

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.013

挤出级 ASA 树脂的应力松弛行为研究^{*}

周霆, 单桂芳, 邱卫美, 罗明华, 辛敏琦

(上海锦湖日丽塑料有限公司, 上海 201107)

摘要:采用毛细管流变仪对丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)树脂的应力松弛行为进行表征,研究了温度变化、基体苯乙烯-丙烯腈(SAN)树脂的种类、ASA胶粉的种类以及乙撑双硬脂酸酰胺(EBS)润滑剂含量对挤出级ASA树脂应力松弛行为的影响。结果表明,温度越高,ASA树脂应力松弛速率越快,并且在190~200℃之间存在应力松弛的临界突变点,即当温度高于该临界突变点时,松弛时间会急剧下降。基体SAN树脂的分子量与AN含量对ASA树脂的应力松弛时间具有十分显著的影响,SAN树脂的分子量越高、AN含量越高,ASA树脂应力松弛过程越缓慢。ASA胶粉对ASA树脂松弛时间的影响主要由分子量和交联度决定,分子量越大、交联度越高,其松弛时间越长。EBS润滑剂可以改善ASA树脂分子间的内摩擦,可以在一定程度上缩短ASA树脂的松弛时间。

关键词: ASA; 应力松弛; 毛细管流变仪; 挤出级

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0056-04

Study on Stress Relaxation Behavior of Extrusion ASA Resin

Zhou Ting, Shan Guifang, Qiu Weimei, Luo Minghua, Xin Minqi

(Shanghai Kumho-Sunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 201107, China)

Abstract: The stress relaxation behavior of extrusion acrylonitrile-styrene-acrylate(ASA) resins was studied in capillary rheometer testing. The effects of processing temperature, properties of SAN resin and ASA rubber powder, and the content of the lubricant EBS were systematically investigated. The results show that the rate of stress relaxation of ASA resin increases with the temperature increasing. There is a critical point in existence between the temperatures of 190℃ and 200℃. It means that the relaxation time will dramatically decrease when the temperature exceeds the critical temperature. The results also show that the rate of stress relaxation is lowered with an increase in the molecular weight of SAN matrix and ASA rubber, the AN content in SAN, and the crosslinking degree of ASA rubber. The introduction of lubricant EBS will shorten the stress relaxation time of ASA resin since the addition of lubricant is proved to improve the intermolecular friction force of ASA resin.

Keywords: ASA; stress relaxation; capillary rheometer; extrusion

ASA树脂是丙烯腈、苯乙烯和丙烯酸酯组成的三元共聚物,是一种高耐候、高耐热、高光泽度、耐化学药品腐蚀、易加工的优良工程塑料,在电子电气、汽车、建材等领域有着广泛的应用^[1]。ASA与PVC的流变性能和热膨胀系数均比较接近,相容性好,随着人们节能环保意识的深化以及对成本要求的越来越高,ASA与PVC的共挤型材、共挤瓦片等建材产品也随之兴起,而且还具有巨大的市场发展潜力。

通常挤出级ASA树脂在挤出加工过程中不仅需要考虑到其流变性能^[2],如塑化能力、平衡扭矩等,而且还要考虑到其在挤出成型过程中容易出现的基于鲨鱼皮或熔体破裂造成的制品表面不稳定现象^[3-6]。然而相比PVC型材,ASA与PVC共挤型材时往往

存在着容易发生弯曲和变形的问题^[7-10]。除了挤出口模出料不均、挤出工艺不合理、熔体冷却不均、定型模安装等工艺问题外,还有一个重要的原因就是ASA与PVC在熔体冷却时存在着内应力。尤其是当两者的内应力释放速度即应力松弛行为存在显著的不匹配时,会引起两者界面的相互作用^[11],从而加剧变形问题发生。应力松弛是在恒定温度和形变保持不变的情况下,聚合物内部的应力随时间而逐渐衰减的现象。一般来说挤出级ASA树脂的应力松弛时间越短,内应力释放越快,在挤出、运输、使用

^{*} 上海市闵行区技术创新基金项目(2009MH070)

联系人: 周霆, 硕士, 主要从事高分子材料共混及加工

收稿日期: 2014-02-13

过程中越不容易产生变形问题。所以研究挤出级 ASA 树脂的应力松弛行为,寻找影响其松弛时间的关键因素,对其在挤出成型、产品应用等方面具有重要指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

乙撑双硬脂酸酰胺 (EBS): 市售;

4 种苯乙烯-丙烯腈 (SAN 树) 脂与 3 种 ASA 胶粉均来自于韩国锦湖石油化学公司,具体参数见表 1。

表 1 实验用 SAN 和 ASA 胶粉的性能

材料	分子量	AN 含量 / %	橡胶含量 / %	备注
SAN-1	140 000	34		
SAN-2	120 000	24		
SAN-3	100 000	24		
SAN-4	170 000	20		
ASA-a	170 000		50	
ASA-b	150 000		50	交联度高
ASA-c	120 000		50	

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TE30 型,南京科倍隆机械有限公司;

毛细管流变仪: RH2000 型,英国马尔文公司。

1.3 试样制备

将不同种类与含量的 SAN 树脂与 ASA 胶粉以及少量加工助剂 EBS 在高速混合机内高速混合 5 min,然后投入双螺杆挤出机中进行挤出造粒制得 ASA 树脂。挤出温度为 220~250℃,螺杆转速为 400 r/min。

1.4 应力松弛测试分析

利用毛细管流变仪进行应力松弛分析。毛细管口模长度 8 mm,口模直径 15 mm,毛细管直径 0.5 mm,口模入口角为 180°,设定测试温度分别为 180,190,200,210,220℃,待温度稳定后,称取干燥完全的 ASA 粒料 30~45 g 置于毛细管料筒内,毛细管压杆以 50 mm/min 的速度往下挤压物料,在 1 MPa 压力下预热 10 min 使物料充分熔融。设定初始剪切速率为 1000 s⁻¹,在此剪切速率下将物料从毛细管挤出,当熔体流动达到平衡时,压杆停止运动并将此时由压力传感器获得的压力随时间的衰减变化记录下来。

2 结果与讨论

2.1 温度对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

图 1 为挤出级 ASA 树脂 (SAN-1 / ASA-a=60 / 40) 在不同加工温度下的应力松弛行为。正如理

论预测的那样,随着温度的升高,分子链段运动能力提高,ASA 树脂的应力松弛随之加快,松弛时间显著缩短。当应力衰减至 5 MPa 时,低于 200℃的情况下,其松弛时间需 4000 s,而温度提高至 200℃以上时,松弛时间小于 2000 s 即可完成,也就是说松弛时间缩短了一半以上。由此可见,温度对 ASA 树脂应力松弛行为的影响十分显著。值得注意的是,ASA 树脂的应力松弛行为在 190~200℃之间存在临界突变点,当温度超过该临界突变点之后,松弛时间可以大幅度降低。M. Bryce^[12] 在研究聚苯乙烯 (PS) 时发现其在 195℃左右也存在类似的松弛时间的临界突变点,PS 的松弛时间在高于 195℃时急剧下降,并将该临界突变点定义为液-液转变温度。ASA 树脂的应力松弛行为的临界突变点具有十分重要的指导意义,当其加工温度高于临界突变点时,ASA 树脂将能够快速完成松弛过程,尽可能释放内应力,这将对成型优良率及其后续应用起到积极的作用。

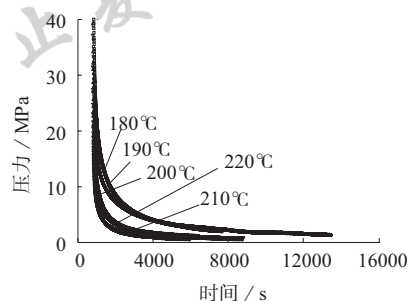


图 1 ASA 树脂在不同加工温度下的应力松弛行为

但考虑到 ASA 树脂通常是与 PVC 共挤的,如果挤出温度过高,如超过 190℃,极易造成底层 PVC 的分解,故通常 ASA 与 PVC 共挤时的温度在 190℃左右。

2.2 SAN 树脂对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

图 2 示出加工温度在 190℃下,不同 SAN 树脂对 ASA 树脂 (SAN/ASA-a = 60 / 40) 应力松弛

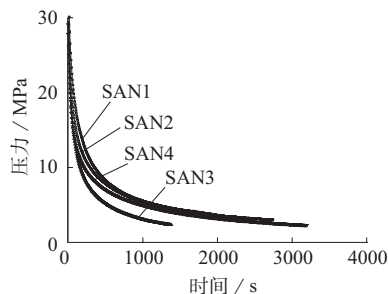


图 2 不同 SAN 树脂对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

行为的影响。由图2可知,基体 SAN 的分子量和 AN 含量均会对 ASA 树脂的应力松弛产生显著的影响。SAN 分子量从 10 万 (SAN-3) 提高至 12 万 (SAN-2),松弛时间明显增加,但是进一步提高分子量时,松弛时间的增加则相对不明显。

由图2还可看出,ASA 树脂的松弛时间也随着 SAN 树脂中 AN 含量的增加而增加,尤其是 AN 含量为 34% 时,应力松弛变得尤为缓慢。当 AN 含量由 20% 提高至 34% 时,尽管 SAN 的分子量有着较为明显的下降,但是其松弛时间却仍延长一倍以上,可见极性 AN 之间的相互作用对 ASA 树脂应力松弛行为具有十分重要的影响。综上所述, SAN 树脂的分子量越低、AN 含量越少, ASA 树脂的松弛时间越短。

2.3 ASA 胶粉对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

图3为不同 ASA 胶粉与 SAN-1 (SAN-1 / ASA 胶粉 = 60 / 40) 所制备的 ASA 树脂在 190℃ 下的应力松弛谱图。由图3可知,不同 ASA 胶粉所制备的 ASA 树脂的应力松弛的速度是不同的,其中采用低分子量胶粉 ASA-c 时 ASA 树脂比采用高分子量胶粉 ASA-a 的松弛时间快,因此低分子量有助于降低松弛时间。但是从图3可知,松弛时间最长的并非为分子量最大的 ASA-a 胶粉,而是中间分子量的 ASA-b 胶粉体系。这是因为 ASA-b 胶粉体系本身的分子量也较大,加之其交联度较高 (见表1),对丙烯酸酯分子链运动限制较为明显,从而导致了其松弛时间的进一步延长。

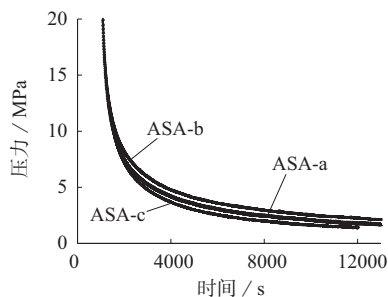


图3 ASA 胶粉对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

图4为不同含量的 ASA-a 胶粉与 SAN-3 所制备的 ASA 树脂在 190℃ 下的应力松弛谱图。由图4可知,随着 ASA-a 胶粉含量的增加, ASA 树脂的松弛时间随之延长。在用松弛时间普遍较短的 SAN-3 制备 ASA 树脂体系时, ASA-a 胶粉含量从 40% 提高至 60%,应力松弛至 5 MPa 的时间也会延长 300 s 左右。这是因为部分交联的丙烯酸酯的

分子链运动能力远不及基体 SAN 的分子链运动能力,所以橡胶含量增加,松弛时间就会延长。

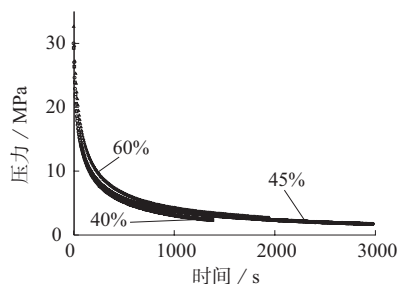


图4 ASA 胶粉含量对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

2.4 润滑剂对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

润滑剂作为一种常规使用的加工助剂,用来降低塑料大分子之间的摩擦力,改进聚合物的流动性,减少聚合物与加工机械之间的摩擦。图5示出不同 EBS 含量对 ASA 树脂 (SAN-1 / ASA-a=60 / 40) 的应力松弛行为的影响。从图5可以看出, EBS 润滑剂含量从 0.7% 提高至 1.7%, ASA 树脂的松弛时间随之缩短,但变化相对不大。这是因为 EBS 润滑剂的内润滑作用降低了 ASA 树脂分子链之间的内摩擦,使得松弛过程的阻力更低,从而缩短了松弛时间。当然,润滑剂含量不是越大越好,经验表明,当润滑剂的添加量过高时 (大于 2%) 容易产生过度润滑反而影响塑化的问题。可见,保证润滑剂添加量合适的情况下,可以适当提高内润滑剂的量以进一步缩短松弛时间。

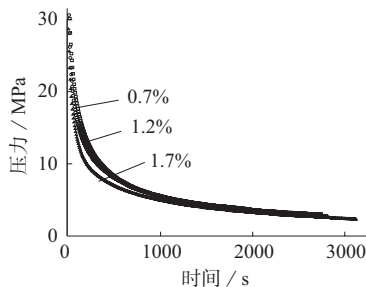


图5 润滑剂含量对 ASA 树脂应力松弛行为的影响

3 结论

(1) 加工温度升高,链段运动越快, ASA 树脂的应力松弛速率加快。ASA 树脂在 190 ~ 200℃ 之间存在应力松弛的临界突变点,即当温度高于该临界突变点时,松弛时间会急剧下降。

(2) 基体 SAN 树脂的分子量与 AN 含量对 ASA 树脂的应力松弛时间具有十分显著的影响。SAN 树脂的分子量越高、AN 含量越高, ASA 树脂应力松弛过程越缓慢。

(3) 不同的 ASA 胶粉所制备 ASA 树脂的松弛时间也不同,其中 ASA-b 最大,ASA-c 最小。ASA 胶粉对 ASA 树脂松弛时间的影响主要是由分子量和交联度决定的。

(4)EBS 可以改善 ASA 树脂分子间的内摩擦,提高 EBS 的含量可以进一步缩短 ASA 树脂的松弛时间。

参考文献

- [1] 邱卫美,田冶.ASA 树脂及其合金的性能与应用[J].塑料工业,2008,36(7):53-55.
Qiu Weiming, Tian Ye. Characterization and application of ASA resin and its alloy[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(7):53-55.
- [2] 周霆,董建廷,田冶,等.加工助剂对挤出级 ASA 流变性能的影响[J].工程塑料应用,2010,38(12):39-43.
Zhou Ting, Dong Jianting, Tian Ye, et al. Effects of processing aids on the rheological behaviors of extrusion ASA Resin[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):39-43.
- [3] 单桂芳,张军,程冬霞,等.挤出级 ASA 树脂在毛细管流变仪中的熔体破碎现象[J].工程塑料应用,2014,42(4):46-50.
Shan Guifang, Zhang Jun, Cheng Dongxia, et al. Melt fracture of extrusion SAN / ASA blends in capillary flow[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4):46-50.
- [4] Tao Z H, Huang J C. Observation of melt fracture of polypropylene resins in capillary flow[J]. Polymer, 2003, 44:719-727.
- [5] Ryohei K, Koji K, Takashi T, et al. Wall slip and melt-fracture of polystyrene melts in capillary flow[J]. Polymer, 2010, 51:2221-2228.
- [6] Nimish R, Savvas G. The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(8):1543-1550.
- [7] 翟步荣.PVC-U 门窗异型材挤出过程的弯曲变形与对策[J].化学建材,2000(2):23-24.
Zhai Burong. Deflection and strategy in the extrusion progress of PVC-U profiles[J]. Chemical Building Materials, 2000(2):23-24.
- [8] 杨忠久.型材在生产中弯曲变形原因与处理方法[J].型材技术,2002(2):17-18.
Yang Zhongjiu. The cause of deflection and solutions in profile producing[J]. Profile Technology, 2002(2):17-18.
- [9] 张学军,孙培刚.PVC 异型材质量通病的分析及解决办法[J].聚氯乙烯,2005(9):22-24.
Zhang Xuejun, Sun Peigang. Analysis and solutions of quality problems in PVC profiles[J]. Polyvinyl Chloride, 2005(9):22-24.
- [10] 卢少恩.PVC-U 异型材内应力分析[J].聚氯乙烯,2006(8):13-16.
Lu Shaoen. Analysis of internal stress in PVC-U profiles[J]. Polyvinyl Chloride, 2006(8):13-16.
- [11] 施德安,王雄,吴京.PP/PA6 共混体系的应力松弛行为的研究[J].工程塑料应用,2004,32(4):35-38.
Shi Dean, Wang Xiong, Wu Jing. Study on stress relaxation of PP / PA6 blends[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(4):35-38.
- [12] Bryce M. The application of melt elasticity measurements to polymer processing[J]. Polymer Engineering and Science, 1986, 26(20):1405-1409.

奥美凯苏州新工厂将产 Infinity 改性工程塑料

苏州奥美凯,一家为聚合物产品提供定制化颜色和添加剂解决方案的全球性供应商,宣布将在其新扩产的苏州工厂生产旗下另一品牌产品:奥美凯 Infinity 改性工程塑料。该品牌产品包括专业填充、增强、内部润滑、电活性及预颜色的热塑性工程塑料改性,该公司总部位于美国新泽西州的斯韦兹伯勒。

“随着苏州二期扩产,我们所投资的新设备将有能力为亚太区客户生产奥美凯 Infinity 改性工程塑料,”奥美凯亚太区总经理 Stanley Teoh 表示,“这将扩充我们为本地客户提供的产品线,同时也将帮助奥美凯 Infinity 客户群得到本地服务。”

奥美凯 Infinity 公司总裁 Carlos Carreno 指出,自 2005 年以来,斯韦兹伯勒工厂近 1/3 的产品销往中国。“我们期待为中国及跨国公司提供更好的服务,同时增加便于客户本地采购的产品种类,”Carreno 表示。预计改性工程塑料产品将于 2015 年初在苏州工厂投产;而此前,中国客户的需求仍将由美国工厂满足。(工程塑料网)

塑料直流高压电缆比传统电缆更具优势

日前,上海交通大学电气材料与绝缘研究中心主任江平开在 2014 中国国际智能电网论坛上表示,目前,世界上已有几千公里,几十条高压直流线路采用了高压直流塑料电缆,并且运行状况很好。

他介绍,塑料直流高压电缆与传统的油纸电缆相比有以下优点:在额定功率下可以承受更高的导体温度;电缆更轻,更少水分;电缆连接更容易,更简单;避免了绝缘油的泄漏对环境的影响。

他又拿塑料电缆与橡胶电缆作了比较:乙丙橡胶电缆和交联聚乙烯电缆已经使用了 30 年,乙丙橡胶比交联聚乙烯更柔软、更耐水、耐臭氧等,但配方有更多配料,所以电压没有交联聚乙烯电缆高,而且价格高,所以存在缺点。

他指出,目前日本高压直流纳米复合材料电缆已经发展到了 ± 500 kV,同时通过长期测试证实其可以实际应用并具有足够的长期可靠性。

他坚信,高压直流塑料电缆将成为未来智能电网绿色能源输配电重要装备,其应该受到国内更多的关注。(环塑网)