

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.019

不同条件对聚碳酸酯缺口冲击强度测试结果的影响

邵景昌,吴云,付俊祺,许凌峰,王怡博,赵宁娟

(公牛集团股份有限公司,浙江宁波 315311)

摘要:以纯聚碳酸酯(PC)、阻燃 PC 和阻燃增韧 PC 试样为研究对象,研究了 ISO 7391-2, ASTM D256 和 ISO 180 三种标准测试的悬臂梁缺口冲击强度差异,同时探讨了缺口制作方式和退火处理(135℃,2 h)对缺口冲击强度测试结果的影响。结果表明,不同 PC 试样采用 ASTM D256 标准测试的缺口冲击强度较 ISO 7391-2 稍高,而采用 ISO 180 标准测试的缺口冲击强度最低。偏光应力仪和扫描电子显微镜测试结果表明,由于 ISO 180 标准规定的试样厚度相对较大,试样产生了过大的残余应力,加之阻燃 PC 中阻燃剂与 PC 的相容性较差,进而导致采用 ISO 180 标准测试的阻燃 PC 缺口冲击强度测试数据极低。实际应用中尽量选用断裂行程短、试样厚度大的 ISO 180 标准对改性 PC 试样的缺口冲击强度进行测试,其更能体现材料的缺陷和实际韧性。采用机铣缺口测试的缺口冲击强度稍高,而采用模塑缺口测试的缺口冲击强度离散系数小,数据稳定性更好。退火处理虽可消除试样的内部应力,但会导致试样边缘位置应力集中更加明显,退火处理后各试样的缺口冲击强度测试数据均大幅度降低。

关键词:聚碳酸酯;悬臂梁缺口冲击强度;测试标准;缺口制作方式;退火

中图分类号:TQ317.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)02-0105-05

Effects of Different Conditions on Notched Impact Strength Test Results of Polycarbonate

Shao Jingchang, Wu Yun, Fu Junqi, Xu Lingfeng, Wang Yibo, Zhao Ningjuan

(Gongniu Group Co. Ltd., Ningbo 315311, China)

Abstract : Taking pure polycarbonate (PC), flame retardant PC, and toughened flame retardant PC samples as objects, the differences of notched Izod impact strength of the three samples tested through standard ISO7391-2, standard ASTM D256, and standard ISO 180 were researched. Besides, the effects of different notching methods and annealing process (135℃, 2 h) on the notched Izod impact strength test results were discussed. The results show that, the notched impact strength test data of different kinds of PC samples tested by standard ASTM D256 are slightly higher than those tested by standard ISO7391-2, the test data by standard ISO 180 are minimum. Polarizing strain gauge and SEM test results indicate that, excessive residual stress induced due to the larger sample thickness set in standard ISO 180 and poor compatibility between flame retardant and PC in flame retardant PC sample result in extreme low notched impact strength test data of flame retardant PC sample without toughening agent tested by standard ISO 180. Standard ISO 180 should be utilized as much as possible in testing the notched impact strength of modified PC sample, which can reflect more defects and actual toughness of materials. The notched impact strength value of molding notch method is little bit less than that of milling machine notch method, but the dispersion coefficient is less and the value stability is better. Although annealing can remove the interior residual stress, the concentrate of residual stress on the edge position of sample is more obvious, and large decrease on the notched impact strength of all samples occur after annealing.

Keywords : polycarbonate ; notched Izod impact strength ; test standard ; notching method ; annealing

缺口冲击强度是衡量塑料材料韧性的重要指标,根据测试时试样夹持方式不同分简支梁和悬臂梁两种,其原理相同,均采用摆锤对带标准缺口的

试样进行冲击,用试样被冲击时单位面积吸收的能量来衡量材料的冲击韧性,实际应用中常选用悬臂梁方式。在工业上现行的塑料悬臂梁缺口冲击强

通讯作者:邵景昌,硕士,工程师,主要从事塑料材料的研发工作 E-mail : shaojc@gongniu.cn

收稿日期:2018-12-07

引用格式:邵景昌,吴云,付俊祺,等. 不同条件对聚碳酸酯缺口冲击强度测试结果的影响 [J]. 工程塑料应用,2019,47(2) : 105-109.

Shao Jingchang, Wu Yun, Fu Junqi, et al. Effects of different conditions on notched impact strength test results of polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2) : 105-109.

度测试标准主要有 ASTM D256 和 ISO 180 (相关国家标准 GB/T 1843 等同于 ISO 180), 针对聚碳酸酯 (PC) 悬臂梁缺口冲击强度的测试标准又有 ISO 7391-2, 不同测试标准原理虽相同, 规定的试样尺寸却存在差异。

PC 因具备优良的力学性能、电绝缘性和尺寸稳定性被广泛应用于汽车、家电和电子电器等领域。PC 自身具有一定的阻燃性能, 但在阻燃级别要求高的产品上使用时需进行阻燃改性, 阻燃剂的添加会影响 PC 的力学性能尤其是冲击韧性, 一般仍需添加增韧剂协同改性。PC 存在对缺口敏感的特性^[1], 配方组成、试样制作方法、试样尺寸和缺口制作方式等对测试结果影响较大, 各公司对采用的标准和制样方式等未有统一的规定, 在测试标准的选择上存在一定的困扰。目前有关 PC 缺口冲击强度测试影响因素的研究主要集中在成型工艺和试样厚度^[2-3], 而有关采用不同制样方式、不同标准对 PC 缺口冲击强度差异影响及差异原因的研究鲜有报道。

笔者以纯 PC、阻燃 PC 和阻燃增韧 PC 为研究对象, 主要采用上述 3 种标准测试了这 3 种 PC 材料悬臂梁缺口冲击强度的差异, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察冲击断面的微观形貌, 并采用偏光应力仪和 Moldflow 仿真模拟技术对比研究了不同差异的原因, 同时探究了缺口制作方式和退火处理对不同标准下各 PC 材料悬臂梁缺口冲击强度测试结果的影响, 为实际生产应用中 PC 悬臂梁缺口冲击强度测试标准、缺口制作方式和处理条件的选择提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: PC-110, 奇美实业股份有限公司;

二苯基砷磺酸盐 (阻燃剂): KSS-FR, 美国 Arichem 公司;

有机硅-丙烯酸-苯乙烯共聚物 (增韧剂): S-2001, 日本三菱化学公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 螺杆长径比为 40/1, 南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机: HT-250 型, 海天塑机集团有限公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC7251-B 型, 美特斯工业系统有限公司;

干燥箱: YH-8733 型, 武汉瑞华仪器设备有限公司;

偏光应力仪: Moldex 3D/R4.2 型, 苏州精创光学有限公司;

SEM: S-3400N 型, 日本日立集团。

1.3 试样制备

按照表 1 配方将各组分混合均匀后投入双螺杆挤出机中挤出并造粒, 挤出温度为 260~280℃, 转速为 400~600 r/min。将制得的粒料经注塑机注塑成标准试样, 注塑温度为 280~300℃, 注塑压力为 110 MPa。缺口的制作分机铣加工和模塑直接成型两种方式, 采用 A 型缺口, 即缺口底部半径 $r_N=(0.25 \pm 0.05)$ mm。

表 1 纯 PC、阻燃 PC 和阻燃增韧 PC 各组分质量分数 %

试样编号	PC	阻燃剂	增韧剂
1 [#] (纯 PC)	100	0	0
2 [#] (阻燃 PC)	99.9	0.1	0
3 [#] (阻燃增韧 PC)	98.4	0.1	1.5

1.4 退火处理

将带缺口试样置于 135℃ 的干燥箱内 2 h, 关闭干燥箱电源使样品随干燥箱自然冷却至室温。

1.5 测试与表征

悬臂梁缺口冲击强度按照 ASTM D256-2018, ISO 180-2000 和 ISO 7391-2-2006 分别测试, 冲击能 2.75 J, 测试 10 组试样取平均值, 数据离散系数控制在 0.05 以内。

残余应力分布测试: 将试样水平放置, 采用偏光应力仪进行测试。

SEM 表征: 将试样冲击断面进行喷金处理后在 10 kV 条件下进行测试观察。

2 结果与讨论

2.1 不同标准下缺口冲击强度测试结果的差异分析

图 1 为分别采用 3 种标准测试的纯 PC、阻燃 PC 和阻燃增韧 PC 的缺口冲击强度 (机铣缺口)。

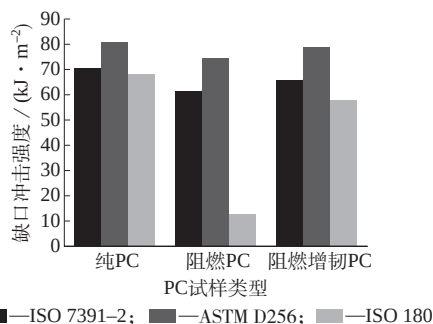


图 1 不同标准测试的各 PC 试样的缺口冲击强度

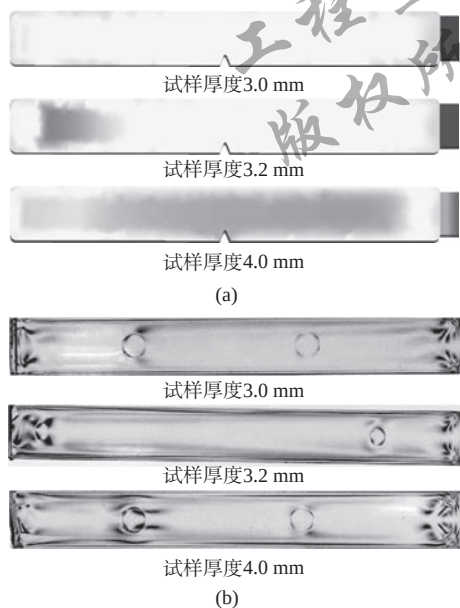
由图 1 可以看出, 除阻燃 PC 采用 ISO 180 标准测试的缺口冲击强度出现极低值外, 其它 PC 采用 3 种标准测试的缺口冲击强度差异相对较小, 采

用 ASTM D256 标准测试的缺口冲击强度较 ISO 7391-2 稍高,采用 ISO 180 标准测试的缺口冲击强度最低。

表 2 列出了 ISO 7391-2, ASTM D256 和 ISO 180 关于标准试样的规定关键尺寸,不同标准试样的缺口处剩余宽度和缺口处剩余横截面积均有交叉重叠,唯有试样厚度是逐渐增加的。注塑过程因取向和温度不均等会产生一定的内应力^[4],图 2 为不同厚度试样经 Moldflow 软件模拟和偏光应力仪测试的注塑残余应力分布图。由图 2 的 Moldflow 软件模拟结果可以得出,随着试样厚度的增加缺口尖端残余应力值逐渐增加,分别为 36.57、37.97 MPa 和 44.42 MPa,残余应力容易引发银纹^[5],导致采用 ISO 180 标准测试的缺口冲击强度最低。不同 PC 试样采用 ASTM D256 标准测试的缺口冲击强度均最高,这可能与试样缺口处剩余宽度较宽,具有更长的断裂行程有关。

表 2 不同标准规定的试样关键尺寸

项 目	ISO 7391-2	ASTM D256	ISO 180
试样厚度/mm	3.0	3.2	4.0
缺口处剩余宽度/mm	8.00	10.16	8.00
缺口处剩余横截面积/mm ²	24.00	32.51	32.00

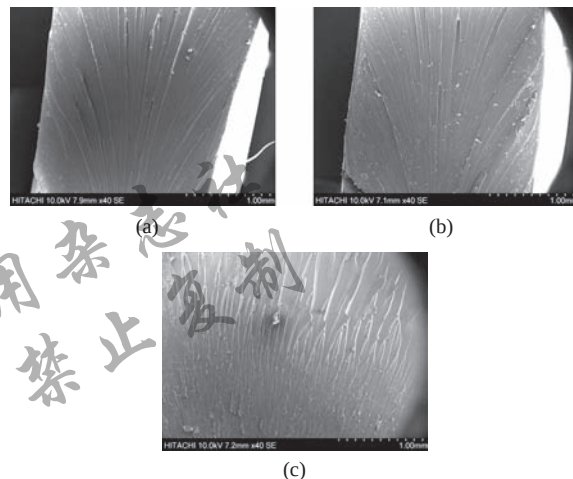


a—Moldflow 模拟结果; b—偏光应力仪测试结果(试样未机铣缺口)

图 2 软件模拟与偏光应力仪测试的不同厚度试样残余应力分布图

图 3 为采用不同标准测试的阻燃 PC 试样冲击断面 SEM 照片。由图 3 可以看出,采用 ISO 7391-2 和 ASTM D256 标准测试的试样断面表现出扇形扩展式的韧性断裂,而采用 ISO 180 标准测试的试样断面断裂形式为直线延伸式,同一材料采用

不同标准测试冲击强度呈现出不同断裂机制。这可能是因为阻燃剂存在与 PC 相容性差的问题,受力时阻燃剂颗粒周围受力不均,产生应力集中^[6],而试样厚度增加会进一步提高残余应力值。缺口冲击试验中,缺口提供初始萌生裂纹,过大的应力集中会使裂纹在初期扩展过程中发生脆断,这种脆断将从断裂源区一直延伸到雾区直至末端带状区,断裂形式表现为直线延伸式的脆性断裂^[7-8]。综上分析认为,因试样厚度增加产生过大残余应力而引发的微裂纹,以及阻燃剂与 PC 相容性差,是采用 ISO 180 标准测试阻燃 PC 时其缺口冲击强度极低的主要原因。



a—ISO 7391-2; b—ASTM D256; c—ISO 180

图 3 不同标准测试的阻燃 PC 试样冲击断面 SEM 照片

从图 1 可以看出,纯 PC 和阻燃增韧 PC 的缺口冲击强度随不同标准试样厚度的增加并未大幅度降低,对厚度的敏感性相对较弱。这是因为纯 PC 材质较均一,而阻燃增韧 PC 虽也存在阻燃剂、增韧剂与基体相容性差的问题,但增韧剂可吸收冲击能,增韧剂间产生的剪切带可终止银纹向断裂纹延伸发展的趋势^[9],从而部分抵消了试样厚度增加所带来的影响。但也可以看出,ISO 180 测试的阻燃增韧 PC 试样的缺口冲击强度较其它两种标准有一定程度地下降,这表明,若采用 ISO 180 标准测试改性 PC 材料试样的缺口冲击强度,则更能体现材料的缺陷和实际韧性,采用 ISO 180 测试的试样缺口冲击强度若能通过相关要求,则其它两种标准测试的数据均能满足要求。因此在实际应用中应尽量选用断裂行程短、试样厚度大的 ISO 180 标准对改性 PC 材料的缺口冲击强度进行测试。

2.2 缺口制作方式对缺口冲击强度测试结果的影响
缺口可通过机械加工的方法制作,也可直接模

塑成型。机加工方法增加了制样的复杂性,刀具速度和缺口尺寸精度对测试结果有一定影响^[10],测试人员需有一定的熟练程度。模塑成型方法制作缺口简单,无需二次加工。表3对比了两种缺口加工的试样采用不同标准测试的缺口冲击强度和数据稳定性。由表3可以看出,机铣缺口测试的缺口冲击强度稍高,模塑缺口测试的缺口冲击强度离散系数小,数据稳定性更好。推荐实际生产中采用模塑缺口方式进行检验,但需定期检查模具缺口形状。从表3还可发现无论是机铣缺口还是模塑缺口,不同PC试样采用 ASTM D256 标准测试的缺口冲击强度离散系数均不高于 0.020,稳定性最好。

表3 缺口加工方式对缺口冲击强度的影响

试样编号	测试标准	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)		离散系数	
		机铣	模塑	机铣	模塑
1 [#]	ISO 7391-2	70.38	69.42	0.049	0.039
	ASTM D256	80.81	77.41	0.012	0.010
	ISO 180	67.95	67.80	0.029	0.018
2 [#]	ISO 7391-2	61.53	59.34	0.047	0.033
	ASTM D256	74.63	71.12	0.020	0.012
	ISO 180	12.61	11.65	0.033	0.021
3 [#]	ISO 7391-2	65.75	63.35	0.036	0.024
	ASTM D256	78.91	74.46	0.019	0.010
	ISO 180	57.96	55.34	0.045	0.035

2.3 退火处理对缺口冲击强度测试结果的影响

退火处理是指在一定温度范围内,将制品置于加热介质中保持一定的时间,然后缓慢冷却至室温。由于聚合物材料具有黏弹性,在退火过程中一些链段重新排列使得原有应力得以松弛,从而达到释放或改善残余应力的目的^[11]。图4为各PC试样退火后采用不同标准测试的缺口冲击强度(机铣缺口)。比较图1和图4可以发现,退火后测试的各试样缺口冲击强度均大幅度降低,并且退火后阻燃PC通过ISO 180测试的缺口冲击强度与其它标准的差异较退火前变小。

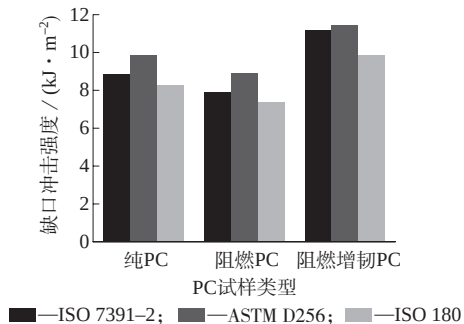
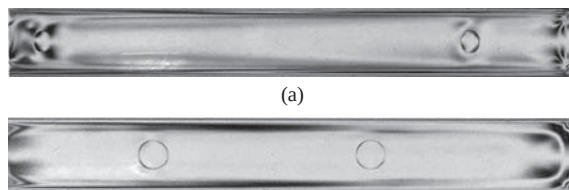


图4 不同标准测试的各PC试样退火后的缺口冲击强度

图5为退火前后厚度为4.0 mm的纯PC试样(未机铣缺口)经应力偏光仪测试的残余应力分布

图。由图5可以发现,退火前应力分布比较均匀,退火处理后试样内部应力得到释放,中间部分内应力几乎消失,但试样边缘位置应力集中现象更加明显。其它厚度及其它试样退火前后残余应力的分布现象基本相似。由于冲击试验断裂行程是从试样边缘位置最先开始的,因此边缘位置的应力集中造成的先期脆断将从断裂源区一直延伸到雾区直至末端带状区。退火处理虽可消除试样的内部应力,但会导致试样边缘位置应力集中更加明显,退火处理后缺口冲击强度均大幅度降低^[7]。



a—退火前; b—退火后

图5 厚度为4.0 mm的纯PC试样退火前后残余应力偏光分布图

3 结论

(1) 对于纯PC、阻燃PC和阻燃增韧PC试样,采用ASTM D256标准测试的缺口冲击强度较ISO 7391-2稍高,这可能与ASTM D256标准中试样缺口处剩余宽度较宽、具有更长的断裂行程有关。试样厚度增加产生过大残余应力引发的微裂纹导致采用ISO 180标准测试的缺口冲击强度最低,其中不含增韧剂的阻燃PC因阻燃剂与PC相容性差,无法终止裂纹的扩展,ISO 180标准测试的缺口冲击强度极低。

(2) 实际应用中尽量选用断裂行程短、试样厚度大的ISO 180标准对改性PC试样缺口冲击强度进行测试,更能体现材料的缺陷和实际韧性。

(3) 采用机铣缺口测试的缺口冲击强度稍高,采用模塑缺口测试的缺口冲击强度离散系数小,数据稳定性更好。推荐制造生产中采用模塑缺口方式进行检验,但需对模具缺口形状定期进行检查。

(4) 退火处理虽可消除试样的内部应力,但会导致试样边缘位置应力集中更加明显,退火后各PC试样缺口冲击强度均大幅度降低。退火后阻燃PC通过ISO 180测试的缺口冲击强度与其它标准的差异变小。

参考文献

- [1] 于杰,金志浩,周慧久,等. 聚合物材料冲击缺口敏感性的研究[J]. 塑料工业, 1994(4): 47-49.
Yu Jie, Jin Zhihao, Zhou Huijiu, et al. A study on the impact notch

- sensitivity of polymer[J]. China Plastics Industry, 1994, (4):47-49.
- [2] 石琰美. 不同制样方法对塑料悬臂梁缺口冲击强度的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(14):49-52.
- Shi Yanmei. Influence of different sample preparation methods on notched Izod impact strength of plastic cantilever beam[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2017, 43(14):49-51.
- [3] 孔玲佩, 肖作良, 段友顺, 等. 聚碳酸酯注塑工艺条件研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5):54-57.
- Kong Lingpei, Xiao Zuoliang, Duan Youshun, et al. Study on polycarbonate injection molding process conditions[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):54-57.
- [4] 葛勇, 王韬, 厉蕾, 等. 注射成型工艺参数对聚碳酸酯残余应力的影响[J]. 材料工程, 2014(1):24-29.
- Ge Yong, Wang Tao, Li Lei, et al. Effect of injection molding process parameters on residual stress of polycarbonate[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(1):24-29.
- [5] 焦昌. 改性聚碳酸酯的力学及其他性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- Jiao Chang. Study on the mechanical and other properties of modified polycarbonate[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [6] 邹业成, 胡志勇. 聚碳酸酯 / 有机磺酸盐阻燃体系的性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(4):99-101.
- Zou Yicheng, Hu Zhiyong. Study on the properties of flame-retardance PC / organic-sulfonate composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(4):99-101.
- [7] 尚盈辉. 注射成型光学级 PC 制品的力学行为研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- Shang Yinghui. Study on mechanical behavior of injection moulded optical PC products[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.
- [8] 冯跃战, 王波, 郑海丽, 等. 光学级聚碳酸酯冲击断面典型形貌及形成机理[J]. 合成树脂及塑料, 2013, 30(5):71-75.
- Feng Yuezhao, Wang Bo, Zheng Haili, et al. Impact fracture morphology and its formation mechanism for optical-grade polycarbonate[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2013, 30(5):71-75.
- [9] Collyer, Anthony A. Rubber toughened engineering plastics[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012:18-23.
- [10] 郭乔, 程春峰, 李贵阳, 等. 试样缺口对悬臂梁缺口冲击强度测试结果的影响研究[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(1):14-16.
- Guo Qiao, Cheng Chunfeng, Li Guiyang, et al. Study on the effect of notch in the specimen on testing results of Izod impact resistance[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(1):14-16.
- [11] 张勤星, 李倩, 张果, 等. 退火对聚碳酸酯注塑制品力学及动态力学性能的影响[J]. 化工学报, 2012, 63(6):1929-1933.
- Zhang Qinxing, Li Qian, Zhang Guo, et al. Effect of annealing on mechanical and dynamic mechanical properties of polycarbonate injection molding product[J]. CIESC Journal, 2012, 63(6):1929-1933.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元 / 期, 全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2018 年底共 46 卷 350 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2018 年底

共 27 卷 127 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 中国工商银行济南市经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>