

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.012

注塑工艺对 ASA 光泽的影响

朱春龙¹, 季得运², 邱卫美²

(1. 上海大众汽车有限公司, 上海 201805; 2. 上海锦湖日丽塑料有限公司, 上海 201107)

摘要:采用双螺杆挤出机加入消光剂等助剂制备了不同光泽的高耐候丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA),并研究了注塑温度、注射速度、模具温度、保压压力以及保压时间等注塑工艺对 ASA 注塑制品表面光泽的影响。结果表明,消光剂在 ASA 中有很好的哑光效果,通过控制其添加量可以获得力学性能和低光泽综合性能优异的哑光 ASA。注塑工艺对 ASA 光泽研究结果显示,模具温度和注塑温度是影响 ASA 表面光泽的最主要工艺参数。在合理的注塑加工范围内,适当地提高注塑温度、模具温度和保压压力,以及适当地延长保压时间可以获得低光泽效果优异的注塑件。

关键词: ASA; 注塑工艺; 光泽

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0057-05

Influence of Injection Molding Process on Gloss of ASA

Zhu Chunlong¹, Ji Deyun², Qiu Weimei²

(1. Shanghai Volkswagen Co. Ltd., Shanghai 201805, China; 2. Shanghai Kumhosunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 201107, China)

Abstract: High weather resistance acrylonitrile-styrene-acrylate(ASA) plastic with different gloss were prepared by twin screw extrusion machine through adding matting agent and other agents, and the influence of the injection molding process, including injection temperature, injection speed, mold temperature, packing pressure and packing time on its gloss were investigated. The results show that the homemade matting agent in ASA has good matte effect, the ASA with balanced mechanical properties and low gloss can be obtained by controlling the adding amount of the matting agent. In addition, injection molding processes of ASA reveal that mold temperature and injection temperature are the main process parameters which mostly affect the gloss of ASA. In a reasonable range of processing window, the excellent low gloss injection molding products can be obtained while increasing appropriately of injection temperature, mold temperature, packing pressure, and extending appropriately the packing time.

Keywords: ASA; injection molding process; gloss

丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)的化学结构和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)相似,是丙烯酸酯类橡胶与丙烯腈、苯乙烯的接枝共聚物。其中,苯乙烯赋予了良好的光泽和加工性,丙烯腈赋予了刚性与耐化学药品性,丙烯酸酯类橡胶则赋予了耐冲击性和耐老化性^[1-9]。由于其不含双键结构的丙烯酸酯类橡胶替代了丁二烯橡胶,只有小于 290 nm 波长的光波才能对其产生化学键的破坏,因此 ASA 的耐候性能远远高于 ABS^[10-14]。此外,ASA 具有优异的力学性能、良好的热稳定性和着色性。ASA 最早是由德国的 BASF 公司实现工业化生产,随后日本的日立化成公司、美国的通用电气公司、Dow 公司等也实现了工业生产。国内对 ASA 的研究起步晚,20 世纪 90 年代初至今,浙江大学、北京化工大学、兰化研究院、大连理工大学以及吉林

工业大学做了相关研究工作,但无论是合成还是改性、加工方面的研究成果都很少^[11]。

通常,材料在实际应用中对其制品表面的光泽要求较高,一方面通过对材料的配方改进可以获得需要的光泽效果制品^[15-16],另一方面注塑工艺对最终制品的光泽影响也很大,因此调控合理的注塑工艺是非常重要的^[17]。上海锦湖日丽塑料有限公司自 2001 年以来,先后生产出性能优异的 ASA 及聚碳酸酯(PC)/ASA,尼龙(PA)/ASA,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/ASA 等合金产品,已经广泛用于汽车、电子电器、建材、户外体育器材等领域^[4]。

笔者采用双螺杆挤出机制备了力学性能优异

联系人: 朱春龙, 工程师, 硕士, 主要从事用于汽车零部件的新型材料的开发和应用

收稿日期: 2015-04-23

的 3 种不同光泽效果的高耐候 ASA,主要应用于汽车领域,如格栅、后视镜支架、三角块等零部件,并研究了注塑工艺对其表面光泽的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯乙烯-丙烯腈塑料(SAN):韩国锦湖石化公司;

ASA 胶粉:韩国锦湖石化公司;

耐热剂:市售;

加工助剂(润滑剂、抗氧剂、光稳定剂):市售;

消光剂:上海锦湖日丽塑料有限公司。

1.2 主要仪器和设备

双锥高速混合机:W 型,川田(上海)有限公司;

双螺杆挤出机:CET35 型, $L/D=44:1$,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机:JM138Ai-svp/2 型,震雄机器厂有限公司;

电子万能试验机:Z010 TE 型,德国 ZWICK 公司;

万能冲击试验机:CT-106 型,台湾力通实业有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:RL-11B1 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

维卡软化温度测试仪:HDT/Vicat 40-197-100 型,德国 Coesfeld 公司;

密度测试仪:GF-300D 型,日本 A & D 公司;

光泽度测试仪:Multigloss 268 型,日本柯尼卡美能达公司。

1.3 试样制备

按照表 1 所示的材料配方,准确称量各原料,并在高速混合机内充分搅拌混合后,经计量装置送入双螺杆挤出机中,在螺杆的输送、剪切作用下,物料熔融、混合,再经挤出、牵条、冷却、切粒步骤,得到 3 种不同光泽的 ASA 粒子。

表 1 不同光泽 ASA 配方

材 料	ASA1	ASA2	ASA3
SAN 树脂	60	60	60
ASA 胶粉	30	30	30
耐热剂	10	10	10
消光剂		1	2
加工助剂	1.2	1.2	1.2

通过调控注塑温度、模具温度、保压压力以及保压时间等工艺参数来研究注塑工艺对 ASA 表面光泽度的影响。根据制得的 ASA 特性,注塑

温度选择为 230~260℃,模具温度为 30~90℃,保压压力为 30%~55%[5.25~9.625 MPa,注塑机的最大(100%)压力为 17.5 MPa,为方便后面的结果与讨论用最大压力的百分数来表示],保压时间为 5~14 s,注射速度控制在 26~63 g/min。在注塑过程中,只改变一个注塑工艺参数进行注塑。将双螺杆挤出机制备的不同光泽 ASA 注塑成有光面和皮纹面的标准样板(尺寸为 210 mm×140 mm×3 mm)。

1.4 性能测试与表征

按照 DIN 标准,将不同光泽的 ASA 粒子分别注塑力学性能试样,室温存放 48 小时后再进行测试。每个测试项目重复至少 5 次,最终的测试结果取算术平均值;

冲击性能按照 DIN ISO 179 测试,冲击能量为 4 J;

弯曲性能按照 DIN ISO 178 测试,测试速度为 14 mm/min;

维卡软化温度按照 DIN ISO 306 测试,测试条件为 220℃,10 kg;

密度在 23℃条件下按照 DIN ISO 1183 测试;

光泽度测试:使用光泽度测试仪对不同光泽的 ASA 标准样板进行光泽度测试,每次测试 3 个位置,结果取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同光泽的高耐候 ASA 力学性能

3 种不同光泽效果的 ASA 力学性能如表 2 所示。

表 2 3 种不同光泽的 ASA 力学性能

测试项目	ASA1	ASA2	ASA3
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	12.7	11.4	10.2
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	不断	不断	不断
弯曲强度/MPa	86.3	85.9	83.7
弯曲弹性模量/MPa	2150	2180	2070
维卡软化温度/℃	101.1	101.3	101.0
MFR/[g·(10 min ⁻¹)]	4.5	3.8	3.6
密度/(g·cm ⁻³)	1.08	1.08	1.08

由表 2 可知,随着消光剂添加量的增加,ASA 的缺口冲击强度和 MFR 均逐渐降低^[15],这是因为消光剂为不熔的交联聚合物,消光剂与 ASA 共混后,会增加体系的黏度,导致 MFR 下降。同时,消光剂与 ASA 的相容性较差,使其在冲击时更容易发生破坏,即缺口冲击强度降低。而消光剂的引入对 ASA 的其它力学性能影响不大。此外,ASA 体系中,当消光剂的添加量为 2 份时,即 ASA3 的力学性能

依然满足各大汽车主机厂的材料标准要求,但综合考虑 ASA 体系的注射成型及实际应用性能,消光剂的添加量不宜超过 2 份。

2.2 注塑温度对光泽度的影响

图 1 为注塑温度对不同光泽 ASA 光泽度的影响。由图 1 可以看出,ASA 标准样板的光泽度与消光剂的添加量呈反比,即不熔的消光剂引入到 ASA 后,会导致注塑制品的表面变得粗糙,呈现出低光泽效果。标准样板的光面和皮纹面光泽度在不同的注塑温度条件下表现出不同的结果。随着注塑温度的升高 3 种 ASA 的光面光泽度逐渐升高而皮纹面光泽度却逐渐降低。在相同的注塑工艺条件下,初始光泽最低的 ASA3 的光泽度始终是最低的。此外,230℃和 260℃注塑可使 ASA3 光面光泽度的差异达到 20 个单位。这是由于注塑温度升高,材料的流动性变得更好,注塑时材料复制模具表面的能力更强。这一结果与 M. J. Oliveira^[17]的研究结果一致。但注塑温度不能过高,否则会导致材料发生降解。因此,根据制品的光面或皮纹面对光泽不同的需要,可在树脂的加工温度范围内通过注塑温度来调节。

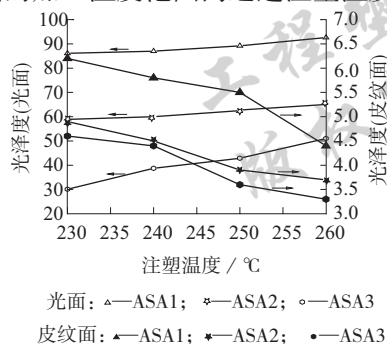


图 1 注塑温度对不同光泽 ASA 光泽度的影响

2.3 模具温度对光泽度的影响

3 种高耐候 ASA 的光泽度和模具温度的关系见图 2。光面和皮纹面光泽度与模具温度的关系相反,随着模具温度升高,3 种 ASA 的光面光泽度逐渐升高,而皮纹面光泽度逐渐下降。此外,不同的模具温度造成光面光泽度的差异最多可达 60 个单位,皮纹面光泽度的最大差 7 个单位,可见模具温度对光泽的影响是非常大的。较高的模具温度有利于熔体在型腔内的流动和填充,能更好地复制模具表面。而当模具温度较低时,注塑过程中熔体在型腔中的冷却速度相对较快,保压时间短,熔体不能充分地贴合模具。但过高的模具温度不仅延长了成型周期,还易导致注塑制品出模后形成翘曲、收缩等缺陷。因此,在注塑成型加工过程中控制合适的模具温度

是至关重要的。

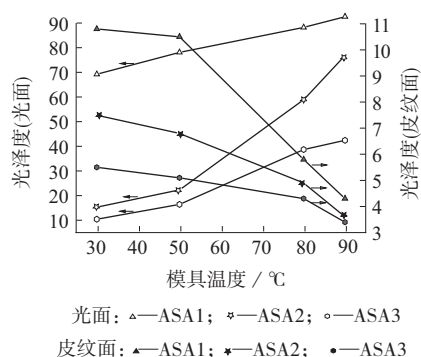


图 2 模具温度对不同光泽 ASA 光泽度的影响

2.4 保压压力对光泽度的影响

图 3 为保压压力对不同光泽 ASA 光泽度的影响。由图 3 可以看出,采用不同的保压压力注塑 3 种不同光泽的 ASA 时,随着保压压力的增加,光面光泽度逐渐升高而皮纹面光泽度逐渐降低。保压压力提高 25% 可使 ASA2 和 ASA3 的光面光泽度分别增加近 10 和 15 个单位,皮纹面光泽度降低 1 个单位左右。这是由于保压压力增加,使熔体在模具型腔内填充得更密实,即能更好地复制模具表面,因此光面光泽度提高而皮纹面光泽度降低。但在实际加工过程中要合理设置保压压力,过高的保压压力可能会引起制品飞边、内应力大等缺陷。

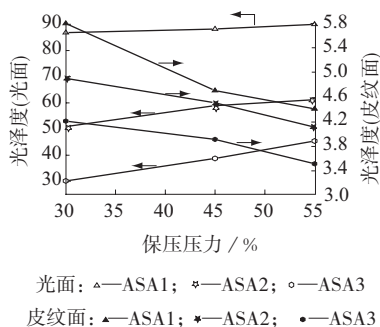


图 3 保压压力对不同光泽 ASA 光泽度的影响

2.5 保压时间对光泽度的影响

图 4 为保压时间对不同光泽 ASA 光泽度的影响。从图 4 可以看出,保压时间由 5 s 延长到 8 s 后,光面光泽度升高而皮纹面光泽度降低,ASA2 和 ASA3 光面光泽度分别增加近 5 和 10 个单位,3 种 ASA 的皮纹面光泽度分别降低 0.5 个单位。继续延长保压时间至 14 s,3 种 ASA 的光面和皮纹面光泽度基本不再变化,这是由于适当的延长保压时间可以使熔体更好地填充模腔,但树脂在一定的时间内已经冷却,继续增加保压时间时不能使熔体更充分地填充,不能起到进一步提高熔体复制模具的能力,

因此光泽度不再发生变化。

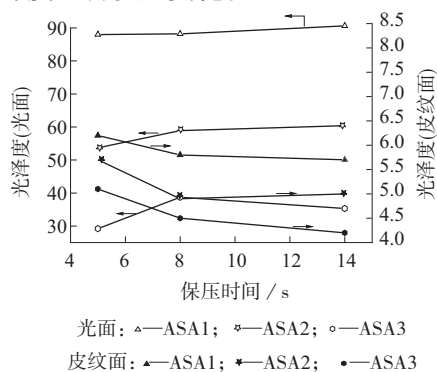


图 4 保压时间对不同光泽 ASA 光泽度的影响

2.6 注射速度对光泽度的影响

图 5 为注射速度对不同光泽 ASA 光泽度的影响。从图 5 可以看出,光面和皮纹面的光泽度基本不随注射速度的变化而变化,即注射速度对 ASA 的光泽度基本没有影响。

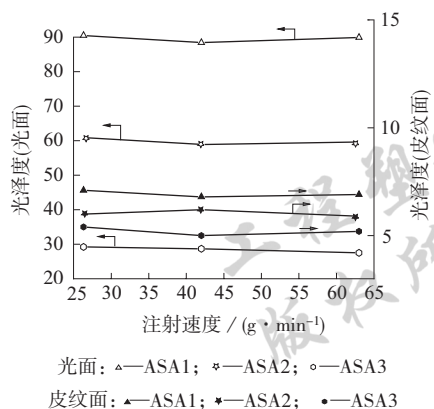


图 5 注射速度对不同光泽 ASA 光泽度的影响

3 结论

(1) 将消光剂添加到 ASA 体系中,可以获得低光泽的注塑制品,同时冲击强度和 MFR 有所下降,但只要控制合理的消光剂添加量,就能平衡光泽和力学性能及加工性,从而获得综合性能优异的产品。

(2) 提高注塑温度、模具温度、保压压力,有利于提高制品光面光泽、降低皮纹面光泽,适当地延长保压时间,可以提高制品光面光泽、降低皮纹面光泽。而注射速度对材料光泽度的影响很小。工艺参数按对光泽的影响程度大小顺序为模具温度>注塑温度>保压压力>保压时间>注射速度。在相同的注塑工艺条件下,初始光泽度最低的 ASA3 的光泽度始终是最低的。

(3) 在注塑过程中要综合考虑材料的加工性、成型制品的性能设定工艺参数。在合理的加工范围内,提高注塑温度、模具温度、保压压力以及适当延长保

压时间可以获得皮纹面低光泽效果更好的产品。

参考文献

- [1] 邱卫美,田冶.ASA 及其合金的性能与应用[J].塑料工业,2008,36(7):53-55.
Qiu Weimei, Tian Ye. Characterization and application of ASA resin and its alloy[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(7):53-55.
- [2] Tolue S, Moghbeli M R. Preparation of ASA structural latexes via seed emulsion polymerization[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(12):714-720.
- [3] Moghbeli M R, Tolue S. ASA structural rubber latex particles as impact modifier for SAN copolymer[J]. Iranian Polymer Journal, 2011, 20(2):137-146.
- [4] 邱卫美.ASA 的性能及其应用[J].物料与应用,2008(5):62-63.
Qiu Weimei. The properties and applications of ASA resin[J]. Materials & Application, 2008(5):62-63.
- [5] 马令庆,赵祥迎,林润雄,等.悬浮聚合法制备 ASA 及其性能研究[J].现代塑料加工应用,2012,24(1):9-11.
Ma Lingqing, Zhao Xiangying, Lin Runxiong, et al. Preparation of ASA resin by spension polymerization and study of its properties [J]. Modern Plastics Procession and Applications, 2012, 24(1):9-11.
- [6] 周海鸥,孙梅,王峰.ASA 制备方法的新进展[J].应用化工,2010,39(8):1 231-1 236.
Zhou Haiou, Sun Mei, Wang Feng. New development of ASA resin synthesizing process[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(8):1 231-1 236.
- [7] Zhang Wei, Zhang Jun. Toughening effect of PNBR on ASA / SAN binary blends[J]. Journal of Vinyl Additive Thchnology, 2014, 20(10):268-274.
- [8] 单桂芳,张军,程东霞,等.挤出级 SAN/ASA 共混物在毛细管流变仪中的熔体破碎现象[J].工程塑料应用,2014,42(4):46-50.
Shan Guifang, Zhang Jun, Cheng Dongxia, et al. Melt fracture of extrusion SAN / ASA blends in capillary flow[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4):46-50.
- [9] Liang Y L, Moghbelli E, Sue H J, et al. Effect of high temperature annealing on scratch behavior of acrylonitrile styrene acrylate copolymers[J]. Polymer, 2012, 53:604-612.
- [10] 周霆,董建廷,田冶,等.加工助剂对挤出级 ASA 流变性能的影响[J].工程塑料应用,2010,38(12):39-42.
Zhou Ting, Dong Jianting, Tian Ye, et al. Effects of processing aids on the rheological behaviors of extrusion ASA resin [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):39-42.
- [11] 马令庆,林润雄.耐候型 ASA 的制备及其性能研究[J].塑料工业,2012,40(5):110-114.
Ma Lingqing, Lin Runxiong. Study on preparation and properties of weather-resistant ASA resin[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):110-114.
- [12] Ramteke A A, Maiti S N. Mechanical properties of polycarbonate

- / modified acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116:486-492.
- [13] Rimdusit S, Damrongsakful W P, Saramas D, et al. Characterization of coconut fiber-filled polyvinyl chloride / acrylonitrile styrene acrylate blends[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2011, 30(20):1 691-1 702.
- [14] 刘信社,张广成,姜晴莉.ASA/PVC 彩色共挤异型材的研制[J]. 新型建筑材料, 2004(9):11-14.
- Liu Xinshe, Zhang Guangcheng, Jiang Qingli. Preparation of ASA / PVC color coextrusion shaped profile[J]. New Building Materials, 2004(9):11-14.
- [15] Gallucci R, Vernon M. Low gloss thermoplastic blends:US, 4894416[P].1990-01-16.
- [16] Chang M O, Padwa A R. Low gloss ASA resin:US, 6395828 [P].2002-05-28.
- [17] Oliveira M J, Brito A M, Costa M C. Gloss and surface topography of ABS:A study on the influence of the injection molding parameters[J]. Polym Eng Sci, 2006, 10:1 394-1 401.

正确选择医用塑料 PVC 及 PS 的灭菌方法

现如今,医用塑料广泛应用到无菌医疗器械行业,企业生产的产品不同决定了灭菌方法的不同:要选择正确的灭菌方法,应进行必要的科学论证,确保其产品的灭菌方法适应性。当前一些医疗器械企业并没有详细的剖析在《医疗器械灭菌过程开发、确认和常规控制要求》中的“灭菌过程开发”这一重要环节。

现在无菌医疗器械企业的塑料制品,大部分采用环氧乙烷灭菌,往往忽视灭菌方法的适应性,导致某种特殊产品本身材料的化学性能发生改变、或使某种性能要求超标,这样会使该类塑料制品存在许多不利的因素。

常规的灭菌方法大致有:湿热、干热、辐射、气体、过滤除菌等灭菌方法。对这些灭菌方法的灭菌机理及对产品材料特性的影响都应进行深入的了解,保证此灭菌方法的适应性,这样才能避免一些重大事故的发生。

1 聚氯乙烯(PVC)

用这种材料制备的无菌医疗器械,一般不能用湿热、干热、辐射、过滤除菌,只能用于气体灭菌——环氧乙烷灭菌。

采用湿热、干热灭菌,会使产品形状发生改变,甚至受热溶解;采用辐射灭菌会使 PVC 材料本身发生化学反应,使 PVC 释放出氯气和一些有毒物质;过滤除菌一般用于药液或液体灭菌,同样不适合 PVC 材料的医疗器械。

而环氧乙烷对 PVC 几乎没有化学作用,因为其灭菌机理不破坏产品形状以及材料特性,对于采用环氧乙烷灭菌的产品,应对环氧乙烷残留量进行严格控制。环氧乙烷的致癌性虽然尚不明确,但其毒性、致敏、影响生育能力这些是不能忽视的。

2 聚苯乙烯(PS)

对这种材料采用辐射灭菌—— γ 射线的灭菌方法。

首先需要对 PS 的一些性质进行简单了解,从而能得出结论,选择合适的灭菌方法。

(1) 物理性质。

普通 PS 树脂为无毒、无臭、无色的透明颗粒,玻璃化转变温度 $80 \sim 90^\circ\text{C}$,似玻璃状脆性材料。其制品具有极高的透明度,透光率可达 90% 以上,电绝缘性能好,易着色。加工流动性好、刚性好及耐化学腐蚀性好等。

普通 PS 的缺点是性脆、冲击强度低,易出现应力开裂、

耐热性差及不耐沸水等。

(2) 化学性质。

PS 的化学稳定性比较差,可以被多种有机溶剂(如芳烃、卤代烃等)溶解,会被强酸强碱腐蚀,不抗油脂,在受到紫外光照射后易变色。

以上性质决定 PS 不能用湿热、干热灭菌,否则会使产品软化变形;也不能用过滤除菌。

另外,环氧乙烷是有机物,化学性质非常活泼,又称氧化乙烯,是一种最简单的环醚。醚类也是常见的有机溶剂,如乙醚、环氧丙烷等。环氧乙烷对 PS 有着一定的溶解能力,因此使用环氧乙烷灭菌,PS 上残留的环氧乙烷量常较高,即使通过放置一段时间、通风等其它因素也很难达到合格的残留率。

而辐射灭菌—— γ 射线对 PS 原料及其产品没有破坏,也没有其它有毒物质生成,是当今以 PS 为原料的食品包装、医疗器械的主要灭菌方法。(中国聚合物网)

高品质柔性塑料电极研发成功,工业潜力明显

北京大学纳米化学研究中心成功制备出高品质聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/石墨烯柔性塑料电极,并在此基础上批量制备了 PET/石墨烯/金属纳米线复合型柔性导电薄膜。其在恶劣的工作环境中显示出优良的耐久性能,在下一代柔性电子和光电子领域有重大的潜在应用价值。

北京大学纳米化学研究中心的研究人员开发出一种新的卷对卷连续快速生长石墨烯薄膜的方法,并开发了卷对卷热压印—电化学快速鼓泡转移方法,实现了石墨烯从铜箔生长基底直接向工业用 PET 柔性透明塑料基底的连续化无损转移,从而制备了高品质 PET/石墨烯柔性塑料电极。在此基础上,研究人员在石墨烯快速转移过程中,将金属纳米线(银纳米线、铜纳米线等)网络直接封装在石墨烯与柔性塑料基底之间,批量制备了 PET/石墨烯/金属纳米线复合型柔性导电薄膜。

这种复合型柔性透明电极显示出超高的导电性和透光性、优异的柔性和抗剥离性能、出色的化学稳定性和耐腐蚀性。这种连续卷对卷 CVD 生长—封装转移—无损剥离的快速制备石墨烯薄膜方法突破了诸多技术瓶颈,实现了高品质石墨烯薄膜和高性能柔性透明电极的连续化和规模化生产,具有工业化生产的潜力。(Feijiu 网)