

热处理对聚碳酸酯环境应力开裂性能的影响

王海涛 吕 磊 潘宝荣 杜强国

(复旦大学高分子科学系,上海 200433)

李玉泉

(上海小糸车灯有限公司,上海 201800)

摘要 对聚碳酸酯(PC)的耐环境应力开裂性和拉伸性能进行了研究。结果表明,在不同溶剂和热处理温度条件下,PC的耐环境应力开裂性差异很大。较大的二甲苯含量容易降低PC发生环境应力开裂的临界拉伸应力及材料的拉伸强度、断裂伸长率。玻璃化转变温度以下的热处理可以提高PC的拉伸强度,但是对改善材料的耐环境应力开裂性不利。

关键词 聚碳酸酯 环境应力开裂 热处理 拉伸性能 临界拉伸应力

聚碳酸酯(PC)是一种无定形热塑性工程塑料。它具有极为优良的综合性能,尺寸稳定性好,电性能优良,透明性优异,在机械工业、电器及光学器件方面均有极为广泛的应用。但由于PC在很多溶剂环境中容易发生环境应力开裂,因而大大影响了它的应用^[1~3]。

环境应力开裂指塑料暴露于化学介质中,受到低于其屈服点的应力或者说低于其短期强度的应力(包括内、外应力及两种应力的组合)的较长期作用,发生开裂而破坏的现象^[4,5]。环境应力开裂是造成聚合物材料在应用中损坏的主要原因之一。但由于环境应力开裂是一个十分复杂的过程,受很多因素的影响,所以很多研究都未能提出一种比较全面的判定方法。目前已经有一系列的方法来判断材料在某种溶剂中的耐环境应力开裂性,用以避免其在使用过程中的破坏^[1~4]。临界应变标准无疑是其中比较简单而有效的一种^[1~3, 6, 7]。临界应变理论认为,在某一应变以下,材料在某种化学环境中是安全的,而当应变超过这一临界值时,银纹就会迅速产生,最终导致材料破坏。因此可以用临界应变把塑料和溶剂一一对应起来,临界应变以下的应变对材料来说不会发生环境应力开裂。

临界应变理论取得了很大的成功,用它来衡量材料在某一环境中使用的安全性往往是有效的。但是由于聚合物在活泼的化学环境和应力双重作用下才会发生环境应力开裂,而应力对聚合物的作用效果还同聚合物对应力的响应有关,因此,要全面正确地衡量聚合物的耐环境应力开裂性必须把聚合物、化学环境和应力三方面综合起来考虑。

笔者用临界拉伸应力标准来衡量PC在二甲苯/石油醚二元环境中的耐环境应力开裂性,考察不同的二甲苯/石油醚比例对其的影响;同时考察玻璃

化转变温度(T_g)以下的热处理对PC耐环境应力开裂性的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

PC: PC141R, 上海小糸车灯有限公司;

二甲苯、石油醚: 分析纯, 上海菲达工贸有限公司和桥分公司;

注塑机: WG-80A型, 无锡格兰机械有限公司;

电子拉力机: DL-1000B型, 长春第二材料试验机厂。

1.2 试样的制备

用注塑机注塑75 mm × 4 mm × 2 mm的哑铃型试样。若需进行热处理, 则把试样在一定温度的烘箱中放置45 min, 然后取出, 室温放置3 h。

1.3 拉伸实验

拉伸实验按照GB/T 1040-1992进行, 拉伸速度为1 mm/min。

1.4 临界拉伸应力的确定

在电子拉力机上对试样施加一定的拉伸力, 在保持应力的情况下, 往试样的受力部位涂抹溶剂, 肉眼观察银纹的出现, 若2 min内不出现银纹则进一步增大拉伸应力, 并重复涂抹溶剂的试验, 直至银纹出现。此时的拉伸应力即为临界拉伸应力。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对PC耐环境应力开裂性的影响

PC是“柔性”塑料, 如不接触溶剂, 即使拉伸到断裂也不会出现银纹, 其破坏方式是剪切屈服; 如果接触溶剂, 当拉伸应力达到临界拉伸应力时便会出现银纹。PC在不同比例二甲苯/石油醚作用下的拉伸性能见表1。从表1可见, 有银纹的试样被拉伸

时很快就会破坏, 拉伸强度大幅降低; 二甲苯/石油醚的比例不同对材料拉伸性能的影响也不同, 随着二甲苯含量的逐渐升高, PC 的临界拉伸应力和拉伸强度、断裂伸长率均有较大的降低, 当二甲苯的含量达到 40% 时, PC 变得很脆, 断裂伸长率几乎为 0。而当二甲苯含量继续增加时, 材料的拉伸强度也趋向于 0。

表 1 PC 在溶剂中的拉伸性能

二甲苯/石油醚	临界拉伸应力 / MPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0/100	无银纹	55.5	83.5
10/90	37	31.3	3.7
40/60	20	18.8	0
70/30	10	0	0
100/0	10	0	0

2.2 热处理对 PC 耐环境应力开裂性的影响

PC 在 T_g 以下受热, 一方面可以使内应力松弛, 另一方面也会因分子排列趋于紧密, 使力学性能发生一些变化。表 2 列出热处理温度对 PC 拉伸性能的影响。从表 2 可以看出, 随着热处理温度的提高, 拉伸屈服应力和拉伸断裂应力稍有提高, 断裂伸长率则有所降低。但是经过热处理的试样再做临界拉伸应力测试时, 可见其临界拉伸应力比未经热处理的试样显著降低, 测试结果见表 3。如试样经 120℃ 处理 45 min 后, 其接触含 10% 二甲苯溶剂的临界拉伸应力从近 40 MPa 降到 20 MPa。从表 3 还可以看出, 在相同热处理条件下, 临界拉伸应力随二甲苯含

表 2 热处理温度对 PC 拉伸性能的影响

处理温度 / °C	处理时间 / min	拉伸屈服应力 / MPa	拉伸断裂应力 / MPa	断裂伸长率 / %
室温	45	51.8	55.6	86.1
50	45	52.5	55.0	82.4
80	45	55.1	56.9	80.3
120	45	61.9	59.1	75.9

量的增加而降低, 变化趋势与未经热处理的试样相同。

表 3 热处理对 PC 临界拉伸应力的影响

二甲苯/石油醚	热处理温度 / °C	热处理时间 / min	临界拉伸应力 / MPa
0/100	120	45	无银纹
10/90	120	45	20
40/60	120	45	10
70/30	120	45	10
100/0	120	45	10

3 结论

PC 与溶剂接触时, 拉伸应力大于一定数值便会出现银纹和破坏, 这一临界拉伸应力值与溶剂的成分和试样的受热历史均有关。二甲苯含量的提高会导致 PC 发生环境应力开裂的临界拉伸应力及拉伸强度、断裂伸长率的降低。玻璃化转变温度以下的热处理可以使 PC 的拉伸屈服应力和拉伸断裂应力稍有提高, 但是对改善材料的耐环境应力开裂性是不利的。

参考文献

1 Taylor J E, Arnold J C. Environmental stress cracking of polycarbonate in mixed environments. Key Eng Mat, 1996, 118: 59

2 Arnold J C, Taylor J E. Improved thermodynamic approach for predicting the ESC behavior of polycarbonate in binary liquid mixtures. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 2155

3 Hansen C M. Environmental stress cracking of PTFE in kerosene. Polym Degrad Stabil, 2002, 77: 43

4 ISO 4600 - 1992 Plastics - determination of environmental stress cracking (ESC) - Ball and pin impression method.

5 周维祥. 塑料测试技术. 北京: 化学工业出版社, 1996.

6 Arnold J C. The use of flexural tests in the study of environmental stress cracking of polymers. Polym Eng Sci, 1994, 34: 665

7 Bishop S, Isaac D H, Hinksman P, et al. Environmental stress cracking of ploy(vinyl chloride) in alkaline solutions. Polym Degrad Stabil, 2000, 70: 477

EFFECT OF THE THERMAL TREATMENT ON THE PROPERTY OF THE ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING OF POLYCARBONATE

Wang Haitao, L ü Lei, Pan Baorong, Du Qiangguo

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Li Yuquan

(Shanghai Koito Automotive Lamp Co. Ltd., Shanghai 201800, China)

ABSTRACT The ESC and tensile properties of PC are studied. The results show that there is a great difference for PC ESC in the varied kinds of solvents and at varioul temperatures of the thermal treatments. The critical stress of ESC and the tensile properties of PC will be decreased with the increasing content of xylene in xylene and petroleum ether solution. The tensile strength of PC can be improved by the thermal treatment at the temperature below its glass transition temperature, but the property of the resistance of ESC of PC will be decreased.

KEYWORDS polycarbonate, environmental stress cracking, thermal treatment, tensile properties, critical stress