

PVC/AAS 合金的研制

翟云芳 李 晶 梁 滔 付含琦 王 锋

(兰州石化研究院合成橡胶所, 兰州 730060)

摘要 研究了采用乳液接枝-树脂共混法制备(丙烯腈/丙烯酸酯/苯乙烯)共聚物(AAS)的工艺,探讨了 AAS 与聚氯乙烯(PVC)、各种助剂进行掺混、挤出造粒制备 PVC/AAS 合金的各种影响因素,得出了制备 PVC/AAS 合金的最佳条件。

关键词 (丙烯腈/丙烯酸酯/苯乙烯)共聚物 改性剂 聚氯乙烯 合金

(丙烯腈/丙烯酸酯/苯乙烯)共聚物(AAS)又称 ASA,是近年来国外报道的一种新型树脂及新型树脂改性剂,即用丙烯酸酯取代(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)中的丁二烯,也就是将丙烯酸酯颗粒分散于(丙烯腈/苯乙烯)共聚物中的聚合物。AAS 中无双键结构,大大改善了其耐候性,克服了 ABS 长期置于户外时其力学强度显著下降,受日光照射后降解而使颜色变黄等缺点。因此 AAS 具有显著的耐候性,比 ABS 提高 10 倍。AAS 具有复杂的两相结构,由橡胶相(分散相)、树脂相(连续相)和两相接枝聚合物组成。

PVC 是五大合成树脂之一,具有质量轻,强度高,耐油性、耐化学药品性、透气性、阻燃性、电气性能好等优点,且价格低廉,因而得到了广泛应用。但由于它存在耐冲击性、加工性和热稳定性差等缺点而使其应用受到一定限制^[1]。为了改善和提高 PVC 的性能,拓宽其应用领域,对 PVC 进行共混改性一直是人们研究的课题。近年来国内树脂市场上陆续出现了各种 PVC 改性材料,如氯化聚乙烯改性 PVC、PVC/ABS 合金、PVC/聚碳酸酯(PC)合金、PVC/聚丙烯(PP)合金等,但这些材料均存在耐老化性差、耐热性差等这样那样的弊端,而使这些合金材料的应用受到限制。耐候性优良的 AAS 与 PVC 的相容性很好,用来改性 PVC 所制备的 PVC/AAS 合金性能极佳,特别是耐老化性和耐热性优良,是其它树脂合金远远不及的。国外已经实现了 PVC/AAS 合金的工业化生产,而我国在该领域的研究尚属空白,兰州石化研究院已经进行了相关研究并取得了很大进展。这必将会扩大 PVC 树脂的应用范围,同时为我国增添一种具有知识产权的新材料。

要使聚合物共混物获得较好的综合性能,必须使两种组分具有一定的相容性,使两者的溶解度参数接近,即 $|\delta_1 - \delta_2| = 0.4 \sim 0.8 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ ^[2]。

PVC 的溶解度参数是 $9.75 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$, AAS 的溶解度参数是 $9.71 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$, 两者的溶解度参数接近,因此两组分共混时处于宏观相容、微观不相容的状态,可达到良好的共混改性效果^[2]。据笔者试验结果看,AAS 作为一种抗冲改性剂除可大幅度提高 PVC/AAS 合金材料的冲击强度外,还能使合金材料的其它性能略有提高。

最先进、最常用的 AAS 的合成方法是乳液接枝-树脂共混法。PVC/AAS 合金的制备工艺路线为:聚丙烯酸酯胶乳合成→乳液接枝丙烯腈/苯乙烯共聚→凝聚→洗涤干燥(得到 AAS 接枝粉)→与聚氯乙烯(PVC)共混→造粒→PVC/AAS 合金。

1 实验部分

1.1 原材料

AAS 接枝粉:自制;

PVC:1000,工业级,齐鲁石化公司;

内润滑剂:工业级,杭州油脂化工有限公司;

外润滑剂:工业级,杭州油脂化工有限公司;

稀土多功能稳定剂:工业级,广东广洋高科技有限公司;

有机锡稳定剂:工业级,湖北南星化工总厂。

1.2 设备

高速掺混器:10 L,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机:ZSE34 型,德国 Leistritz 公司。

1.3 PVC/AAS 合金试样制备

(1) AAS 接枝粉的制备 制备 AAS 接枝粉的工艺流程为:聚丙烯酸酯胶乳制备→接枝胶乳制备→凝聚、洗涤、干燥。

(2) PVC/AAS 合金试样制备 将 AAS 接枝粉、PVC 粉料和各种加工助剂进行共混后挤出造粒并制备试样。

1.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 稳定剂对 PVC /ABS 合金冲击性能的影响

PVC 在 100℃时会分解放出氯化氢气体, 流动温度为 136℃, 分解温度为 140℃, 因此在加工过程中必须加入热稳定剂^[3]。目前全球商业化的热稳定剂已达数百种, 可分为铅盐稳定剂、稀土稳定剂、有机锡稳定剂、金属皂复合稳定剂及其它助稳定剂等^[4]。

(1) 铅盐稳定剂 铅盐稳定剂是开发最早、使用最多的一类稳定剂。它的最大缺点是铅污染, 许多国家已经开始禁用或限用。铅盐用量对 PVC /AAS 合金材料冲击性能的影响见表 1。

表 1 铅盐用量对 PVC /AAS 合金冲击性能的影响				
铅盐质量分数 / %	0	2	4	6
冲击强度 / J · m ⁻¹	143.2	525.6	780.0	1111.4

由表 1 可看出, 铅盐稳定剂可提高合金材料的冲击强度, 随着铅盐用量的增加, 合金材料的冲击强度大幅度提高。

(2) 稀土稳定剂 稀土稳定剂具有无毒、高效、多功能、价格适宜等优点, 适用于软、硬质及透明与不透明的 PVC 制品, 可取代通用热稳定剂及有机锡。但稀土稳定剂通常不能单独使用, 一般情況下和其它类型的稳定剂复配使用, 比如将稀土类和钙 / 锌类稳定剂复配。通过红外光谱分析证明, 稀土元素离子有大量的空轨道, 可接受配位体的孤对电子, 且离子半径大, 可通过静电引力与无机或有机配位体形成离子配键, 具有形成配合络合物的能力, 可大量吸收 PVC 中的大部分 Cl⁻, 特别是使 PVC 不稳定的烯丙基氯、叔氯原子, 从而起到对 PVC 的稳定作用。

近年来发现轻稀土元素镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr) 和钕 (Nd) 等的化合物对 PVC 加工具有良好的热稳定性且长期稳定, 没有铅污染。我国的这种稳定剂发展较快, 在全世界居领先地位。我国是稀土资源储量的大国, 约占世界的 80%。稀土稳定剂是以稀土氧化物和氯化物为主的单一化合物或混合物。开发高效、无毒、多功能、价格低廉的稀土稳定剂符合人们对 “绿色环保” 的要求。图 1 示出稀土稳定剂用量对 PVC /AAS 合金冲击性能的影响。由图 1 可以看出, 加入质量分数约 6% 的稀土稳定剂时, 合金材料的冲击强度最高, 稀土稳定剂完全可以

取代铅盐稳定剂。

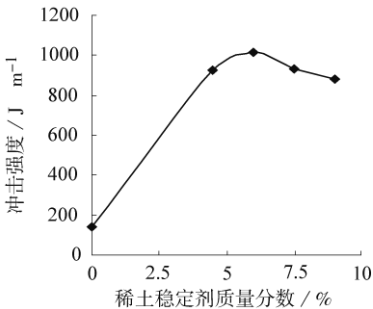


图 1 稀土稳定剂用量对 PVC /AAS 合金冲击性能的影响

(3) 有机锡稳定剂 有机锡稳定剂具有优良的耐热性、耐候性和透明性, 无硫化污染, 长期耐热性特别好, 无毒或毒性极低, 在美国等发达国家使用较多, 其缺点是价格高。金属锡是 4 价的元素, 因而有机锡可用下列通式表示: R_n—Sn—X (4 - n)。其中, R 为甲基、丁基、辛基及酯基; X 为月桂酸、马来酸、硫醇等; n = 1 ~ 4, 只有 n 为 1 和 2 的结构才能用作 PVC 加工的热稳定剂。从烷基上看, 甲基锡由于锡含量高而热稳定性最好, 其次是丁基锡、辛基锡, 酯基锡最差。从羧基上看, 月桂酸型热稳定性最差, 马来酸型居多, 含硫有机锡最好。有机锡用量对 PVC /AAS 合金冲击性能的影响见表 2。

表 2 有机锡用量对 PVC /AAS 合金冲击性能的影响						
有机锡质量分数 / %	0	2	4	6	8	10
冲击强度 / J · m ⁻¹	143.2	345.2	618.3	764.6	843.1	735.9

由表 2 可以看出, 有机锡稳定剂可有效提高 PVC /AAS 合金的冲击性能, 随着有机锡稳定剂用量的增加, 合金材料的冲击强度趋于增大, 但用量太大时, 合金材料的冲击强度又有所下降。

2.2 润滑剂对 PVC /ABS 合金冲击性能的影响

通过大量的实验发现, 采用单一的润滑剂时在制备 PVC /AAS 合金过程中易造成挤出造粒困难、得到的粒子表面不光滑等现象, 若一味增加单一润滑剂用量, 又使得合金材料的力学性能下降。因此, 应将内润滑剂和外润滑剂匹配使用。内润滑剂的作用是在加工过程中降低分子的内摩擦, 使得塑化充分; 外润滑剂的作用是在加工中减少物料与机械螺杆、机筒壁等的摩擦, 这样就会顺利地挤出造粒, 制备的合金材料外观光泽好、密实、无孔隙。润滑剂用量对 PVC /AAS 合金冲击性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出, 使用质量分数 0. 35% 的润滑剂就可使 PVC /AAS 合金材料的冲击强度达到最高值。

表 3 润滑剂用量对 PVC/AAS 合金冲击性能的影响	
润滑剂质量分数 / %	冲击强度 / J · m ⁻¹
0.07	307.7
0.20	561.2
0.35	881.5
0.50	572.9

2.3 AAS 接枝粉用量对 PVC/AAS 合金冲击性能的影响

图 2 示出 AAS 接枝粉用量对 PVC/AAS 合金冲击性能的影响。由图 2 可知,随着 AAS 接枝粉用量的增加,PVC/AAS 合金的冲击强度随之增大。这是由于 AAS 是一种增韧橡胶粒子,在树脂基体中一方面充当了应力集中点,诱发大量的银纹或剪切带,而大量的银纹或剪切带的产生和发展要消耗大量的能量,因而显著提高了合金材料的冲击强度;而另一方面 AAS 颗粒还控制着银纹或剪切带的发展,并使银纹及时终止,而不致于发展成为破坏性裂纹,从而使合金材料的冲击强度有很大的提高。考虑到成本等因素,最适宜的 AAS 接枝粉用量为 30% 左右。

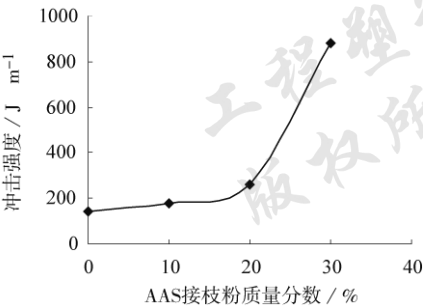


图 2 AAS 接枝粉用量对 PVC/AAS 合金冲击性能的影响

2.4 PVC/AAS 合金的加工温度

在 PVC/AAS 合金的加工过程中,加工温度的选择相当关键。若加工温度太高,则容易引起 PVC 降解,影响 PVC/AAS 合金的颜色及力学性能;加工温度太低,物料塑化不完全,生产出的合金粒子不光

滑,合金材料的力学性能不好。因此要选择合适的加工温度。加工温度对 PVC/AAS 合金外观的影响如表 4 所示。

机筒各段温度 /℃				合金外观
1 区	2 区	3 区	4 区	
155	170	180	190	发黄、发黑,PVC 已降解
120	130	140	150	外观很好,PVC 未降解
125	135	145	155	外观很好,PVC 未降解
130	140	150	160	外观很好,PVC 未降解

从表 4 可以看出,机筒各段适宜的加工温度是 130、140、150、160℃。

3 结论

(1) AAS 是一种有效的新型树脂改性剂,可有效地改性 PVC,从而制备出性能优良的 PVC/AAS 合金。

(2) 热稳定剂可有效提高合金材料的加工温度,在 PVC/AAS 加工过程中,内润滑剂和外润滑剂应匹配使用。

(3) AAS 用量增加时除可大幅度提高 PVC/AAS 合金材料的冲击强度外,还能使该材料的其它性能略有提高。

(4) 在 PVC/AAS 合金的加工过程中加工温度的选择相当关键。

参考文献

1 黄鹏. 1, 1, 1-三氯乙烷的稳定剂配方研究. 塑料包装, 2004, 14 (2): 45
2 刘信社, 张广成, 姜晴莉. ASA/PVC 彩色共挤异型材的研制. 化学建材, 2004(9): 12
3 李国立, 刘敏江, 张学茜, 等. 稀土复合热稳定剂对聚氯乙烯性能影响研究. 现代塑料加工应用, 2004, 16(2): 15
4 刘岭梅, 侯学军. PVC 热稳定剂现状及发展态势. 聚氯乙烯, 2004(3): 6

PREPARATION OF PVC/AAS ALLOY

Zhai Yunfang, Li Jing, Liang Tao, Fu Hanqi, Wang Feng

(Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT AAS resin was synthesized by emulsion grafting polymerization-resin blend technique, different kinds of factors that affect the PVC/AAS alloy such as AAS copolymer, PVC, additives, mixing, granulation were discussed, and the optimal condition to produce PVC/AAS alloy was obtained.

KEYWORDS AAS, modifier, PVC, alloy

合肥研发“长寿”纳米塑料建材

一种可以大大延长塑料建材使用寿命的纳米塑料建材在合肥研制成功,目前已投入批量生产。日前,由安徽国风集团有限公司和合工大联合研制的纳米塑料建材顺利通过

省科技厅组织的项目验收和成果鉴定。纳米建材是指采用纳米材料在微米粉体材料中的分散技术,选择与微米粉体材料具有协同作用的纳米粉体材料对 PVC 型材、PVC 管材、PE 管材进行改性,从而提高产品性能和质量。(塑协网)