

加工助剂对挤出级 ASA 流变性能的影响

周 霆 董建廷 田 冶 王 斌 李荣群 辛敏琦

(上海锦湖日丽塑料有限公司,上海 201107)

摘要 利用熔体流动速率(MFR)仪、毛细管流变仪及转矩流变仪研究了不同种类润滑剂和丙烯酸酯(ACR)类加工助剂对挤出级(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)共聚物(ASA)流变性能的影响。结果表明,随着不同润滑剂的添加,ASA的平衡扭矩均会出现不同程度的降低,其中聚乙烯蜡 AC6A 对减小 ASA 的平衡扭矩的效果最为明显;而 ASA 的平衡时间(达到平衡扭矩时的时间)则随着润滑剂种类的不同而出现不同的变化趋势,其中(乙烯/乙酸乙烯)共聚物 AC400A 和(乙烯/甲基丙烯酸甲酯)共聚物 AC540A 能够显著缩短平衡时间,促进塑化,而 AC6A 则会大幅延长平衡时间,延迟塑化。润滑剂的添加能够在低剪切速率下(小于 1000 s^{-1})不同程度地降低 ASA 的剪切粘度,而在较高剪切速率下则会增加 ASA 的剪切粘度;而 ACR 类加工助剂则能够在整个剪切速率范围内明显提高剪切粘度。硬脂酸镁对提高 ASA 的 MFR 最为明显。

关键词 ASA 润滑剂 流变性能 丙烯酸酯类 挤出级

(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)共聚物(ASA)是一种高耐候、高光泽度、耐化学药品、高耐热、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 与聚氯乙烯(PVC)的相容性、流变性能和热膨胀系数均比较接近,随着节能环保意识的深化,ASA 与 PVC 的共挤型材、瓦片等建材产品具有巨大的市场潜力。

目前,有关 ASA 的研究主要集中在聚碳酸酯(PC)/ASA 的表现性能^[2-3]、ASA 的聚合工艺等方面^[4],系统性针对 ASA 流变性能的研究报道则较少。而与之共挤的 PVC,由于其加工性能相对较差,关于金属皂类润滑剂与丙烯酸酯(ACR)类加工助剂对 PVC 改性的相关研究报道则较多^[5-9]。润滑剂不仅可以起到降低聚合物的内摩擦、改善塑化性能、增加聚合物表面润滑性的作用,有些润滑剂还可以提高聚合物的热稳定性^[10],降低材料的摩擦因数^[11-12]。由于 ASA 与 PVC 共挤所用单螺杆的长径比较小,剪切作用较弱,易出现塑化不良的现象。为了进一步确认加工助剂对 ASA 加工性能的改善作用,笔者研究了不同种类的润滑剂与 ACR 类加工助剂对 ASA 流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ASA: ASAXC190,挤出级,上海锦湖日丽塑料有限公司;

乙撑双硬脂酸酰胺(EBS):市售;

硬脂酸镁(MgSt):市售;

聚乙烯蜡:AC6A,美国 Honeywell 公司;

(乙烯/乙酸乙烯)共聚物:AC400A,美国 Honeywell 公司;

(乙烯/甲基丙烯酸酯)共聚物:AC540A,美国 Honeywell 公司;

ACR 类加工助剂:P-551,分子量 150 万,日本三菱丽阳公司。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机:TE30 型,南京科倍隆机械有限公司;

转矩流变仪:Rheomix 600 OS 型,德国 HAAKE 公司;

毛细管流变仪:RH2100 型,英国马尔文公司;

熔体流动速率(MFR)仪:RL-11B 型,上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将不同种类与含量的加工助剂与 ASA 在高速混合机中混合 5 min,然后投入双螺杆挤出机中挤出造粒(配方见表 1)。挤出温度为 250°C ,螺杆转速为 300 r/min 。将粒料在 80°C 下真空干燥 16 h。

表 1 材料配方 份

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
ASAXC190	100	100	100	100	100	100
EBS		1.5				
MgSt			1.5			
AC6A				1.5		
AC400A					1.5	
AC540A						1.5
抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

1.4 性能测试

(1) MFR 测试

MFR 按 ASTM D1238 - 2004 测试, 测试温度为 220 ℃, 负载 10 kg。

(2) 毛细管流变测试

使用马尔文单筒毛细管, 选取长径比为 16 : 1、口模直径 0.5 mm、入口角 180°的口模。设定测试温度 190 ℃, 剪切速率范围 200 ~ 100 000 s⁻¹, 按照对数坐标等距选取 10 个数据点。原料塑化阶段设定: 加压至 1 MPa 后保温 6 min, 再次加压到 1 MPa 后预热 4 min。待设定温度稳定后, 称取加工助剂改性的 ASA 35 g, 分 3 次加入料桶中并压紧压实, 然后开始测试。

(3) 转矩流变仪测试

称取加工助剂改性的 ASA 40 g, 然后将其投入转矩流变仪的加料槽内。温度设定为 170 ℃, 转子转速为 30 r/min, 测试时间为 10 min。

2 结果与讨论

2.1 不同润滑剂对 ASA 的 MFR 的影响

图 1 示出润滑剂的种类与含量对 ASA 的 MFR 的影响。

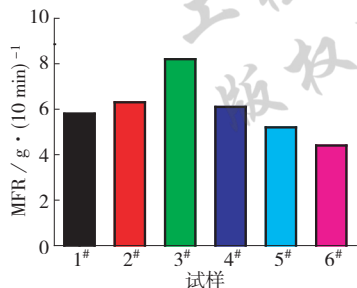


图 1 不同润滑剂体系的 ASA 的 MFR

由图 1 可知, MgSt 对 ASA 的 MFR 的提高作用最为明显, 添加 1.5 份 MgSt 时就比未添加时提高了 30% 以上。聚乙烯蜡与 EBS 也能一定程度地提高 ASA 的 MFR。而 AC400A 与 AC540A 则对 ASA 的 MFR 的影响不大。除了受到 ASA 自身粘度的影响外, ASA 表面与 MFR 仪金属筒壁之间的润滑作用也对 MFR 有着重要影响, 两者间的摩擦因数小, 则测得的 MFR 就大。由此可以推断, MgSt 可能较易从 ASA 内部迁移至表面而在 ASA 表面形成润滑层, 降低了与金属筒壁之间的摩擦因数, 使 MFR 提高。而 AC400A、AC540A 的分子极性、相容性与 ASA 较为匹配, 与 ASA 的亲性好, 不易从内部迁移至表面, 所以对 ASA 的 MFR 的贡献较小。从润滑作用的角度来看, MgSt 更倾向于起到外润滑作用, 而

AC400A、AC540A 则更倾向于起到内润滑的作用。

2.2 不同润滑剂对 ASA 平衡扭矩与平衡时间的影响

为了进一步考察不同润滑剂对 ASA 加工性能的影响, 采用转矩流变仪研究不同润滑体系的 ASA 的流变性能。图 2 示出不同润滑体系的 ASA 的平衡扭矩。由图 2 可知, 随着不同润滑剂的添加, ASA 的平衡扭矩均会出现不同程度的下降, 这是由于润滑剂能够改善 ASA 与金属筒壁表面的润滑性, 降低了两者之间的摩擦因数。聚乙烯蜡体系的平衡扭矩最小, 下降约 20%。图 3 示出不同润滑体系的 ASA 的平衡时间(达到平衡扭矩时对应的时间)。由图 3 可见, ASA 的平衡时间随着润滑剂种类的不同而出现不同的变化趋势。与平衡扭矩情况不同的是, 聚乙烯蜡、MgSt 能够显著延长平衡时间, 特别是前者的平衡时间增加了近 1 倍, 意味着延缓了 ASA 的塑化; 而 AC400A、AC540A 则明显缩短了平衡时间。结合平衡扭矩与平衡时间的分析可知, 聚乙烯蜡、MgSt 主要起到外润滑作用, AC400A、AC540A 则以内润滑作用为主, 而 EBS 可能倾向于兼具内外润滑作用。

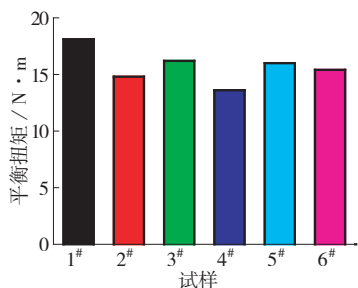


图 2 不同润滑体系 ASA 的平衡扭矩

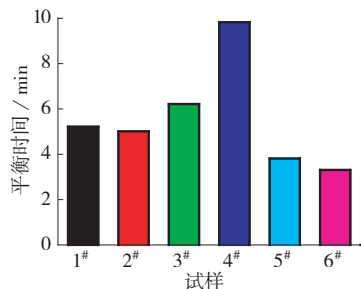


图 3 不同润滑体系 ASA 的平衡时间

D. S. Van Es 等^[13]在使用转矩流变仪研究 PVC 的加工性能时发现, 聚乙烯蜡能够降低 PVC 的扭矩, 延长塑化时间; 而多元醇则能够在降低扭矩的同时缩短塑化时间, 说明聚乙烯蜡在 PVC 中以外润滑为主。而 PVC 与 ASA 树脂具有很好的相容性, 因而笔者关于聚乙烯蜡的研究结果与其较为类似。江

国栋等^[9]在研究不同金属皂类润滑剂对 PVC 流变性能时发现,硬脂酸钙与硬脂酸钡能够促进 PVC 的塑化,而硬脂酸锌与硬脂酸铅则能够延迟塑化,可见不同金属皂类润滑剂对树脂的流变性能有着不同的影响。因此,不同种类的硬脂酸盐润滑剂对 ASA 流变性能的影响有待于进一步的研究。

2.3 不同润滑剂对 ASA 剪切粘度的影响

图 4 示出不同润滑剂种类和含量对 ASA 剪切粘度的影响。

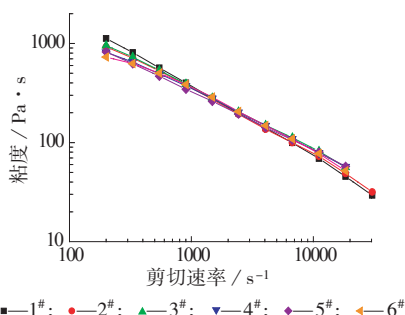


图 4 不同润滑体系 ASA 的剪切粘度 - 剪切速率曲线

从图 4 可知,在低剪切速率范围内(小于 $1\,000\text{ s}^{-1}$),随着润滑剂的添加,剪切粘度均出现不同幅度的下降。如在 200 s^{-1} 时,AC540A 润滑 ASA 的剪切粘度比初始下降了近 $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。而且 AC400A、AC540A 对剪切粘度降低的贡献要高于 MgSt、AC6A。这可能是由于聚合物粘度与分子链内部的运动和摩擦相关。由此可知,AC400A、AC540A 在 ASA 中更倾向于内润滑作用,因而能改善 ASA 分子链内部的润滑效果,降低分子链运动的阻力,在宏观上表现出粘度的降低。在较高剪切粘度范围内(大于 $3\,000\text{ s}^{-1}$),添加润滑剂的 ASA 的剪切粘度反而比初始体系的更高,特别是剪切速率大于 $10\,000\text{ s}^{-1}$ 时,出现了与低剪切速率时相反的变化趋势。这可能是因为润滑剂降低了 ASA 表面与外界的摩擦力,使施加在 ASA 上的剪切应力出现部分损失,从而使剪切变稀的效果得到缓解。由于挤出级 ASA 在加工应用时,其剪切速率较低(通常小于 $1\,000\text{ s}^{-1}$),所以在该范围内,润滑剂能够不同程度降低 ASA 的粘度,改善其加工流动性。

2.4 ACR 类加工助剂对 ASA 流变性能的影响

图 5 示出不同 ACR 类加工助剂含量对 ASA 剪切粘度的影响。由图 5 可知,在 $10\sim 600\text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内,随着 ACR 含量的增加,ASA 的剪切粘度逐渐增加。这是因为 ACR 与 ASA 的相容性好,其分子链容易与 ASA 分子链之间形成缠结,阻碍了

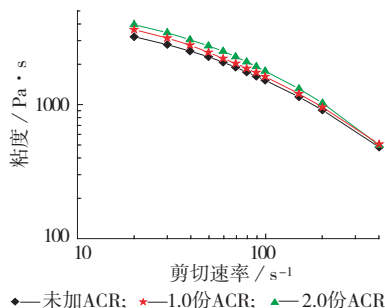


图 5 ACR 类加工助剂对 ASA 剪切粘度的影响

分子链的运动,所以表现为粘度的增加。

图 6 示出 ACR 类加工助剂对 ASA/PVC 共挤瓦片外观的影响。从图 6 可以发现,未添加 ACR 时,表面 ASA 层出现了波浪纹,而添加 2.0 份 ACR 后,ASA 表面光滑平整,波浪纹消失。波浪纹的产生一方面可能是由于共挤辅机的剪切作用较弱,导致 ASA 塑化不均;另一方面,由于该 ASA/PVC 瓦片的宽度较大,对熔体强度的要求较高,而 ASA 的熔体强度本身分布又不均匀。由此可以推断,ACR 在 ASA 中也起着类似于在 PVC 中的促进塑化,提高熔体强度均匀性的作用。笔者对 ACR 改善 ASA 的加工性能只进行了初步性的探索,ACR 的种类与分子的差异方面还有待于进一步研究。

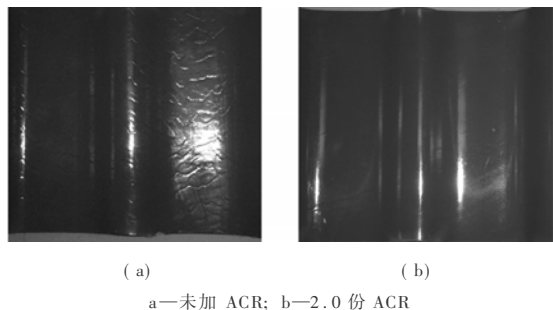


图 6 ACR 对 ASA/PVC 共挤瓦片外观性能的影响

3 结论

(1) MgSt 对提高 ASA 的 MFR 的作用最为明显。随着不同润滑剂的添加,ASA 的平衡扭矩均会出现不同程度的降低,其中聚乙烯蜡对减小 ASA 的平衡扭矩的效果最为明显;ASA 的平衡时间随着润滑剂种类的不同出现不同的变化趋势,其中 AC540A、AC400A 能够显著缩短平衡时间,促进塑化,而聚乙烯蜡则会大幅延长平衡时间,延迟塑化。MgSt、聚乙烯蜡主要起到外润滑作用,而 AC540A、AC400A 则主要起到内润滑作用。

(2) 润滑剂的添加能够在低剪切速率下(小于 $1\,000\text{ s}^{-1}$)不同程度地降低 ASA 的剪切粘度,而在较高剪切速率下则会增加 ASA 的剪切粘度;而 ACR

类加工助剂则能够在整个剪切速率范围内明显提高剪切粘度, 改善 ASA 表面波浪纹的缺陷。

参考文献

- [1] 邱卫美, 田治. ASA 树脂及其合金的性能与应用[J]. 塑料工业, 2008, 36(7): 53-55.
- [2] Edwards S A, Provatas M, Ginic-Markovic M, et al. Probing the interface behaviour of injection molded thermoplastics by micro-thermal analysis and temperature-modulated differential scanning calorimetry[J]. Polymer, 2003, 44: 3 661-3 670.
- [3] Seo Y S, Kim J H, Kim C K, et al. Polycarbonate/acrylonitrile styrene acrylic elastomer terpolymer blends with enhanced interfacial adhesion and surface gloss[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 2 097-2 104.
- [4] Tolu S, Moghbeli M R, Ghafelebashi S M. Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization[J]. European Polymer Journal, 2009, 45: 714-720.
- [5] 汪国栋, 张军, 周民吉, 等. ACR 对硬质 PVC 流变性能的影响[J]. 塑料工业, 2005, 33(6): 57-60.
- [6] 潘明旺, 张留成, 袁金凤, 等. ACR-g-PVC 复合粒子结构与对 PVC 的增韧效率[J]. 高分子学报, 2005(1): 47-52.
- [7] 王志刚, 左渠, 张志, 等. PVC/ACR 共混物相分离、相溶解行为研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1993(5): 51-55.
- [8] 梁志纯, 吴明静, 王子彦. ACR 加工助剂对 PVC 加工性能的影响[J]. 聚氯乙烯, 2007(7): 13-15.
- [9] 江国栋, 张军, 周民吉, 等. 金属皂类热稳定剂对 RPVC 流变性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(1): 43-46.
- [10] 张军, 林珩. 硬脂酸盐热稳定剂对 CPE 脱氯化氢热降解性的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51: 146-150.
- [11] Kosanov J, Lenard J G, Uhrig J, et al. The effect of lubricant additives on the coefficient of friction in the flat-die test[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 427: 274-281.
- [12] 邓如生, 孙寅. 润滑剂 TAF 在改性工程塑料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(4): 22-24.
- [13] Van Es D S, Steenwijk J, Frissen G E, et al. The compatibility of (natural) polyols with heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride): Their effect on rheology and implications for plate-out[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 50-58.

EFFECTS OF PROCESSING AIDS ON RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF EXTRUSION ASA

Zhou Ting, Dong Jianting, Tian Ye, Wang Bin, Li Rongqun, Xin Minqi

(Shanghai Kumho-Sunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 201100, China)

ABSTRACT The influence of types of lubricants and acrylic processing aids on the rheological properties of extrusion acrylonitrile/styrene/acrylate(ASA) resin was studied by melt flow indexer, capillary rheometer and torque rheometer. The results showed that the equilibrium torque of ASA decreased at different extent with adding different kinds of lubricants, and polyethylene wax(e.g. AC6A) was demonstrated to be the most obvious influence on equilibrium torque. The equilibrium time of ASA, known as time to reach the equilibrium torque, exhibited different trends with various lubricants. Ethylene/vinylacetate copolymer(e.g. AC400A) and ethylene/methyl methacrylate copolymer(e.g. AC540A) could reduce the equilibrium time significantly, meaning promoting the plasticizing of ASA resin. While AC6A prolonged the equilibrium time obviously, playing a role for delaying plasticizing. An addition of lubricants would decrease the shear viscosity of ASA resin at low shear rates, especially less than 1000 s^{-1} , while it showed an opposite change trend at higher shear rates. Acrylic processing aid was proved to enhance the shear viscosity obviously within the entire range of shear rates. Quasi-static melt index analysis indicated that magnesium stearate(MgSt) could enhance the melt flow index more effectively.

KEYWORDS ASA, lubricant, rheological property, acrylate, extrusion

未来 4 年全球塑料添加剂需求将

以 4.1% 的年增长率增长

据 BCC 研究报告称, 未来 4 年全球塑料添加剂需求将以 4.1% 的年增长率继续增长, 2014 年市场值将达 458 亿美元。

据评估, 全球塑料添加剂 2008 年和 2009 年市场值分别为 362 亿美元和 374 亿美元。塑料添加剂细分为改性剂、稳定剂、填充剂和加工助剂等。其中改性剂所占市场份额最大, 2008 年市场值 182 亿美元, 2009 年 187 亿美元, 预计 2014 年之前还将以 4.1% 的年增长率增长, 2014 年将达 229 亿美元。

第二大市场为稳定剂, 2008 年和 2009 年的市场值分别

为 121 亿美元和 126 亿美元, 预计 2014 年市场值将达 154 亿美元, 年增长率为 4.2%。填充剂为第三大市场, 2008 年和 2009 年市场值分别为 38 亿美元和 39 亿美元, 预计 2014 年市场值将达 48 亿美元。(工程塑料网)

松原推出创新型聚丙烯稳定解决方案

聚合物添加剂研发及生产商松原宣布开发出新型聚丙烯纤维稳定解决方案。这一方案适用于对色彩有较高要求的各种应用场合。从色彩角度来看, 现有的聚丙烯纤维稳定系统性能表现良好。然而, 一旦在聚丙烯纤维混合与纺丝过程中添加制程化学品(过氧化物), 此类系统即呈现强大的拮抗现象。新型解决方案在保持优质色彩效果的同时极大地降低了上述现象。(慧聪网)