

doi : 10.396/j.issn.1001-3539.2016.10.008

免喷涂外观美学树脂的应用

林洁龙, 杨波, 丁正亚, 罗忠富

(金发科技股份有限公司产品研发中心, 塑料改性与加工国家工程实验室, 广州 510663)

摘要: 为了替代传统喷涂材料, 制备了高性能免喷涂聚丙烯 (PP) 复合材料, 该 PP 复合材料具有金属光泽的美学外观, 减少喷涂工艺所带来的环境污染且降低成本。以 PP 树脂为基体, 使用自制的颜料分散剂 PDA-1 和耐划伤剂 SR-1 制备具有优异耐划伤性的免喷涂 PP 复合材料。通过扫描电子显微镜观察颜料在树脂内部的分布, 使用五指刮擦仪评估材料使用不同耐划伤剂的抗划伤性能。通过加入颜料分散剂 PDA-1 解决了免喷涂产品各向异性的缺陷, 实现各向同性的免喷涂美学外观; 自制的抗划伤剂 SR-1 具有优异的耐划伤性, 满足汽车行业对材料的耐划伤需求 (大众汽车标准 PV3925)。

关键词: 聚丙烯; 免喷涂; 铝颜料; 各向同性; 耐划伤

中图分类号: O632.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)10-0036-05

Applied of Paint-Free Resin with Aesthetics Exterior

Lin Jielong, Yang Bo, Ding Zhengya, Luo Zhongfu

(Product research and Development Center of Kingfa Science & Technology Co., Ltd., National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510663, China)

Abstract : In order to find a substitute for conventional paint-sprayed materials, high performance paint-free polypropylene (PP) composites were developed, the PP composites studied have excellent aesthetics exterior performance with metallic luster, which therefore eliminate environmental pollution induced by spray manufacturing process and reduce the material cost. Paint-free PP composites with excellent scratch resistance were manufactured by mixing polypropylene, several necessary constituents such as mineral fillers, impact modifiers, and some other additives made by self. The distribution of aluminum pigments was studied by using scanning electron microscope (SEM). The ability of scratch resistance was evaluated by using multi-finger scratch tester. To overcome optically anisotropic defects of paint-free materials, pigment dispersing agent PDA-1 manufactured by self is used to achieve optically isotropic outlook once added to the paint-free composites. The ability of scratch resistance of paint-free materials is improved significantly via using self-made anti-scratch agent SR-1 to satisfy demand proposed by automotive OEM (Volkswagen standard PV3925 for example).

Keywords : polypropylene ; paint free ; aluminum pigment ; isotropy ; scratch resistance

传统的塑料件喷涂处理可获得丰富外观效果, 包括珠光效果、金属质感、闪烁效果, 受到广大消费者的青睐, 这种外观效果应用于电子、电动工具、家电、建筑、汽车等行业, 显示出前所未有的市场竞争力, 但喷涂工艺繁琐且污染环境, 产生有毒有害气体、粉尘, 危害人体健康^[1]。为了解决喷涂工艺过程所产生的环境污染与能源浪费问题, 人们对喷涂工艺流程进行不断改善, 使其逐渐向低有机溶剂率、水性溶剂、粉体颜料的方向发展。而在树脂应用领域, 免喷涂产品概念应运而生, 即向树脂基材中直接添加金属颜料、珠光颜料等具有特殊色彩效果颜料, 以获得与喷涂工艺处理外观效果相似的一系列产品。

这些具有特殊色彩效果的金属粉颜料和珠光

颜料包括铝粉、铜粉、锌粉、镍粉、不锈钢粉, 其中以铝粉的用量最大^[2]。铝粉的外观形状主要有片状、银元状、球状, 其中以片状和银元状铝粉制备的免喷涂产品具有较高的光泽和闪烁效果^[3-5]。究其原因, 片状或银元状的铝粉对可见光、红外光、紫外光具有较高反射率, 其对树脂基材的遮盖力取决于铝颜料表面积大小, 即径厚比。铝粉在研磨过程被延展, 随着径厚比的增加遮盖力随之增大^[6-7]。铝粒子的光泽度和颜色深浅随入射角和观测角的变化而产生光色的变化。普通免喷涂产品, 片状或银元状铝粉在树脂中的分布无法实现喷涂工艺所达到制件表面

联系人: 林洁龙, 工程师, 从事塑料改性技术研究工作

收稿日期: 2016-07-14

富集、平行于表面的排布,注塑过程中铝片受熔体流动影响在树脂内部发生规律性的排布,会出现外观各种缺陷,包括明显的熔接痕、各向异性^[8]。

笔者长期从事免喷涂美学树脂的研究工作,着重研究了免喷涂美学树脂与传统喷涂工艺存在的差距并予以改善,以期获得质量更好的可媲美传统喷涂制件的免喷涂美学树脂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯(PP):北京燕山石油化工公司;

铝颜料、耐划伤剂(聚二甲基硅氧烷)、油酸酰胺、乙二撑硬脂酰胺、光稳定剂(HALS):市售;

耐划伤剂:SR-1,自制;

颜料分散剂:PDA-1,自制;

抗氧剂 1010、抗氧剂 168:瑞士汽巴精细化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-30型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:B-920型,浙江海天注塑机有限公司;

万能试验机:CMT40204型,20 kN,深圳市新三思材料检测有限公司;

五指刮擦仪:430P型,德国仪力信股份有限公司;

高速混合机:SHR-50A型,张家港市鑫达塑料机械制造有限公司;

汉谱光泽度仪:HP-380型,深圳市汉谱科仪有限公司。

1.3 试样制备

考察免喷涂PP材料美学外观:按表1配方组成(质量分数)称量原料PP和铝颜料、颜料分散剂、抗氧剂、光稳定剂等助剂,用高速混合机混合均匀,然后在190~220℃条件下用双螺杆挤出机挤出造粒,粒料在80℃烘箱中干燥3 h,在210~220℃条件下注塑成测试所需的标准力学试样和样板。

表1 考察免喷涂PP材料美学外观的配方 %

原材料	试样编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PP	97.6	97.0	97.0
铝颜料	2	2	2
乙二撑硬脂酰胺		0.6	
颜料分散剂 PDA-1			0.6
抗氧剂	0.2	0.2	0.2
光稳定剂	0.2	0.2	0.2

考察免喷涂PP材料的耐划伤性能:按表2配

方组成(质量分数)称量原料PP和铝颜料、颜料分散剂、抗氧剂、光稳定剂、耐划伤剂等助剂,用高速混合机混合均匀,然后在190~220℃条件下在双螺杆挤出机挤出造粒,粒料在80℃烘箱中干燥3 h,在210~220℃条件下注塑成所需测试的标准样品和样板。

表2 考察免喷涂PP材料耐划伤性的配方 %

原材料	样品编号			
	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
PP	97.0	95.0	95.0	95.0
铝颜料	2	2	2	2
聚二甲基硅氧烷		2		
油酸酰胺			2	
耐划伤剂 SR-1				2
颜料分散剂 PDA-1	0.6	0.6	0.6	0.6
抗氧剂	0.2	0.2	0.2	0.2
光稳定剂	0.2	0.2	0.2	0.2

1.4 性能测试

拉伸性能按照GB/T 1040-2006测试;

弯曲性能按照GB/T 9341-2008测试;

熔体流动速率(MFR)按照GB/T 3682-2000测试;

耐划伤性能按照PV3952大众标准测试,测试划伤前后样板的表面光泽度 L ,使用汉谱光泽度仪测得样板表面60°的光泽度变化(ΔL);

免喷涂美学外观效果以各向同性程度评价,以单浇口注塑尺寸规格70 mm×50 mm×2 mm的两块样板,通过浇口位置互相远离的方式进行摆放,根据两块样板的光泽度差异程度,给优、中、差等级评定。

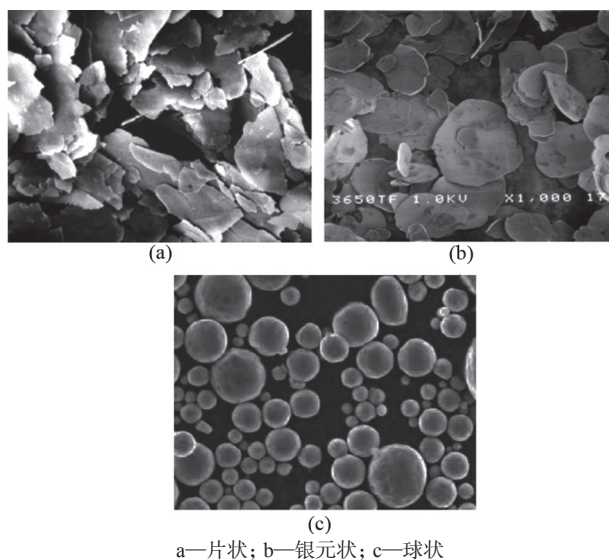
2 结果与讨论

2.1 免喷涂美学树脂外观效果各向同性的改善

添加铝粉赋予材料金属光泽是树脂免喷涂改性方案之一,铝粉具有片状、银元状、球状的外观,见图1。

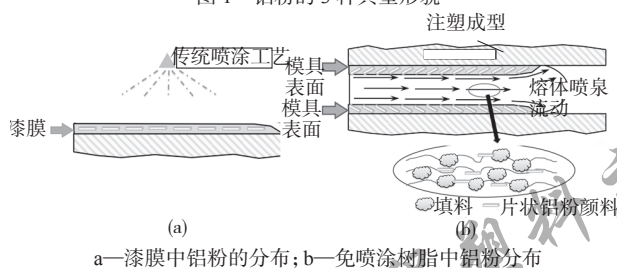
其中使用具有高径厚比的片状和银元状可制得具有高金属光泽和闪烁的试样。普通的注塑工艺可以获得高浓度且平行于制件表面的片状金属粒子,对入射光具有高的反射率,并且在不同角度对同一入射光的反射保持一致,表现为各向同性,铝粉在漆膜和免喷涂树脂中的平行排布如图2所示。

通过添加颜料分散剂包括乙二撑硬脂酰胺或PDA-1改善铝粉在注塑过程中的分散,从而制得2[#]和3[#]样品,将其与未使用颜料分散剂的1[#]样品进行性能的对比评价,其结果如表3所示。由表3可



a—片状; b—银元状; c—球状

图1 铝粉的3种典型形貌



a—漆膜中铝粉的分布; b—免喷涂树脂中铝粉分布

图2 漆膜中铝粉的分布和免喷涂树脂中铝粉分布

可以看出,使用颜料分散剂并不会影响免喷涂美学树脂的力学性能,光泽度反而提高,金属质感增强,这与样品表面铝粉的浓度有关。图3为颜料分散剂对免喷涂美学树脂外观各向同性的影响。从表3和图3可以明显看到,未使用颜料分散剂的样品的各向同性评价非常差。

表3 颜料分散剂对免喷涂美学树脂外观各向同性的影响

性能	样品编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度/(g·cm ⁻³)	0.990	0.990	0.990
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	19.1	20.6	20.7
拉伸强度/MPa	18.3	18.8	19.8
弯曲强度/MPa	25.5	26.2	25.9
光泽度	25	39.4	45
各向同性	差	中	优

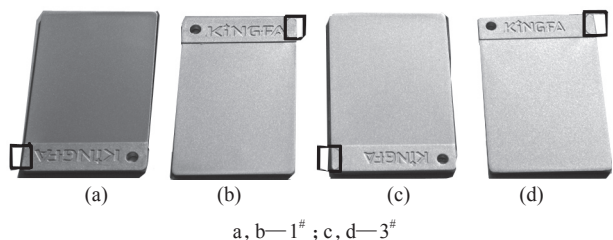
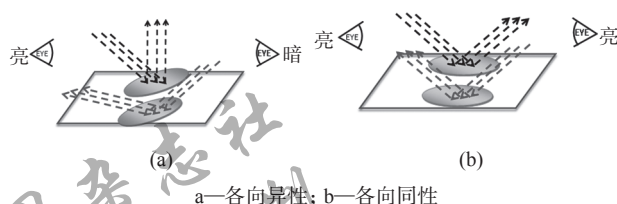
a, b—1[#]; c, d—3[#]

图3 不同颜料分散剂的免喷涂美学树脂外观各向同性对比

图3中样品的浇口位置为图中方框所标识位

置,由于模具和注塑工艺一致,熔体流经模具的路径和时间一致,所制得的样品不存在差异,即a, b两块都是1[#]样品,c, d两块为使用了PDA-1的3[#]样品。两个1[#]样品组成和结构相同,正反面却出现不同的外观效果。而使用PDA-1的3[#]样品在不同的摆放角度所呈现的效果始终保持一致,具有各向同性。免喷涂美学树脂的各向同性对实际应用具有重要意义,例如汽车外饰的免喷涂美学树脂制件,如果在不同的角度观察到明暗差异,无疑增加了塑料感而降低金属质感,且这种差异无法让消费者接受。外观出现各向异性与各向同性的原因在于样品表面片状铝粒子的排列方式,其机理示意图如图4所示。



a—各向异性; b—各向同性

图4 铝粉分布导致各向异性与各向同性的机理

图5对比了金属片材喷涂金属漆后的外观与免喷涂美学树脂的外观。从图5可以观察到免喷涂美学树脂在外观上不同角度与实际喷漆效果无异,各向同性的特点真正实现了免喷涂美学树脂的外观接近传统喷涂工艺的目的。

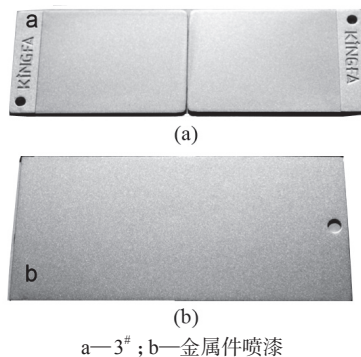
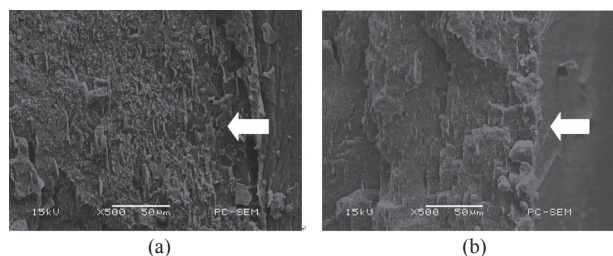
a—3[#]; b—金属件喷漆

图5 免喷涂外观美学树脂与金属色漆效果的对比

免喷涂树脂注射成型充模过程中,熔体流动存在两个不同的区域:主流区和前沿流区。在这两个不同的流动区域内,熔体的流动行为是不一样的,主流区的熔体流动行为简单,而在前沿区的流动较复杂,其流动形式就是所谓的“喷泉”流动^[9-10],当观察者随熔体前沿运动时,看到熔体运动像喷泉一样,由中心涌向模腔壁面。普通免喷涂树脂产生各向异性的原因如图2b所示,在注塑或挤出过程中,熔体呈现喷泉流动方式,在与冷的模具表面接触时熔体快速冷却且使熔体中的铝粒子发生定向排列,

使得免喷涂产品中的片状铝粒子最终与制件表面形成了一定的夹角,与喷涂工艺的铝粒子平行于制件表面的排列方式不同。由于片状或银元状的铝粒子对入射光的反射随着入射角度的不同而存在着明显差异,片状铝粒子的边缘对光线的反射较弱,因此铝粒子与制件表面存在夹角的排列方式会使得不同方向所观察到入射光所反射的颜色、光泽有明显差异。图6对比了使用PDA-1和未使用PDA-1的免喷涂树脂表层的铝粉分布的SEM照片。



a—1[#]; b—3[#]

图6 未使用PDA-1和使用PDA-1的免喷涂树脂表层的铝粉分布的SEM照片

在图6中,箭头所标识位置为免喷涂样品的表面,放大500倍所观察到的铝粉分布情况为:图6a为1[#]样品,可以观察到片状的铝粒子均以一定的角度与表面形成夹角,在脆断后大量的片状铝粒子被抽离或者裸露;而图6b使用了PDA-1之后,片状铝粒子规律地平行分布于样品表面,这种方式与传统喷涂工艺所得到的铝颜料分布一致。

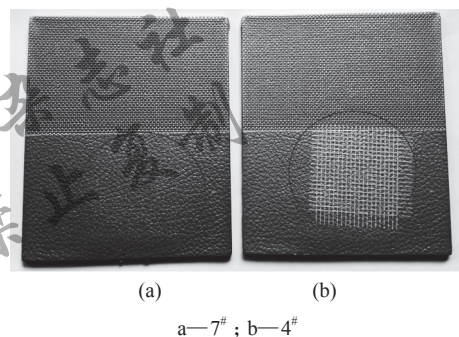
2.2 免喷涂美学树脂外观效果耐划伤性能的改善

汽车注塑件在生产、运输及使用过程中,不可避免会受到硬物的碰擦,如乘客指甲、鞋子、钥匙等硬物的划伤,从而影响了材料的美观性能,尤其是免喷涂美学树脂对外观的耐划伤性能要求更高。近年来,国内外学者对材料的耐划伤机理做了大量研究^[11-14]。添加硅酮耐划伤剂降低材料表面摩擦系数可以有效地减少和消除粘滑现象的产生,从而提高车用PP内饰材料的耐划伤性能^[15]。耐划伤性能差是普通免喷涂美学树脂的缺点,根据PV3952大众汽车标准考察3种耐划伤剂对免喷涂美学树脂耐划伤性能的影响,以及未加耐划伤剂的4[#]样品在同为10 N的作用力下的耐划伤性能的结果,列于表4。耐划伤剂SR-1赋予免喷涂美学树脂优异的耐划伤性能,划伤前后样板的 ΔL 为0.35;聚二甲基硅氧烷具有长效的耐划伤性能,然而短期的耐划伤效果较差,划伤前后的 ΔL 为4.0;而油酸酰胺快速迁移至表面起到耐划伤的作用,但由于强的析

出和挥发特性,使耐划伤性能随着时间的迁移而逐渐丧失。图7展示使用了SR-1的7[#]样品与4[#]样品经过PV3952划伤测试后的不同结果(图7中圆圈区域),空白对照可以观察到4[#]表面具有明显的划痕($\Delta L=4.5$),使用SR-1肉眼很难观察到划痕($\Delta L=0.35$)。SR-1可以提高材料表面的爽滑程度,同时抵抗强析出和挥发作用,具有高效长期的耐划伤性能。

表4 耐划伤剂对免喷涂美学树脂耐划伤性能的影响

性能	样品编号			
	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
密度/(g·cm ⁻³)	0.990	0.990	0.990	0.990
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	17.9	18.9	29.6	20.8
拉伸强度/MPa	18.5	17.8	18.1	19.1
弯曲强度/MPa	26.5	24.5	25.4	25.7
耐划伤性能 ΔL	4.5	4.0	1.9	0.35



a—7[#]; b—4[#]

图7 4[#]样品与7[#]样品的十字划格耐划伤测试

3 结论

着重关注免喷涂外观美学树脂与传统喷涂工艺存在的两大差距:各向同性和耐划伤性,并予以改善。从铝粉的形貌、喷涂工艺和免喷涂产品加工特点阐述普通免喷涂产品外观产生各向异性的机理,在此基础上使用自制的颜料分散剂PDA-1解决了免喷涂产品各向异性的缺陷,实现各向同性的免喷涂美学外观,接近传统的喷涂效果。

研究耐划伤剂聚二甲基硅氧烷、油酸酰胺和自制的耐划伤剂SR-1对树脂耐划伤性能的影响,其中聚二甲基硅氧烷具有长效性但其改性的树脂耐划伤性能差,油酸酰胺改性的树脂耐划伤性能优异但长效性差,SR-1兼具两者的优点,改善免喷涂外观美学树脂的耐划伤性,满足PV3925标准大众耐划伤测试的要求。

参考文献

- [1] 王斌,周霆,董建廷,等.不同加工工艺对ABS金属闪光效果影响的研究[J].工程塑料应用,2010,38(10):40-43.
Wang Bin, Zhou Ting, Dong Jianting, et al. Study on effect of

- processing conditions on metallic flasing color of ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(10):40-43.
- [2] Russell L. Today's aluminum pigments[J]. JCT Coatings Tech, 2004(7):48-50.
- [3] 袁海兵. 铝颜料在免喷涂聚丙烯复合材料中的应用研究[J]. 广东化工, 2013(10):38-39.
- Yuan Haibing. Applied research of aluminum pigment in the spray-free polypropylene composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013(10):38-39.
- [4] 朱振峰, 杨俊, 胡良页, 等. 云母基珠光颜料的研究进展[J]. 西北轻工业学院学报, 2002(2):84-88.
- Zhu Zhenfeng, Yang Jun, Hu Liangye, et al. Progress of study on mica pearlescent pigment[J]. Journal of Northwest Institute of Light Industry, 2002(2):84-88.
- [5] 刘小杰, 黄婉霞, 张月, 等. 珠光颜料的最新研究进展[J]. 材料导报, 2008(S2):280-282.
- Liu Xiaojie, Huang Wanxia, Zhang Yue, et al. New research developments of pearlescent pigments[J]. Materials Review, 2008(S2):280-282.
- [6] Medina J M, Diaz J A. Characterization of reflectance variability in the industrial paint application of automotive metallic coatings by using principal component analysis[J]. Opt Eng, 2013, 52(5): doi:10.1117/1.OE.52.5.051202.
- [7] Sung L P, Nadal M E, McKnight M E, et al. Optical reflectance of metallic coatings: Effect of aluminum flake orientation[J]. Journal of Coatings Technology, 2002, 74(932):55-63.
- [8] Park J M, Jeong S J, Park S J. Flake orientation in injection molding of pigmented thermoplastics[J]. J Manuf Sci Eng-Trans ASME, 2012, 134(1):141-153.
- [9] 蒋炳炎, 谢磊, 吴旺青, 等. 微尺度流道中流体流动前沿的喷泉流动仿真[J]. 高分子材料科学与工程, 2006(5):5-9.
- Jiang Bingyan, Xie Lei, Wu Wangqing, et al. Simulation of fountain flow for micro-channel fluid front[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006(5):5-9.
- [10] 詹春毅, 岑运福. 注射成型中充模阶段熔体喷泉流动的研究[J]. 塑料制造, 2006(7):76-78.
- Zhan Chunyi, Cen Yunfu. Study on fountain melt flow during molding process[J]. Plastics Manufacture, 2006(7):76-78.
- [11] Weon J I, Song S Y, Choi K Y, et al. Quantitative determination of scratch-induced damage visibility on polymer surfaces[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(10):2 649-2 654.
- [12] Liu P, Browning R L, Sue H J, et al. Quantitative scratch visibility assessment of polymers based on Erichsen and ASTM / ISO scratch testing methodologies[J]. Polymer Testing, 2011, 30(6):633-640.
- [13] Jiang H, Browning R L, Hossain M M, et al. Quantitative evaluation of scratch visibility resistance of polymers[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(21):6 324-6 329.
- [14] Weon J I, Cho J H, Song S Y, et al. Quantitative evaluation of scratch-induced damage on polymer surfaces using a colorimetric analysis[J]. Macromolecular Research, 2010, 18(6):610-613.
- [15] 杨波, 李永华, 庞承焕, 等. 硅酮耐划伤剂对车用聚丙烯内饰材料性能的影响[J]. 塑料工业, 2011(11):111-114.
- Yang Bo, Li Yonghua, Pang Chenghuan, et al. Effect of silicone anti-scratch agent on PP interior performance for automobile[J]. China Plastics Industry, 2011(11):111-114.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>