

PC/ABS 合金应力开裂行为研究

尹建伟 黄达成 郭小会 马宝山

(威林工程塑料有限公司, 顺德 528322)

摘要 制备了不同配方的阻燃聚碳酸酯(PC)/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金,研究了 ABS 用量、增容剂、增韧剂及阻燃剂对 PC/ABS 合金耐应力开裂性能的影响。结果表明,ABS 用量对耐应力开裂时间的影响等级为 0~45 s,增容剂对耐应力开裂时间的影响等级为 25~75 s,增韧剂对耐应力开裂时间的影响等级为 4~34 min,阻燃剂对耐应力开裂时间的衰减等级为 17~23 min。

关键词 聚碳酸酯 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 应力开裂 增韧剂 阻燃剂 增容剂

聚碳酸酯(PC)是一种无定形热塑性工程塑料,具有冲击强度高、抗蠕变、尺寸稳定性好、耐热、透明、介电性能优良等优点,但同时也存在加工流动性差、容易发生应力开裂、对缺口敏感、耐磨性差、成本高等缺点。(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)具有较好的耐化学药品性和成型加工性,然而其耐热和耐候性相对较差。两者共混改性所得的 PC/ABS 合金在性能上可实现互补,不仅共混合金的耐热性、冲击强度及拉伸强度优于 ABS,而且其熔体粘度比 PC 低,加工性能好,制件内应力和冲击强度对制品厚度的敏感性都大大降低。PC/ABS 合金兼具这两种材料的优点^[1]。

目前,美国的 GE 公司、德国的拜耳公司和日本帝人公司在 PC/ABS 合金领域技术领先,国内金发等知名企业结合 PC、ABS 的优点也进行了大量合金化研究^[2]。

通过对 PC/ABS 合金的耐应力开裂行为的系统研究,从源头上减弱材料的应力开裂倾向,提高制件的使用寿命,从而制造出优良的排叉、开关面板、充电器外壳、笔记本外壳等制品。针对 PC/ABS 合金经过注射成型的制件经常产生应力开裂的问题,笔者从 ABS 用量、增容剂、增韧剂及阻燃剂等 4 个方面系统地研究了合金应力开裂性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PC: 1225Y, 日本帝人株式会社;

ABS: 747S, 台湾奇美实业股份有限公司;

增容剂 A: 马来酸酐接枝 ABS(ABS-g-MAH), KT-3, 沈阳科通塑胶有限公司;

增容剂 B: MAH 接枝线性低密度聚乙烯(LLDPE-g-MAH), HR-1, 广州市鹿山化工材料有限公司;

增容剂 C: (乙烯/甲基丙烯酸)共聚物(E/MA), 酯含量为 23%~26%, 24MA005, 广州市合诚化学有限公司;

增韧剂 A: HR-181, 丁二烯类共聚物胶含量 60%~64%, 韩国锦湖化学株式会社;

增韧剂 B: (甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS), 2691A, 美国罗门哈斯公司;

增韧剂 C: (乙烯/丙烯酸丁酯/MAH)共聚物, 东莞市安辰塑胶科技有限公司;

阻燃剂 A: 三-(三溴苯氧基)-三嗪, FR-245, 寿光光大工贸有限公司;

阻燃剂 B: 溴化环氧树脂, 2015K, 开美化学科技(南通)有限公司;

阻燃剂 C: BC-58, 美国大湖化工公司;

阻燃剂 D: 三氧化二锑, 锡矿山闪星锡业有限公司。

1.2 设备、仪器

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80M3V 型, 顺德震雄塑料设备有限公司;

高速搅拌机: 10L 型, 江苏白熊机械有限公司;

冲击试验机: 4J 型, 新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

原材料的烘干处理: 将 PC 放在热风干燥料斗中, 升温到 120℃后干燥 4 h;

将 PC、ABS、增容剂、增韧剂、阻燃剂等按配方比例混合, 然后用双螺杆挤出机进行共混造粒。挤出机筒温度分别为 220、220、200、200℃, 机头温度为 240℃, 主机螺杆转速为 40 r/min, 喂料螺杆转

速为 16 r/min。然后将合金颗粒放在热风干燥料斗中,升温到 120℃后干燥 2 ~4 h;然后在注塑机上制成标准试样,用来测试悬臂梁缺口冲击强度;并在注塑机上制成带有螺丝柱的小家电配件,用来做耐应力开裂测试。

1.4 性能测试

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;

应力开裂测试:在室温下用冰乙酸浸泡未经退火处理的带螺丝柱的注塑制件,并打螺丝。注塑制件为小家电配件,其中螺丝柱孔深 8 mm,螺丝柱孔内径 1.8 mm,螺丝柱孔外径 5 mm,螺钉直径 2 mm;注塑样件从开始放入溶剂到出现裂纹的时间,记为应力开裂时间。

2 结果与讨论

2.1 PC/ABS 合金产生应力开裂的成因及测试方法

PC/ABS 合金在注射成型时,分子链被迫取向,由于 PC 分子链上含有大量苯环,具有很高的刚性,所以解取向比较困难;而在成型后,被取向的链有恢复自然状态的缓慢趋势,整个分子链已经被冻结和大分子链之间的相互作用,从而造成制件内存在残留应力。内应力是在分子来不及松弛而被冻结起来的弹性形变引起的,残余应力的存在,导致制件可能出现应力开裂。

笔者通过采用溶剂法检验注塑制件的应力开裂性能,其原理是通过溶剂浸泡,将冻结的内应力释放出来使试样产生裂痕,用发生应力开裂时间的长短来考察其耐应力开裂性能。

2.2 ABS 用量对合金耐应力开裂性能的影响

研究 PC/ABS 合金耐应力开裂行为,理清 PC、ABS 两种聚合物各自的耐应力开裂性能及 PC 与 ABS 不同配比的耐应力开裂性能是基础工作,为此通过调整 PC/ABS 合金中 ABS 的用量来研究 PC 与 ABS 配比对应力开裂性能的影响,测试结果见表 1。

表 1 ABS 用量对 PC/ABS 合金耐应力开裂性能的影响

项 目	ABS 质量分数 /%										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
耐应力开裂 时间 /s	20	37	55	65	58	56	53	49	47	46	44

组成 PC/ABS 合金的为 PC、SAN 及接枝橡胶粒子聚丁二烯 (PB) 3 部分,当 PC 过量时,呈典型的海 - 岛”结构,如图 1 所示。

PC/ABS 合金的增韧机理符合“剪切屈服—银

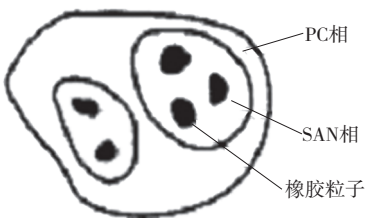


图 1 PC/ABS 合金结构形态示意图

纹化”理论。其中橡胶粒子 PB 充作应力集中点,诱发大量银纹和剪切带,吸收大量能量,从而显著提高 PC/ABS 合金冲击强度;同时橡胶粒子 PB 能控制银纹的发展并能及时终止而不致形成裂纹,从而达到提高 PC/ABS 合金耐应力开裂性能的目的。

当 ABS 含量较少时,PC/ABS 合金中橡胶粒子 PB 含量很低,受冲击时产生的银纹少,所产生的银纹得不到橡胶粒子 PB 的及时终止,银纹很快成为裂缝,此时 PC/ABS 合金容易应力开裂,耐应力开裂性能差。随着 ABS 含量的增加,银纹和剪切带吸收的能量不断增加,银纹可及时被其它橡胶粒子终止,并产生新的剪切带。银纹和剪切带存在着相互诱发、歧化和终止的协同效应,并出现临界值。当达到临界值时,临界应力集中区的应力松弛作用增强了银纹的稳定性并终止了破坏性的裂缝,此时,材料耐应力开裂性能最好。当 ABS 质量分数超过 50% 时,随着橡胶粒子含量增加,银纹相应有所增加,此时相当 ABS 中加入 PC,不利于剪切带的产生,银纹和剪切带的协同效应削弱,耐应力开裂性能也降低。由表 1 可知,PC/ABS 合金在冰乙酸溶剂中开裂时间随着 ABS 用量的增加先增大后减小,当 PC/ABS 合金中 ABS 质量分数为 30% 时,PC/ABS 合金的耐应力开裂性能最好^[3]。

2.3 增容剂对合金耐应力开裂性能的影响

虽然 PC 与 ABS 的溶解度参数比较接近,分别为 39.9 ~41.0(J/cm³)^{1/2}和 40.2 ~41.9(J/cm³)^{1/2},有一定的相容性,但 ABS 中橡胶分散相 PB 与 PC 是基本不相容的,要获得耐应力开裂性能优良的 PC/ABS 合金,仍需要借助增容剂的作用^[4]。为此选择了 3 种不同类型的增容剂进行对比,结果见表 2。

表 2 增容剂对 PC/ABS 合金耐应力开裂性能的影响

项 目	配方组成			
	PC/ABS (70/30)	PC/ABS/ 增容剂 A (70/30/2)	PC/ABS/ 增容剂 B (70/30/2)	PC/ABS/ 增容剂 C (70/30/2)
耐应力开裂时间 /s	65	120	140	90

从表 2 可以看出,没有加入增容剂的 PC/ABS

合金的耐应力开裂性能很差;加入增容剂后,PC/ABS 合金的耐应力开裂性能得到不同程度的提高,LLDPE-g-MAH 的加入最大程度地提高了合金的应力开裂性能,可能是 LLDPE 树脂较 ABS、E/MA 两种树脂的耐溶剂性更好。

增容剂的加入能够很好地改善合金的耐应力开裂性能。因为增容剂的加入增强了两相界面的相互作用,使两相的粘结力加强。相界面变得模糊,界面层加厚。从而有效地阻止了溶剂的浸入,使耐应力开裂性能得以改善^[5]。

2.4 增韧剂对合金耐应力开裂性能的影响

不同类型的增韧剂对 PC/ABS 合金的增韧机理不同,作用和效果也不相同,为此选择了 3 种不同类型的增韧剂进行对比,结果见表 3。

表 3 增韧剂对 PC/ABS 合金耐应力开裂性能的影响

项 目	配方组成			
	PC/ABS (70/30)	PC/ABS/ 增韧剂 A (70/30/3)	PC/ABS/ 增韧剂 B (70/30/3)	PC/ABS/ 增韧剂 C (70/30/3)
耐应力开 裂时间	65 s	12 min	5 min	35 min
缺口冲击强 度/kJ·m ⁻²	65.0	48.6	82.1	67.2

从表 3 可以看出,增韧剂的加入能够大幅度提高 PC/ABS 合金的耐应力开裂性能。当体系未加增韧剂时,PC/ABS 合金的耐应力开裂性能很差;随着增韧剂 HR-181 的加入,根据“剪切屈服—银纹化”

理论和“脆—韧”转变的冷拉机理,橡胶粒子 PB 充作应力集中点,诱发大量银纹和剪切带,吸收大量能量,同时橡胶粒子 PB 能控制银纹的发展并能及时终止而不致形成裂纹,从而明显提高 PC/ABS 合金耐应力开裂性能;可是合金的缺口冲击强度并不理想,可能是丁二烯类共聚物与 PC/ABS 合金相容性不佳;MBS 的加入较大程度地提高了合金的缺口冲击强度,但对 PC/ABS 合金共混体系的耐应力开裂性能改善并不理想,这是因为 MBS 是“核—壳”型抗冲击改性剂,抗冲击的原理建立在刚性增韧的机理之上,它可以提供较好的低温冲击性能。由于它的“核—壳”结构,这一类增韧剂在提高冲击性能的同时,对模量下降甚微,因此不能通过大的塑性形变大幅度地提高合金体系的耐应力开裂性能。(乙烯/丙烯酸丁脂/MAH)接枝共聚物的加入,一方面使合金体系的应力形变能力增加,另一方面,通过 MAH 接枝改性使合金体系的相容性提高,而且乙烯单体的耐溶剂性较好,从而使得合金体系的耐应力开裂性能最佳。(乙烯/丙烯酸丁脂/MAH)接枝共聚物综合了增韧剂、增容剂和弹性体等的一系列优点,故其合金的耐应力开裂性能最好。

2.5 阻燃剂对合金耐应力开裂性能的影响

通常阻燃剂的加入量均比较大,会降低 PC/ABS 合金的冲击性能,选用 4 种常见的阻燃剂,进行考察,结果见表 4。

表 4 阻燃剂对 PC/ABS 合金耐应力开裂性能的影响

项 目	配方组成				
	PC/ABS/增韧剂 C (70/30/3)	PC/ABS/增韧剂 C/阻 燃剂 A(70/30/3/15)	PC/ABS/增韧剂 C/阻 燃剂 B(70/30/3/17)	PC/ABS/增韧剂 C/阻 燃剂 C(70/30/3/16)	PC/ABS/增韧剂 C/阻燃剂 A/ 阻燃剂 D(70/30/3/11/3)
耐应力开裂 时间/min	35	14	16	18	12
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

从表 4 可以看出,阻燃剂的加入能够大幅度降低合金的耐应力开裂性能。未加入阻燃剂时,PC/ABS 合金增韧体系的耐应力开裂性能很好;三嗪与 PC/ABS 合金的相容性比较差,降低了体系对溶剂的抵抗力,溶剂更加容易从螺丝沿制件形成的切口进入材料内部,进一步腐蚀材料,降低制件的整体韧性,耐应力开裂性能大幅度下降;溴化环氧树脂系高分子阻燃剂,数均相对分子质量在 15 000 左右,同时环氧基团活性大、极性大、与 PC/ABS 合金有较好的相容性,对 PC/ABS 合金增韧体系的抗应力开裂性能的降低幅度小;BC-58 为苯氧基四溴双酚 A

碳酸酯齐聚物,与 PC 树脂有着极好的相容性,数均相对分子质量大于 3 000,BC-58 较溴化环氧树脂、三-(三溴苯氧基)-三嗪对 PC/ABS 合金增韧体系的抗应力开裂性能的降低幅度更低;加入了三氧化二锑固体粉末,为 PC/ABS 合金提供了应力点,耐应力开裂性能下降幅度最大。

3 结论

ABS 用量、增容剂、增韧剂及阻燃剂对 PC/ABS 合金的耐应力开裂性能均有影响。ABS 用量对耐应力开裂性能的影响等级为 0~45 s,增容剂对耐应力开裂性能的影响等级为 25~75 s,增韧剂对耐应力

开裂性能的影响等级为 4 ~34 min。阻燃剂对耐力开裂性能的衰减等级为 17 ~23 min。

参考文献

- [1] 刘建芳, 闻获江. PC/ABS 合金研究进展 [J]. 苏州大学学报: 工科版, 2002(2): 1-6.
- [2] 曹文鑫. PC/ABS 合金的开发和应用现状 [J]. 化工新型材料,

2001, 29(8): 37-39.

- [3] 袁新强, 付蕾. PC/ABS 合金耐应力开裂性能 [J]. 塑料工业, 2008, 36: 113-115.
- [4] 吴宏安, 徐锡丽. PC/ABS 手机充电器专用料的开发 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 4-6.
- [5] 兰浩, 周珉生, 方年生. 相容剂对 PC/ABS 合金性能的影响 [J]. 中国塑料, 2004, 18: 53-55.

STRESS-CRACKING BEHAVIOR OF PC/ABS ALLOY

Yin Jianwei, Huang Dacheng, Guo Xiaohui, Ma Baoshan

(Waylam Engineering Plastic Co.Ltd., Shunde 528322, China)

ABSTRACT The flame-retardant PC/ABS alloys with different formulations were prepared. The effects of different ABS content, compatibilizer, toughening agents and fire retardant on the stress-cracking property of the PC/ABS alloy was investigated. The results showed that, ABS content effected the cracking time 0-45 s, compatibilizers effected the cracking time 25-75 s, toughening agent reduced the cracking time 4-34 min, flame retardant reduced the cracking time 17-23 min.

KEYWORDS PC, ABS, stress-cracking, toughening agent, flame retardant, compatibilizer

高效单双向塑料拉伸土工格栅生产线订单不断

青岛顺德塑料机械有限公司研制成功我国首套高效单双向塑料拉伸土工格栅生产线之后, 产品订单一直不断。行业专家认为, 这一高新技术产品属国内首创, 多项技术指标达到国际领先水平, 完全可替代进口设备, 具有广阔的发展前景。

该生产线具有高效节能、质量稳定、操作简单等优点, 主要用于生产多种规格的单双向塑料拉伸土工格栅。这种土工格栅是由高分子聚合物挤出, 然后纵向拉伸而成, 具有拉伸强度大(大于 150 MPa), 适于各种土壤, 其各项性能指标都优于未经拉伸的土工网, 是目前一种最理想的加筋加固材料, 可广泛用于高速公路、市政道路、铁路、飞机跑道等的路基增强; 公路、铁路以及江河海岸边的加筋土挡墙的加筋工程; 江河海坝的堤坝增强; 以及果园、菜地、牧畜、工地等围栏, 为土工材料和塑料制品厂家开发新产品, 上新项目带来了机遇。

(周茂林)

英国出台塑料电子发展战略

近日, 为了确保英国在高速发展的塑料电子方面的世界领先地位, 英政府出台了《塑料电子: 英国走向成功战略》, 同时公布将注入 2 800 万英镑的资金。塑料电子技术改写了硅片集成电路的传统, 它将允许集成电路刻在任何表面或大的空间上。这将突破当前单晶硅芯片的局限, 不仅大大降低生产成本, 有利于大规模新生代产品的制造, 例如智能系统中感应器、电池和显示屏的整合等, 还比原来的生产模式更为绿色环保。据预测, 在未来的十年里, 塑料电子技术将以惊人的速度占领全球市场。至 2020 年, 其产值将超过 1 200 亿美元。这个行业高速的扩张意味着英国将拥有新的经济增长点的同时, 还会带来 2 万个就业岗位。

《塑料电子: 英国走向成功战略》着重在五个方面阐述了塑料电子产业走向成功的关键: 一是拓展英国本国制造业和出口市场; 二是通过鼓励、协调和创建有吸引力的投资环

境和支持商业流通, 以保证英国成为塑料电子产业稳定的生产基地; 三是大力宣传开发新产品运用塑料电子技术的优势; 四是开发新的培训项目; 五是成立塑料电子领导机构来管理该行业。

最近投入的 2 000 万英镑拓展基金将用于在 Sedgefield 的刻印电子技术中心的技术开发, 不但极大地推动塑料电子设备的发展, 还在接下来的四年内创造超过 1 500 个就业岗位。刻印电子技术中心制造塑料电子显示屏和综合智能系统的生产线将于 2011 年初于该中心建成。另外, 技术战略委员正按计划投资 800 万英镑, 鼓励企业合作, 共同开发新型制造工艺和创新产品。

《塑料电子: 英国走向成功战略》是英国重点发展先进制造的各项举措之一, 而发展先进制造又是英国 2009 年 4 月出台的《新产业新职业》战略中四大优先发展领域之一。

(慧聪)

奥迪 A8 采用增强聚酰胺(PA)制作备胎架

目前, 高增强聚酰胺(PA)材料比不锈钢、铝合金和玻璃纤维(GF)毡增强热塑性塑料(GMT)更普遍的被奥迪制造商用来生产新型 A8 汽车的备胎凹槽。

备胎凹槽使用 Durethan DP BKV 60 H2.0EF 型原料制成, 这款 60% GF 增强 PA6 来自于德国专业化学品公司 LANXESS。荷兰 Vestalpine Plastics 公司负责为该款奥迪 A8 生产后备箱备胎凹槽。该部件尺寸为 100 cm × 85 cm × 32 cm, 应用注塑成型工艺制成。

对于这次在设计中放弃 GMT 的原因, 主要是由于使用该材料将不得不进行繁重的精细结构组件改造设计任务。

德国专业化学品公司 LANXESS 表示, PA6 的应用对于提高结构整体刚度具有重大贡献。在环境温度下, 新型 PA6 的拉伸强度能够达到 19 000 MPa, 是传统 30% 的 GF 增强 PA6 的两倍。它还能够高温下保持其刚度, 因为奥迪 A8 的该部件位置靠近排气系统。

(慧聪)