

新型聚酯增塑剂的开发与应用

汪多仁

(吉化公司石井沟联合化工厂 吉林市 132105)

增塑剂正向着高分子量的方向发展,随着现代合成树脂与塑料等行业的快速发展,作为特种增塑剂的聚酯在国内外的需求稳定增长。用绿色催化剂生产的聚酯增塑剂本身无毒,特别适用于电线电缆等用途,具有广阔的发展空间。

1 理化性能

聚酯增塑剂能增加橡胶等的塑性,提高材料的柔软性、可加工性,有效改善制品的弹性,伸长率,屈挠性,其分子量适中,挥发性低,耐油及耐脂肪族或芳香族碳氢化合物的抽出,在油漆与橡胶中耐迁移,且耐老化性能优异,材料高温老化后可获得非常稳定的乙烯基化合物,因而有效延迟老化。

2 工艺开发

合成工艺举例如下:

例 1,将偏苯三酸酐 76.8g 与乙二醇 136g 投入到装有附带馏出捕集器的冷凝器、搅拌机、温度计的 500ml 四口烧瓶中,用 15min 加热至 150℃,加入醋酸钙 0.6g,然后缓缓加入聚对苯二甲酸乙二醇酯片 192g。在搅拌下升温至 220℃,加料完毕,升温至 220~230℃,继续搅拌 2h(1h 后,反应物料达到透明),然后在该温度下,进行 40mmHg 减压 30min。由此解聚而得到淡黄色固体。将该固体在 250℃的热风干燥机中加热 1h,其重量减少率为 0.5%。

例 2,在配有搅拌、温度计、回流冷凝器的四口反应瓶内加入己二酸 146g(1mol)和精制过的单体乙二醇和 1,2-丙撑二醇 52.5g(0.7mol),1,3-丁二醇 45g 及封端剂 2-乙基己醇 23.4g(0.18mol)。向反应瓶内通入氮气置换空气,然

后在通氮条件下进行加热,当温度升到 220℃时,用分离器连续分离生成的水。一定时间后,减压蒸馏脱除生成的水。操作中定时检测酸值,在达到 15mgKOH · g⁻¹ 时反应完成,时间为 6h。之后,解除真空,停止搅拌,出料。经过滤后得到淡黄色的粘稠液体。向此酯化产物中加入四异丙基钛酸酯 0.012g,于 220℃下继续反应 7h,反应后期应在减压下进行,在缩合反应中不断脱醇,整个反应时间约为 3h,得到增塑剂 204g。所得产品粘度为 5000mPa · s,酸值为 1,数均分子量为 2250。

3 技术指标

性能	技术指标
色泽外观	浅黄或棕色粘稠体,无杂质
酸值/(mgKOH · g ⁻¹)	<2
粘度/(Pa · s, 25℃)	>15
羟值/(mgKOH · g ⁻¹)	<56.1
挥发分/(150℃, 2h)	<0.5

4 应用拓展

聚酯增塑剂可用于丙烯酸橡胶制品、氯醚橡胶制品、丁腈橡胶制品、橡胶与 PVC 并用等大量高分子制品中。由于王牌增塑剂 DOP(邻苯二甲酸二辛酯)有可能致癌的争议,使其应用受到限制,聚酯增塑剂也可以代替邻苯二甲酸酯类,用于医药、食品等领域。

其应用配方举例如下:

例 1 丁腈橡胶制品

220S 橡胶 100 份,加入增塑剂 15 份可明显改善其耐老化性。

例 2 丙烯酸橡胶制品

(下转第 10 页)

触感和无光表面,很软,耐油、耐化学品,有很好的拉伸性能。这种材料适用于制作手工工具和电动工具、草坪花园设备、袖珍电子设备、商用设备、运动器材把手和休闲产品。这种塑料合金可与聚碳酸酯(PC)、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)和 PC/ABC 重叠注模。

比利时 Noveon 公司开发了商品名为 Estane ETE 的高硬度热塑性聚氨酯(TPU),它与一般的高硬度 TPU 不同,在挤出成型中不存在典型的冻结问题。Noveon Estane ETE 聚酯型及聚醚型 TPU 包括可用于挤出生产线的邵 D 硬度在 50~70°的系列产品,产品具有优异的性能,操作简单。硬质 TPU 具有与高耐爆裂强度相关的高耐热性和耐化学品性能,以及优异的最终产品性能。然而硬度高于邵 D50°的挤出级 TPU 由于其熔点范围较窄、快速结晶凝固,以及在基础挤出级中凝结的倾向,难于以工业化规模挤出。典型的高硬度 TPU 操作困难,易导致生产线停顿,增加了维护和劳动力成本,降低了管材生产效率。Estane ETE 克服了上述问题,TPU 颗粒可熔化并维持在可操作的粘度,在周期性的生产线停止过程中不出现结晶块、凝胶等问题。挤出过程可短时间内停止,再重开启生产线生产合格制品。使用较

硬的 TPU 原料,管材生产商还可生产较薄的软管,而最终制品性能变化不大,因此可采用较少的材料,降低整体成本。Estane ETE TPU 系列产品可用作聚酰胺和共聚酯弹性体的替代品。这些产品固有的高硬度和耐热性,以及较宽的操作特性,使得其可采用挤出成型工艺,生产用于织物、容器电子及鞋类工业的薄膜、薄片。

此外,热塑性聚氨酯母料及合金可以生产用于使车辆在雪地上行驶比较容易的用品,比防滑链和雪地轮胎更好。巴斯夫就和 Felex-Trax 公司开发出一种叫做“雪爪”(SnoClawsTM)的新产品。SnoClaws 比较简单,但也很先进,能解决雪上驾驶的老问题,它不像轮胎防滑链,不损坏路面和车辆,只要花几分钟就能把 SnoClaws 装在汽车轮胎上,即使车子已经陷入雪里也不需要取下或更换轮胎。SnoClaws 有各种尺寸,可装在小轿车上,也可装在大卡车上。由于设计的产品能调节,零售市场上只要有三种规格就可以了,而轮胎防滑链需要 100 多种规格。SnoClaws 能自清洁,有助于防止堵塞而不降低牵引力。

热塑性聚氨酯母料及合金目前国内尚未有厂家生产,极具发展潜力。该产品将填补国内空白。

(上接第 8 页)

丙烯酸酯橡胶 100 份,加入增塑剂 10~15 份,可使硫化胶脆化温度降低 5~8℃,同时明显改善胶料的工艺性能。

例 3 输送带面胶胶料配方(80℃)

配方:XC 773(XNBR/PVC=70:30) 97;硫黄 1.5;防 4010NA 1;硬脂酸 1;防 BLE 1;高耐磨炭黑 65;均化剂 5;聚酯增塑剂 TP90B 15;DOP 12;促 MBTS 1.5;促 TMTM 0.3;助硫化剂 KrynacPA50 6。

硫化条件:145℃×15min。

硫化胶性能:邵尔 A 型硬度 84;拉伸强度 15MPa;伸长率 280%。

例 4 输送带面胶胶料配方(60℃)

配方:XC773 97;硫黄 1.5;防 124 1.5;

防 4010NA 2;硬脂酸 2;高耐磨炭黑 60;聚酯增塑剂 TP90B 10;IXP 15;微晶蜡 2;促 MBTS 1.3;促 TMTM 0.2;助硫化剂 Krynac-PA50 6。

硫化条件:145℃×15min

硫化胶性能:邵尔 A 型硬度 64;拉伸强度 15MPa;伸长率 360%;撕裂强度 C。

例 5

聚酯增塑剂 50 份,PVC 100 份,硬脂酸盐稳定剂 2 份,混炼制成试样。

性能:邵尔 A 型硬度 96;100%弹性模量 14.4MPa;拉伸强度 24.1MPa;弹性伸缩率 333%;具有优良的低温屈挠性与抗迁移性。

参考文献:略