

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.011

挤出级 SAN/ASA 共混物在毛细管流变仪中的熔体破碎现象

单桂芳¹, 张军², 程冬霞², 周霆¹, 罗明华¹, 辛敏琦¹

(1. 上海锦湖日丽塑料有限公司, 上海 201107; 2. 神龙汽车有限公司, 武汉 430056)

摘要: 通过毛细管流变仪系统表征了挤出级苯乙烯-丙烯腈塑料与丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料 (SAN/ASA) 共混物的熔体破碎现象, 研究了加工温度、SAN 分子量及其 AN 含量、ASA 分子量和 ASA 含量对 ASA 挤出物表面质量的影响。研究发现, 随着 SAN 分子量的增加、SAN 中 AN 含量的增加和 ASA 分子量的增加, 引起聚合物发生熔体破碎的剪切速率 (临界剪切速率) 都有所减小, 更容易出现不稳定挤出和熔体破碎现象; 同时, 随着 SAN 分子量的下降, ASA 树脂的粘流活化能增加, 熔体黏度的温度敏感性增加。随着 ASA 含量的增加, 临界剪切速率亦移向低值区, 熔体破碎现象与熔体加工过程储存的弹性能有关。此外, 加工温度的提高有利于消除熔体破碎现象。

关键词: 丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料; 苯乙烯-丙烯腈塑料; 熔体破碎; 临界剪切速率; 挤出级

中图分类号: TQ050.4+25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0046-05

Melt Fracture of Extrusion SAN/ASA Blends in Capillary Flow

Shan Guifang¹, Zhang Jun², Cheng Dongxia², Zhou Ting¹, Luo Minghua¹, Xin Minqi¹

(1. Shanghai Kumho-Sunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 201107, China; 2. Dongfeng Peugeot Citroen Automobile Co. Ltd., Wuhan 430056, China)

Abstract: Melt fracture of extrusion styrene-acrylonitrile plastic (SAN) / acrylonitrile-styrene-acrylate plastic (ASA) blends was studied by using capillary rheometer. The effects of the processing temperature, the molecular weight of SAN, the AN content in SAN, the molecular weight and content of ASA on the surface quality of the ASA product were investigated. The results show that the critical shear rate (the shear rate at which the melt fracture occurs is denoted as the critical shear rate) is lowered with the increase of the molecular weight of SAN matrix, the AN content in SAN and the molecular weight of ASA. Also, decreasing the molecular weight of SAN matrix results in the increase of the flow activation energy of the blends, indicating the temperature sensitivity of shear viscosity increases with the decrease of molecular weight of SAN matrix. The critical shear rate is also moved toward a low value with increasing the content of ASA, indicating that the melt fracture phenomenon of SAN/ASA blends is related to the magnitude of stored elastic energy of the SAN/ASA blends melt during the extrusion process in capillary rheometer. In addition, increasing the processing temperature can decrease or eliminate the melt fracture behavior of the SAN/ASA blends melt partially.

Keywords: acrylonitrile-styrene-acrylate plastic; styrene-acrylonitrile plastic; melt fracture; critical shear rate; extrusion

苯乙烯-丙烯腈塑料与丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料熔融共混物 (SAN/ASA), 由于 ASA 中的聚丙烯酸酯橡胶核层为饱和结构, 不含残余双键, 此橡胶中的氢解离能为 378 kJ/mol; 而 (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯) 塑料 (ABS) 的聚丁二烯橡胶中的 α -氢解离能为 163 kJ/mol^[1]。因此, SAN/ASA 共混物具有优异的耐候性, 被广泛应用于对耐候性和颜色保持性要求极高的领域, 如汽车外饰件、雨水系统、围栏、天线罩、共挤成型的墙板和窗材等^[2-4]。

塑料在挤出成型过程中容易出现基于鲨鱼皮或熔体破裂造成的制品表面不稳定现象, 严重影响了制品质量^[4-8]。鲨鱼皮现象是指在低剪切速率下, 挤出制品表面出现小振幅高频率波动现象; 熔体破裂现象则通常是发生在高剪切速率区域的低频率

大振幅波动现象^[6]。目前, 有关聚合物熔体破裂现象的理论解释至今没有统一的定论, 且主要集中在聚乙烯^[5]、聚丙烯^[6]、聚苯乙烯^[7]等产品, 对于挤出 SAN/ASA 制品的熔体破裂现象鲜有报道。笔者通过毛细管流变仪表征了挤出级 SAN/ASA 制品的挤出不稳定现象, 系统研究了加工温度、SAN 分子量和 AN 含量、ASA 分子量和含量对 ASA 挤出物表面质量的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

主要采用 5 种 SAN 树脂和 3 种 ASA, 性能和

联系人: 单桂芳, 博士, 主要从事聚合物成型加工、改性及理论的研究

收稿日期: 2014-02-12

生产厂家列于表 1。

表 1 实验所用原材料的性能和生产厂家

原 料	性 能				生产厂家
	$M_w / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	AN 含量 / %	MFR / $[\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}]$	粒径 / nm	
SAN1	14.5×10^4	34	12		镇江奇美公司
SAN2	12×10^4	32	30		锦湖石化公司
SAN3	12×10^4	26	60		锦湖石化公司
SAN4	10.5×10^4	24	105		锦湖石化公司
SAN5	16×10^4	20	31		锦湖石化公司
ASA 橡胶接枝共聚物 1(ASA1)	$(28 \sim 30) \times 10^4$			400	锦湖石化公司
ASA 橡胶接枝共聚物 2(ASA2)	$(13 \sim 17) \times 10^4$			200 ~ 250	锦湖石化公司
ASA 橡胶接枝共聚物 3(ASA3)	$(9 \sim 11) \times 10^4$			100 ~ 150	锦湖石化公司

注: M_w 为重均分子量; AN 含量为 SAN 中 AN 的质量分数, MFR 为熔体流动速率。

1.2 仪器及设备

高速混合机: 滚筒式, 密佳达机械有限公司;

同向双螺杆挤出机: CTE35 型, $L/D=44$, 南京科倍隆机械有限公司;

毛细管流变仪: RH2000 型, 口模长度为 24 mm, 直径为 1.5 mm, 口模入口角为 180° , 英国马尔文公司;

MFR 仪: RL-11B1 型, 上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将不同种类和含量的 SAN、ASA 和其它加工助剂在高速混合机内混合 5 min, 然后投入双螺杆挤出机的主加料口进行熔融挤出、冷却造粒。从加料口至口模的挤出温度呈阶梯状分布设置, 在 $190 \sim 230^\circ\text{C}$ 之间; 螺杆转速为 300 r/min; 真空设置为 0.06 MPa。

1.4 性能测试和表征

MFR 按照 ASTM D1238-2010 测试, 其中实验温度为 220°C , 负载 10 kg。

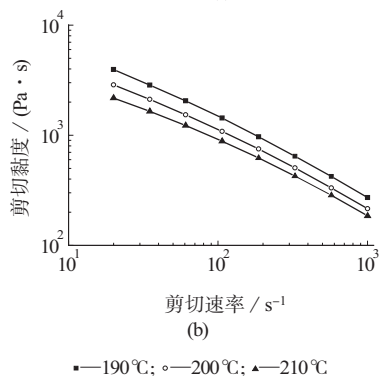
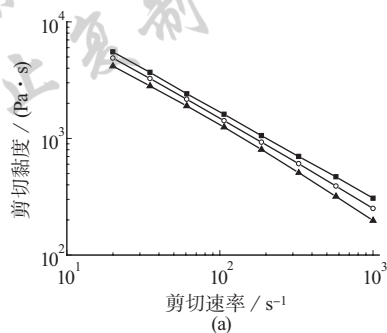
毛细管流变行为测试: 设定测试温度为 190, 200, 210°C , 剪切速率范围为 $20 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 。待设定温度稳定后, 称取干燥完全的 SAN/ASA 粒料约 30 ~ 45 g 置于毛细管料筒内, 在 1 MPa 压力下预热 10 min 后, 将物料从毛细管口模压出, 观察挤出物料的表面状态。

2 结果与讨论

2.1 加工温度对 SAN/ASA 共混物熔体破碎行为的影响

图 1 是 SAN/ASA 共混物在不同温度下的剪切速率-剪切黏度示意图。由图 1 可以看出, SAN/ASA 共混物是典型的切力变稀体系, 其剪切黏度随着剪切速率的提高呈现明显的下降趋势; 从分子运动的角度看, 毛细管口模中强烈的剪切作用破坏

了高分子链之间的缠结, 使得分子间作用力减弱, 分子发生相对运动需要克服的势垒下降。同样, 随着加工温度的升高, SAN/ASA 共混物的剪切黏度明显下降。随着 SAN 分子量的降低, SAN/ASA 共混物的剪切黏度随温度的敏感性增加, 随着加工温度的升高, 低分子量 SAN4 的剪切黏度下降幅度更大。



a—SAN1 / ASA1=55 / 45 ; b—SAN4 / ASA1=55 / 45

图 1 SAN/ASA1 共混物在不同温度下的剪切速率-剪切黏度示意图

图 2 是在不同温度和不同剪切速率下 SAN/ASA 共混物 (SAN1 / ASA1=55 / 45) 熔体通过毛细管口模时的挤出物表面状态。由图 2 可以看出, 在低剪切速率下, 挤出物的表面质量比较光滑。随着剪切速率的提高, 挤出物表面呈现不规则的畸变。将挤出物表面开始出现不规则波动时的剪切速率定

义为临界剪切速率。比较不同温度下挤出物的表面质量,可以发现,随着加工温度的升高, SAN/ASA 共混物的临界剪切速率相应提高。当加工温度为 190℃ 时,在 20 s^{-1} 的剪切速率下,挤出物表面就出现小振幅的波动;而当加工温度提高到 210℃ 时,临界剪切速率提高到 107 s^{-1} 。临界剪切速率越大,材料的加工窗口越宽。因此,在保证有足够高熔体强度的前提下,为了改善制品的表面质量,建议在较高的加工温度下进行挤出成型。

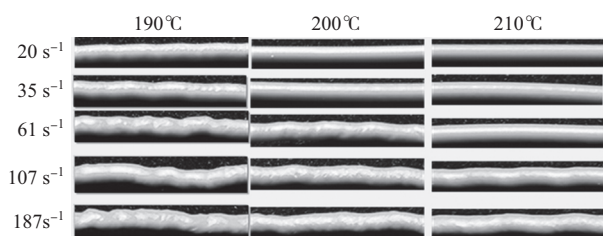


图2 在不同温度和不同剪切速率下 SAN/ASA1 共混物熔体通过毛细管口模时的挤出物表面状态

2.2 SAN 分子量对 SAN/ASA 共混物熔体破碎行为的影响

SAN/ASA 共混物是一类两相高分子共混体系,其分散相是橡胶颗粒,而连续相是 SAN 基体。因此, SAN 基体的分子量对 SAN/ASA 共混物的挤出物表面质量有很大的影响。图 3 是各种 SAN/ASA 共混物在不同剪切速率下其熔体通过毛细管口模时的挤出物表面状态,挤出温度为 190℃。由图 3 可以看出,随着 SAN 分子量的减少,熔体出现不稳定挤出时的临界剪切速率移向高值。当以 SAN1 为基体时,当剪切速率为 20 s^{-1} 时, ASA 熔体表面就开始出现明显的波动;而以 SAN4 为基体时,直到剪切速率提高到 187 s^{-1} ,挤出物表面才出现轻微的波动。

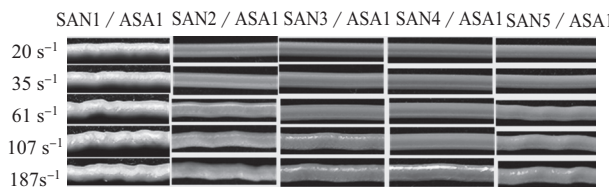


图3 各种 SAN/ASA1 共混物在不同剪切速率下其熔体通过毛细管口模时的挤出物表面状态

此外, SAN 中的 AN 含量也会影响 SAN/ASA 共混物熔体挤出的稳定性,苯乙烯含量高的 SAN 加工性更好。比较 SAN2 和 SAN5,虽然 SAN5 的分子量最大,为 $16 \times 10^4\text{ g/mol}$,但其 AN 含量最

低,为 20%,因此 SAN5 的加工性能与 SAN2 相当, SAN5/ASA 熔体的挤出物表面状态和 SAN2/ASA 相当。

粘流活化能是大分子向空穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量。因此,粘流活化能是熔体黏度对温度敏感程度的量度。粘流活化能越大,树脂的熔体黏度对温度的变化越敏感,也就是说,粘流活化能较高的树脂在加工时的温度对制品的加工性能更敏感,需要更精确的温度控制^[9]。在粘流温度以上,高聚物的表观黏度 (η_a) 和温度 (T) 关系符合 Arrhenius 经验公式 (1):

$$\eta_a = A \exp(E_\eta / RT) \quad (1)$$

式中: E_η ——粘流活化能, kJ/mol;

R ——气体常数, 8.314;

A ——常数。

图 4 给出了在 190~210℃ 温度区间、 35 s^{-1} 剪切速率下不同 SAN/ASA 共混物的 $\ln \eta_a \sim 1/RT$ 的关系曲线,进而由式 (1) 计算得到的高低剪切速率下的粘流活化能列于表 2。

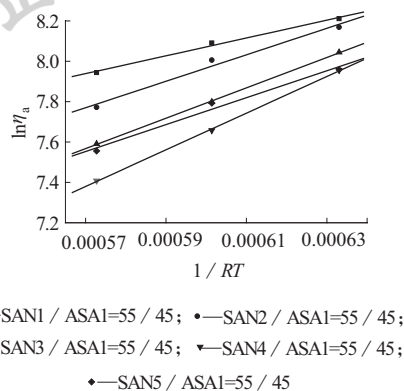


图4 在 190~210℃ 温度区间、 35 s^{-1} 剪切速率下不同 SAN/ASA 共混物的 $\ln \eta_a \sim 1/RT$ 的关系曲线

表2 高低剪切速率下的粘流活化能 kJ/mol

样品	温度 / °C	剪切速率 / s^{-1}	
		35	187
SAN1 / ASA1	190 ~ 210	4.6	4.4
SAN2 / ASA1	190 ~ 210	6.6	6.1
SAN3 / ASA1	190 ~ 210	7.5	6.1
SAN4 / ASA1	190 ~ 210	9.1	7.4
SAN5 / ASA1	190 ~ 210	6.7	5.5

由表 2 可知,在试验温度范围内,各种 SAN/ASA 共混物的粘流活化能随剪切速率的增加而下降,树脂熔体黏度的温度敏感性下降。随着剪切速率的增加,分子链的解缠结程度增加,分子间作用力减弱;相应地,温度对熔体黏度的影响程度削弱。此外,随着 SAN 基体分子量的减小 (SAN1 到

SAN4),粘流活化能增加;即随着 SAN 分子量的下降,ASA 树脂熔体黏度的温度敏感性增加。因此,对于小分子量 SAN 作为基体的 SAN/ASA 共混物,加工温度的控制需要更加精确。

2.3 ASA 对 SAN/ASA 共混物熔体破碎行为的影响

除基体 SAN 影响外,分散相 ASA 对 SAN/ASA 共混物的熔体破碎行为同样有重要的影响。图 5 是 ASA 含量对 SAN/ASA 共混物熔体挤出表面质量的影响,挤出温度为 190℃。由图 5 可以看出,随着 ASA 含量越高, SAN/ASA 共混物熔体越容易出现熔体破裂现象;当 ASA 质量分数为 40% 时,在 107 s⁻¹ 的剪切速率下,挤出物表面非常光滑;而当 ASA 增至 60% 时,在 107 s⁻¹ 的剪切速率下,挤出物表面出现不稳定的波动。黏弹性的高聚物熔体在毛细管口模流动期间存在可恢复的弹性变形,如果在口模中停留的时间短,来不及松弛,离模后由于聚合物弹性记忆效应会出现挤出物胀大和熔体破碎现象^[10]。随着 ASA 含量的增加,聚合物在口模流动过程储存的弹性能就越大,越容易出现熔体的不稳定挤出现象。

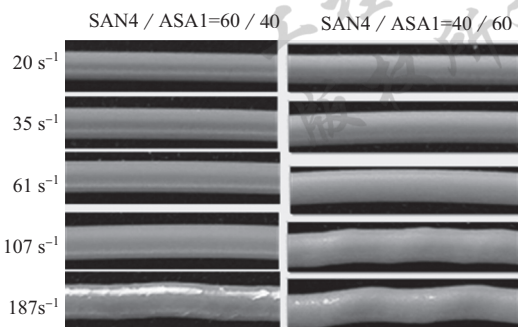


图 5 ASA 含量对 SAN/ASA 共混物熔体挤出表面质量的影响

图 6 是采用不同 ASA 制备的 SAN/ASA 共混物在不同剪切速率下熔体挤出毛细管口模时的挤出物表面状态,挤出温度为 190℃。

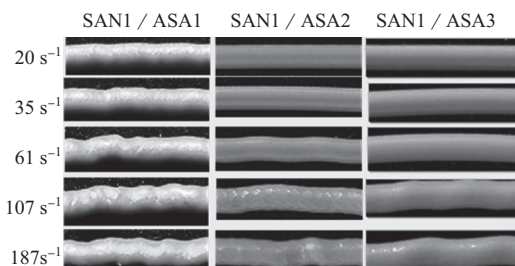


图 6 不同 ASA 制备的 SAN/ASA 共混物在不同剪切速率下熔体挤出毛细管口模时的挤出物表面状态

由图 6 可以看出,选择的 ASA 的分子量越高,

SAN/ASA 共混物熔体越容易出现熔体破裂现象。ASA1 的分子量为 $(28 \sim 30) \times 10^4$ g/mol,在 20 s⁻¹ 的剪切速率下,相应 SAN/ASA 共混物的熔体破碎现象就非常严重;而 ASA3 的分子量为 $(9 \sim 11) \times 10^4$ g/mol,相应 SAN/ASA 共混物的临界剪切速率升为 107 s⁻¹。

3 结论

(1) SAN 基体分子量越大, SAN/ASA 共混物越容易出现不稳定挤出和熔体破碎现象。SAN 中 AN 含量越小,挤出物表面质量越稳定。

(2) 随着 SAN 分子量的降低, SAN/ASA 共混物的粘流活化能增加,熔体粘度随温度的敏感性增加。

(3) 随着 ASA 含量及其分子量的增加, SAN/ASA 共混物的熔体破碎现象更容易出现,熔体破碎现象与熔体加工过程储存的弹性能大小有关系。

(4) 加工温度的提高有利于消除熔体破碎现象。

参考文献

- [1] Tolu S, Moghbeli M R, Ghafleebashi S M. Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(3):714-720.
- [2] 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 Weimei, Tian Ye. Characterization and application of ASA resin and its alloy[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(7):53-55.
- [3] 刘信社,张广成,姜晴莉. ASA/PVC 彩色共挤异型材的研制[J]. 新型建筑材料, 2004(9):11-14.
Liu Xinshe, Zhang Guangcheng, Jiang Qingli. Preparation of ASA / PVC color coextrusion shaped profile[J]. New Building Materials, 2004(9):11-14.
- [4] 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):39-42.
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):39-42.
- [5] Ansari M, Inn Y W, Sukhadia A M, et al. Melt fracture of HDPEs: Metallocene versus ziegler-natta and broad MWD effects[J]. Polymer, 2012, 53(19):4 159-4 201.
- [6] Tao Zhenghong, Huang Janchan. Observation of melt fracture of polypropylene resins in capillary flow[J]. Polymer, 2003, 44:719-727.
- [7] Ryohei K, Koji K, Takashi T, et al. Wall slip and melt-fracture of polystyrene melts in capillary flow[J]. Polymer, 2010, 51:2 221-2 228.
- [8] 肖建华,柳和生,黄兴元. 高分子材料的挤出胀大和熔体破裂[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(9):36-40.

- Xiao Jianhua, Liu Hesheng, Huang Xingyuan. Extrusion swell and melt fracture of polymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(9):36-40.
- [9] 李丽,杨继萍,张正. 几种不同 PE 和 PP 树脂的粘流活化能研究[J]. 应用化学, 2008, 37(1):33-36.
- Li Li, Yang Jiping, Zhang Zheng. Study on flow activation energy of PE and PP resins[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(1):33-36.
- [10] Moly K A, Bhagawan S S, Thomas S. Melt elasticity behaviour and extrudate characteristics of LLDPE / EVA blends: Effect of blend ratio, compatibilisation and dynamic cross-linking[J]. Materials Letters, 2002, 53:346-352.

IKV 展示的纤维增强塑料采用新工艺

在—项涉及 14 家合作伙伴的项目中,德国工业塑料加工研究院 (IKV) 展示了采用注塑方法加工以热塑性塑料为基体的纤维增强塑料 (FRP)。该项目将熔体浸渍工艺 (可以加工织物预成型件) 的优势与热塑性塑料基体的优点结合在一起。研究团队正在开发—种完全自动化的高度集成工艺,其中采用了所谓的原位聚合技术。将系统转换为注塑工艺 (原位注塑) 后就可以将复杂的纤维预成型件与—种单体相结合,直接在注塑机上进行大批量生产。IKV 研究团队选取的展示品为—种足球护胫。

FRP 制品的传统生产工艺有多种缺点。目前为止仍需要两个独立工序,对于尼龙复合材料片材为浸渍和模塑。而且只能模塑结构较简单的产品,表面结构变化范围也有限。

IKV 工艺的目标是消除这些缺点。利用原位注塑工艺,织物预成型件由低黏度的己内酰胺单体浸渍,之后进行原位聚合反应生成聚酰胺 6。

除了优化基体配方外,该新工艺的要求还包括:定制的纤维 / 定型装置,特殊注塑机技术,以及创新模具、密封和工艺工程技术。(中聚网)

再生塑料造粒机在我国有广阔的发展空间

由于塑料化工原料价格随着经济的发展不断上涨,国家近年来正在大力督促塑料再生造粒机行业的发展与转型。而巨大的市场需求,也使得再生塑料造粒机的市场越来越被看好。

近年来废塑料的处理、回收利用,日益被世界各国所重视,我国也不例外,政策的支持是再生塑料造粒机发展的有利保障,此外,再生塑料造粒机的自身优势也使得其可以持续发展下去。

首先,目前我国废旧塑料回收利用率不高,废旧塑料回收厂不多,特别是分布不均,大多地方几乎空白;另一方面我国近几年来工业发展迅速,市场繁荣,大型的塑料市场已有数十个,废旧塑料颗粒—直供不应求,价格—涨再涨,因此废旧塑料颗粒处理将成为未来的发展热点,作为主要处理机器的再生塑料造粒机将拥有广大的客户群体。

其次,塑料再生造粒机把日常生活的废塑料经过处理再次生成企业所需的塑料原料,回收废塑料的价格远比近年来不断上涨的塑料原料价格便宜,在国家的大力支持下,再生塑料造粒机的不断被优化更新,以达到再生出来的塑料原料颗粒饱满,结实、光滑。因此,将受到越来越多的商家的青睐。

第三,由于创办再生塑料颗粒厂风险较小,投资规模大小均可,进入门槛也较低,即可从—条生产线起步,也可同时购进多套设备规模生产,但是利润较高,因此,未来将建立更多的工厂,这对于再生塑料造粒机设备商,无疑又是巨大的商业机遇。(中塑在线)

“单体型碳化二亚胺类水解稳定剂 Bio-SW 100 的研究”通过山西省科技厅组织的成果鉴定

近日,山西省科技厅组织有关专家对山西省化工研究所完成的“单体型碳化二亚胺类水解稳定剂 Bio-SW 100 的研究”项目进行了科技成果鉴定,经过与会专家的一致认定,该项目工艺合理,产品对聚乳酸 (PLA),聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等聚酯基聚合物的水解稳定性具有明显改善,对促进我国生物基和生物可降解塑料的应用具有重要意义,应用前景广阔,在同类研究中达到了国际先进水平。本项目产品成本与国外相比较为低廉,环境影响也相对较小。

目前已完成小试、扩试、性能评价和应用推广,扩试产品已经得到了多家企业的认可,产品各项技术指标完全达到或超过国外同类产品的水平,本项目产品的开发和应用将引领和促进我国聚合物助剂产业的技术进步,还将打破国外公司碳化二亚胺类水解稳定剂产品在国内市场的垄断,推动和促进国内生物基和生物可降解塑料产业的发展。

(王克智,张惠芳)

2017 年全球生物塑料需求将达 96 万 t

据美国塑料新闻消息,市场咨询机构弗里多尼亚公司发布的《世界生物塑料》研究报告称,全球对生物塑料和生物可再生塑料的需求将每年增长 19%,到 2017 年将达到 96 万 t。

弗里多尼亚分析师表示,所有的地区市场都将出现需求的稳步增长。最有可能的推动因素包括消费者对可持续材料的日益青睐,塑料加工商和复合生产商更多地使用生物塑料,而且新产品开发为生物塑料带来了更多新用途。

尽管需求将现增长,弗里多尼亚认为到 2022 年,生物塑料仍将只占总体塑料市场的不到 1%。分析师预测,生物塑料行业的成功最终将取决于价格和性能因素,而且只有当生物塑料在价格上与传统塑料接近时,大批量的生物塑料生产才可能发生。

预计,日常使用的塑料制品 (如塑料袋) 监管规定的日益严格将会推动市场对淀粉基生物塑料需求的增加。而刚刚投入商业化的生物基的常见塑料,如聚乙烯和聚丙烯,有望在需求量上出现最快的增长。(中聚网)