

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.023

家电专用 ABS 耐候白色母的研制

刘鹏

(广东波斯科技股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 研究了 ABS 色母中钛白粉、抗氧剂、光稳定剂、调白颜料对 ABS 耐候性能的影响。结果表明,金红石钛白粉、抗氧剂和光稳定剂能够提高 ABS 的耐候性能。通过优化配方,研制出一种 UV-B 老化 168 h,色差 < 6.0 的家电专用 ABS 耐候白色母,其中钛白粉、光稳定剂、抗氧剂、调白颜料的质量分数分别为 30%,30%,5%,0.01%。

关键词: 色母粒; ABS; 耐候性; 色差

中图分类号: TQ625 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0096-04

Development of ABS Weather-resistant White Masterbatch for Household Appliances

Liu Peng

(Guangdong Bosi Sci. & Tec. Co. Ltd., Guangzhou 510530, China)

Abstract : The influence of titanium dioxide, antioxidants, light-stabilizers and pigment on the durability of ABS was studied. It was found that the durability of ABS could be improved by rutile titanium dioxide, antioxidants, light-stabilizers. The ABS masterbatch for household appliances was prepared by optimizing the formulation design. The color difference of ABS is less than 6.0, after 168 h exposure to UV-B light. Where the mass fraction of titanium dioxide, antioxidants, light-stabilizers and pigment is 30%, 30%, 5% and 0.01% respectively.

Keywords : masterbatch ; ABS ; weather resistance ; color difference

色母是把超常量的颜料或染料均匀地载附于树脂之中而得到的聚集体,又称颜料浓缩物,是一种新型高分子材料专用着色剂,由颜料(染料)、载体和添加剂三种基本要素组成^[1]。它具有分散性好、无污染、容易计量等优点,广泛应用于挤出、注塑、吹塑等行业。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)具有良好的表面光泽和耐化学药品性,坚韧、质硬,加工性良好,在家电领域广泛使用^[2]。但 ABS 中含有聚丁二烯橡胶相,在光热作用下容易发生黄变现象。随着我国家电出口份额逐年增大,以及人民生活水平的提高,家电塑料部件在使用和运输过程中颜色的稳定性受到广泛关注^[3]。

目前,国内外高档家电用 ABS,均要求 UV-B 灯下老化 168 h,色差变化 ≤ 6.0 。笔者研究了 ABS 色母配方中的钛白粉、抗氧剂、光稳定剂和调白颜料对 ABS 老化色差的影响。并开发出性能良好的高档家电专用的 ABS 耐候白色母。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS : 757, 台湾奇美实业股份有限公司;

抗氧剂: B225, 瑞士汽巴公司;

受阻胺型光稳定剂: 4050H, 巴斯夫公司;

紫外线吸收剂: UV-326, 巴斯夫公司;

金红石型钛白粉、锐钛型钛白粉、炭黑、颜料红(53:1)、分散剂等: 市售。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京广达化工装备有限公司;

注塑机: HTF60 型, 海天塑机集团;

悬臂梁冲击机: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

万能试验机: XWW-10A 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

紫外光老化仪: QUV/Spray 型, 美国 Q-Lab 公司;

色差仪: CR-400 型, 苏州宇宏光电科技有限公司;

X-荧光光谱仪: EDX 3000D 型, 江苏天瑞仪器

联系人: 刘鹏, 博士, 总工程师, 主要从事色母粒、功能母粒和塑料改性研究开发工作

收稿日期: 2013-04-11

股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) 色母制备。

将颜料、助剂、载体树脂于高速混合器中混合 2 ~ 5 min, 混合料经双螺杆挤出机挤出、冷却、干燥、切粒制得色母粒。挤出温度为 150 ~ 210℃。

(2) 冲击样条和色板制备。

将色母粒和 ABS 树脂混合均匀并在 80℃ 下干燥 3 h。干燥后的混合料直接加入注塑机中注塑冲击样条和色板。注射温度为 190 ~ 210℃。

1.4 性能测试

(1) 耐候测试采用 UV-B 紫外灯老化, 辐照强度为 0.55 W/m², 12 h 为一个循环, 连续测试 168 h。一个循环中光照时间 8 h, 光照期间黑板温度为 (60 ± 3)℃; 黑暗时间为 4 h, 黑暗期间无冷凝水冷凝, 黑板温度为 (50 ± 3)℃。

(2) 冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试; 拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试; 弯曲性能 GB/T 9341-2000 测试; 保留率为添加色母和不添加色母 ABS 测试数据的百分比, 测试环境温度 25℃, 所得测试结果为同组样品 10 次测试数据的平均值。

(3) 水分按 GB/T 6284-2006 测定, RoHS 六元素采用 X- 荧光光谱仪测定。

(4) 色差测试, 以老化前的色板色差作为标准, 采用色差仪测试相对色差。

2 结果与讨论

2.1 钛白粉种类对 ABS 老化色差的影响

白色颜料主要有钛白粉 (二氧化钛)、铅白、氧化锌、锌钡白、硫化锌, 其中钛白粉是最重要也是最常用的白色颜料。钛白粉有板钛型、锐钛型、金红石型三种晶体结构。板钛型由于其晶体结构不稳定, 不具有工业价值而未被使用^[4]。图 1 示出色母中钛白粉类型对 ABS 老化色差的影响。从图 1 可以看出, 随着老化时间的延长, ABS 色差均逐渐增大, 其中

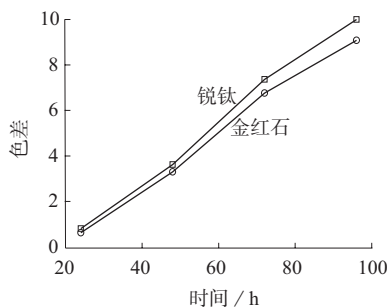


图 1 色母中钛白粉类型对 ABS 老化色差的影响

添加金红石钛白粉的色差明显小于添加锐钛的。这说明含金红石钛白粉的色母耐候性能更佳。此外, 金红石钛白粉具有很强的遮盖力和着色力。

在选择钛白粉时, 要优选纳米级、粒径分布窄的蓝色调锆包膜钛白粉。钛白粉的粒径越小、粒径分布越窄, 钛白粉的反射率、分散性就越高, 其着色的 ABS 制品的光泽度、耐候性越好。钛白粉本身存在光化学活性、晶格缺陷、较强的吸附性等缺点, 因此高档的金红石钛白粉必须经过表面处理, 可以封闭钛白粉的光催化作用, 改善其分散性和稳定性, 提高颜料的耐候性。目前, 金红石钛白粉的包膜剂主要有铝、硅、锆等的盐, 其中锆包膜不仅能提高层间结合力, 还能显著掩蔽二氧化钛晶格表面上的光活性基团, 提高二氧化钛的耐候性、光泽度和耐久性^[5]。选蓝色调钛白粉是因为蓝色调能给人以新鲜和悦目的感觉, 白家电也是以蓝白色调为主。

2.2 抗氧剂对 ABS 老化色差的影响

在色母生产过程中, 通常采用熔融造粒工艺, 为防止色母发生热氧化降解, 抗氧剂是必不可少的添加剂, 图 2 是添加和不添加抗氧剂的色母对 ABS 老化色差的影响。从图 2 可以看出, 色母中添加抗氧剂后 ABS 的耐候性能更佳。这说明对 ABS 树脂而言抗氧剂不仅能减少热氧化作用, 还能减少光氧化作用。这明显与 PS 树脂不同, PS 树脂中添加抗氧剂, 对 PS 光氧化没有贡献^[6]。这可能是因为 ABS 中含有聚丁二烯, 对氧化十分敏感。因此, 在 ABS 耐候白色母的开发中, 要适当添加抗氧剂。抗氧剂主要有主抗氧剂 (受阻酚等) 和辅助抗氧剂 (亚磷酸酯和含硫抗氧剂等), 主辅抗氧剂复合使用效果更佳。值得注意的是, 某些抗氧剂会与钛白粉作用, 而发生黄变现象。

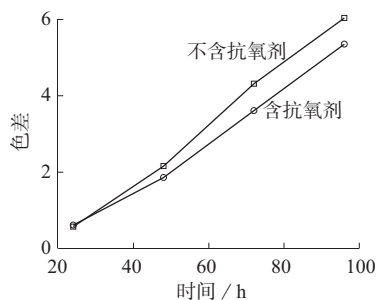


图 2 色母中抗氧剂对 ABS 老化色差的影响

2.3 光稳定剂对 ABS 老化色差的影响

光稳定剂是能防止或延缓高分子材料发生光老化作用的物质。在 ABS 耐候色母中光稳定剂的

选择关系到耐候色母开发的成败。图3考察了色母中光稳定剂对ABS老化色差的影响。从图3可以看出,含有光稳定剂的色母明显提高ABS的耐候性能。且紫外线吸收剂(UV-326)与自由基捕获剂(4050H)共用有明显的协同效应。这是因为紫外线吸收剂能够吸收300~400 nm的紫外线,屏蔽紫外线引起的聚合物光氧化降解。而自由基捕获剂可捕获聚合物氧化产生的自由基,终止聚合物的光氧化降解反应。

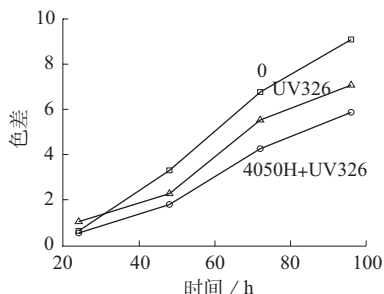


图3 色母中光稳定剂对ABS老化色差的影响

紫外线吸收剂与自由基捕获剂并用不仅能够显著降低ABS的色差变化,还能显著提高ABS的冲击强度保持率。如刘冠文^[7]的研究表明ABS中添加0.2% UV327人工老化200 h,冲击保留率为85%,添加0.1% UV327和0.1% HALS770的ABS人工老化200 h,冲击保留率提高到91%,因此开发ABS耐候色母应选用紫外线吸收剂与自由基捕获剂并用,提高ABS的综合性能。

2.4 调白颜料对ABS老化色差的影响

ABS白色母为达到不同色相要求,通常会添加微量的蓝色、黄色、绿色、黑色颜料来调整颜色。图4是色母中调白颜料对ABS老化色差的影响,从图4可以看出,在色母中加入少量的炭黑,能够提高ABS的耐候性能。这是因为一方面炭黑能够吸收紫外线,另一方面,炭黑表面的羟基、羧基、类酯基等含氧基团能够与ABS树脂光氧化产生的自由基反应,阻碍ABS树脂老化。从图4还可以看出,添加

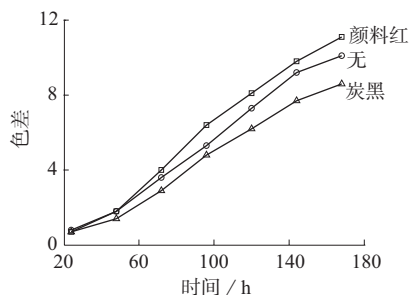


图4 色母中调白颜料对ABS老化色差的影响

颜料红53:1的色母会降低ABS的耐候性。因此在开发ABS耐候白色母时要综合考虑,选择合适的调白颜料来调整色相。值得注意的是炭黑能够和某些抗氧剂反应,降低抗氧剂的抗氧化效果;钛白粉和有机染料、钴蓝等共用时会导致这些着色剂褪色,影响ABS的老化色差。

2.5 ABS耐候色母的主要性能指标

通过对ABS耐候色母中钛白粉、抗氧剂、光稳定剂和调白颜料的优化,开发了一种家电专用ABS耐候白色母,其中钛白粉、光稳定剂、抗氧剂、调白颜料质量分数分别为30%,30%,5%,0.01%。表1给出色母各项检测结果。从表1可看出,该色母分散优良,168 h老化色差为5.6,且对被着色树脂的力学性能影响很小,能够满足高档家电对ABS要求。

表1 ABS耐候色母的检测结果

项目	QB/T 2894-2007 要求	检测结果
外观	颜色均一、无杂质、异色	颗粒大小均一、无杂质、异色、两连粒颗粒
分散性	无色流、色纹、色斑; > 0.6 mm 黑点0个; 0.3~0.6 mm 黑点≤1个, < 0.3 mm 黑点≤6个	无色流、色纹、色斑、黑点
冲击强度保留率/%	≥88	96
拉伸强度保留率/%	≥90	99
弯曲强度保留率/%		98
色差变化		5.6
含水率/%	≤0.5	0.2
RoHS 要求		六元素均未检出

3 结论

(1) 金红石钛白粉、光稳定剂和抗氧剂能够提高ABS色母的耐候性能,调白颜料会影响ABS色母的耐候性。

(2) 色母中紫外线吸收剂与自由基捕获剂并用对ABS的耐候性有协同作用。

(3) 在开发ABS白色母时要综合考虑颜料、添加剂之间的相互作用。选择原材料时,尽可能充分利用它们的协同效应,避免对抗效应。

(4) 研制的ABS耐候色母分散优良且对被着色树脂的力学性能影响很小,UV-B老化168 h树脂色差变化<6.0,能够满足高档家电对ABS的要求。

参考文献

- [1] 武鹏,郭婷,乔辉,等. 纳米CaCO₃对高浓度聚烯烃色母粒色彩性能的影响[J]. 工程塑料应用,2009,37(11):22-25.
Wu Peng, Guo Ting, Qiao Hui, et al. Effect of nano-CaCO₃ on color properties of high concentration polyolefine masterbatch [J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):22-25.
- [2] 赵青. ABS树脂的耐候性改良[J]. 塑料科技, 1990(4):24-27.

- Zhao Qing. Improved weatherability of ABS resin [J]. *Plastics Science and Technology*, 1990(4):24-27.
- [3] 杨华军, 桑杰, 严星恒. 耐候 ABS 材料研究 [J]. *环境技术*, 2011(6):28-21.
- Yang Huajun, Sang Jie, Yan Xingheng. Study on ABS property of resistance to weathering [J]. *Environmental Technology*, 2011(6):28-21.
- [4] 邹建, 高家诚, 王勇, 等. 纳米 TiO_2 表面包覆致密 SiO_2 膜的试验研究 [J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(1):71-73.
- Zou Jian, Gao Jiacheng, Wang Yong, et al. Trial Study on nanosize TiO_2 coated by dense SiO_2 film [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2004, 22(1):71-73.
- [5] 戚蓉. 氯化法钛白粉的无机表面处理 [J]. *中国涂料*, 2006, 21(8):39.
- Qi Rong. Inorganic surface treatment of chloridization titanium white [J]. *China Coatings*, 2006, 21(8):39.
- [6] 汉斯·茨魏费尔. 塑料添加剂手册 [M]. 5 版. 北京: 化学工业出版社, 2004:224.
- Hans Zweifel. Handbook of plastics additives [M]. 5rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:224.
- [7] 刘冠文. ABS 耐候性研究 [J]. *合成材料老化与应用*, 2008, 37(2):28-31.
- Liu Guanwen. Study on ABS property of resistance to weathering [J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2008, 37(2):28-31.

2013 年 6 月份塑料市场点评

目前全球经济发展前景依旧不容乐观, 经济形势仍显脆弱, 近日世行下调了今年全球经济增长预期, 将经济增速预期从 1 月份预测的 2.4% 下调至 2.2%。本月备受瞩目的美联储宣布将维持现有的超低利率和量化宽松货币政策, 以进一步刺激就业增长和经济复苏, 而美联储主席伯南克也表示, 若无意外会在年内开始缩减购债规模, 这令市场情绪全面逆转, 大宗商品震荡走低。欧元区经济在缓慢复苏, 不过潜在风险依然较大。其 5 月经济景气指数、企业景气指数以及消费者信心指数较 4 月均有所改善。欧元区 5 月制造业 PMI 萎缩幅度也有所放缓。国内方面, 内外需低迷令中国制造业难以走出困境, 新出炉的中国 6 月汇丰制造业 PMI 预览值降至 48.3, 创九个月低位, 且为连续两个月陷入萎缩, 预计二季度经济增速继续放缓。

表 1 2013 年 6 月份塑料市场涨跌榜

产 品	月初价格 / (元 · t ⁻¹)	月末价格 / (元 · t ⁻¹)	涨跌幅 / %	
通用塑料	薄膜级 PE-LD	11 300	11 500	1.77
	拉丝级 PP	10 500	10 450	-0.48
	注塑级 PP	11 050	11 100	0.45
	注塑级 PE-HD	11 200	11 150	-0.45
	拉丝级 PE-HD	11 800	11 500	-2.54
	薄膜级 PE-LLD	10 700	10 650	-0.47
	电石法 5 型 PVC	6 520	6 620	1.50
	ABS	14 450	14 650	1.38
	PS	13 350	13 250	-0.75
工程塑料	PA66	22 900	22 800	-0.44
	PMMA CM205	17 050	17 000	-0.29
	PA6	19 900	20 000	0.5
	PC 1100	18 100	18 000	-0.55
	POM M90	9 800	9 800	0.0
	PET	9 850	9 600	-2.54

(1) 通用塑料。

进入 6 月份, 国内 PVC 企业整体开工率虽较 5 月份有提升, 但整体不高, 且受前期检修影响供应依旧不足, 企业整体库存偏低位, 报价高挺, 同时为弥补前期亏损, 陆续上调报价。为保持利润, 企业合理调整销售半径, 就近消化为主, 导致主流华东、华南 PVC 消费市场到货有限, 货源持续偏紧,

报价自然是水涨船高。截至发稿, 普通 5 型电石料华东主流在 6 600 ~ 6 650 元 / t 自提; 华南主流在 6 780 ~ 7 850 元 / t 自提; 山东主流在 6 460 ~ 6 530 元 / t 送到; 河北主流在 6 380 ~ 6 450 元 / t 送到; 河南主流在 6 500 元 / t 左右送到。

本月国内聚烯烃市场走势先扬后抑, 中上旬在货少及石化频频调涨支撑下, 市场连续走高, 但临近月底, 随着出货难度增加, 市场开始震荡回落。月底拉丝级聚丙烯和聚乙烯线性及低压拉丝及注塑料等产品均出现下滑, 跌幅在 50 ~ 100 元 / t, 主要是下游塑编、农膜、渔网丝等行业需求跟进乏力, 国内供应充裕。其他级别的聚烯烃产品依旧维持高位, 尤其高压料因国内货源依旧偏紧, 本月涨幅在 200 元 / t, 价格到 11 500 元 / t 左右。近期各国经济数据表现欠佳, 加重市场对全球经济担忧情绪, 国际原油连续下跌, 线性期货跟随下滑, 打压市场交投气氛。同时长时间的交投僵持, 导致贸易商盈利困难, 盼跌心态渐浓。随着供需矛盾的逐步升级, 石化降价预期增强, 预计短期市场下行压力较大, 建议密切关注宏观经济、石化销售策略及供需情况变化。

(2) 工程塑料。

本月 PC 市场行情令人揪心, 原料市场再度领跌, 跌速之快令人咋舌, 买涨不买跌刺激, 下游厂商看多动少, 场内报盘几度下滑, 截止收盘华东市场注塑级低端商谈 17 600 ~ 18 000 元 / t, 中高端商谈 18 000 ~ 20 500 元 / t, 较月初跌幅高达 200 ~ 800 元 / t。厂商面来看, 因利润挤压, 出厂报价坚守, 是本月场内唯一的薄弱支撑, 限制多数产品下行空间。临近月末, 上海拜耳出厂下调 300 元 / t, 市场反应平淡, 称已在预期之内, 且多等待其他厂家下调动向。成交面来看, 本月初恰逢第二十七届橡塑展, 场内人气略显清淡, 然伴随展会结束, 此状况并无明显改进, 受此打压, 市场明稳暗跌, 大单及现款交易让利明显, 部分甚至达 400 ~ 500 元 / t 的让利幅度, 市场陷入混乱。供需面来看, 当前整体开工率维持 50% 上下, 但下游滞缓, 多数开工仅维持二三成左右。终端需求制约, 供需矛盾日趋明显, 临近月末, 黄金、原油、股市暴跌再度打压市场, 利空叠加, 料短期市场阴跌延续。

(卓创资讯)