

# ABS 改性聚碳酸酯注件热处理 工艺条件的研究

化学系高分子专业 梁邦英 陈焕熙 王来成 苏凤池\*

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,可代替铜和其它有色金属及其合金,广泛应用于国防及工农业生产中。但是,聚碳酸酯制品容易开裂,加工成型困难,耐水煮性能差等,限制了它的应用。

遵照毛主席“教育必须为无产阶级政治服务,必须同生产劳动相结合”的指示,我们与校外科研、生产单位协作,为改善聚碳酸酯的应力开裂性能,提高加工流动性、耐水煮性及降低制件成本,进行了一系列试验。我们选用校办工厂生产的ABS对聚碳酸酯进行改性,取得了一定的成果,并选定成分配比为ABS:PC=15:100的改性材料(74-2),提供使用。在生产实践中发现,注件是否经热处理,热处理温度的高低,对开裂性能及机械强度都有影响。我们对热处理的适宜工艺条件进行了研究。

文献报导<sup>[1-3]</sup>,纯聚碳酸酯制件,经热处理后,其机械性能发生变化,热处理温度从90℃至145℃均有采用,但没有说明选取该温度的理由。

一般认为,热处理温度低于玻璃态化温度时,聚碳酸酯会硬化,其抗张强度、弯曲强度、硬度和热变形温度增加,但伸长率和冲击强度下降。而在玻璃态化温度附近热处理,虽不影响制件的冲击强度,但容易引起制品的热变形,生产上不宜采用。

Соколова等<sup>[4]</sup>认为,缓慢冷却(5℃/5分)比骤冷的聚碳酸酯制件,无论玻璃态化温度、强度和密度均较高,这些差别,不是由于结晶度的改变,而是与材料的内应力相联系。Филин等<sup>[5]</sup>的实验证明,经120℃热处理后,纯聚碳酸酯制件的内应力和在使用过程中的开裂几率剧烈下降,但温度高于100℃进行热处理,会形成微裂缝,是导致拉伸下制件相对伸长下降的原因。

---

\*指导教师:黄少慧、潘鉴元。电子显微镜工作部分由林少琨和生物系电子显微镜室完成。参加本项工作的还有化学系塑料厂部分工人。

Коршак<sup>(6)</sup> 等提到, 在190℃氩气中热处理120小时, 可使聚碳酸酯的结晶度从0%提高到约20%; 用高分散度的 MoS<sub>2</sub> 以10%比例填充聚碳酸酯, 不妨碍聚碳酸酯的结晶。

Frank<sup>(7)</sup> 等的实验表明, 无定形聚碳酸酯由颗粒所组成, 颗粒的大小, 可依热处理的温度(均低于玻璃态化温度)高低及方法而改变, 而在颗粒的周围有密度较低的部分。并认为, 在热处理过程中, 发生了运动单元可动性的下降。但未说明颗粒的本质。

我们认为, 从理论上来说, 应力集中点的链段, 应比其它链段易于运动, 这是导致制件应力开裂的原因。如果能在玻璃态化温度以下, 选择一个适宜的温度, 使应力集中点的链段发生运动, 达到松弛内应力, 而对其它的链段影响不大, 则可望加强抗冲击性能。

首先, 我们使用J型高聚物温度—形变仪, 用间压法, 对未经热处理的注件, 测定其在等速升温(1℃/1分)过程中, 受力作用下的形变情况。发现在115°~120℃附近, 沿测定方向, 有些试样膨胀, 有些试样收缩, 但受力后的形变值不变(未达玻璃态化温度), 而另一些试样则受力后的形变值异常地发生有大有小的变化(也未达到玻璃态化温度)。这种现象, 很可能就是应力集中部分链段发生运动的反映。因而以120℃作为热处理温度的基础, 研究了不同的热处理条件与性能及结构的关系。结果与设想基本相一致。由于聚碳酸酯中含有橡胶颗粒, 在电子显微镜中能直接观察到, 因而对结构的研究也提供了有利的条件。

## 实 验 部 分

一、原料: 广东省肇庆工业研究所光气法生产的双酚A型聚碳酸酯, 中大塑料厂生产的ABS。

二、加工条件:

1、配方: 74-2: PC:ABS = 100:15

肇-12 PC:ABS = 100:25

两配方中, 聚碳酸酯及ABS均为不同批号的产品, 分子量范围大致相同。

2、共混: 粒料共混, 经挤出造粒。

3、注塑: 601型卧式柱塞注塑机。注压为57公斤/厘米<sup>2</sup>表压。肇-12及74-2(1)模具不加热, 自动升温至约50℃, 74-2其余试样模具加热至70—80℃。料筒温度第一段为230—240℃, 第二段为240—250℃。

三、热处理工艺条件:

肇-12(1): 注出后于空气中冷却。

肇-12(2): 把肇-12(1)放入CCl<sub>4</sub>中浸5分钟。

肇—12(3): 注出后放入110°C烘箱中处理2小时。然后关掉电源,于烘箱中缓慢冷却至约50°C取出(以下于烘箱中冷却的均同此方法)。

肇—12(4): 注出后放入120°C烘箱中处理2小时。于烘箱中冷却。

74—2(1)、(3)、纯聚碳酸酯: 注出后即放入120°C烘箱中烘2小时。于烘箱中冷却。

74—2(6): 注出后即放入120°C烘箱中烘2小时,再转至70°C烘箱中烘2小时。于烘箱中冷却。

74—2(9): 注出后即放入130°C烘箱中烘2小时。于烘箱中冷却。

74—2(10): 注出后于空气中冷却,放置22小时后,再放入120°C烘箱中烘2小时。于烘箱中冷却。

74—2(11): 注出后即用麻布袋包住保温,自然冷却至室温。

#### 四、性能和结构测定:

屈服弯曲强度、抗冲击强度、马丁耐热温度和布氏硬度均按国家标准进行测定。其中肇—12的弯曲强度测定中,压头下降速度偏快,  $V = 85\text{mm/分}$ 。缺口抗冲击试样的缺口用刨床刨出,无缺口试样均未击断,表一所示括号内数据,为不断下的读数,并非真正的抗冲击强度。

布氏硬度测定结果中,第一个数值为卸荷后立即读数,第二个数值为卸荷3秒的读数。

温度——形变曲线用J型高聚物温度——形变仪测定,间压法,以相对形变对温度作图(见图一),以切线法求得玻璃态化温度,取两次实验的平均值。线膨胀用形变仪改装进行测定,以绝对形变值对温度作图,得线膨胀曲线(见图二)。

采用密度梯度管法测密度<sup>(8)</sup>,试样从各棒条的同一位置选取。差热分析试样从棒条锉出,粉末状,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作参考物质,在高聚物中无混入中性物质。试验结果由记录纸上得出,曲线见图三。

应力现象及球晶情况采用金相偏光显微镜及应力仪进行观察。电子显微镜照片,为用 $\text{O}_2\text{O}_4$ 染色及固定橡胶,经超薄切片后拍得。

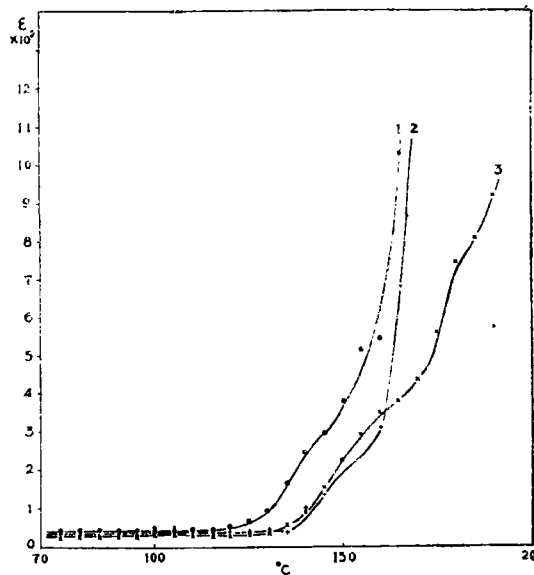


图1 温度——形变曲线

1 74—2(3)

2 纯PC 3 74—2(6)

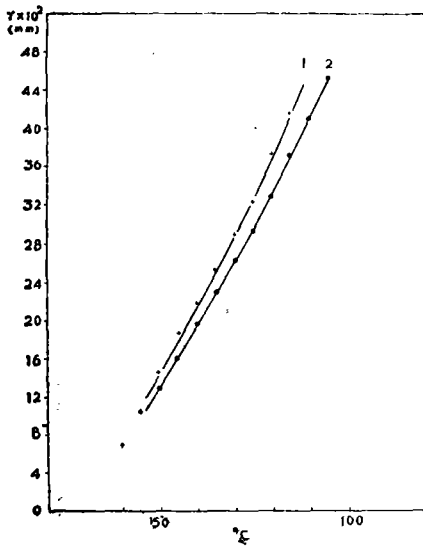


图2 线膨胀曲线

1、74—2(1)  
 试样长  $l = 4.98\text{cm}$   
 2、纯PC  
 试样长  $l = 5.04\text{cm}$

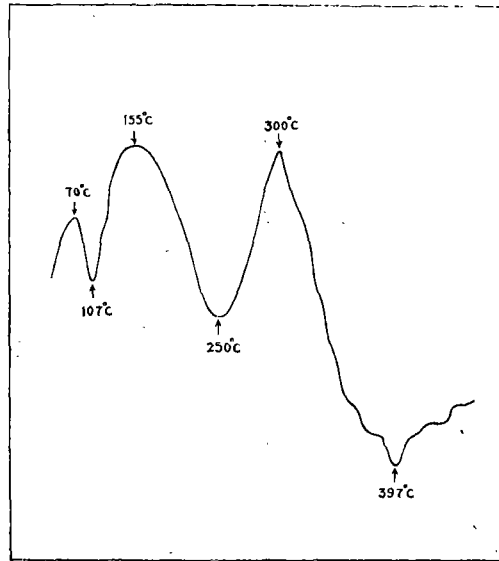


图3 纯聚碳酸酯的差热分析曲线

### 结果与讨论

各性能测定所得数据列于表一。

1、从总的情况看来，ABS 改性聚碳酸酯热处理温度  $\leq 120^\circ\text{C}$  的试样，屈服弯曲强度，马丁耐热温度，缺口抗冲击强度和密度等均有增大，〔与肇—12(1)及74—2(11)比较〕而无缺口的抗冲击强度均为不断，即韧性破坏。经  $110^\circ\text{C}$  处理2小时的肇—12(3)，各性能值均不及  $120^\circ\text{C}$  热处理的好，而且各测定值亦不及  $120^\circ\text{C}$  处理的均匀，见表二，说明低于  $120^\circ\text{C}$  热处理不够充分。而经  $130^\circ\text{C}$  热处理的74—2(9)，屈服弯曲强度及缺口抗冲击强度反而下降，其他性能亦无多大提高，作为生产上采用不但耗热能要大，而且处于玻璃态化温度范围，制件易产生变形。联系 Филин<sup>(5)</sup> 的实验结果（ $120^\circ\text{C}$  热处理纯聚碳酸酯后，应力开裂机率剧烈下降）来看， $120^\circ\text{C}$  热处理2小时，再在烘箱内自然冷却的热处理条件是适宜的。

表一 ABS改性PC样条性能

性能数值项目	攀—12				純	74—2					
	1	2	3	4		1	3	6	9	10	11
配比 PC:ABS(注1)	100:25	同左	同左	同左	PC	100:15	同左	同左	同左	同左	同左
后处理条件 (摘要)	空气中冷却	(1)再泡 cc1.5'	110°C烘 2小时	120°C烘 2小时	120°C 2小时	120°C 低模温	120°C →70°C 各2小时	130°C 2小时	空气中冷 22小时后 再120°C 处理	臙包袋 保温	
屈服弯曲强度 Kg/cm <sup>2</sup> (注2)	1070	1145	1205	1234	1613	1535	1574	1580	1497	1519	1439
抗冲击 强度 Kg/cm <sup>2</sup>	有缺口	不断 (300)	不断 (281)	不断 (305)	不断 (330)	20.04	29.9	23.8	15.4	20.6	8.06
馬丁耐热温度°C	96	78	120	121	126	114	118	118	119	115	101
玻璃态化温度°C					138	131	127	135	127	123	132
密度g/cm <sup>3</sup>					1.1880	1.1750	1.1718	1.1750	—	1.1697	1.1673
布氏硬度(注3)					36.0 38.0	35.2 37.2	35.0 37.0	36.2 38.2	36.4 38.4	34.0 36.0	35.2 37.4

注：1. 攀—12的PC及ABS均与74—2的不相同。

2. 兩批測定，开头下降速度不同，攀—12为V = 85mm/分，74—2为V = 11mm/分。

3. 第一个数值为卸荷后立即讀数，第二个数值为30°后讀数。

表二 肇—12后处理工艺对性能的影响

项目 样品	后处理情况	屈服弯曲强度Kg/Cm <sup>2</sup>		抗冲击强度Kgcm/cm <sup>2</sup>		馬丁耐 热温度°C
		测定值	平均值	测定值	平均值	
肇—12(1)	注完后于空气中冷却	999	1079	297	300	96
		1002				
		1057				
		1093				
		1200				
肇—12(2)	注完后于空气中冷却,再浸入 $\text{cc}_l_4$ 中5'	1178	1145	220	200	78
		1083				
		1083				
		1208				
		1172				
肇—12(3)	經110°C烘2小时,在烘箱中自然降温至50°C左右取出。	1213	1205	282	281	120
		1211				
		1187				
		1210				
		313				
肇—12(4)	經120°C烘2小时,在烘箱中自然降温至50°C左右取出。	1212	1234	308	305	121
		1273				
		1219				
		1230				
		308				

2、玻璃态化温度(对温度——形变曲线用切线法求得的结果),纯聚碳酸酯为138°C,74—2的平均值为129°C。但在120°C处已发现有链段运动的各种迹象,这应属于应力集中点的链段首先开始运动。ABS中的B链段,室温时已处于橡胶态,本应发生运动而松弛其内应力,但是电子显微镜照片(图四d)表明,在注件中,未经热处理的橡胶粒子的取向状态难以发生改变,可能是由于周围的聚碳酸酯链段不能发生运动,因而把橡胶粒子夹紧,使其链段无法运动之故。经120°C热处理后,橡胶粒子卷缩成团,处于熵值较大的较平衡状态(图四a、b、c)。这不但表明ABS的各链段发生了解取向运动,而且是在其周围的聚碳酸酯链段也发生了链段运动才有可能。由于这些运动,在不同程度上使制件中被冻结的内应力被削减,特别是应力较大的部位。金相偏光显微镜的观察表明,未经热处理前,不仅制件内部,而且表面上无缺陷的部位,都存在有应力彩色纹;但经120°C2小时热处理后,表面的

应力彩色纹基本消失, 内部虽然仍能观察到少量彩色现象, 但条纹没有未处理的那么清晰和集中(说明用这一条件热处理, 还不能全部消除制件的内应力)。对经冲击和抗弯后的试样的观察, 亦得到相似的结果, 未经热处理的试样, 在受力变形区(发白区)的外围, 有较清晰、有时延伸得较长的应力集中彩色纹; 而经 $120^{\circ}\text{C}$ 热处理后的, 看到的基本上是一整片的淡彩色, 应力的分布也较均匀, 不如未经热处理的容易在某一部位集中发展。这应是经 $120^{\circ}\text{C}$ 热处理后综合性能较好的一个重要原因。

3、经 $\text{CCl}_4$ 浸过5分钟的试条, 其性能明显下降, 各测定值间的数值差别很大, 见表二肇—12(2)。从电子显微镜照片看, 在制件内部出现了许多微裂纹, 见图四g, 这是性能下降的根本原因。未经热处理的肇—12(1), 在个别的部位也能找到相似的微裂纹, 见图四e。经 $120^{\circ}\text{C}$ 热处理后的肇—12(4), 则尚未发现这种现象。

4、未经热处理的肇—12(1)橡胶粒子的形状是不规则的, 如图四f所示; 这表明在注射过程中橡胶粒子的取向在大部份地区是有不同程度的松弛的, 但松弛远非充分; 而在局部地区, 这种松弛基本上不能发生, 橡胶粒子仍保持住高度的取向, 如图四d、e、g所示。经 $120^{\circ}\text{C}$ 热处理过的肇—12(4)和74—2(3), 橡胶粒子的形状较一致, 基本上为园或椭圆, 见图四 a、b、c, 尚未发现有上述取向状态。

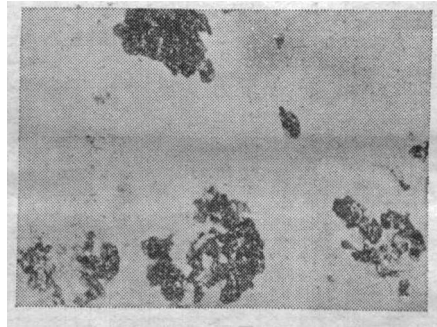
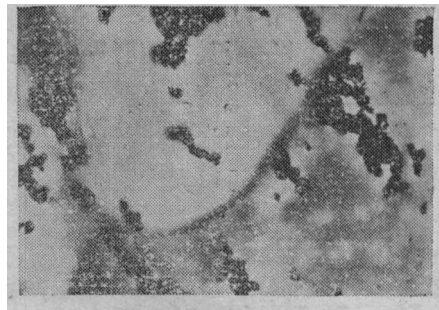
a 74-2(3) 10K $\times$ b 74-2(3) 15K $\times$ c 肇-12(4) 12K $\times$ d 肇-12(1) 15K $\times$ 

图4 电子显微镜照片



e 肇-12(1) 20K×



f 肇-12(1) 15K×



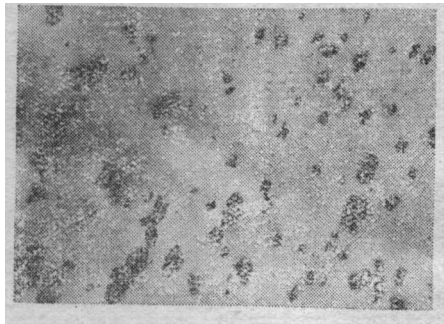
g 肇-12(2) 12K×

图五a、b、c、d为试样放置10个多月后的电子显微镜照片。经120℃热处理的肇-12(4)，聚态结构基本稳定，即处于较平衡的状态。未经热处理的肇-12(1)，取向状态得到进一步的松弛，但在个别部位上，橡胶粒子的周围和连续相内均出现了空洞。这表明，聚碳酸酯的主链虽含有苯环，分子刚性大。链段不易运动，但分

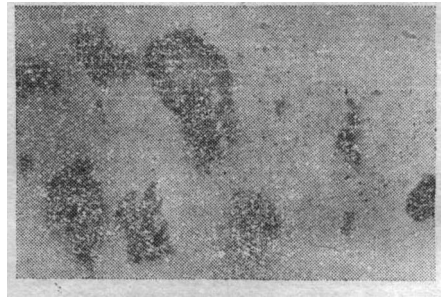
子链中又含有柔性酯基  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ ，在适宜的条件下，如热处理或受外力，或经过长时间的缓慢变化，分子链构象是可变的，因而可动的橡胶链段发生解取向，并在应力大的部份形成裂纹或空洞，这应是应力开裂的原因。

5、Соголова等<sup>(4)</sup>认为，在聚碳酸酯中引入橡胶，实际上在所有温度下降低它的强度（指拉伸强度和多次屈曲强度），由于橡胶粒子的引入，所起的缓冲作用是次要的，而在整个固体聚合物材料内形成缺陷则起主要作用。并提出，在破坏时，扩展的裂纹是从引进的橡胶粒子的表面开始的。我们认为，在一般的刚性材料中引入柔韧性粒子，主要目的是改善冲击性能，由于增塑作用，抗张、弯曲强度等都会下降。这种下降，正是橡胶粒子缓冲本质的另一表现。我们的实验表明，裂纹不但形成于橡胶粒子的表面，而且形成于聚碳酸酯的内部，并非因橡胶粒子的引进

导致裂縫而使强度下降。在Согорова等的实验数据中，橡胶粒子结晶化后（即橡胶粒子玻璃态化后所具有的强迫高弹性也不能产生时），橡胶改性聚碳酸酯比橡胶改性极刚性材料的强度提高要大，也从另一角度证明了这一论据。从我们的屈服弯曲强度和密度的数据来看，经过适当的热处理，使结构排列得更紧密、更规整时，强度下降的数值是可以大大减少的。



a 肇-12(4), 經120°C热处理, 6k×



b 同a, 20k×



c 肇-12(1), 无热处理, 12k×



d 同c, 6k×

图5 試样經放置10个多月后的电子显微镜照片

图六为肇-12(1)经受力后，在同一棒条中因屈服伸长而显出发白部份（见图七，最上一条）中取样拍得的电子显微镜照片，均出现有大量的微裂縫。图四d亦取自同一棒条，其橡胶粒子经测试后仍然保持沿料流方向的高度取向，未发现结构上的明显变化。可以肯定，微裂紋的形成，并不是由于橡胶粒子的引入所导致。从图六各照片裂縫的分布来看，也不能说明Согорова的说法是对的，因为裂縫并非从橡胶粒子表面开始。由于大量微裂紋的形成，材料中含有大量的空气，成为聚合物与空气的共溶体，因而在金相显微镜上观察时，发白部份材料不均匀，存在有许多界面，光线射入产生折射和散射，其与空气间的界面，就较非发白部分与空气间的界

面模糊得多。从a.b.c各照片还可以看到,在受力后,橡胶粒子周围也的确产生了与聚碳酸酯之间的分离而形成一些空洞。空洞具有方向性(在橡胶粒子的同一边),估计可能为受力后橡胶粒子与聚碳酸酯之间的界面发生松弛,当超薄切片时,在玻璃刀的推力下,橡胶粒子被挤压到一边,同时出现空洞。甚至于照片d的情况,由于橡胶粒子脱落而留下橡胶粒子形状的空洞。又本组照片(包括图四d)是拍自未经热处理的试样(肇-12(1)),其橡胶粒子的形状是各式各样的,与经热处理后的卷缩状态比较,有明显的差别。

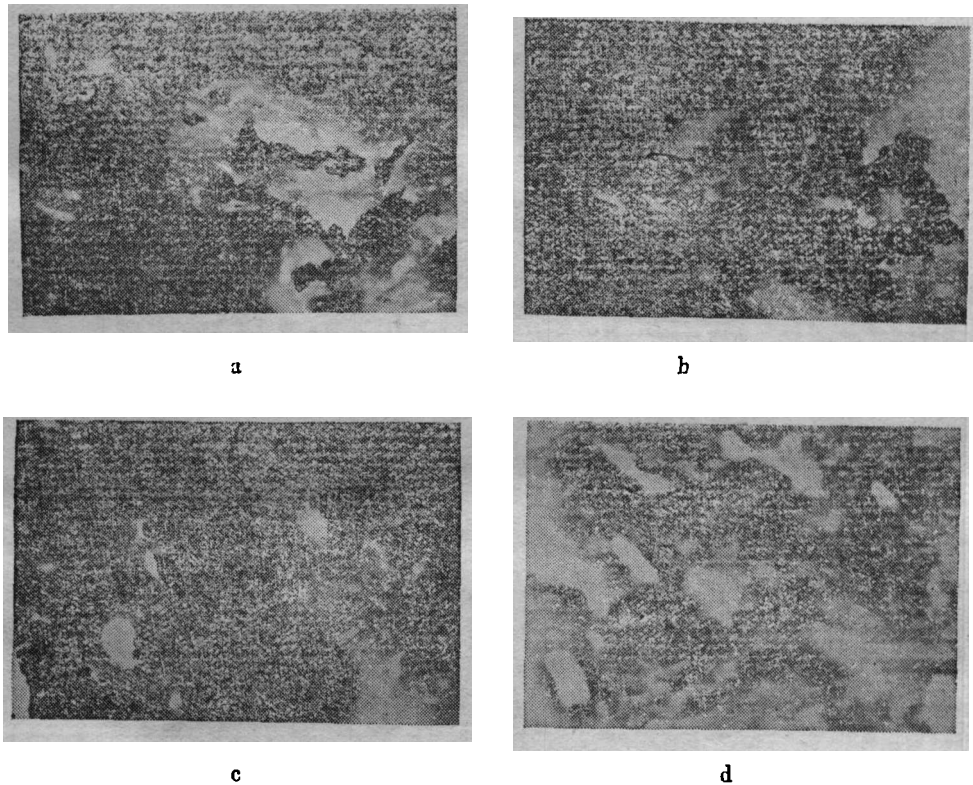
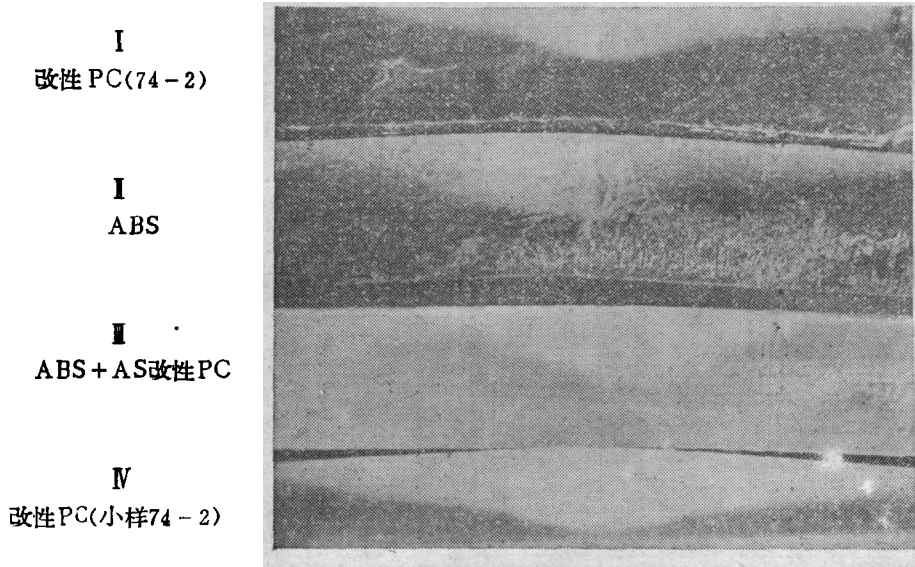


图6 經測試后发白部分的电子显微镜照片 肇-12(1),15K $\times$

6、聚碳酸酯分子链的化学结构比较规整,在较苛刻的条件下,结晶度可达20%<sup>(6)</sup>。我们发现,在120 $^{\circ}$ C2小时热处理的条件下,对结晶也有一定影响。在偏光显微镜下观察,ABS含量较多的肇-12中,肇-12(4)结晶明显地较肇-12(1)多。在74-2中,除74-2(11)是注出后即用几重麻布袋包紧(不是迅速冷却,更不是骤冷)的以外,其余均经120 $^{\circ}$ C热处理,结晶量虽略有差别,但不如肇-12明显。值得一提的是74-2(10),是注出后于空气中冷却,隔22小时后再作120 $^{\circ}$ C热处理的,其球晶看来显得较细小,完整的较大的球晶数量不及立即进行热处理的,似乎与一般迅速冷却时形成多而小的结晶,而缓慢冷却时形成较大结晶的现象相似。

这是否也是74-2(10)与其它经120°C热处理的试样比较时,抗冲击性能较好,而硬度及屈服弯曲强度较低的原因,尚待进一步考察。另一方面,观察到在受力作用后的屈服伸长区(试样发白部份),结晶均较明显,说明在受力时有利于聚碳酸酯的结晶,这应是聚碳酸酯强度较高的一个原因。



图七 經弯曲测试后试样的发白情况

7、从差热分析及线膨胀曲线(见图二、图三)看来,无论纯的聚碳酸酯,还是用ABS改性后的材料,在玻璃态化温度以前,都有一种结构的变化。在差热分析中,显示为一个相当宽的吸热峰,峰顶约在70°C附近。线膨胀曲线也在此温度附近发生变化,线膨胀系数有的增大,有的减少,74-2(3)、(6)则变化不大。这种现象与文献中报导<sup>(1)</sup>线膨胀系数在60~70°C附近发生变化的结果相一致。从实验结果来看,从120°C热处理2小时后,即放入70°C的烘箱中处理2小时,然后冷却的74-2(6)的性能,与74-2(3)对比来看,屈服弯曲强度及布氏硬度、密度和玻璃态化温度,均有所提高,而缺口抗冲击强度则下降,这应是结构上进一步规整化的结果。初步可以认为,70°C附近,也应有一种结构上的变化,这种变化对性能有所影响。是属于 $\beta$ 运动,还是单纯属于一种颗粒结构的变化<sup>(7)</sup>,抑或其它,尚待于进一步研究。

## 结 论

1、用ABS改性聚碳酸酯的件,应该进行热处理。以在120°C下进行热处理2小时,在烘箱内自行冷却为宜,所得注棒试样的综合性能最好。在此条件下,发

生应力集中点处的链段运动,导致橡胶粒子的解取向,制件内应力大大减小,并有利于消除微裂纹。

2、微裂纹的产生,并非引入橡胶粒子所导致,而是由于聚碳酸酯中冻结有内应力所致。

3、纯聚碳酸酯在70°C附近有一种结构上的变化,对性能有一定影响,其本质及在控制加工成型工艺条件上的意义,尚待进一步探讨。

### 参 考 文 献

- [1] 《聚碳酸酯》,晨光化工厂编。
- [2] 《塑料》,2(1972),北京塑料研究所。
- [3] D. G. Legrand, J. Appl. Polymer Sci., 13 2129(1969).
- [4] Т. И. Соголова等, Доклады Академии Наук СССР, 205 № 2 407 (1972).
- [5] Л. Р. Филин等, Пластические Массы 3 38 (1973).
- [6] В. В. Кортак等, Пластические Массы 3 41 (1973).
- [7] W. Frank 等, J. Polymer Sci., Part B, 5 711(1967).
- [8] 《塑料》,3 7(1973),北京塑料研究所。