商的价格炒做创造了有利条件,再加上需求的总量和供应的总量大致相当情形下的供应趋紧,人为的囤积自然导致巨幅价格波动,炒做的环境自然形成。

国内塑料原料贸易行业的结构大致是这样,大概有70余家的一年流通量达到10万吨的企业,还有大概7000~8000家规模不等的中小企业,很多中小企业手中是没有库存的,只是有人要货才调货,简单的低进高出,单单趋利,如果仅仅是小的贸易商这样做,也无可厚非,但是目前的行业现状是很多很大的贸易商生产的本质是如此,很明显,国内塑料原料流通行业可以说处在某种初期的原始状态,可以谋求变局的机会还很多。

心理因素:价格波动剧烈情况下一般都会产生10%左右的“心理溢价”,这种买涨不买跌的普遍心理为原料价格炒做提供的丰富的营养。

塑料原料牌号本身的因素:这个熟悉塑料原料的朋友都很清楚,每个石化企业生产的树脂牌号都不一样,用途也有差异,制品企业采购原料的牌号基本固定,所以市面上经常会出现某种牌号暂时性短缺的情况,炒做的机会又出现了。很多贸易巨头经营的牌号相对集中,很可能他的供应量可以占到某种牌号树脂的很高的比例,稍微囤货都可能导致价格的变动。