

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.023

添加剂对吹塑级 ABS 脱模性能的影响

周霆¹, 杨豪², 李赵波¹, 钟鸿鹏¹, 崔衍荣¹

(1. 上海锦湖日丽塑料有限公司, 上海 201107; 2. 浙江吉利控股集团有限公司, 杭州 310051)

摘要:以吹塑级丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) BM510 为基体, 分别添加含氟加工助剂、烯丙基磺酸钠抗静电剂及硅酮类脱模剂对其进行改性以提高脱模性能, 经挤出机挤出造粒后对混合物的脱模性能进行了系统研究。转矩流变仪和接触角测试仪测试结果表明, 上述 3 种添加剂均可有效降低 ABS 的表面能和平衡扭矩, 改善其脱模性能, 且对塑化加工性能影响不大; 其中含氟加工助剂对 ABS 脱模性能的改善效果最为显著。平板流变仪和热重分析的结果表明, 这 3 种添加剂的加入使 ABS 的熔体强度略微增加, 这样更有利于吹塑; 而添加剂并没有对 ABS 的热稳定性产生明显的影响, 也就意味着其不会对 ABS 的吹塑成型加工产生负面作用。

关键词: ABS; 吹塑; 添加剂; 脱模性能; 表面能

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0113-05

Study on Demoulding Performance of Blow-Molding Grade ABS with Different Additives

Zhou Ting¹, Yang Hao², Li Zhaobo¹, Zhong Hongpeng¹, Cui Yanrong¹

(1. Shanghai Kumho-Sunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 201107, China; 2. Zhejiang Geely Holding Group Co. Ltd., Hangzhou 310051, China)

Abstract: Three sorts of additives, such as fluoride processing agent, sodium allylsulfonate antistatic agent and silicone mould release agent, were respectively added into blow-molding grade ABS BM510 to improve the demoulding property. Then the mixtures were extruded and pelletized for the comparison of the demoulding performance. Haake torque rheometer and contact angle meter testing results show that the three additives can effectively decrease both the surface energy and balanced torque of ABS, which obviously improve the demoulding performance, moreover, they have slight effects on the plasticizing property. The fluoride processing agent is the best among the three additives to improve the demoulding performance of ABS. Plate rheometer and TGA analysis results indicate that the melt strength of ABS resin slightly increases with the addition of these additives, meaning that these additives are beneficial to the blowing molding of ABS. These additives have no obvious effects on the thermal stability of ABS, which means that there are no negative influences on the blow molding of ABS with the three additives.

Keywords: ABS; blow molding; additive; demoulding performance; surface energy

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 的脱模性能是影响其成型质量的重要因素之一, 一般纯 ABS 的脱模性能较差, 这不仅影响生产效率, 而且还会因为难以脱模而产生制件变形、顶针白印、尺寸偏差等问题。采用模具表面喷脱模剂的方法可以在一定程度上改善 ABS 脱模性能, 然而同时也会带来表面光泽变化、VOC 超标、油迹污染等新问题。对于 ABS 类塑料的挤出、吹塑成型而言, 研究人员一般在关注塑料流变性能 (如塑化能力、平衡扭矩、应力松弛等^[1-2]) 的同时, 还会关注其在挤出成型过程中容易出现的因熔体破裂、熔体流动不稳定而产生的鲨鱼皮之类的制件表面缺陷^[3-6]。值得注意的是, 脱模性能在 ABS 挤出、吹塑成型过程中所产生的影响也是十分显著的, 这是因为较差的脱模性能会影响清理时间, 从而影响生产效率。另外, 由于挤出、

吹塑成型过程中物料停留时间较长, 如果脱模性能不好, 会容易造成物料在金属筒壁上的粘附残留, 进而焦化分解成为杂质, 轻则造成表面颗粒麻点, 重则造成表面划痕、波纹, 严重损害制件的表面状况。

通过添加低表面能的添加剂或离子迁移型抗静电剂可以改善 ABS 的脱模性能。低表面能的添加剂主要包括润滑剂、硅酮、含氟加工助剂等^[7-8], 由于这些有机小分子物质能够迁移至 ABS 表面, 因此其可在塑料表面与金属模具之间形成一层薄膜, 从而不同程度地改善 ABS 的脱模性能, 同时还能改善熔体流动的不稳定性以缓解鲨鱼皮现象。离子迁移型抗静电剂也会迁移至表面, 亲水基团向外取向排

联系人: 周霆, 硕士, 主要从事 ABS、PC/ABS 塑料的改性应用研究

收稿日期: 2015-07-10

列吸水,形成单分子导电层,因而具有降低表面电阻的作用^[9],其迁移原理与硅酮、含氟加工助剂和润滑剂非常类似。詹学贵等^[10]以硬脂酸锌为脱模剂研究了其对热硫化硅橡胶性能的影响,发现脱模剂最佳用量为0.1~0.15份,较高的用量会导致胶料二次黄变。曹有贵等^[11]对含氟脱模剂的性能特点及合成工艺进行了研究总结。黄薇^[12]对有机硅脱模剂的制备工艺进行了系统的研究。

尽管脱模性能的重要性不言而喻,但是较为系统地研究不同添加剂对ABS脱模性能及其成型加工性能的影响的文献较少。为此,笔者着重考察了硅酮类脱模剂、含氟加工助剂及离子迁移型抗静电剂3种不同类型的添加剂对吹塑级ABS脱模性能、热稳定性和熔体强度的影响,以评估其实际应用的可行性。

1 实验部分

1.1 主要原料

吹塑级ABS:BM510,上海锦湖日丽塑料有限公司;

硅酮类脱模剂:MB50-007,美国道康宁公司;

烯丙基磺酸钠抗静电剂:ANT-190,上海道越化工科技有限公司;

含氟加工助剂:PPA-310,大金氟化工(中国)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:TE30型, $L/D=44:1$,南京科倍隆机械有限公司;

注塑机:JM138Ai-svp/2型,震雄机器厂有限公司;

转矩流变仪:HAAKE PolyLab OS型,德国哈克公司;

平板流变仪:RH2000型,英国马尔文公司;

接触角测量仪:OCA40Micro型,德国Dataphysics公司;

热重(TG)分析仪:QT-C-95型,德国Netzsch公司。

1.3 试样制备

参考3种不同类型添加剂的常规建议添加量,将质量分数均为1.0%的硅酮类脱模剂及烯丙基磺酸钠抗静电剂和质量分数为0.2%的含氟加工助剂分别与吹塑级ABS在高速混合机内高速混合5 min,然后加入到双螺杆挤出机中进行挤出造粒,挤出温度为200~230℃,螺杆转速为400 r/min,由

此制备的试样分别以试样A、试样B和试样C表示。采用相同挤出工艺制备不含以上3种添加剂的ABS,将其表示为空白试样。将造粒后的粒料在80℃下真空干燥16 h,然后用注塑机注塑成直径50 mm、厚度3.2 mm的圆形试样。注塑工艺参数为:温度230℃,模具温度80℃,保压压力6.1 MPa,保压时间10 s,注射速度控制在20~50 g/min。

1.4 性能测试与表征

(1) 脱模性能测试。

分别将50 g试样A、试样B、试样C以及空白试样加入到温度为200℃的转矩流变仪中进行混炼实验,转子的转速为200 r/min,混炼时间为15 min。实验中记录物料的平衡扭矩和塑化时间,以评价添加剂对ABS塑化效果的影响;实验结束后开启料仓观察物料对转子的粘模情况、记录清理物料的难易程度及清理时间,以此比较不同添加剂对ABS脱模性能的改善效果。

(2) 静态接触角测试。

图1为接触角 θ 的示意图。将注塑的试样水平放置于接触角测试仪的载物台上,然后用移液枪将100 μ L去离子水滴到试样上,通过调整载物台的位置使液滴处于最佳观测位置,再利用接触角测量仪测得4种试样与水的接触角 θ_1 ,重复实验3次,最终结果取平均值。利用相同测试方法测得4种试样与乙二醇的接触角 θ_2 ,最终利用Young方程计算得到4种试样的表面能及色散分量^[13],以进一步评价不同添加剂对ABS脱模性能的改善效果。

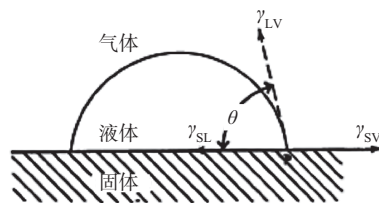


图1 接触角 θ 示意图^[14]

(3) 热稳定性测试。

利用TG分析仪测试4种试样的热稳定性。以氮气为测试环境,升温速率为20℃/min,升至600℃为止。

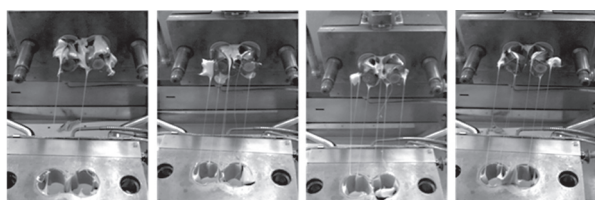
(4) 熔体强度测试。

将4种注塑试样用切样机分别切成直径为20 mm、厚度为3.2 mm的圆片,然后用平板流变仪对其熔体强度进行测试。测试条件为:温度190℃,扫描频率0.06~46 Hz,应力500 Pa,载物平板间距2 mm。

2 结果与讨论

2.1 不同添加剂对吹塑级 ABS 脱模性能的影响

图 2 为空白试样、试样 A、试样 B 及试样 C 对转矩流变仪中的转子的粘模情况。表 1 为 4 种试样在转矩流变仪中的平衡扭矩、塑化时间以及混炼结束后从转子上清理残料的时间。



(a) 空白试样; (b) 试样 A; (c) 试样 B; (d) 试样 C
图 2 4 种试样对转子的粘模情况

表 1 4 种试样的平衡扭矩、塑化时间和清理时间

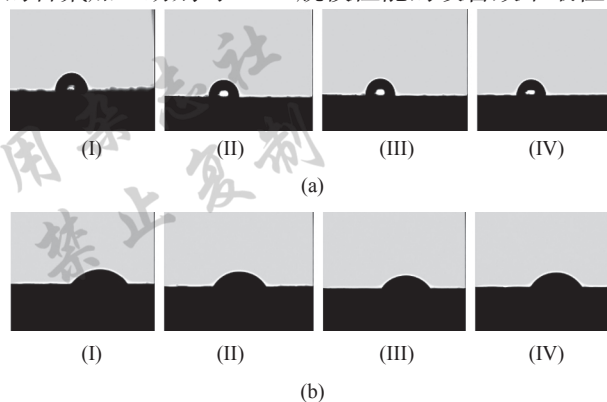
项 目	空白试样	试样 A	试样 B	试样 C
清理时间 /s	110	80	70	60
平衡扭矩 / (N·m)	1.8	1.0	1.0	1.0
塑化时间 /min	5	4	5	5

由图 2 可以看出,不含添加剂的 ABS 对转子的粘模情况最为严重,而加入 3 种添加剂的 ABS 对转子的粘模情况明显减轻;由表 1 可以看出,加入添加剂后清理时间以及平衡扭矩的减小也表明添加剂有效提高了熔融状态下 ABS 熔体表面的润滑性,使其易于从金属表面脱离,从而起到提高 ABS 脱模性能的作用。以上表明,这 3 类添加剂均可降低熔体的表面黏度,使 ABS 在转矩流变仪中的扭矩降低,达到提高脱模性能的目的。综合粘模程度及物料清理时间,可以发现含氟加工助剂对 ABS 脱模性能的改善效果最好,其次为烯丙基磺酸钠抗静电剂,再次为硅酮类脱模剂。这是因为,硅酮类脱模剂作为一种外润滑剂,主要通过在加工过程中析出到材料表面而起到外润滑作用,从而提高 ABS 的脱模性能;相比于硅酮,含氟加工助剂的 C—F 键能大且更稳定,并且间距短极化率低^[11],不仅能起到内外润滑剂的作用,还能更为显著地降低熔体的表面能,从而更为显著地提高 ABS 的脱模性能;而抗静电剂可以通过两亲性基团与 ABS 的相互作用迁移到熔体表面,从而达到降低熔体表面黏度、促使熔体易于同金属模具进行分离的目的。

此外,从表 1 中的塑化时间可以看出,3 种添加剂的加入并没有影响 ABS 原有的塑化效果,这说明这 3 种添加剂的加入不会影响 ABS 本身的塑化加工性能。

2.2 不同添加剂对吹塑级 ABS 表面能的影响

图 3 分别为水和乙二醇在空白试样、试样 A、试样 B 及试样 C 上的接触角照片。表 2 为 4 种试样的接触角值及据此计算得到的表面能。如表 2 所示,空白试样的表面能最高,而试样 A、试样 B、试样 C 的表面能依次降低。据研究报导,材料表面能与金属模具之间的粘结性有一定的关系,降低材料表面能可在一定程度上提高材料的脱模性能^[15]。由此可见,这 3 种添加剂均有助于降低 ABS 的表面能,从而改善了 ABS 的脱模性能。与其它两种添加剂相比,添加含氟加工助剂的 ABS 具有更低的表面能,从而使 ABS 更易于从金属模具表面脱离,结合转矩流变仪的实验结果,可进一步证明表面能最低的含氟加工助剂对 ABS 脱模性能的改善效果最佳。



I—空白试样; II—试样 A; III—试样 B; IV—试样 C
a—水; b—乙二醇

图 3 水和乙二醇在 4 种试样上的接触角示意图

表 2 4 种试样的接触角值及相应的表面能

试样类型	接触角 / (°)		表面能 / (mJ·m ⁻²)		
	水	乙二醇	总表面能	极性分量	色散分量
空白试样	88.50	48.78	47.66	47.20	0.46
试样 A	94.25	55.78	45.01	44.89	0.12
试样 B	86.50	47.60	44.68	43.56	1.12
试样 C	89.95	55.60	40.25	39.31	0.94

2.3 不同添加剂对吹塑级 ABS 热稳定性的影响

一般来说添加剂的分子量低,相比树脂,其热稳定较差。然而对于用于吹塑成型的 ABS 来说,由于热停留时间长,所以对添加剂的热稳定性提出了更高的要求。图 4 为空白试样、试样 A、试样 B 及试样 C 的 TG 曲线。通过对图 4 曲线进行分析可以看到,当温度上升到 400℃ 的位置时曲线开始出现拐点,400℃ 之前 4 种试样的热稳定性没有明显的变化,说明添加剂没有对 ABS 的热稳定性产生不利的影响;在 400~575℃ 之间,4 种试样的 TG 曲线虽然有细微的差异但总体趋势变化一致;575℃ 以后,

4种试样的质量保持率基本相同。此外,4种试样的TG曲线均只有一个相似的降解过程,说明这3种添加剂也具有较好的热稳定性,其在使用过程中不会因加工温度过高而提前降解从而影响材料的加工性能。上述实验结果说明3种添加剂均未对ABS BM510的热稳定产生显著的不利影响,皆可应用于ABS BM510这种材料中进行成型加工。

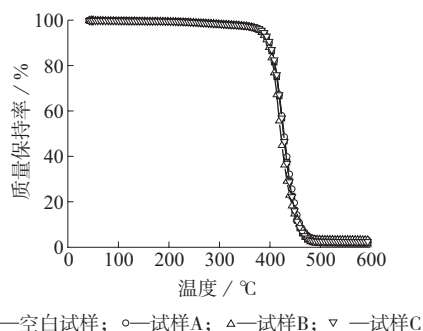


图4 4种试样的TG曲线

2.4 不同添加剂对吹塑级ABS熔体强度的影响

作为吹塑级的ABS,其熔体强度对吹塑成型加工至关重要。熔体强度过低就会造成材料下垂、厚薄不均甚至破裂。通过平板流变测得的储能模量 G' 可以用来表征熔体强度的大小。图5为空白试样、试样A、试样B及试样C的熔体强度曲线。由图5可以看出,添加3种添加剂后,ABS的熔体强度略有上升,表明这3种添加剂的加入有利于提高ABS的吹塑成型性能。

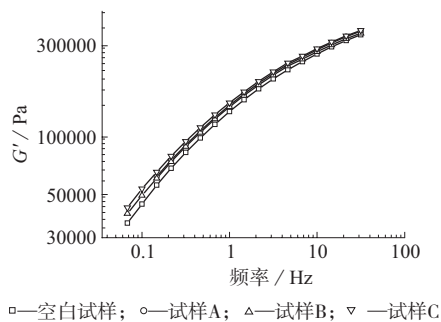


图5 4种试样的熔体强度曲线

3 结论

(1) 硅酮类脱模剂、烯丙基磺酸钠抗静电剂、含氟加工助剂这3种添加剂均能降低ABS BM510的表面能和平衡扭矩及其熔体对金属模具的粘连程度,有效提高ABS的脱模性能。

(2) 相比于其它添加剂,含氟加工助剂对ABS脱模性能的改善效果最为显著。

(3) 这3种添加剂的加入,略微提高了吹塑级ABS的熔体强度,且对其塑化加工性能及热稳定性

影响不大,所以可以应用于吹塑级ABS的实际吹塑成型中以改善ABS的脱模性能。

参考文献

- [1] 周霆,单桂芳,邱卫美,等.挤出级ASA树脂的应力松弛行为研究[J].工程塑料应用,2014,42(5):56-59.
Zhou Ting, Shan Guifang, Qiu Weimei. Study on stress relaxation behavior of extrusion ASA resin[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):56-59.
- [2] 周霆,董建廷,田冶,等.加工添加剂对挤出级ASA流变性能的影响[J].工程塑料应用,2010,38(12):39-43.
Zhou Ting, Dong Jianting, Tian Ye, et al. Effects of processing aids on rheological behaviors of extrusion ASA[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):39-43.
- [3] 单桂芳,张军,程冬霞,等.挤出级SAN/ASA树脂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.
- [4] Tao Zhenghong, Huang Jan-Chan. Observation of melt fracture of polypropylene resins in capillary flow[J]. Polymer, 2003, 44:719-727.
- [5] Ryohei K, Koji K, Takashi T, et al. Wall slip and melt-fracture of polystyrene melts in capillary flow[J]. Polymer, 2010, 51:2 221-2 228.
- [6] Nimish R, Savvas G. The effect of surface energy of boron nitride on polymer processability[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(8):1 543-1 550.
- [7] 郎笑梅,王淑英,何书艳,等.含氟流变剂在聚烯烃加工中的应用[J].塑料,2003,32(3):9-12.
Lang Xiaomei, Wang Shuying, He Shuyan, et al. Application of fluoropolymer modifier in PO mouding[J]. Plastics, 2003, 32(3):9-12.
- [8] Hauenstein D E, Cimbalik D J, Pape P G. Evaluation of process aids for controlling surface roughness of extruded LLDPE[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 1997, 3(3):242-248.
- [9] 蒋杰,徐战.塑料抗静电剂的研究进展[J].塑料工业,2006,34(5):49-55.
Jiang Jie, Xu Zhan. Process in study of antistatic agent of plastics[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(5):49-55.
- [10] 詹学贵,周沅香,蔡含宙,等.硬脂酸锌脱模剂对HTV硅橡胶性能的影响[J].有机硅材料,2014,28(2):100-104.
Zhan Xuegui, Zhou Bianxiang, Cai Hanzhou, et al. Effect on properties of HTV silicone rubber by zinc stearate[J]. Silicone Material, 2014, 28(2):100-104.
- [11] 曹友桂,章于川.含氟脱模剂的研究进展及展望[J].塑料包装,2011,21(6):29-32.
Cao Yougui, Zhang Yuchuan. The research progress and prospects of fluorochemical releasing agent[J]. Plastics Packaging, 2011, 21(6):29-32.

- 21(6):29-32.
- [12] 黄薇. 有机硅脱模剂(一)[J]. 有机硅材料, 2013, 27(6):467-470.
Huangwei. Organic silicon demoulding agent (1)[J]. Silicone Material, 2013, 27(6):467-470.
- [13] 罗晓斌, 朱定一, 石丽敏. 基于接触角法计算固体表面张力的研究进展[J]. 科学技术与工程, 2007, 7(19):4997-5004.
Luo Xiaobin, Zhu Dingyi, Shi Limin. Process in the calculation of solid surface tension based on contact angle method[J]. Science Technology and Engineering, 2007, 7(19):4997-5004.
- [14] Zisman W A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution evaluation of process aids for controlling surface[J]. Journal of Advances in Chemistry, 1964, 43:1-51.
- [15] 黄道生, 吴娟. 脱模剂对环氧模塑料性能影响的研究[J]. 电子与封装, 2009, 9(10):4-9.
Huang Daosheng, Wu Juan. Influence of waxes on the properties of EMC[J]. Electronics & Packaging, 2009, 9(10):4-9.

抗菌塑料理念早有, 至今仍有争议

近年来, 随着消费者对具有抗菌功能的家电更加热衷, 抗菌塑料受到广泛关注。然而, 由于抗菌塑料是通过在材料中添加抗菌剂制成的, 业界对抗菌塑料是否安全可靠仍存争议。

抗菌概念兴起早

据了解, 抗菌塑料是一类对沾污在塑料上的细菌、霉菌、酵母菌、藻类甚至病毒等起抑制或杀灭作用的塑料, 通过抑制微生物的繁殖来保持自身清洁。目前, 抗菌塑料主要通过普通塑料中添加少量抗菌剂的方法完成生产。

“中国抗菌产业的发展是从抗菌塑料在家电中的应用开始的。自1998年中国科学院理化技术研究所和海尔合作推出系列抗菌家电之后, 抗菌塑料在家电行业的应用量一直保持快速增长。”上海润河纳米材料科技有限公司营销部经理高效民表示。“随着人们对健康的要求逐渐提高, 以及受SARS, H5N1等频发公共卫生事件影响, 抗菌理念开始被更多的公众接受。而抗菌家电强制性国家标准的颁布实施, 则进一步推动了抗菌家电的发展。可以预见, 抗菌塑料在家电行业中的应用会越来越多。”

对此, 海尔冰箱用塑料采购负责人表示, 从1998年开始, 海尔就对消费者采取教育方式宣传抗菌家电的好处, 2001~2002年抗菌家电一度深入人心。之后, 海尔依然在宣传抗菌家电, 只是没有把抗菌作为一个宣传的重点。

亚太国际·科聚新材料山东区销售经理李杨对抗菌家电的前景有自己的看法。他说:“日本的抗菌马桶盖为抗菌家电概念‘添了一把火’。现在, 科聚新材料有专门的技术团队在研究抗菌塑料, 并且已经有方案。”他还透露, 近期, 客户询问比较多的抗菌材料是ABS, PP以及PC/ABS合金。现在, 一些家电企业宣传的“抗菌概念”是一个噱头, 但将来会不会成为趋势还不好说。

家电制造应用热情高

将抗菌防霉母粒按照一定的比例, 在注塑时添加到塑料粒子中, 塑料成型件就具备了抗菌或者抗菌防霉的效果。抗菌母粒也可以在抽丝(比如空调过滤网丝)时使用。“市面上60%左右的空调过滤网都是使用上海润河纳米的抗菌防霉产品制成的。”高效民骄傲地说。

对于家电哪些部位使用抗菌塑料更好, 高效民指出, 冰箱侧重于门封条、内胆、果蔬盒等的抗菌, 洗衣机下水管道的防霉、按钮薄膜的抗菌很重要, 空调主要侧重于空调过滤网的抗菌, 小家电侧重于与食物接触的部分和按钮薄膜的抗

菌, 厨房电器大多会在内胆涂层、按钮和把手上使用抗菌材料。目前, 上海润河纳米正在与万朗、金海三喜等家电配套企业合作, 共同开发冰箱用抗菌防霉门封条、内胆等产品。

美的采购中心塑料技术主任秦书扬指出, 美的也在一些家电上应用抗菌塑料, 例如冰箱的内胆或者门封条, 洗衣机长期与潮湿环境接触的零部件等。

抗菌效果存争议

有研究报告预测, 2015年, 全球抗菌塑料的工业应用市场规模将达到14亿英镑, 用于消费品的市场规模为10.3亿英镑, 全球高达20%的塑料制品将具有抗菌功能。

对此, 高效民指出, 目前中国抗菌塑料的使用比例还远远没有达到20%。由于之前抗菌家电没有相关标准, 抗菌概念被滥用, 导致消费者对抗菌家电的认知并不清晰甚至存在误区。另外, 目前整机厂将更多精力集中在互联网家电的建设上, 对抗菌家电的推广多有忽视。因此, 在中国, 抗菌家电有很大发展潜力。

索尔维有关负责人认为, 加了抗菌剂的材料有可能释放色渍、污渍物质, 食品或者衣物会将其吸收, 受到污染。抗菌概念表面上看起来不错, 但如果基础塑料性能不好, 会起到相反的效果。另外, 如果用抗菌塑料做成一个结构件, 长期与潮湿环境接触, 那么抗菌塑料必须同时具备耐高温、强度高的特性, 倘若同时还需要外观上的高透明, 坦白说, 目前的技术还达不到。如果家电企业选用抗菌塑料, 至少要选择耐化学性强的、表面张力较小的、抗油、抗污渍、隔水、耐磨等性能较好的材料, 满足家电制造的特殊需求。

不生产抗菌塑料的巴斯夫聚氨酯(中国)有限公司大中华特性材料消费品行业业务总监黄经山对抗菌塑料持否定态度。他认为, 抗菌塑料是将抗菌剂添加到塑料中制成的, 如果和食品直接接触, 可能有不确定的毒素释放出来, 甚至存在不但没杀死细菌还污染食品的风险。

对此, 高效民并不认同。他认为, 抗菌材料应用到塑料中, 要解决的问题是, 抗菌材料不能影响塑料本身的物理性能、化学性能及感光性能, 目前这些问题已经基本解决。他预计2015年会是家电抗菌行业的新元年, 中、日、韩3国在2015年3月举办的中国家用电器博览会上宣布成立中日韩抗菌联盟, 联盟的成立在抗菌史上开启了先河, 日本和韩国的家电抗菌标准将通过联盟传送到中国, 而中国家电业在受到这样标准的挤压下, 势必重举抗菌家电的大旗, 而这次的家电抗菌则不会再像十年前那样只停留在口号上。(环塑网)