

PVC/ACS 彩色共挤异型材的研究

方义红 邱琪浩 周文斌 陈 坤 吴尔旭

(宁波镇洋化工发展有限公司,宁波 315204)

摘要 制备了聚氯乙烯(PVC)/丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)彩色共挤异型材,研究了耐候层配方中的 ACS 含量对 PVC/ACS 彩色共挤异型材制品的力学性能及耐候性能的影响,考察了加工温度对所得共挤异型材耐候性能的影响,并与 PVC/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)彩色共挤异型材进行对比。结果表明,ACS 的耐老化性良好,与 PVC 相容性好,综合性能与 ASA 相近,所得 PVC/ACS 彩色异型材综合性能与 PVC/ASA 异型材相当。ACS 有望部分替代 ASA 应用于 PVC 彩色异型材领域。

关键词 聚氯乙烯 丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料 异型材 耐候性能

复合共挤是聚氯乙烯(PVC)型材或异型材彩色化的主要手段之一,通过在 PVC 型材或异型材表面共挤一层厚度为 0.2~0.5 mm 的彩色共挤料,可使产品耐候性优良、色泽鲜艳、外型美观^[1]。常用的共挤原料有 PVC、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),但 PVC 本身的耐候性能差,所以更多选择 PMMA 和 ASA 作为共挤原料。

PMMA 具有优良的耐候性能和高着色性能,但其吸水性强,流动性能差,生产时较难均匀覆膜,易在制品表面产生麻点、划痕等缺陷,而且 PMMA 性脆,磕碰或锯切加工时切口易造成大块裂纹和崩角^[2-3]。ASA 具备饱和主链结构,耐候性优异,但 ASA 生产工艺较为复杂,关键技术被外企垄断,且售价较高,而且其加工技术性强,表面质量难以控制,对模具设备要求高,成品率低。

丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)通常是指丙烯腈、苯乙烯和氯化聚乙烯橡胶的三元接枝共聚物^[4-5],其分子链近似饱和主链结构。通过控制接枝反应,基本可消除双键等不稳定基团。因此,ACS 具有较强的耐老化性,颜色牢固不易褪色,是一种新型的耐候材料。

目前,国内关于 ACS 在 PVC 彩色共挤材料方面的应用研究未见报道。为此,笔者特采用复合共挤技术制备 PVC/ACS 彩色共挤异型材,研究了 ACS 配方、共挤成型工艺等参数对 PVC/ACS 共挤异型材综合性能的影响,并与 PVC/ASA 共挤异型材进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ACS:通用料,宁波镇洋新材料股份有限公司;

ASA:共挤专用料,杭州三可友科技有限公司;
PVC:SG-5,上海氯碱化工有限公司;
热稳定剂、润滑剂:工业级,市售。

1.2 主要仪器与设备

二层复合共挤机组:杭州泰能塑料机械厂;
高速混合机:SHR-50 型,张家港日照机械有限公司;

注塑机:BT80V-II 型,广州博创机械有限公司;

万能试验机:CMT6104 型,美特斯工业系统有限公司;

热变形/维卡软化点试验机:ZWK1302-1 型,美特斯工业系统有限公司;

数字摆锤冲击试验机:ZBC1400-2 型,美特斯工业系统有限公司;

落锤冲击试验机:ZJC1302-A 型,美特斯工业系统有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:ZRZ1452 型,美特斯工业系统有限公司;

洛氏硬度计:XHR-150 型,上海万衡精密仪器有限公司;

全自动色差计:SC-80C 型,北京康光仪器有限公司;

氙灯老化试验箱:ASN-500 型,江苏艾默生试验仪器科技有限公司;

高化流变仪:XLY-II 型,吉林大学科教仪器厂。

1.3 工艺流程

实验配方见表 1。PVC 干混料是由 PVC 树脂、

热稳定剂、填充剂、润滑剂、改性剂等高速混合而成。将 ACS、ASA 分别置于料斗式干燥器内于 80℃干燥 4 h,烘干后 30 min 内使用。PVC/ACS 彩色共挤异型材制备工艺流程见图 1。

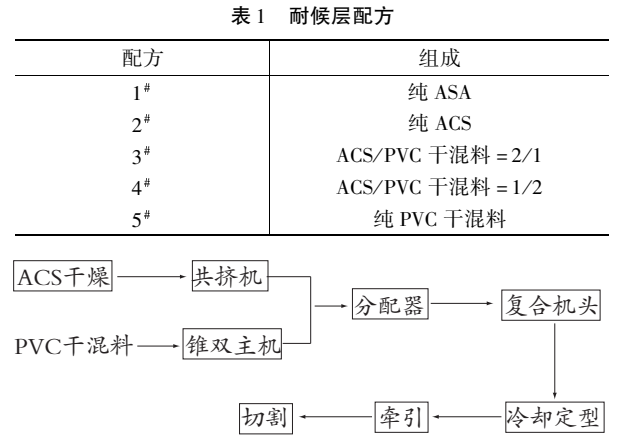


图 1 PVC/ACS 彩色异型材共挤工艺流程

加工工艺参数如下: (1) 共挤机。挤出温度: 机筒 1 区为 175℃; 机筒 2 区为 180℃; 机筒 3 区为 180℃; 机头 1 区及 2 区均为 178℃。螺杆转速为 10 ~ 100 r/min。 (2) PVC 锥双主机。螺杆转速为 10 ~ 100 r/min; 主机温度控制在 160 ~ 180℃, 机筒 1 区、2 区、3 区分别为 160、165、172℃, 连接体 165℃; 机头 1 区、2 区分别为 174、176℃, 熔体温度 180℃。 (3) 复合机头温度为 190 ~ 220℃。

1.4 性能测试

密度按 GB/T 1033.1 - 2008 测试;
冲击性能按 GB/T 1843 - 2008 测试;
洛氏硬度按 GB/T 3398.2 - 2008 测试;
MFR 按 GB/T 3862 - 2000 测试, 220℃/10 kg;
拉伸性能按 GB/T 1040.2 - 2006 测试, 加载速率 50 mm/min;
弯曲性能按 GB/T 9341 - 2008 测试, 加载速率 2 mm/min;
热变形温度按 GB/T 1634.2 - 2004 测试, 0.45 MPa;

氙灯人工气候老化试验按 GB/T 16422.2 - 1999 进行, 试验条件: 水冷式氙灯 (6.6 kW), 辐照度 (340 nm) 0.5 W/m², 黑标温度 (65 ± 3)℃, 相对湿度 (65 ± 5)%, 降雨周期 18 min/102 min (喷水/不喷水周期时间), 老化时间 4000 h。

2 结果与讨论

2.1 ACS 与 ASA 的性能对比

为评价 ACS 通用料应用于 PVC 共挤材料领域的可行性, 特对 ASA、ACS 的力学性能、热性能及流

变性能等性能指标进行对比, 测试结果见表 2。

表 2 ACS 与 ASA 的性能对比

项 目	ACS	ASA
密度/g · cm ⁻³	1.07	1.06
MFR/g · (10 min) ⁻¹	16.6	16.0
拉伸强度/MPa	58.4	56.5
断裂拉伸应变/%	28.0	21.8
弯曲强度/MPa	83.5	81.4
弯曲弹性模量/MPa	2850	2676
悬臂梁缺口冲击强度/kJ · m ⁻²	9.5	8.1
热变形温度/℃	92.6	94.2
洛氏硬度	122	125
老化后悬臂梁缺口冲击强度保持率/%	98.8	99.5

由表 2 可见, ACS 的综合性能与 ASA 相近, 热变形温度及表面硬度略低, 后期可能需要通过添加纳米无机粉体以进一步提高 ACS 的表面硬度。

经氙灯人工老化后 ACS 的缺口冲击性能降幅较小。ACS 的分子链近似饱和主链结构, 通过控制三元共聚时的接枝反应, 基本可消除双键等不稳定基团, 因此, ACS 具有较强的耐老化性。而且由于 ACS 与 PVC 相容性好, 其有望作为表面耐候层部分替代 ASA 应用于 PVC 共挤型材或异型材。

图 2 为 ACS 与 ASA 的流变曲线 (200℃)。从图 2 可知, ACS 的加工流动性优于 ASA 树脂。但是, ACS 的熔体强度略低, 对于大型薄壁共挤制件, 可能需要酌情添加适量的超细无机粉体或超高分子量丙烯酸酯类共聚物 (ACR) 以提高高温熔体强度。

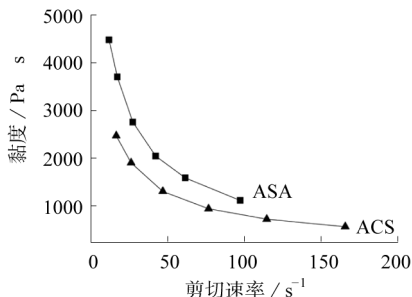


图 2 ACS 与 ASA 的流变曲线

2.2 耐候层配方对制品性能的影响

耐候层配方对制品性能的影响见表 3。

表 3 共混改性材料力学性能

项 目	耐候层配方				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
试样共挤层厚度/mm	0.28	0.34	0.32	0.28	0.26
洛氏硬度	124	122	125	129	135
简支梁冲击强度/kJ · m ⁻²	37.8	38.5	37.6	36.5	35.8
低温落锤冲击破裂数/个	0	0	0	0	1
共挤层剥离现象	无	无	无	无	无

从表 3 可知,各配方试样的共挤层厚度有所不同,这可能是由耐候层材料的流变性能差异引起的。ACS 熔融黏度相对较低,可能更有利于制备厚制品。PVC/ACS 共挤异型材的低温冲击性能与 PVC/ASA 共挤异型材相当,均优于 PVC/PVC 共挤异型材。分这是因为 ACS 属无定型三元共聚物,由于结构中引入了氯化聚乙烯橡胶,其玻璃化转变温度(T_g)约为 -25°C ,通过引入第二橡胶,可进一步控制橡胶相的 T_g 低至约 -50°C ,使其共聚物具有较好的冲击性,相比 PVC,低温冲击性能有较大提高,而且 ACS 与 PVC 相容性好,界面强度高,共挤制品缺陷少。

对比各配方试样的表面硬度可知,ASA、ACS 材料的表面硬度明显小于 PVC,PVC 可提高材料表面硬度,有利于挤出加工,改善表面质量。实际加工过程中亦发现,2[#]、3[#]配方材料在挤出 10~20 min 后就出现型材表面拉痕,可能与表层 ACS 冷却速率较快,牵引过程中与真空冷却定型模真空气槽发生硬性摩擦有关,同时在水箱内冷却过程中与定型插板摩擦易产生拉痕;而 4[#]、5[#]配方在挤出过程中基本未出现明显的摩擦痕。

通过在本体聚合阶段引入第四单体可进一步提高 ACS 的表面硬度,改善其耐划痕性能,ACS 通用料有望应用于彩色共挤领域。表 4 示出不同耐候层试样 4000 h 老化前后的颜色变化。

表 4 老化性能测试结果¹⁾

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
<i>L</i>	42.70	43.08	42.30	42.33	44.52
<i>a</i>	-14.76	-15.04	-14.97	-14.94	-16.4
<i>b</i>	-32.97	-35.28	-33.25	-34.08	-30.83
<i>L'</i>	42.31	42.70	41.93	41.38	43.17
<i>a'</i>	-14.61	-15.22	-14.48	-14.40	-15.65
<i>b'</i>	-32.60	-34.62	-33.82	-33.77	-29.22
ΔE	0.56	0.78	0.84	1.14	2.23
Δb	0.37	0.66	0.57	0.31	0.61

注:1)*L* 值表示颜色的明度(亮度)、*a* 值表示颜色的绿红值、*b* 值表示颜色的蓝黄值;*L'*、*a'*、*b'* 为老化后的值; $\Delta b = b - b'$; $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ 。

从表 4 可看出,纯 ASA 产品颜色变化最小,耐候性最好,ACS 略差于 ASA,纯 PVC 产品耐候性最差。这是因为 ASA 为饱和主链结构,分子链不含双键,而且大分子链中的羰基和氰基具备较强的耐紫外线能力,而苯环是典型的稳定结构,很难发生光化学反应^[6],因此耐紫外线性能优异,经户外暴晒后颜色保持率佳。而 ACS 的分子链近似饱和主链结构,虽通过控制接枝反应,基本可消除氯化聚乙烯橡

胶上的双键等不稳定基团,但由于 C—Cl 键能相对较低,在强紫外线照射下仍会生成共轭双键等生色基团,从而导致 ACS 颜色变化,后期可酌情添加高效紫外吸收剂、光稳定剂体系以改善其耐候性能。

2.3 加工温度对耐候层抗老化性能的影响

改变复合机头温度,考察加工温度对各配方耐老化(4000 h)性能的影响,结果见表 5。

表 5 加工温度对耐候层老化性能的影响

复合机头温度	ΔE		
	1 [#]	2 [#]	5 [#]
190		0.78	2.23
200	0.56	1.45	4.40
210	0.68	2.68	9.56
220	0.90	4.85	16.8

从表 5 可知,ASA 的热加工稳定性最佳,加工窗口较宽。饱和丙烯酸酯橡胶的耐热氧老化性能优良,热加工过程中难以分解变色,保证了 ASA 可有效抵御紫外线照射引起的降解、老化及褪色。PVC 分子结构中存在较不稳定的 $\alpha\text{-Cl}$,导致其对热加工温度极为敏感,随着热加工温度的提高,生产大量共轭双键基团,变色现象明显。因此纯 PVC 层的耐候性差,在户外极易受太阳光中紫外光线破坏而引起发黄发红等变色现象。ACS 与 PVC 类似,由于氯化反应难以控制,导致氯化聚乙烯橡胶氯分布不均匀,分子链中存在少量活性氯,在 ACS 的本体聚合阶段通过接枝反应可大量消除此类不稳定点,使得 ACS 的热加工性能较 PVC 有较大提高。

根据经验,通过添加高效复合热稳定剂体系可有效控制氯化聚乙烯橡胶的高温脱氯,从而大幅改善 ACS 的热稳定性能。

3 结论

(1)ACS 的热加工温度敏感性高于 ASA,加工成型窗口略窄,需添加高效热稳定剂改善高温热加工性能。

(2)ACS 耐老化性良好,与 PVC 相容性好,综合性能与 ASA 相近,有望部分替代 ASA 应用于 PVC 共挤型材或异型材。

参考文献

[1] 魏本伟. 塑料彩色型材复合共挤技术与设备[J]. 塑料异型材, 2003(1): 54-55.

[2] 刘信社,张广成,姜晴莉. ASA/PVC 彩色共挤异型材的研制[J]. 化学建材,2004(9): 11-14.

[3] 邓捷,郑光明,徐建美. 建材用 PMMA/PVC 共挤成型技术[J]. 国外塑料,2008,26(8): 38-43.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.

PREPARATION OF PVC/ACS COLOR COEXTRUSION SHAPED PROFILE

Fang Yihong, Qiu Qihao, Zhou Wenbin, Chen Kun, Wu Erxu
(Ningbo Oceanking Chemical Development Co. Ltd., Ningbo 315204, China)

ABSTRACT The PVC/ACS color coextrusion shaped profile was prepared, and the effect of ACS content in the weather-resistant layer on the mechanical properties and weather resistance of the resulting shaped profile, as well as the effect of molding temperature on the weather resistance were investigated. The results showed that ACS had desirable outdoor performance and good compatibility with PVC, and the resulting PVC/ACS shaped profile had equivalent complex performance compared with ASA/PVC shaped profile. Thus, ACS was a potential substitute for ASA in the application of weather-resistant color coextrusion shaped profile.

KEYWORDS PVC, ACS, profile, weather resistance

巴斯夫将增加 PBT 和聚酰胺生产能力

巴斯夫公司日前宣布,为了满足欧洲急剧上升的市场需求,将增加德国 Schwarzheid 工厂的 Ultramid (聚酰胺)和 Ultradur (PBT)产品的生产能力。

早在今年第一季度,巴斯夫就曾宣布将中国和韩国的工程塑料生产能力翻番。巴斯夫工程塑料部门欧洲区负责人 Willy Hoven - Nievelstein 表示,2010 年欧洲市场对工程塑料的需求增幅超过了 30%。如今,市场已经逐渐摆脱经济危机的阴影,2011 年需求有望达到两位数以上的增长。

Ultramid 和 Ultradur 产品可以广泛应用于汽车、建筑、家具制作等行业,如汽车座椅及传感器、门窗建材、椅子等方面。

系列效果,满足消费者的个性化需求。(工塑)

中科院接枝共聚物研究取得系列进展

中科院上海有机化学研究所高分子材料实验室日前在分子设计的基础上,结合单体合成以及聚合物的化学修饰,利用活性自由基聚合的方法,设计合成出一系列具有特殊组成和结构的接枝共聚物,为改变高分子材料性能开拓了更为广阔的道路。

接枝聚合物具有高度密集分子结构,由于结构上的差异,使得接枝共聚物表现出很多不同的性质,例如结构紧凑、显著的链端效应等能够在溶液中组装成多种稳定的自组装形貌,在制备微纳结构、杂化材料以及生物应用等方面有着重要的用途。(工塑)

上海锦湖日丽成功开发用于 PVC 木塑型材的耐候 ASA 材料

PVC 木塑型材具有与木材相似的加工性能,可以任意切割及进行钉、钻、刨和粘结,而且使用过程中不会像木材那样发生龟裂、翘曲,从而无需进行维护。另外,由于 PVC 本身的特性,使 PVC 木塑型材具有防火、防水、抗腐蚀、耐潮湿、不发生虫害及不长真菌等优良性能。目前,PVC 木塑型材主要被用于户外装修园林、景观设计(庭院地板、景观椅和护栏等)以及制作包装箱、托盘等。

泰国 SCG Chemicals 公司推行可堆肥塑料

泰国 SCG Chemicals 公司建议政府部门大力倡导消费者使用可堆肥塑料以鼓励企业投资于这个行业的商业产品。

SCG Polyolefins 公司是 SCG Chemicals 公司旗下生产可堆肥塑料的子公司,其总经理 Yuttana Jiamtragan 说可堆肥塑料产品是环保的,但目前的消费水平仍然很低。可堆肥塑料产品的价格是一般塑料产品的 3~4 倍。

尽管 PVC 木塑型材具有这些优良性能,但该产品经室外阳光暴晒后,易出现变色、表面粉化的现象,从而严重影响其外观,同时其物理性能也会大大降低。

与普通塑料不同的是,这些产品是由生物原料制成的,且可被分解成堆肥。

通常,改善 PVC 木塑型材的耐候性方法是在型材表面共挤耐候 ASA 树脂,但由于 PVC 在生产中需要进行发泡处理,要求挤出温度低于 170℃,而常规的 ASA 树脂的加工温度高达 190℃,因此难以满足 PVC 木塑型材制品生产的需求。为此,上海锦湖日丽塑料有限公司开发出了加工温度更低的适于与 PVC 木塑型材共挤的 ASAXC191。该树脂在 165℃下就可以均匀塑化,而且相比普通 ASA 耐候性更好,完全满足国家建材标准提出的耐候要求。另外,锦湖日丽还可以为这款共挤 ASA 材料定制高光泽、低光泽及金属色等

Yuttana 指出,全球市场对可堆肥塑料的需求正在增加,因为消费者逐渐重视环保和天然产品。全球市场对可堆肥塑料的需求将以每年 15% 的比例激增,至 2020 年,将增至 320 万 t。Yuttana 说泰国对可堆肥塑料的需求一年只有 300 t,而大部分还是进口的。

SCG Chemicals 公司是泰国第一家生产可堆肥塑料的企业。当可堆肥塑料的消费增长时,国家将会受益,尤其是农民的收入将会因此增加,因为可堆肥塑料的原材料是木薯和甜玉米。

据泰国生物塑料行业协会会长 Somsak Borrisuttanakul 称,泰国政府部门、PTT 集团和 SCG 公司正合力开展一项生产可堆肥塑料的试点工程。(工塑)