

新一代高性能 PC/ABS 合金的研究

王 斌 罗明华 辛敏琦 李荣群 张 毅

(上海锦湖日丽塑料有限公司,上海 201107)

摘要 通过对聚碳酸酯(PC)/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金失效原因分析,对材料的各组分选材进行优化,研究了PC/ABS合金经多次循环回收、高温高湿加速老化、长期高温热老化后的性能变化情况。配方优化后的PC/ABS材料既可成型薄壁大型制件,又具有优良的耐久性,且可以回收利用。

关键词 PC ABS 合金 回收利用

继20世纪60年代中期美国Borg Warner Chemicals公司率先开发出聚碳酸酯(PC)/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金后,国外许多大公司相继开发出很多PC/ABS合金产品,并很快推向市场^[1]。近5年来,PC/ABS合金的产量每年都以10%左右的速度增长,增长速度在塑料领域中位于前列。PC/ABS合金不但用来制造汽车仪表板及其周围部件、装饰板、空调系统配件等汽车内饰件,而且也可制作汽车外饰件如汽车车轮罩等^[2~4]。

随着汽车行业的快速发展,对材料要求越来越高。汽车轻量化已成为一个趋势,要求使用的材料具有优异的加工性,能成型大型薄壁制件;汽车长期在各种环境下使用,要求材料在各种恶劣环境下都具有优异的耐久性;现代社会越来越注重人类生存环境、注重绿色环保、节能减排,要求材料能多次循环利用。目前使用的PC/ABS合金都存在一定缺陷,所以PC/ABS的高性能化研究成为一个热点。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC:高粘度、低粘度,Dow-LG公司;

ABS高胶粉:普通级,Kumho公司;特殊级,自制;

ABS粒子:通用级,市售;

(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN):中高粘度,Kumho公司;极低粘度,自制。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:Ø45, L/D=40,德国科倍隆W&P公司;

注塑机:SM-120型,宁波震雄机械有限公司;

拉伸仪:INSTRON 2366型,美国英斯特朗公司;

缺口冲击强度仪:XCZ-5.5型,承德精密试验仪器有限公司;

热变形温度仪:6911.000型,意大利Ceast公

司;

熔体流动速率(MFR)仪:RL-11B型,上海思尔达科学仪器有限公司;

毛细管流变仪:RH10型,英国马尔文仪器有限公司;

多轴冲击仪:Dynatup9200,美国英斯特朗公司;

恒温恒湿试验箱:TH-1P-D型,台湾省骤新电子科技有限公司;

高温热老化箱:4Q1A型,江都市天源试验机械厂;

凝胶色谱(GPC)仪:Waters1515型,美国Waters公司。

1.3 试样制备

根据实际使用情况进行实验设计及比较方案,具体方案如表1所示。

表1 实验设计方案¹⁾

材 料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
高粘度 PC	65	65		65
低粘度 PC			65	
普通 ABS 高胶粉	16		16	
特殊 ABS 高胶粉				16
中高粘度 SAN			16	
极低粘度 SAN	16			16
通用 ABS		32		
增容剂	3	3	3	3

注:1)均以质量分数计。

通过双螺杆挤出机进行挤出造粒,按表1配方制备PC/ABS合金试样。在制备4[#]试样时采用特殊高胶粉及特殊的洗净工艺,大幅度减少碱性破乳剂。

1.4 性能测试

多次循环回收实验:新材料注塑成制件后破碎,再按25%回收比例进行回收,注塑成型并测试;回收一次即一个循环;

高温高湿加速(PCT)实验:在恒温恒湿箱中模

拟实际使用环境下材料性能变化, 试样在 90℃、95% 湿度条件下存放 1000 h 后进行性能测试;

长期高温热老化实验: 在高温热老化箱中 110℃ 存放 1000 h 后进行多项性能测试;

多轴冲击强度按 ASTM D3763 - 02 分别在 23℃ 和 -30℃ 下测试, 试样尺寸为 $\varnothing 100\text{ mm} \times 3\text{ mm}$;

缺口冲击强度按 ASTM D256 - 06 在 23℃ 下测试, 试样尺寸 $64\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$;

弯曲弹性模量按 ASTM D790 - 07 以 1.3 mm/min 、 50 mm 跨距测试, 试样尺寸 $64\text{ mm} \times 12.72\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$;

MFR 按 ASTM D1238 - 04 测试, 260°C 、 5 kg ;
维卡软化点按 ASTM D1525 - 07 测试;
毛细管流变在 280°C 下测试。

2 结果与讨论

2.1 循环回收利用

PC/ABS 使用厂家都会把水口和不良件破碎进行循环回收利用, 回收比例根据实际情况不同。笔者按 25% 回收比例进行循环回收模拟, 然后进行分析测试, 循环回收后不同温度下的多轴冲击强度见表 2, 循环回收后 23℃ 缺口冲击强度如图 1 所示。

表 2 循环回收后不同温度下的多轴冲击强度

项 目	冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	失效模式	项 目	冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	失效模式
1 [#] 试样 23℃ 未循环 -30℃	56.7 63.8	韧性破坏 韧性破坏	1 [#] 试样 23℃ 第 1 次 -30℃	53.4 61.5	韧性破坏 韧性破坏
1 [#] 试样 23℃ 第 2 次 -30℃	49.1 52.8	韧性破坏 韧性破坏	1 [#] 试样 23℃ 第 3 次 -30℃	51.9 48.6	韧性破坏 韧性破坏
1 [#] 试样 23℃ 第 4 次 -30℃	46.2 54.3	韧性破坏 韧性破坏	2 [#] 试样 23℃ 未循环 -30℃	48.1 52.4	韧性破坏 韧性破坏
2 [#] 试样 23℃ 第 1 次 -30℃	42.6 43.5	韧性破坏 韧性破坏	2 [#] 试样 23℃ 第 2 次 -30℃	41.4 46.4	韧性破坏 脆性破坏
2 [#] 试样 23℃ 第 3 次 -30℃	36.9 45.6	韧性破坏 脆性破坏	2 [#] 试样 23℃ 第 4 次 -30℃	35.3 39.2	脆性破坏 脆性破坏
4 [#] 试样 23℃ 未循环 -30℃	61.5 66.8	韧性破坏 韧性破坏	4 [#] 试样 23℃ 第 1 次 -30℃	62.0 64.1	韧性破坏 韧性破坏
4 [#] 试样 23℃ 第 2 次 -30℃	58.3 57.8	韧性破坏 韧性破坏	4 [#] 试样 23℃ 第 3 次 -30℃	53.2 55.0	韧性破坏 韧性破坏
4 [#] 试样 23℃ 第 4 次 -30℃	54.8 56.3	韧性破坏 韧性破坏			

从表 2 可发现, PC/ABS 在进行多次循环使用后其缺口冲击和低温多轴冲击强度都会大幅度下降。随着循环回收次数的增加, 材料多轴冲击强度都下降。其中 2[#] 试样最明显, 且波动大, 失效模式在回收后变为脆性断裂; 1[#] 试样也存在明显下降, 但是其失效模式一直为韧性断裂, 符合汽车材料要求;

4[#] 试样多轴冲击强度经过多次回收后下降, 但是整体比较稳定而且失效模式都为韧性断裂。从图 1 可以看出, 材料的缺口冲击强度随着循环回收次数的增加出现明显下降, 回收 4 次后 1[#]、2[#]、4[#] 试样的缺口冲击强度分别只为新材料的 73%、69% 和 87.9%。

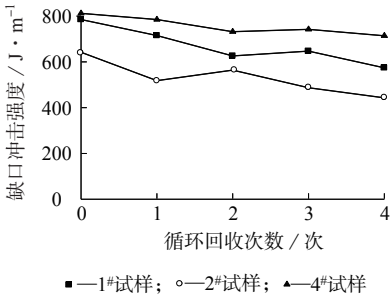


图 1 循环回收后 23℃ 时的缺口冲击强度

PC/ABS 材料在多次循环利用后性能下降由以下几方面原因引起:

从性能角度看 2[#] 试样性能降低最严重, 其中一个原因就是 2[#] 试样选用 ABS 粒子与 PC 进行共混, 而 1[#] 和 4[#] 试样采用的是 ABS 高胶粉与 SAN、PC 进行共混, ABS 粒子本身是 ABS 高胶粉与 SAN 加硬脂酸镁等润滑剂共混制成。与 2[#] 试样相比, 1[#]、4[#] 试样不含有易促进 PC 降解的碱性润滑剂; 同时还少了一次挤出的热历史, 材料性能会更稳定。通过对比可以看出, 使用特殊 ABS 高胶粉的 4[#] 试样的性能明显好于使用普通 ABS 高胶粉的 1[#] 试样。

对试验材料对比测试其 PC 分子量见图 2。从图 2 可以看出, 随着循环回收次数的增加, 分子量大幅度下降, 与上述分析吻合。4[#] 试样中的 PC 分子量经过多次循环使用, 仍保持较高水平, 降解比较小。

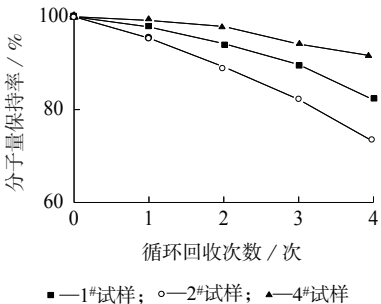


图 2 循环回收后 PC 分子量保持率

2.2 耐久性

结合汽车材料实际使用的情况, 对材料进行 PCT 实验。图 3、图 4 分别为在 90℃、95% 湿度条件下水解老化 1000 h 后 PC 分子量、23℃ 冲击强度保持率。从图 3、图 4 可以看出, 4[#] 试样在 PCT 实验后

的分子量和冲击强度保持率仍较高,而 2[#]试样下降最为明显。其原因是 2[#]试样所用的通用 ABS 粒子残留碱性破乳剂以及碱性润滑剂,这些成分在高温高湿下会大大加速 PC 的降解,所以 2[#]试样水解后 PC 分子量和冲击强度下降十分明显。

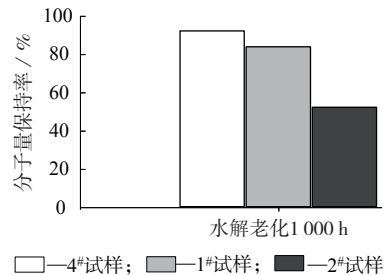


图 3 水解老化 1000 h 后 PC 分子量保持率

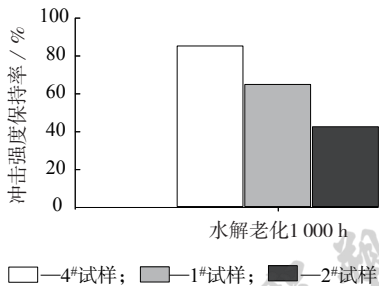


图 4 水解老化 1000 h 后 23℃下冲击强度保持率

图 5、图 6 分别为在 110℃下热老化 1000 h 后 PC 分子量及 23℃冲击强度保持率。从图 5、图 6 可看出,3 种 PC/ABS 的分子量和冲击强度都下降,但均保持相对较高的水平。使用特殊 ABS 高胶粉的 4[#]试样老化后性能更稳定,但是由于其实验条件水分低,所以残留的碱性物质对此条件下促进 PC 降

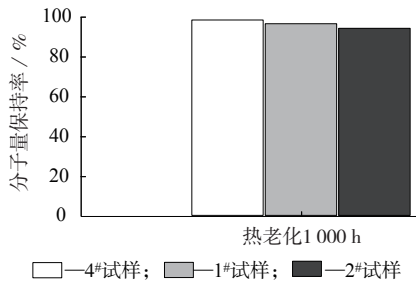


图 5 在 110℃热老化 1000 h 后 PC 分子量保持率

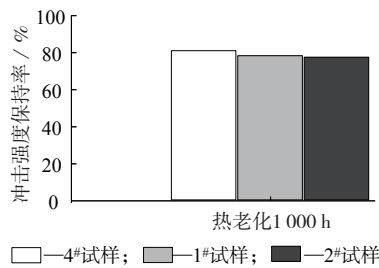


图 6 在 110℃热老化 1000 h 后 23℃下冲击强度保持率

解不明显,主要还是热降解引起 ABS 中的丁二烯老化降解和 PC 分子量降解,从而导致性能降低。

2.3 加工性

由于薄壁化的要求,现在的 PC/ABS 在加工性方面还存在不足,薄壁流动性差。虽然常规使用中一般可通过提高加工温度改善加工性,但这种提高是有限的,因为 PC/ABS 中 ABS 很容易高温老化,所以一般建议加工温度不应超过 280℃。改善材料薄壁加工性可从材料配方设计角度考虑。由于 PC 加工性差,可采用降低 PC 分子量的方法来改善加工性,但 PC/ABS 低温缺口冲击强度和低温多轴冲击强度十分差,同时在实际加工即高剪切下流动效果改善有限。PC/ABS 中 PC 和 ABS 的粘度对性能影响如表 3 所示。

表 3 PC 和 ABS 的粘度对 PC/ABS 性能的影响		
项 目	PC 的粘度	ABS 的粘度
弯曲弹性模量	增加最大	增加大
缺口冲击强度	增加最大	增加较大
耐热性	增加最大	增加大
流动性	降低较大	降低最大

表 4 为 PC/ABS 合金的力学性能。从表 4 可以看出,4[#]试样和 3[#]试样常规性能相当,但 4[#]试样的低温缺口冲击强度和低温多轴冲击强度更好。

表 4 PC/ABS 合金的力学性能		
项 目	3 [#] 试样	4 [#] 试样
弯曲弹性模量 /MPa	2 198	2 355
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	784	812
	251	642
多轴冲击强度 /J · m ⁻¹	54.6(韧性破坏)	61.5(韧性破坏)
	32.5(脆性破坏)	66.8(韧性破坏)
维卡软化温度 /℃	121.2	123.4
MFR /g · (10 min) ⁻¹	16.5	16.2

图 7 为在 280℃下 PC/ABS 合金的剪切速率 - 剪切粘度曲线。由图 7 可以看出,4[#]试样随剪切速率增加,粘度下降更明显。一般注塑时剪切速率在 1 ×10³ ~1 ×10⁴ s⁻¹,在此范围内 4[#]试样的粘度远低于 3[#]试样,更有利于薄壁成型。其原因在于: PC 是温敏性材料,PC 分子量高低随剪切速率变化不大;而 PC 分子量对力学能影响较大;ABS 对剪切更为敏感。采用高分子量 PC 可确保材料性能,低粘度的 ABS 可改善材料的加工性,从而获得良好力学性能尤其是低温冲击性能,并且具有优异薄壁加工性的 PC/ABS 合金材料。

3 结论

结合汽车行业对材料的薄壁化、耐久性及回收

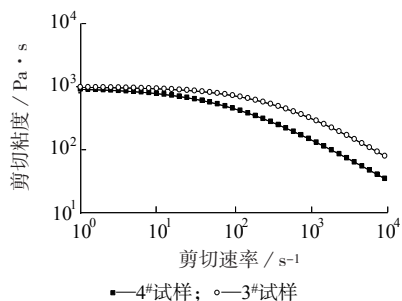


图 7 在 280℃ 下 PC/ABS 合金的剪切粘度 - 剪切速率曲线

利用的要求, 采用特殊处理的 ABS 高胶粉及合理的 PC/ABS 粘度配合体系, 开发出汽车用新一代高性能 PC/ABS 合金。新一代高性能 PC/ABS 合金能成型大型薄壁制件, 同时又具有优良的耐久性, 且可回收利用, 符合绿色环保节能要求。

参考文献

- [1] 田立斌, 刘敏江. PC/ABS 合金研究进展[J]. 中国塑料, 2002, 16(2): 8-11.
- [2] 钱志国, 姚晓宁, 景肃, 等. 工程塑料及其合金在汽车工业上的应用[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 45-49.
- [3] 佚名. 工程塑料在汽车领域中的应用[J]. 广东塑料, 2005(5): 59-60.
- [4] 王滕宁, 刘军. 塑料在国外汽车中的应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 35-36.

NEW GENERATION OF HIGH-PERFORMANCE POLYCARBONATE/ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE BLENDS

Wang Bin, Luo Minghua, Xin Minqi, Li Rongqun, Zhang Yi

(Shanghai Kumhosunny Plastic Co. Ltd., Shanghai 201107)

ABSTRACT By analyzing the failure mode of PC/ABS blends, the components of the PC/ABS blends was optimized. As a result, new generation of high-performance PC/ABS blends was developed. The properties of durability, rheology, long-term heat aging, heat stability residing in injection machine, multiaxial impact strength in low temperature, et al were tested. The new generation of high-performance PC/ABS blends had excellent flowability, long-term performance and recyclability.

KEYWORDS PC, ABS, blend, recyclability

泰山玻纤 EMK 获列国家重点新产品

近日, 由中材集团泰山玻纤自主研发生产的大型风电叶片用多轴向缝编织物——EMK 被国家科技部、环保部、商务部、质检总局列为国家重点新产品, 这是泰山玻纤承担的第 10 项国家重点新产品。

大型风电叶片用多轴向缝编织物——EMK 可应用于制造大型风力发电机组叶片, 是泰山玻纤整合企业尖端技术力量, 组建专门的研发队伍历时 2 年多研发成功的。经多次检测, 该产品的性能已达到同类产品国际先进水平, 并填补了国内空白。

风能发电已成为国内外发展最快、最具有产业发展前景的新能源技术。我国风能资源总储量世界第一, 发展风电的潜力巨大。预计 2020 年我国风电装机容量将达到 1 亿 kW, 我国风电设备市场在未来几年内将蓬勃发展。

大型风电叶片用多轴向缝编织物符合我国现阶段的产业政策, 属于国家鼓励发展的新型产品。因此, 该产品具有极为广阔的市场前景。该产品的成功研制, 在给企业带来巨大经济效益的同时, 也将使泰山玻纤的技术开发水平和技术创新能力提升到一个新的高度, 并从整体上提高了企业的核心竞争力和社会知名度。

(中复)

力劲集团推出最新微型注塑机

2009 年, 由力劲集团研发的最新微型注塑机正式在中国面世。该新型微注塑机为螺杆柱塞混合式, 其突出的优点是能够对高精度、高精细零件实现大批量和低成本的生产。

能 PC/ABS 合金。新一代高性能 PC/ABS 合金能成型大型薄壁制件, 同时又具有优良的耐久性, 且可回收利用, 符合绿色环保节能要求。

参考文献

- [1] 田立斌, 刘敏江. PC/ABS 合金研究进展[J]. 中国塑料, 2002, 16(2): 8-11.
- [2] 钱志国, 姚晓宁, 景肃, 等. 工程塑料及其合金在汽车工业上的应用[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 45-49.
- [3] 佚名. 工程塑料在汽车领域中的应用[J]. 广东塑料, 2005(5): 59-60.
- [4] 王滕宁, 刘军. 塑料在国外汽车中的应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 35-36.

该机的面世开创了对微细结构零件及系统进行研究和制造的新领域。目前, 全球仅两三个发达国家拥有此领域的技术和开发能力。

该微型注塑机主要用于生产总体尺寸以毫米甚至微米级的高精密制品。这些制品的主要应用领域包括: 光通信、计算机数据存储、医疗技术、生物技术、传感器和传动装置、微光学器件、电子消费类产品以及设备制造和机械工程等高科技及高精密度的技术领域, 如手表和照相机部件、汽车撞击加速和距离传感器及硬盘和光盘驱动器读写头、医疗传感器、微型泵等。

(中塑产)

德公司成功研制一次成型热塑性塑料机油盘

最近, 德国汽车零部件制造商爱尔铃克铃尔公司使用玻璃纤维增强热塑性塑料研制了一种轻便客货两用车(皮卡)的机油盘。此设计的一大亮点是零件整体成型。该材料使此部件比铝制品轻 40%, 且降低了制造和装配成本。此机油盘尺寸为 550 mm × 400 mm × 300 mm, 采用一次注射成型。

此机油盘用 35% 玻璃纤维增强杜邦公司的 Zytel 70G35HSLRA4 聚酰胺(PA)66 制成。这种材料不仅使机油盘刚性极好, 而且在 150℃ 的高温下也能保持耐冲击性好。其它优点还包括对润滑剂、道路除冰盐及其它常见介质的优良耐受性。Zytel 材料的低翘曲性是制造此制品的决定性优势, 因为这可使机油盘周边的接缝耐久而可靠。由于材料刚性好, 可以把载荷下的变形限制在理想程度, 从而保证整个周边的表面压力一致。

(中玻纤情)