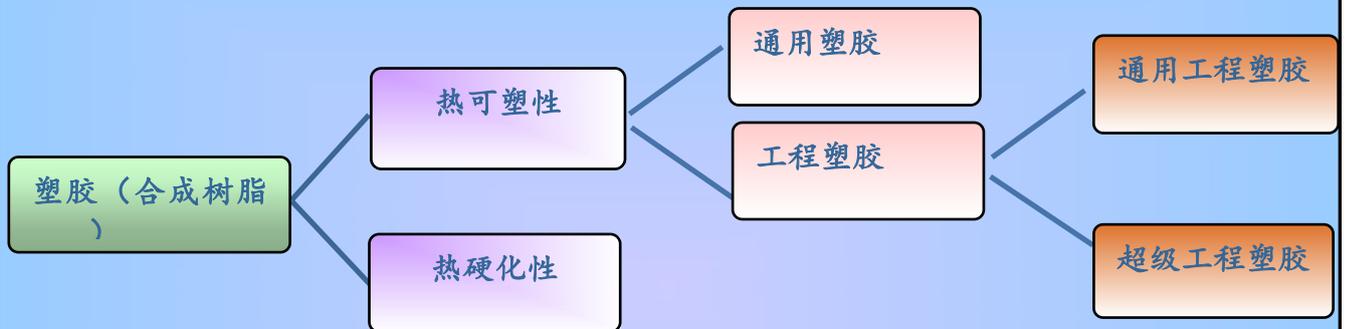


由副資材引起的 化学攻击产生的原因及对策



塑膠的分类



塑膠因为成分的不同有很多种类。

塑膠可以大致分为热可塑性（巧克力）和热硬化性（饼干）两种类型。

热可塑性树脂可以分为通用树脂和具有高性能的工程塑膠。

工程塑膠可以分为通用工程塑膠和具有高性能的超级工程塑膠。

塑膠有聚合物合金及新开发的在性能及环保、生物降解性等方面更好的材料等多种种类。

塑膠因为种类的不同，性质也不尽相同。因为性能、技能等的不同，有各种各样的用途。

塑胶的种类

种类	分子结构	特征概要
热可塑性	线状高分子、一次元高分子	<ul style="list-style-type: none"> ●因加热•冷却等是流动•固体的状态。 ●分子结构有非结晶性和结晶性。 ●通常情况下分子链是直线性。 如果分子链是规则的直线性排列则是结晶性分子链； 在热可塑性塑料中是比较好的耐热性塑料。
热硬化性	网状高分子、三次元高分子	<ul style="list-style-type: none"> ●因加热聚合交联变成高分子固化，因化学反应硬化。 硬化之后加热不会回到原来的流动状态。 ●分子结构是体型结构（立体网状），耐热性、耐化学性优越。

塑胶的分类

塑胶（合成树脂）

塑胶大致可以分为热可塑性（巧克力）和热硬化性（饼干）两种。

热可塑性



可再生使用



热硬化性



不可再生使用



容易发生化学攻击的树脂

※热可塑性树脂的非结晶性树脂容易发生化学攻击，结晶性树脂不容易发生化学攻击。

种类	名称	符号	主要用途	
热可塑性树脂	非晶性	聚苯乙烯	PS	一般用。办公器材电视机框架，塑胶模特，发泡苯乙烯。硬、难以划伤。
		丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂	ABS	旅行箱、家具、电脑、电气产品、塑胶模特。不容易破裂，耐热。
		丙烯酸树脂	PMM A	眼睛、隐形眼镜、浴缸、灯罩。透明。
		聚碳酸酯树脂	PA	CD、DVD、手机、笔记本电脑、车棚。透明，不容易破裂，耐冲击。
		氯乙烯树脂	PVC	手袋、塑料大棚、电线、导管、雨刷、窗框。不易燃烧，坚固。
		聚苯醚树脂	PPO	汽车部品、耐热性产品、电气电子产品、办公室用品、洗面台、厨房、洗手间等地方用产品。
	结晶性	丙烯腈 - 苯乙烯树脂	AS	调味料容器、一次性打火机、风扇扇叶。透明。不易划伤。
		高密度聚乙烯树脂	HDPE	食品袋、水桶、脸盆、集装箱、灯油煤油容器、导管。耐冲击，耐化学性。
		低密度聚乙烯树脂	LDPE	塑料袋、食品容器、保鲜膜、纸袋。柔软，耐化学性强。
		聚丙烯树脂	PP	厨房、沐浴有牛排、汽车部品、打包带、保护膜。耐热。有光泽。
		尼龙（聚酰胺树脂）	PA	拉链、汽车部品、钓鱼线、牵引工具、可加热食品袋。结实、拉伸强度大、不透氧。
		聚甲醛树脂	POM	机械部品、轴承部品、导管、齿轮、凸轮。
		聚苯硫醚树脂	PPS	轴承部品、耐热部品、耐化学性产品、汽车部品。
		聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET	宠物带、鸡蛋包装、导管、磁带、电线皮膜。透明、硬、耐化学性。
聚四氟乙烯树脂	PTFE	座椅、化学装置、电器材料、轴承部品。耐化学性、柔软。		

化学攻击的定义

- ◆ 化学攻击
在树脂的拉伸强度以上产生的明显的脆性破裂现象。
- ◆ 对于成型品，是指在产生应力的地方沾上或者接触化学品，经过一段时间，在化学品与应力的相互作用下产生破裂的现象。

有以下同义词

- ◆ 环境应力龟裂或环境应力破坏 (ESC)
- ◆ 应力开裂 (应力龟裂或者应力破坏)
- ◆ 溶剂裂纹 (溶剂龟裂或溶剂破坏)

应力裂纹及溶剂裂纹

根据树脂种类的不同，会有应力裂纹、溶剂裂纹等现象。因此，不能超过材料商产品资料上介绍的材料物性使用。使用树脂的时候，不得不考虑应力裂纹及溶剂裂纹等问题。

关于裂纹，有环境应力裂纹（环境压力裂纹）的说法。环境应力裂纹包含了温度、湿度、化学因素等所有环境要素产生的裂纹，涵盖了应力裂纹及溶剂裂纹。从裂纹现象看，应力裂纹与溶剂裂纹表现出不同的特征，需要认真理解。

应力裂纹

应力裂纹「ストレスクラック」翻译成日语是“压迫”，“强制”，即对物品施加外部的刺激。对于塑胶成型品而言，外部刺激有应力、热、光、振动等，而应力对塑胶产品裂纹的产生影响是最大的。因此，在施加应力的情况下产生应力裂纹的情况是最多的。

会对塑胶成型品产生应力的案例情况。外部应力有以下几种：

- (A) 成型的时候有残留裂纹；
- (B) 成型品里有插入部件；
- (C) 产品上有开门（开口）加工、螺纹加工、打孔加工、热焊接等二次加工的时候；
- (D) 有压入、旋入螺丝的地方。

在以上的应力下会有裂纹产生。应力裂纹有如下特征：

- (1) 即使施加了应力，不会立即产生裂纹，过一定的时间之后才会有裂纹产生；
- (2) 裂纹产生的地方：有异物、伤痕、气泡等有产品缺陷的地方；

因此，裂纹的产生并不是绝对现象。即，几个成型品中，不一定所有的产品都会产生裂纹。

即使有裂纹现象产生，一般也是多个成型品中有一个产生裂现象。

关于应力的施加，有定向应力和变形两种。

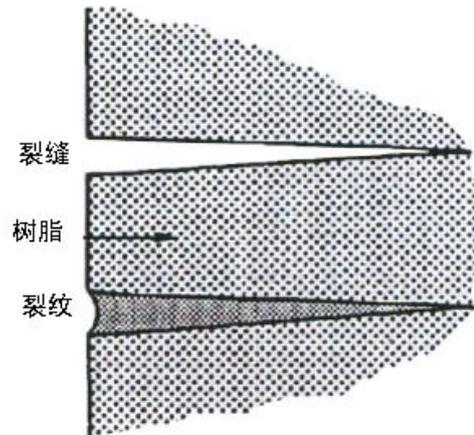
在定向应力的情况下，应力在什么时候都存在，很容易发生裂纹。

而如果是变形，随时间，应力会有所缓解，长期情况下很难产生裂纹。通常情况下，变形的情况比较多。在产生应力和裂纹的时间测定中得知，应力小的情况下到裂纹产生的间隔时间比较长。另外，对于应力裂纹环境温度越高会在越短时间内发生裂纹，因此，在对应力裂纹的评定中，有提升温度做加速实验的方法。

裂缝和裂纹

有裂缝和裂纹的说法。如右图所示。图片上为了更好地展示裂缝是完全裂开的状态，裂缝的前端是明显的槽口，随时间裂缝会变大甚至变成破坏性裂缝。

而裂纹不是像裂缝那样呈现一条缝隙，而是呈现出一条分子链。例如将 ABS 树脂成型品弯曲，表面会变白，这种现象就是裂纹。ABS 树脂中的橡胶成分因为拉伸应力伸展，进而分散应力。因此，即使有裂纹，树脂的强度不会怎么降低。



另外，关于裂缝与裂纹的区分，PC 类的透明材料的裂缝现象在白炽灯的照射下可以看到闪闪发光的现象，而裂纹现象的话是呈一定方向分布的分子膜变白。对于非结晶性树脂，升温到玻璃转移温度，分子链的分布方向比较均匀，裂纹现象会消失。

溶剂 裂纹

溶剂裂纹是指在施加应力的情况下，树脂渗入溶剂中，在低的应力下也会产生裂纹的现象。只是，溶剂裂纹不单单是溶剂李文，与各种各样的化学药品接触产生的裂纹现象也叫溶剂裂纹。

溶剂裂纹是在化学药品渗透到成型品中，产生应力的地方因应力的急速释放时发生。与应力裂纹相比，有以下的特征：

- (1) 溶剂渗透到裂纹发生的时间短；
- (2) 即使在低的应力下也容易发生裂纹；
- (3) 因为树脂种类的不同，引起裂纹的化学药品也不一样。

业界内经常看到的裂纹现象多半是溶剂裂纹。如上所述，溶剂裂纹不单单是溶剂引起的裂纹，还有包括油类、黏胶、涂料、油墨、可塑剂、清洗剂等后续工程及使用过程中接触到的物品也会引起裂纹，原因众多，比较复杂。

尼龙、POM（聚缩醛）、PBT 等结晶性树脂比较难以产生溶剂裂纹现象，PC、改性 PPE（MPPE 改性聚苯醚）、ABS 树脂等结晶性树脂容易产生溶剂裂纹现象。因此，在使用这些非结晶性树脂的时候，需要调查使用时会接触到的化学药品的抗裂纹性。

在什么情况下发生？

- ◆ 化学攻击是指
在应力存在的情况下分子间产生间隙，化学药品渗透到分子间隙中，分子之间的凝聚力下降，出现分子抽离，进而发生化学攻击。
- ◆ 因此
在应力与化学物质（如溶剂、油等）都存在的情况下会产生化学攻击。

应力		化学物质		其他的辅助条件
内部应力 ● 成型时的残留应力	+	清洗剂·溶剂	+	使用环境
外部应力 ● 组装时的歪曲 ● 使用时的变形 ● 人或者物品的重力		防锈剂·润滑剂 脱模剂·界面活性剂 酸·碱 等		● 温度·湿度 ● 有无腐蚀气体的产生

- ◆ 但是，本现象截至今日没有被完全证实。

环境材料的影响

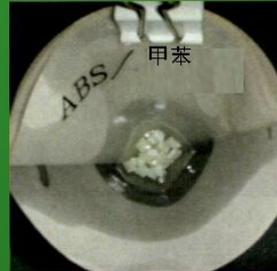
- ◆ 环境材料是在前边所讲的化学物质的基础上，指在成型过程中使用的副资材。
具体是指这些副资材中含有的溶剂对树脂的影响非常大。
- ◆ 溶剂有能溶解·软化树脂的良性溶媒和基本对树脂不产生影响的非溶媒。
与树脂的 SP 值（溶解度参数）相近的溶剂叫良性溶剂。
- ◆ 因此，良性溶剂会渗透到树脂里，所以要避免树脂与良性溶媒的接触。
- ◆ 另外，在良性溶媒和非溶媒之间有惰性溶媒，惰性溶媒容易被树脂吸收，如果产生了应力的树脂接触惰性溶媒，可能会有化学攻击产生。

项目		良性溶媒	惰性溶媒	非溶媒
树脂影响	无应力	溶解·软化	无影响	无影响
	有应力	溶解·软化	发生化学攻击	无影响
代表性溶剂（副资材）		芳香族（甲苯、二甲苯）酮（MIK、MIBK）、酯	碳氢化合物的一部分（正烷烃的一部分）	碳氢化合物的一部分（异构烷烃等）

溶剂对树脂的影响实验方法

例，树脂：ABS，溶剂：甲苯

【树脂】■ 在滤纸里放入树脂材料，加入溶剂浸泡
ABS



■ 1 小时之后观察滤纸上树脂及溶剂的变化



实验结果

树脂外观的变化

表面溶解颗粒物聚集变成块状。

溶剂的外观变化

无色透明的溶剂变得有一点白浊。

考察

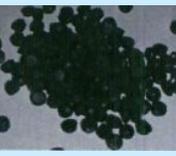
甲苯会渗透到 ABS 中，所以要避免甲苯接触 ABS 材料。

评价记号

『×』

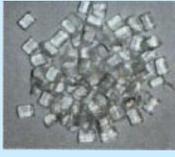
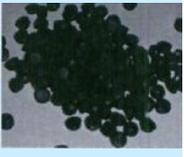
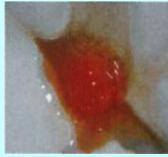
溶剂的树脂影响评价 (1)

溶剂：甲苯/树脂 ABS、PS、AS、PC、软质 PVC

树脂	ABS	PS	AS	PC	软质 PVC
实验前的树脂颗粒					
溶剂浸泡后的树脂外观					
可否用于树脂	×	×	×	×	×

溶剂的树脂影响评价 (2)

溶剂：MEK/树脂：ABS、PS、AS、PC、软质 PVC

树脂	ABS	PS	AS	PC	软质 PVC
实验前的树脂颗粒					
溶剂浸泡后的树脂外观					
可否用于树脂	×	×	×	×	×

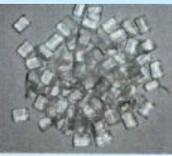
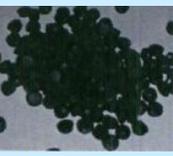
溶剂的树脂影响评价 (3)

溶剂：乙醇/树脂：ABS、PS、AS、PC、软质 PVC

树脂	ABS	PS	AS	PC	软质 PVC
实验前的树脂颗粒					
溶剂浸泡后的树脂外观					
可否用于树脂	从外观上看，没有观察到对树脂的渗透痕迹，需要另外的方法来确认对树脂的影响。				

溶剂的树脂影响评价 (4)

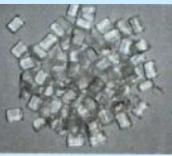
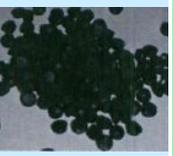
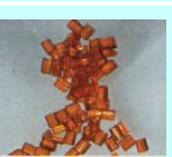
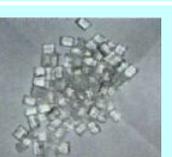
溶剂：异己烷/树脂：ABS、PS、AS、PC、软质 PVC

树脂	ABS	PS	AS	PC	软质 PVC
实验前的树脂颗粒					
溶剂浸泡后的树脂外观					

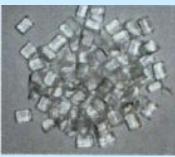
可否用于树脂

从外观上看，没有观察到对树脂的渗透痕迹，需要另外的方法来确认对树脂的影响。

溶剂的树脂影响评价总结 (1) 外观变化的比较

树脂	ABS	PS	AS	PC	软质 PVC
实验前的树脂颗粒					
甲苯					
MEK					
乙醇					
异己烷					

溶剂的树脂影响评价总结（2）可否用于树脂评价

树脂	ABS	PS	AS	PC	软质 PVC
实验前的树脂颗粒					
甲苯	×	×	×	×	×
MEK	×	×	×	×	×
乙醇	从外观上看，没有观察到对树脂的渗透痕迹，需要另外的方法来确认对树脂的影响。				
异己烷					

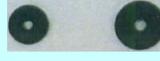
溶剂的树脂影响评价总结

树脂	ABS	PS	AS	PC	软质 PVC
甲苯/MEK	×	×	×	×	×
结论①	甲苯中具有代表性的二甲苯等芳香族，甲基异丁酮(MIBK)中具有代表性的丁酮(MEK)、丙酮等酮类，对于热可塑性树脂属于良性溶媒，不能使用。				
乙醇/异己烷	从外观上看，没有观察到对树脂的渗透痕迹，需要另外的方法来确认对树脂的影响。				
结论②	酒精类乙醇及异烷烃类异己烷对于热可塑性树脂属于不良溶媒、惰性溶媒。使用的时候，需要做以下的评价。				

溶剂以外的成分对树脂及橡胶的影响评价 (1)

试验品：合成油

【评价方法】：用试验品浸泡下表中的树脂及橡胶，经过 50℃*1 个月之后，观察产品的外观及重量变化。

树脂及橡胶	树脂			橡胶	
	ABS	PS	PC	NBR	IIR
液体石蜡 NO. 30					
	+0.8% (无变化)	+8~10% (浸透了表面)	-0.2% (无变化)	-3% (无变化)	+61% (膨胀)
	○	×	○	○	×
硅油					
	-0.3% (无变化)	+0.2% (无变化)	-0.1% (无变化)	-6% (无变化)	±0% (膨胀)
	○	○	○	△	×

※NBR：丁腈橡胶，IIR：丁基橡胶

溶剂以外的成分对树脂及橡胶的影响评价 (2)

试验品：萜烯

【评价方法】：用试验品浸泡下表中的树脂及橡胶，经过室温*1 个月之后，观察产品的外观及重量变化。

树脂及橡胶	树脂			橡胶	
	ABS	PS	PC	NBR	IIR
D-柠檬烯					
	+11% (表面粗糙)	- (完全溶解)	-0.2% (无变化)	20% (有些膨胀)	+96% (膨胀)
	×	×	○	○	×
松节油					
	+12% (液体微淡褐色)	+78% (软化)	-0.4% (无变化)	+22% (液体微淡褐色)	±120% (膨胀)
	×	×	○	×	×

※NBR：丁腈橡胶，IIR：丁基橡胶

溶剂以外的成分对树脂及橡胶的影响评价 (3)

试验品：油脂类

【评价方法】：用试验品浸泡下表中的树脂及橡胶，经过 50℃*1 个月之后，观察产品的外观及重量变化。

树脂及橡胶	树脂			橡胶	
	ABS	PS	PC	NBR	IIR
红花油					
	+0.3% (无变化)	+0.4% (无变化)	-0.1% (无变化)	-3~7% (无变化)	+17% (膨胀)
	○	○	○	○~△	×

※NBR：丁腈橡胶，IIR：丁基橡胶

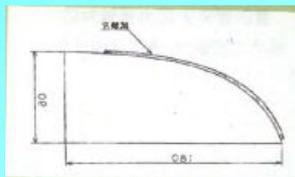
化学攻击应对策

- ◆ 减少成型品内部、外部应力。
※设计能够减少或者消除成型品内部应力的模具。
- ◆ 避免成型品与含有良性溶媒的化学药品接触。
※含有良性溶媒的化学药品多多少少可能会对成型品产生不良影响。
- ◆ 如果有可能会发生化学攻击，可以事先先做实验然后判断是否可以使用。

化学攻击的评价方法 (1)

测定化学攻击的实验方法有拉伸实验法、弯曲实验法、1/4 椭圆法等，各有各的优缺点。先给大家介绍 1/4 椭圆法。

1/4 椭圆法



评价例：三菱化成工业 NOVAREX(PC 树脂)

实验法：将实验片安装在长轴 360mm、短轴 180mm 的椭圆状治具上持续进行变形拉伸。

条件：温度 23℃，72 小时；80℃,24 小时之后观察树脂板有没有裂纹及裂纹位置。

评价：以最小的扭曲大小为相应条件下的界限扭曲值。

《界限扭曲值方法》

界限应力=界限扭曲值*弹性率

NOVAREX 的弹性率：在温度 23℃，24000kg/cm²；

80℃,21500kg/cm² 条件下 1/4 椭圆法溶剂裂纹性的判定。

判定	常温	80℃	能否使用	实施例
A	>3.5%	>3.5%	基本没有影响	METAFORM ME
B	2.0~3.5%	1.5~3.5%	在高应力作用下需要试用	
C	1.0~2.0%	0.8~1.5%	有不良影响，减少应力应对	
D	0.6~1.0%	0.5~0.8%	使用困难，需要十分注意	
E	<0.6%	<0.5%	影响很大，避免使用	METAFORM M5

化学攻击的评价方法 (2)

1/4 椭圆法

评价例：帝人化成 (株) PANRIGHT (PC 树脂)

实验法：用 1/4 椭圆治具测定界限压力值，耐化学性的优劣性，表示其耐化学性的优劣，测定发生裂纹裂缝的距离 Xcm (图片上 X)。

试验片：用厚度 1mm，宽 40mm，长 120mm 的薄片。

条件：一定的温度通常 23℃，24 小时，80℃，24 小时两个水准。

评价：薄板的允许应力是 140kgf/cm²

可使用：140kgf/cm² 以上

○

根据条件决定使用：140~100kgf/cm²

△

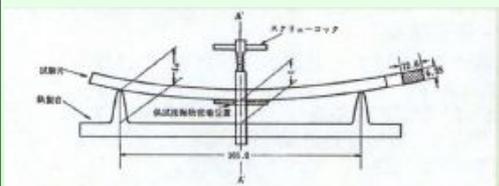
不可使用：100kgf/cm² 以下

×

品名	测定条件	界限应力 (kgf/cm ²)	评价
异丙醇	23℃-24H	238	○
	80℃-1H	238	○
乙醇	23℃-24H	221	○
丙酮	23℃-24H	97	×
液体石蜡	23℃-24H	539	○
	60℃-1H	257	○
	80℃-1H	257	○

化学攻击的评价方法 (3)

两端治具弯曲实验法



评价例：三菱瓦斯化学（株）UPILON(PC 树脂)

实验法：测定界限应力

试验片：ASTM-D790 棒状试验片

条件：室温，48 小时及 75℃，3 小时

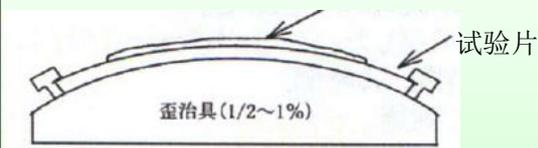
评价：弯曲弹性率 室温 23600kg/cm²

75℃ 21900kg/cm²

判定	界限扭曲大小区分		可否使用评价
	室温	75℃	
A	3.5mm 以上	3.0mm 以上	基本没影响
B	2.5~3.0mm	2.0~2.5mm	高应力下要试用
C	1.5~2.0mm	1.0~1.5mm	有不良影响，降低应力应对
D	1.0mm 以下	0.5mm 以下	有极大影响，避免使用

化学攻击的评价方法 (4)

定歪实验法 喷涂油，润滑脂等



评价例：日本 GE 塑料（株）

实验法：使用强制扭曲治具对试验片进行扭曲。喷涂副资材。放置一定时间之后观察外观的变化。

条件：放置 23℃ 72 小时及 85℃ 72 小时

评价：Ck 裂缝，Cz 裂纹，Cz 微小裂缝，A 攻击，S 膨胀，N 无影响。

实验树脂：

NORYL SE1

(变性 PPO)

LEXAN 141(PC)

VALOX 310(PBT)

ULTEM 1000(PEI)

XENOY

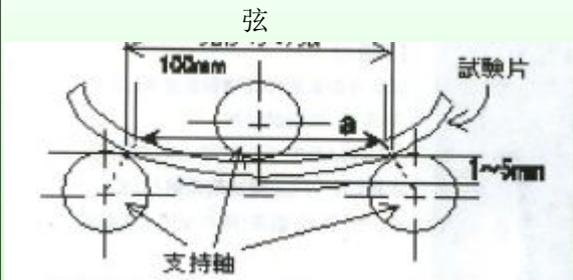
1730(PC/PBT 尼龙)

CYCOLOY(PS/ABS

尼龙)

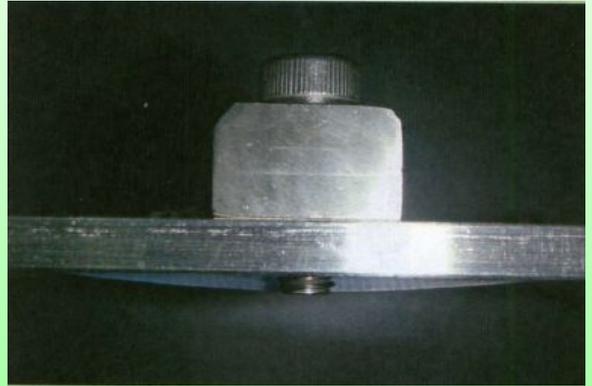
副资材	树脂	时间(hrs)	温度(℃)	扭曲 0%	扭曲 0.5%	扭曲 1%
ONE SHOT	SE1	72	23	N	N	N
			85	N	*Cz	*Cz
	141	72	23	N	N	*Cz
			85	N	*Cz	*Ck
	310	72	23	N	N	N
			85	N	N	N
	1730	72	23	N	N	N
			85	N	N	N
	C2800	72	23	N	N	N
			85	N	N	N

副资材的树脂影响评价/根据两端治具进行评价（评价方法说明）



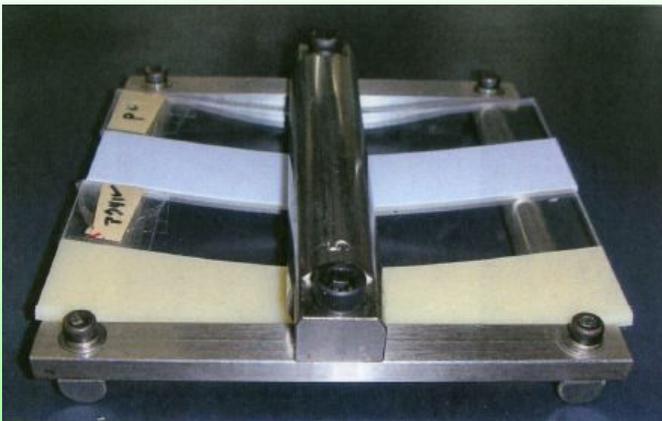
清洗剂等含挥发性成分副资材,用纸搁在树脂板上浸透。

两端支持测定器



对 3*25*125mm 的试验片施加 $d=1、3、5\text{mm}$ 扭曲, 在试验片的背面涂上化学剂, 任意的实验条件 (标准: $70^{\circ}\text{C} * 72\text{hrd}$) 下放置, 目视及显微镜下观察有没有裂纹等现象 (参考上图)。

副资材的树脂影响评价/根据两端治具进行评价

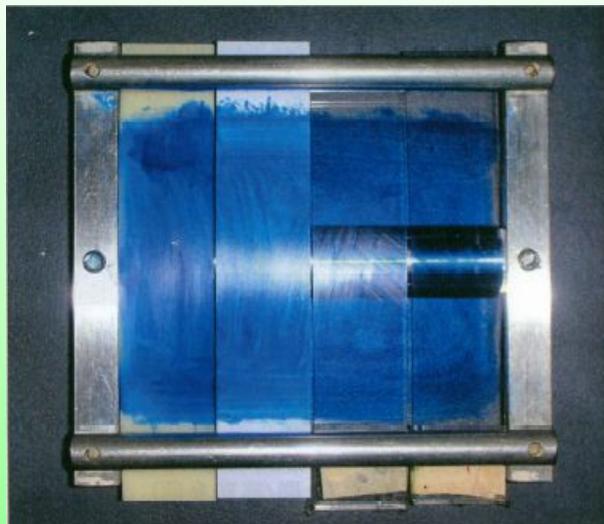


顺序 1

将试验片装在治具上

本实验用了 ABS、PMMA、PS、PC 4 中树脂。

副资材的树脂影响评价/根据两端治具进行评价



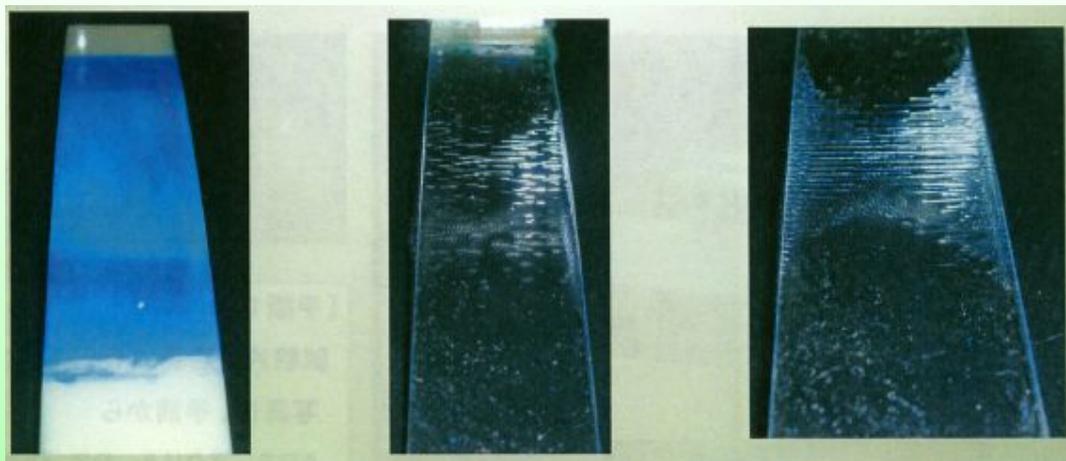
顺序 2

在试验片的背面涂上副资材

图片将 ABS、PS、PMMA、PC 放在治具上，涂上副资材做了实验。

图片上涂抹了蓝色墨水（毛刷刷）

副资材的树脂影响评价/根据两端治具进行评价



顺序 3 任意条件（标准 $70^{\circ}\text{C} \times 72\text{hrs}$ ）放置之后，目视或者显微镜下观察。

图片是通过目视观察实验后的裂纹现象。

试验片（从左开始）：ABS、PMMA、PC

实验例

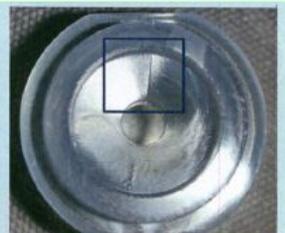
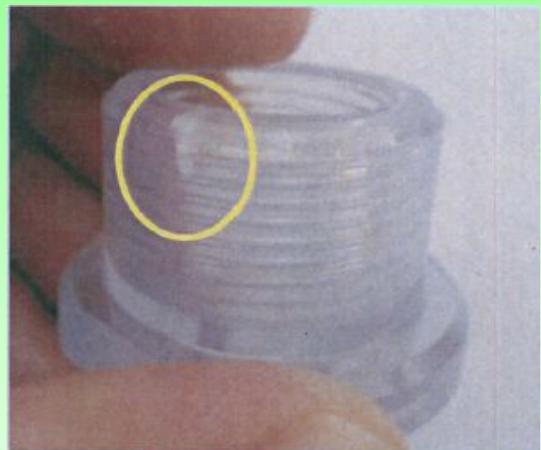
试验品：防锈剂/实验条件：70°C*72hrs

副资材	PMMA	PPO	PC
防锈剂① ~成分~ 不挥发成分 氧化蜡类溶剂 甲基环己烷喷 剂 LPG			
	x	x	x
防锈剂② ~成分~ 不挥发成分 石油磺酸盐 异辛烷喷剂 LPG			
	△	○	○

发生裂纹的实例 PVC 螺纹成型

内容：使用脱模剂，2000 个 PVC 成型品中有 64 个产品螺纹部分有裂纹。

考察：有可能是由脱模剂引起的裂纹。
 成型品本身由外部应力成型，所以事先做副资材对成型品的影响评价是很有必要的。
 另外，如果成型品上有夹水纹或者伤痕痕迹，需要考究一下模具的设计及成型条件。



总结

为了防止化学攻击的产生

- ◆ 模具设计及成型——设计不会在成型品内部残留应力的模具。
- ◆ 避免与会浸透树脂的化学剂接触。
- ◆ 使用副资材的时候，如果有可能会发生化学攻击，先进行试样，确认没有影响之后再使用。