

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.020

复配 Ca/Zn 稳定剂对 ACS 热稳定性能的影响

方义红,邱琪浩,王振

(宁波镇洋化工发展有限公司,浙江宁波 315204)

摘要:采用刚果红法和注塑动态试验研究复配 Ca/Zn 稳定剂对丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)热稳定性能的影响,并与进口热稳定剂进行对比研究。结果表明,环氧大豆油、季戊四醇酯与 Ca/Zn 稳定剂复配具有良好的协同作用,能有效抑制“锌烧”现象;水滑石的热稳定效果优良,但添加过量会导致 ACS 热老化后色泽恶化。Ca/Zn 稳定剂经复配可较好解决高温剪切导致的 ACS 降解。

关键词: ACS; Ca/Zn 稳定剂; 刚果红法; 热稳定性; 注塑

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0082-04

Effects of Complex Ca/Zn Stabilizers on Thermal Stability of ACS Resin

Fang Yihong, Qiu Qihao, Wang Zhen

(Ningbo Ocean King Chemical Development Co. Ltd., Ningbo 315204, China)

Abstract: The effects of Ca/Zn stabilizers on thermal stability of acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene (ACS) resin were investigated by Congo Red method and dynamic injection, and a comparative study with imported Ca/Zn stabilizers was conducted also. The results showed that Ca/Zn stabilizers exhibited better thermal stability as well as effective control of “zinc burning” phenomenon when combined with epoxidized soybean oil and pentaerythritol ester. Further, layered double hydroxide (LDH) possessed desirable thermal stability, but excessive dosage of LDH could cause deterioration in the control of chromatic aberration under heat aging. Ca/Zn stabilizers could remarkably restrain the thermal degradation of ACS induced by high temperature shearing process.

Keywords: ACS; Ca/Zn stabilizers; Congo Red method; thermal stability; injection

丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)是将丙烯腈(AN)和苯乙烯(St)单体接枝到氯化聚乙烯(CPE)的主链上形成的三元接枝共聚物^[1-3]。由于采用耐老化的 CPE 代替丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)中受光热作用易老化的聚丁二烯组分,所以其耐候性、阻燃性能和抗静电性均较 ABS 优异^[4-6]。但因 CPE 组分加工热稳定性不良,易降解和交联^[7-8],导致 ACS 色泽及力学性能下降。为此,ACS 在加工过程中需加入热稳定剂加以保护。鉴于 ACS 的热降解机理与众不同,其专用热稳定剂研究甚少,故有必要对 ACS 的热老化性能进行探讨。笔者通过刚果红试验法和热烘变色试验研究了复配 Ca/Zn 稳定剂对 ACS 热稳定性能的影响,并通过注塑机试样评价热稳定剂配方的实际使用效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

ACS: 通用料,宁波镇洋新材料股份有限公司;
Ca/Zn 稳定剂: 1[#]~3[#] 分别为国产低、中、高端

市售产品,工业级;4[#]~6[#] 分别为德国熊牌、法国阿珂玛、美国福禄进口产品,工业级;

季戊四醇硬脂酸酯(PETS)、环氧大豆油(ESO)、水滑石(LDH)和乙烯基双硬脂酰胺(EBS)等助剂: 市售,工业级。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: SHR-10C 型,张家港市日新机电有限公司;

双螺杆挤出机: MT-35 型,江苏美芝隆机械有限公司;

注塑机: BT80V-II 型,广州博创机械股份有限公司;

换气老化箱: QLH-100 型,江苏艾默生试验仪器科技有限公司;

超级恒温油浴锅: HH-S 型,江苏金坛仪器有限

联系人: 方义红,从事高分子材料合成与改性研究工作

收稿日期: 2012-08-12

公司。

1.3 试样制备

按表1配方,将称量的树脂样品置于高速混合机内,开启搅拌,缓慢加入经计量的抗氧剂、润滑剂及热稳定剂等助剂,以1000 r/min混合5 min后出料,作为预混料待用。

表1 ACS试验配方

原材料	用量/份
ACS	100
Ca/Zn稳定剂	1
EBS	0.3
LDH	变量
PETS	变量
ESO	变量

将预混料加入双螺杆挤出机挤出造粒,挤出温度为160~180℃。热烘变色试验样片采用注塑制备,注塑温度为180~200℃。

1.4 性能测试

(1) 刚果红法

将ACS粒料装入试管中,轻微振动。将油浴温度控制在(220±2)℃,测试分解出的氯化氢导致试样上方的刚果红试纸下端呈现蓝色的时间,即为刚果红试纸初始变色时间,刚果红试纸全部变蓝色的时间即为刚果红试纸完全变色时间,并观察试样变色情况。每个样品测试3次取平均值,具体按GB/T 2917.1-2002测试。

(2) 注塑机动态试验法

试验温度参数按200,210,220℃分别设置,具体温度参数分别设定为200,200,200,180℃;210,210,210,180℃;220,220,220,180℃。注塑压力为7.5 MPa。

待料筒温度升温到位后,取试样500 g进行试验。连续注塑出模,将第6片色板记作停留0 min的数据,待下一模进入冷却工序后计时并将注塑机调整为手动模式,注塑成型制得注塑停留时间分别为5,10,15,20,25 min的试样。

2 结果与讨论

2.1 ACS中CPE的降解机理

由于CPE是通过聚乙烯的氯取代反应制备的无规氯化物,基本上是一种线型饱和结构的聚合物,其结构可以看作乙烯、氯乙烯和1,2-二氯乙烯的三元共聚物^[9]。其分子式结构如图1所示:

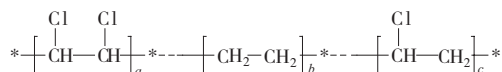


图1 CPE分子结构式

在CPE中,c段比a段更容易降解,失去氯化氢,其降解机理为自由基降解机理,如图2所示。在氧气的参与下,进一步生成碳氧官能团,并产生断链反应,导致ACS变色、熔体流动性下降。所以在ACS加工过程中,应该加入热稳定剂,以阻断脱氯的自由基链式反应,改善ACS的热稳定性。

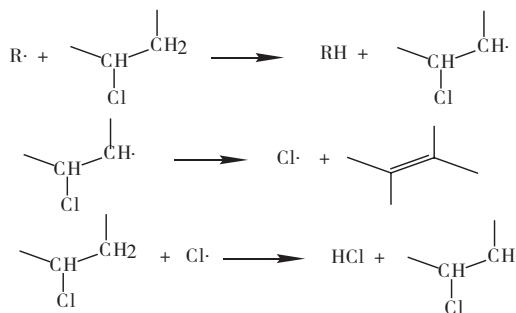


图2 ACS中CPE的降解机理

2.2 市售Ca/Zn主稳定剂的选择

基于环保、低成本的要求,首先选择Ca/Zn稳定剂作为主稳定剂,市售Ca/Zn体系的选择实验及性能如表2所示。

表2 市售Ca/Zn稳定剂的选择

项目	Ca/Zn稳定剂编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
刚果红试纸初始变色时间/min	13.5	19.0	31.0	34.0	32.5	40.0

注:未添加ESO,LDH,PETS。

根据表2结果可知,进口Ca/Zn稳定剂(4[#]~6[#])的使用效果普遍优于国产稳定剂(1[#]~3[#]),但与国产高端牌号(3[#])整体差距较小。由于进口Ca/Zn稳定剂单价通常为42~45元/kg,而国产高端Ca/Zn稳定剂的单价通常为24~28元/kg,出于成本考虑,笔者选用国产高端Ca/Zn稳定剂(3[#])作为主稳定剂。

2.3 Ca/Zn稳定剂用量对ACS热稳定性能的影响

图3示出3[#]Ca/Zn稳定剂用量对ACS热稳定性能的影响。

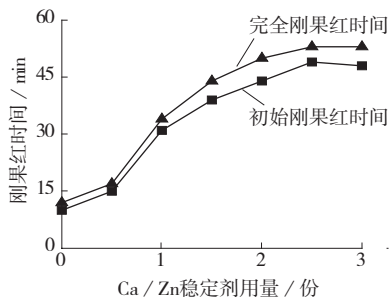


图3 Ca/Zn稳定剂用量对ACS热稳定性能的影响

从图3可知,随着Ca/Zn稳定剂用量的增加,刚果红试纸初始变色时间及完全变色时间均先上升后趋于稳定。过量的Ca/Zn稳定剂可能会引发“锌烧”,从而导致刚果红试纸变色时间缩短。综合考虑,Ca/Zn稳定剂用量建议控制在2份以内。

2.4 ESO 用量的选择

以3[#]Ca/Zn作为主稳定剂,考察ESO用量对ACS热稳定性能的影响,结果如图4所示。

ESO具有辅助稳定剂的功效。从图4可知,添加0.5份ESO后,ACS的刚果红试纸初始变色时间基本不再提高。分析可知,ESO具有协同作用,其可吸收氯化氢,进一步与Ca/Zn体系反应,再生成环氧官能团。但由于油酸分子热稳定性有限,而且环氧本身为一种辅助增塑剂,会降低ACS硬度和拉伸强度,且添加过量势必会在ACS表面析出,导致力学性能的严重下降。因此,ESO的用量应控制在0.5份以内。

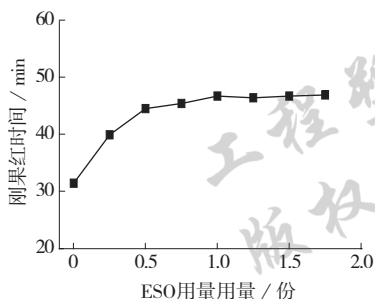


图4 ESO用量对ACS热稳定性能的影响

2.5 PETS 用量选择

以3[#]Ca/Zn作为主稳定剂,以季戊四醇(PER)作为对比,考察PETS用量对ACS热稳定性能的影响,结果如图5所示。

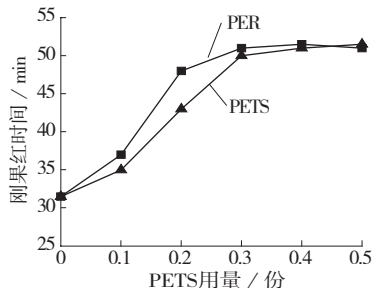


图5 PER, PETS用量对ACS热稳定性能的影响

由图5可知,在国产3[#]Ca/Zn稳定剂基础上,添加占主稳定剂含量20%~25%的PER后,可络合氯化锌,抑制“锌烧”现象,刚果红试纸初始变色时间显著提高,但继续增加PER,效果不明显。鉴于PER与ACS相容性差,容易喷霜,在加工过程中易

升华,而且加工过程中又容易产生沉析结垢现象,因此不易过多添加。对比可知,采用PETS替代PER亦具有良好的协同增效作用,而且PETS与ACS的相容性良好,又可作为润滑剂,改善加工性能,在复配Ca/Zn稳定剂体系中可充当热稳定型润滑剂。由于亚磷酸酯与Ca/Zn稳定剂具有协同作用,可防止氢过氧化物分解,使之不形成自由基中间产物,另外可以置换不稳定的氯原子和金属氯化物反应,抑制锌烧现象。基于此,笔者推测采用季戊四醇亚磷酸酯类抗氧剂,比如抗氧剂618,626,PEP-36等,可能具有更优的协同效果,具体试验有待后续研究开展。

2.6 LDH 用量的选择

以3[#]Ca/Zn作为主稳定剂,考察LDH的用量对ACS热稳定性能的影响,结果如图6所示。

从图6可见,随着LDH用量的增加,ACS的刚果红试纸变色时间快速提高。但笔者在试验过程中发现,尽管LDH可以延长刚果红试纸初始变色时间,但随着用量的增加,改性ACS表观色泽反而变差,仅添加1份LDH后,ACS的黄色指数就由10.8蹿升至20.4,这与Lin^[10]在研究LDH对聚氯乙烯的热稳定影响时得到的结果相同。此外,由于LDH是一种羟基无机金属氧化物,与ACS相容性差,建议经偶联剂活化处理后使用。综合考虑,LDH的用量控制在0.5份左右较为适宜。

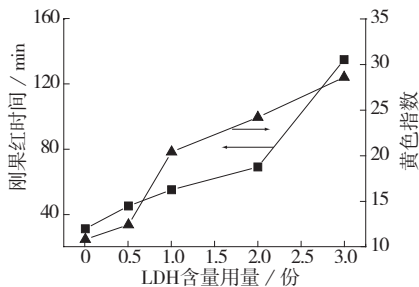


图6 LDH用量对ACS热稳定性能的影响

2.7 复配稳定剂性能的优化

表3为复配及进口Ca/Zn稳定剂性能对比。

表3 复配及进口Ca/Zn稳定剂性能对比

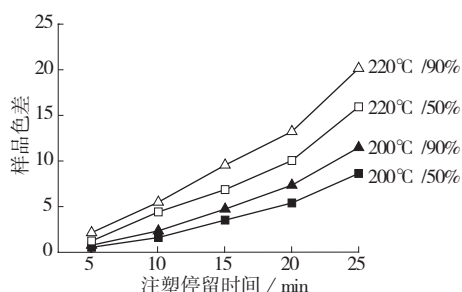
配方	1 [#] 复配Ca/Zn	2 [#] 复配Ca/Zn	6 [#]
刚果红试纸初始变色时间 / min	55	64	40
成本 / 元 · kg ⁻¹	28 ~ 30	32 ~ 34	40 ~ 42

从表3可知,相对进口Ca/Zn稳定剂,复配Ca/Zn稳定剂的热稳定性能优良,性价比相对较高。该优化配方以国产高端Ca/Zn稳定剂为基础,酌情复配ESO、LDH等助剂,专用性较强,适用于改善

ACS的热稳定性。

2.8 注塑机动态试验法

采用2[#]复配Ca/Zn改性ACS并进行注塑停留试验,以考察不同注塑温度及停留时间对ACS表面色泽的影响,试验结果见图7。



注塑温度 / 注塑速度: 1—220℃ / 90%; 2—220℃ / 50%;

3—200℃ / 90%; 4—200℃ / 50%

图7 注塑工艺参数对ACS色差的影响

分析图7可知,随着注塑温度的提高及停留时间的延长,ACS的色差增幅加剧。当ACS在注塑机料筒内分别停留20 min(200℃),10 min(220℃)后注塑,喷嘴处的刚果红试纸由粉红色快速变成蓝色。此外,ACS的色差随注塑速度的提高而明显增加,可见高温剪切加重了ACS降解。Luo Peng等^[11]研究发现,高温剪切导致ACS中的CPE脱氯化氢形成致色双键,直接影响ACS的色泽。由于受高温剪切放热效应的影响,物料实际温度大幅高于料筒温度,增幅通常可达15~25℃。鉴于实际注塑操作时,为了提高生产效率及成品率,通常采用较高的注塑速度及注塑温度,ACS与料筒及螺杆的剪切放热效应随之加剧。因此,在实际应用中,需在复配Ca/Zn稳定剂基础上,酌情提高润滑剂比例,并适当调整内外润滑剂配比,以降低剪切放热效应对ACS加工热稳定性能的影响。总体来看,添加复配Ca/Zn稳定剂的ACS可完全满足200℃注塑应用要求。

2.9 ACS注塑加工注意事项

(1) 注塑件体积建议为注塑机料筒容积的60%~80%,以避免ACS停留时间过长而降解黄变。

(2) 优选长径比为20以下、压缩比在2~3之间的通用型螺杆。为防止ACS剪切过热,应避免选用螺槽过浅、压缩比剧增的螺杆。另外,螺杆前端止

逆阀结构也应避免复杂,以防止物料滞留。

(3) 宜采用中低速注塑,以降低剪切作用。

(4) 注塑结束或长时间停留时,应及时清洗料筒,模具应进行清洗和防锈处理。

3 结论

(1) ESO、PETS与Ca/Zn稳定剂复配具有良好的协同作用,能有效抑制CPE的“锌烧”现象,但应控制添加量以减少增塑作用对ACS性能的影响。

(2) LDH的热稳定效果优良,但添加过量会导致ACS热老化后色泽恶化。

(3) 高温剪切会加速ACS中CPE的降解,实际加工操作中需对加工设备选型并优化加工工艺参数。

参考文献

- [1] 邱琪浩,周文斌.PVC/ACS/CPE三元共混体系性能研究[J].塑料工业,2010,38(4):30-32.
- [2] 邱琪浩,周文斌.填料改性PVC/ACS合金的性能[J].工程塑料应用,2011,39(2):4-8.
- [3] 方义红,邱琪浩,周文斌,等.PVC/ACS彩色共挤异型材的研究[J].工程塑料应用,2011,39(7):4-8.
- [4] 宫瑞英.新型ACS材料老化性能的研究[J].工程塑料应用,2004,32(4):46-48.
- [5] 徐昊.丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯悬浮溶胀接枝共聚——复合分散体系的作用[J].浙江大学学报:工学版,2005,39(12):1857-1861.
- [6] Gao Jungang, Sun Shuhui, Li Deling, et al. Synthesis rheological behavior and mechanical properties of graft-type ACS resin[J]. Polym-Plast Technol Eng, 2002, 1(5): 863-876.
- [7] 华天,梅成国,杨健,等.采用紫外光谱法和刚果红法研究PVC的热降解[J].合成树脂及塑料,2008,25(3):34-37.
- [8] 张军,丁远.有机锡和金属皂类热稳定剂并用对软质PVC脱HCl反应的影响[J].聚氯乙烯,2007(9):26-29.
- [9] 林珩,张军.氯化聚乙烯的制备与表征[J].特种橡胶制品,2002,23(4):7-14.
- [10] Lin Yanjun, Qing Dian, Evans D G, et al. Modulating effect of Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(2): 286-293.
- [11] Luo Peng, Wu Guozhang. Thermo-mechanical degradation-induced grafting of poly(styrene-acrylonitrile) to chlorinated polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(5): 766-770.

联塑在加拿大启动合资工厂

据报道,我国最大的塑料管生产商联塑集团已在加拿大安大略省Vaughan建成一座小型合资装配与生产厂,这是联塑在我国以外的第一座工厂,将向北美市场供应门窗产品。

联塑集团总部位于广东佛山,持有这家加拿大合资工厂

65%的股份,该厂名为Skyreach L&S Extrusions Corp.公司,剩余股份由Skyreach公司总裁Saylor Huang和他的家族持有。新厂占地约4645 m²,有50名员工,最近刚开始投入生产,主要组装从联塑的中国工厂进口的门窗产品,不过可能会设有1、2条挤出生产线。(中国化工信息网)