

不同加工工艺对 ABS 金属闪光效果影响的研究

王 斌¹ 周 霆¹ 董建廷¹ 刘跃进² 李荣群¹ 辛敏琦¹

(1. 上海锦湖日丽塑料有限公司, 上海 201107; 2. 青岛海尔洗衣机开发部, 青岛 266010)

摘要 采用铝粉颜料、硅酸铝系珠光粉、红色染料与(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂共混的方法制备了具有金属闪光效果的 ABS 材料,研究了螺杆组合、不同塑料基材、二次加工、挤出温度、螺杆转速等对 ABS 金属闪光效果的影响,通过光学显微镜对各体系的微结构进行观察。研究发现,铝粉在 ABS 基材中沿流动方向取向分布,且螺杆组合与不同塑料基材对金属闪光效果的影响较大。不同的螺杆组合决定了铝粉及硅酸铝在 ABS 中的粒径与分布,而不同的塑料基材则从基材本身透明度的不同导致了视觉效果差异。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 金属闪光效果 加工工艺 螺杆组合 铝粉

随着人们对产品外观要求的越来越高,具有珠光、闪光效果的特殊色彩产品越来越受到推崇。传统的加工方案是采用喷涂工艺,但是喷涂加工一方面工序复杂,生产成本低;另一方面喷涂加工过程中容易产生环境污染。因此,目前比较流行的是采用在塑料基材中直接添加金属铝粉颜料、云母钛珠光颜料等具有特殊色彩颜料的方案^[1-3]。

铝粉是一种重要的金属颜料,在涂料、油墨、塑料中有着广泛的应用。目前关于铝粉的研究主要集中在铝粉的表面改性及熔接痕的消除方法。P. M. Karlsson 等^[4-5]采用甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯包覆铝粉以提高其与塑料基材的相容性与分散性,而 Liu H 等^[6]则采用 20% 的(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)包覆的方法提高铝粉的抗腐蚀性。K. W. Rawson 等^[7]采用了新成型工艺,通过控制铝粉在聚丙烯中的取向来实现消除熔接痕的目的。而有关加工工艺对铝粉相态影响方面的研究报道则很少。由于加工工艺对塑料的性能有着非常重要的影响^[8],所以笔者采用具有广泛应用的(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂为基材,重点研究了加工工艺对材料金属闪光效果的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS: 728, 上海锦湖日丽塑料有限公司;

ABS: 722, 含有少量 PMMA, 上海锦湖日丽塑料有限公司;

铝粉颜料: 片状, 粒径 100 ~ 250 μm , 市售;

硅酸铝珠光颜料: 片状, 粒径 40 ~ 300 μm , 市售; 红色染料: 市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚塑料机械

有限公司;

注塑机: JN88-E 型, 震雄机械有限公司;

光学显微镜: BX51M 型, 日本奥林巴斯公司;

毛细管流变仪: RH2000 型, 英国马尔文公司;

高速混合机: SHR-10 型, 张家港白熊科美机械公司。

1.3 试样制备

将 ABS、1% (质量分数, 下同) 的铝粉颜料、0.2% 的硅酸铝珠光颜料及少量红色染料投入到高速混合机中混合 5 min, 然后在双螺杆挤出机上挤出造粒, 其中挤出加工温度为 230℃。将所得粒料在 90℃ 下干燥 4 ~ 6 h 后再注塑成高光色板。

1.4 微结构观察

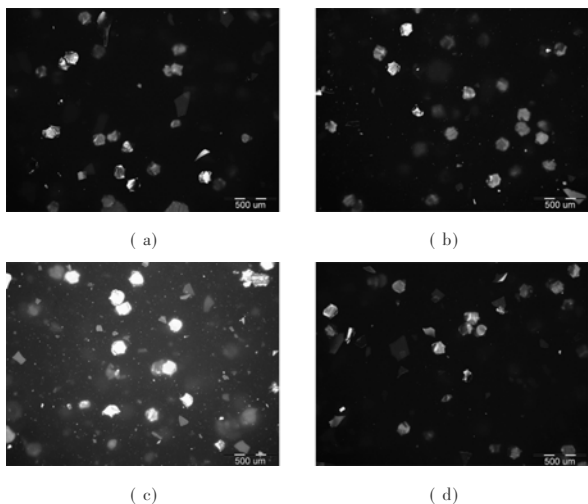
采用光学显微镜观察铝粉和硅酸铝在 ABS 基材中的微相结构。

2 结果与讨论

2.1 不同螺杆组合对 ABS 金属闪光效果的影响

图 1 示出不同螺杆组合对 ABS 金属闪光效果的影响。图 1 中从 a 至 c, 其挤出加工螺杆组合的剪切强度依次增强。图中金色闪光的颗粒为铝粉颜料, 而呈透明不规则片状的为硅酸铝珠光颜料。从图 1 可知, 空间分布着大量细微的颗粒状固体, 经放大发现, 该细微颗粒大部分为铝粉颗粒, 少许为硅酸铝, 粒径在 10 μm 以下, 说明铝粉与硅酸铝均有被破碎现象。与原生颗粒对比可以发现, 经挤出剪切共混后, 铝粉粒径的改变程度很小, 与原始粒径相当, 为 100 ~ 250 μm , 意味着铝粉的破碎是从边缘开始被剪切打碎。而硅酸铝珠光颜料原始粒径本身分布很宽, 但是经剪切分散后, 其发生破碎的现象非常

明显,残留的 100 μm 以上粒径的薄片很少。经螺杆剪切后大部分的片状硅酸铝被破碎成极小的颗粒,而且随着螺杆组合剪切作用的加强,其破碎的程度显著增加。强剪切螺杆组合(图 1c)制备的金属闪光 ABS 空间分布的细小颗粒远比弱剪切组合(图 1a)时密集,而且存在的大粒径片状硅酸铝很少。相反,由弱剪切组合(图 1a)制备的金属闪光 ABS 空间里则相对存在明显的粒径较大的片状硅酸铝,而细小颗粒状的粒子要少得多。同样是中等剪切螺杆组合的挤出工艺,采用铝粉与片状硅酸铝经侧喂料通过螺杆的方式制备的金属闪光 ABS(图 1d),其片状硅酸铝的尺寸保持性明显高于主喂料方式(图 1b),空间分布的较大尺寸的片状硅酸铝明显较多,细微颗粒较少。说明采用侧喂料的方式缩短了颜料在螺杆中的停留时间,使剪切作用减弱,相应地,铝粉与硅酸铝破碎的几率也随之降低。



a—弱剪切螺杆组合,主喂料; b—中等剪切螺杆组合,主喂料
c—强剪切螺杆组合,主喂料; d—中等剪切螺杆组合,侧喂料

图 1 不同螺杆组合对 ABS 金属闪光效果的影响

铝粉与片状硅酸铝的粒径分布及取向状态直接影响着宏观的视觉效果。其中铝粉起到了基础性的金属闪光效果的作用,而片状硅酸铝则在该基础上进一步强化了闪光的效果。宏观上,闪点(包括铝粉和硅酸铝)空间分布越密集、均匀,尺寸分布越宽,闪烁效果的立体感、层次感越强。图 2 为中等剪切加工条件下垂直于流动方向的横截面照片。从图 2 可知,片状铝粉基本上是沿流动方向取向排列的。这样的结构大大增加了反射光线的面积,使得金属闪光效果进一步增强。如图 1 中 b、c 的宏观视觉效果明显优于 a、d。但是强剪切螺杆组合容易造成 ABS 中橡胶成分的老化降解,从而影响其力学性能,

而采用中等剪切的螺杆组合既能体现强烈的金属闪光效果,又能获得均衡的物理性能,所以更适宜该金属闪光效果 ABS 材料的制备。

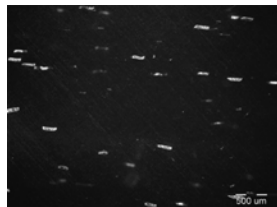
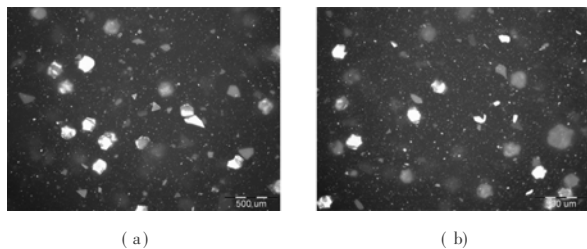


图 2 中等剪切加工条件下垂直于流动方向的横截面照片

2.2 二次加工对 ABS 金属闪光效果的影响

图 3 示出重复挤出对 ABS 金属闪光效果的影响。从图 3 可知,挤出一次后,铝粉的粒径没有发生明显的变化,而片状硅酸铝的粒径略有降低;挤出二次后,较大粒径的片状硅酸铝(100 μm 以上)已经很少,形成的细小颗粒在空间的分布更为密集。但是在宏观视觉上,两者的金属闪光效果的差异并不大。



(a) 挤出一次; (b) 挤出二次

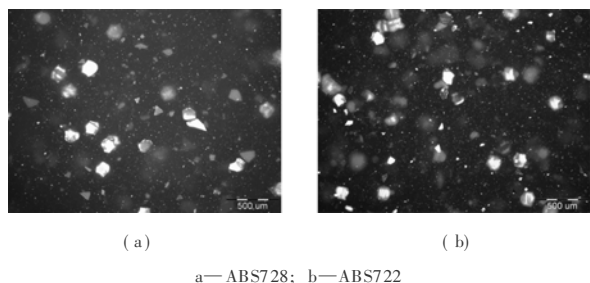
图 3 重复挤出对 ABS 金属闪光效果的影响

由上述分析可知,铝粉宏观视觉上提供了闪点的基础,而片状硅酸铝则在这个基础上进一步增强了闪光和立体感的作用,所以片状硅酸铝的破碎达到一定程度后,就能获得超强的闪烁效果,若再进一步提高破碎程度,该特殊效果的提高幅度则不明显。该实验表明笔者制备的金属闪光效果的 ABS 具有回收循环利用的可行性。

2.3 不同塑料基材对 ABS 金属闪光效果的影响

为了进一步研究金属闪烁效果的影响因素,笔者还研究了不同塑料基材对该特殊效果的影响。图 4 是分别以 ABS728 与 ABS722 为基材制备的金属闪光效果的光学显微照片。从图 4 可发现,采用不同基材时铝粉与片状硅酸铝的空间及粒径分布的情况较为近似,说明经历相同挤出工艺后,受到的剪切作用类似。图 5 示出 ABS728 与 ABS722 的粘度与剪切速率曲线。从图 5 可以得知,ABS728 与 ABS722 的粘度与剪切速率曲线的差异不明显,也再一次验证了两者在成型过程中所受的剪切应力相差

不大。仔细观察 ABS722 体系, 可以发现有很多表面以下深层次的深红色铝粉存在, 明显多于 ABS728 体系, 而表层的金色与白色的铝粉分布的数量则相当。这是由于 ABS722 中有少量的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 存在, 使体系的透明性增加。所以在宏观视觉上可以看到更深层次的铝粉和硅酸铝, 视觉上闪光点的分布更加密集, 能形成更加强烈的立体层次感的金属闪光效果。但由于 ABS728 的流动性设计范围更广, 更适宜大尺寸制件的注射成型, 加之经济性上的考虑, 实际使用中通常优选 ABS728, 本研究也选择的是 ABS728。



a—ABS728; b—ABS722

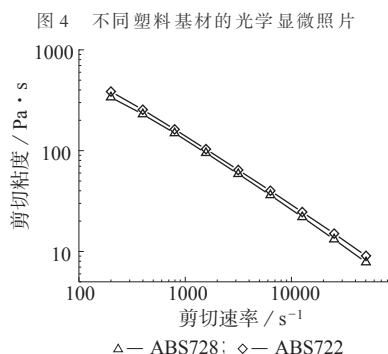


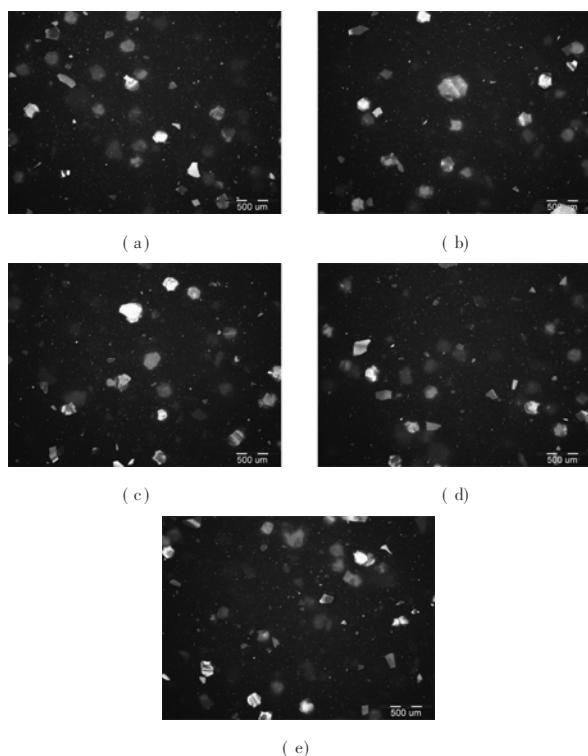
图 5 ABS728 与 ABS722 的粘度与剪切速率曲线

2.4 挤出温度与螺杆转速对 ABS 金属闪光效果的影响

图 6 示出不同挤出温度与螺杆转速对 ABS 金属闪光效果的影响。从图 6 可知, 在挤出温度 210 ~ 250 °C、螺杆转速 300 ~ 450 r/min 条件下, 铝粉与硅酸铝的空间与粒径分布情况均相差不大。从宏观视觉上观察其闪光效果的差异也比较小。挤出温度与螺杆转速的改变导致了挤出过程中施加在物料上的剪切应力发生了改变。低挤出温度时, 体系粘度高, 受到的剪切应力就相对较大。挤出温度与螺杆转速对金属闪光效果的影响远没有螺杆组合的大。

3 结论

加工工艺与塑料基材对 ABS 金属闪光效果有着很大的影响。其中螺杆组合剪切作用的强弱与基材的不同是影响金属闪光效果较大的两个因素, 前



a—210 °C, 370 r/min; b—230 °C, 370 r/min;
c—250 °C, 370 r/min; d—230 °C, 300 r/min;
e—230 °C, 450 r/min

者主要是因为改变了片状硅酸铝在空间与粒径尺寸分布, 与铝粉共同形成颗粒状的密集闪光点, 而后者主要是改变了基材的透明度, 从而使可以从视觉上观察到更深层次的铝粉和硅酸铝。而二次加工、挤出温度与螺杆转速对 ABS 金属闪光效果的影响并不明显。

参考文献

- [1] Ferguson, Russell L. Today's aluminum pigments[J]. JCT Coatings Tech, 2004(7): 48 - 50.
- [2] 刘鹏, 徐明霞. 云母基珠光颜料的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(6): 36 - 38.
- [3] 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, 2006, 22(6): 280 - 282.
- [4] Karlsson P M, Esbjornsson N B, Holmberg K. Admicellar polymerization of methyl methacrylate on aluminum pigments[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 337(2): 364 - 368.
- [5] Muller B, Paulus A, Lettmann B, et al. Amphiphilic maleic acid copolymers as corrosion inhibitors for aluminum pigment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(11): 2169 - 2174.
- [6] Liu H, Ye H, Tang X. Aluminum pigment encapsulated by in situ copolymerization of styrene and maleic acid[J]. Applied Surface

Science, 2007, 254(2): 616-620.

- [7] Rawson K W, Allan P S, Bevis M J. Controlled orientation of reflective pigment and optical property characterization of injection-molded polypropylene [J]. Polymer Engineering and Science,

1999, 39(1): 177-189.

- [8] 刘成伟,高原,王静江,等.不同螺杆组合和加料工艺对改性ABS力学性能的影响[J].工程塑料应用, 2006, 34(2): 60-63.

STUDY ON EFFECT OF PROCESSING CONDITIONS ON METALLIC FLASHING COLOR OF ABS

Wang Bin¹, Zhou Ting¹, Dong Jianting¹, Liu Yuebin², Li Rongqun¹, Xin Minqi¹

(1. Shanghai Kumho-Sunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 201107, China;

2. R&D Department of Washing Machine, Qingdao Haier Co. Ltd., Qingdao 266010, China)

ABSTRACT Aluminum pigment, aluminum silicate pearlescent and red dye were blended with (acrylonitrile/butadiene/styrene) copolymer (ABS) resin, and the metallic flashing color ABS composites were prepared by a twin-screw extruder. The effect of the screw configuration, extrusion temperature, screw speed, various kinds of plastic matrix and different processing conditions, including secondary processing conditions on metallic flashing color were systematically studied. With the observation of the microstructures of metallic flashing color ABS, it could be found that Aluminum powder were orientation distribution along the flow direction in the ABS resin, and different screw configurations and plastic matrix had a greater influence on metallic flashing color effects. The particle sizes and distribution of aluminum powder and aluminum silicate pearlescent were strongly dependent on the screw configurations, meanwhile, visual effects of ABS were determined by the different choices of plastic matrix with different transparency.

KEYWORDS ABS, metallic flashing color, processing condition, screw configuration, aluminum pigment

美国可降解塑料年增速 16.6%

弗里多尼亚公司一项最新研究显示,美国可降解塑料需求将每年增长 16.6%,到 2014 年增至约 14.7 万 t,市值达到 3.8 亿美元。

弗里多尼亚称,虽然可降解塑料进入市场已有几十年,但发展一直受到高成本及低性能的制约。目前,消费者对环境友好产品的关注度大幅提高,未来市场机遇将来自产能的持续增长、日益严格的环境法规、美国对石化产品的依赖及消费者对可持续、环境友好包装材料需求的增长。

研究报告指出,聚乳酸(PLA)和淀粉基塑料目前主宰市场,未来需求都将高速增长。PLA 市场规模将每年增长 20.5%,2014 年增至约 6.3 万 t;淀粉基塑料市场规模每年将增长 11.2%,2014 年增至约 3.8 万 t;近几年问世的新秀聚羟基脂肪酸酯(PHA)市场规模 2014 年将达到约 1.6 万 t。

研究报告称,虽然 PHA 的销售量在 2009 年可以忽略不计,但在未来 10 年将经历飞速增长,成为推动降解塑料市场增长的主导类产品。增长的动力主要来自于产能的大幅提高,富有竞争力的价格以及在注射成型工艺中表现出高性能的新品开发。

(中国化工报)

杜邦推出可与食品接触的新型聚合物

杜邦高性能聚合物部门推出新型产品系列,指定为“FG”食品级别,符合食品接触应用要求。

杜邦的 FG 食品级别包括多种产品,例如杜邦™ Hytel 热塑性聚酯弹性体、Delrin 聚甲醛树脂、Zytel® HTN 高性能聚酰胺树脂、Crastin® PBT 热塑性聚酯树脂、Zytel 尼龙系列、Rynite® PET 热塑性聚酯树脂和 Sorona® EP 热塑性聚合物。杜邦食品级别产品能够满足多个地区的规范要求,其中包括美国 FDA(食品和药品管理局)、欧洲食品级认证 No.

2002/72/EC 和欧盟 GMP 生产管理规范 ECNo. 2023/2006。

杜邦高性能聚合物部门食品级别全球市场经理 Bill Hasink 说:“通过开发 FG 食品级别材料,我们将杜邦在聚合物科学、质量、安全和全球食品市场的规范要求所积累的经验 and 专业技术带给客户。我们的产品种类繁多,可以满足各种应用要求。我们还拥有全球生产网络和供应优势,并能够为加工商提供熟练的技术支持。”

(塑料新闻)

拜耳高性能聚氨酯复合材料在华亮相

2010 年 9 月 15 日在北京开幕的第十六届中国国际复合材料工业技术展上,拜耳材料科技公司展出的高性能聚氨酯复合材料受到广泛关注。其最新开发的由聚氨酯拉挤技术生产的产品与传统材料相比,具有更高的强度和更好的隔热保温效果,并首次用于制作窗框和集装箱,成为节能减排的新亮点。

采用拜耳独特拉挤工艺生产的 Baydur PUL 聚氨酯拉挤窗框,具有高尺寸稳定性、比强度和刚性,隔热保温效果十分理想。该材料不含有机挥发物,为节能建筑提供了新思路和技术解决方案。据了解,在我国,建筑的门窗能耗约占围护部件总能耗的 40%~50%,因此增强门窗的保温隔热性能,减少门窗能耗,是改善室内热环境质量和提高建筑节能水平的重要环节。

Baydur PUL 还成功应用在 EKO-FLOR 复合地板系统。由于其高拉挤效率、高强度和刚性、出色的抗冲击性和耐磨性,为集装箱行业提供了理想的地板材料。与传统的以木质为基础的材料相比,使用 Baydur PUL 聚氨酯拉挤工艺材料可减重 22%,从而降低集装箱运输的油耗和成本。传统集装箱木地板使用寿命为 5~10 a,而采用 Baydur PUL 的 EKO-FLOR 聚氨酯拉挤地板的使用寿命可超过 20 a。(中化报)