

聚碳酸酯在沸水中的老化研究

李超芹 李 伟 刘光烨

(青岛科技大学塑料工程技术研究院, 青岛 266042)

摘要 研究了聚碳酸酯(PC)在沸水中的吸水规律和冷热水循环老化对PC结构和性能的影响。结果表明,PC在冷热水循环老化过程中发生了脆韧转变,在48 h内其冲击强度降低了90%。老化后,PC的玻璃化转变温度有所降低,并出现反常比热峰。冷热水循环老化后的PC试样出现了光散射现象,利用光学显微镜观察到该PC试样中存在圆盘状微孔,经热处理后发现该PC试样中出现的缺陷是不可恢复的。

关键词 聚碳酸酯 沸水老化 脆韧转变 微孔

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的工程塑料,具有特别优异的冲击性能。但是,如果PC材料长时间处于湿热的空气或者热水中,易于发生降解,降解的原因是PC中的酯键发生了水解。渗入PC材料中的水对PC的物理性能有着重要的影响^[1]。

研究人员对PC在热水中的老化进行了研究^[2-4],发现PC老化后其内部有微孔形成,微孔的形状一般为圆盘形。当PC从100℃的水饱和状态冷却至室温时,由于其内部的饱和水不能及时析出且不同温度下的吸水率有所差异,会使PC内部的水处于过饱和状态,从而导致过饱和状态的水在PC中发生聚集而生成圆盘状的微孔。

PC吸水后其性能会发生劣化^[5-7]。早期的研究认为,PC吸水后性能劣化的原因是由于PC发生降解而造成的。R. J. Gardner等^[5-6]发现,随着PC分子量的降低,PC将发生脆韧转变,当PC的分子量因酯键水解降低25%时,PC转变为脆性材料。尽管分子量降低能够导致PC性能下降,但新的研究认为其它因素也可能造成PC材料性能的严重劣化。S. P. Petrie等^[7]认为,PC吸水后材料中的内应力分布发生变化,是导致材料性能发生变化的原因;而M. Narkis等^[2]则把性能劣化归因于微孔的形成。

在这些研究基础上,笔者系统地研究了沸水对PC结构和性能的影响,并利用光学显微镜观测了PC在老化过程中的结构变化,探讨了沸水严重劣化PC性能的原因。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: Makrolon 2858, 德国拜耳公司。

1.2 主要设备、仪器

真空干燥箱: DZF-01.300 型, 杭州蓝天化验仪

器厂;

注塑机: HTL150 型, 宁波海天机械有限公司;

万能电子拉力机: Instron4435 型, 美国 Instron 公司;

悬臂梁冲击试验机: Uinversal 型, 英国 Ray-ran 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Pyris1 型, 美国 Perkin-Elmer Inc 公司;

光学显微镜: Leica DM LP 型, 德国 Leica Microsystems GmbH 公司。

1.3 试样制备

将PC在120℃的真空干燥箱中干燥12 h, 然后在注塑机上将其注射成型为厚度为3.18 mm的试样。

1.4 性能测试

吸水率测试: 将PC试样置于去离子沸水中一段时间后取出, 用滤纸将试样表面的水吸干, 迅速称量其质量;

冷热水循环老化: 先将PC试样在沸腾的去离子水中浸泡12 h, 然后将其转移到23℃的去离子水中浸泡12 h, 如此循环到一段时间后, 取出试样进行力学性能测试;

拉伸性能按 ASTM D638-91 测试;

弯曲性能按 ASTM D790-92 测试;

缺口冲击强度按 ASTM D256-92 测试;

玻璃化转变温度(T_g)测试: 采用DSC法, 先将老化后的PC试样在60℃的真空干燥箱中干燥48 h, 然后测量试样 T_g 。测试温度范围为50~200℃, 升温速率为10℃/min;

PC试样中的微孔结构利用光学显微镜进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PC 的吸水规律

图 1 所示为 PC 试样在沸水中的质量随时间的变化情况。

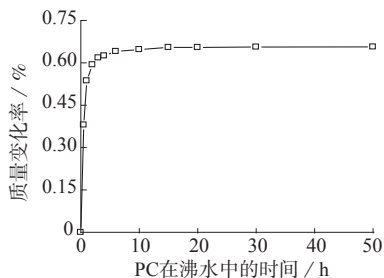


图 1 PC 试样在沸水中的质量随时间的变化

由图 1 可知, PC 试样在沸水中经过 50 h 后, 其质量变化基本达到平衡。此时 PC 的质量增加了 0.65%, 即其在沸水中的吸水率为 0.65%。PC 试样吸水量变化的 Fickian 图如图 2 所示。图 2 中设定试样在 t 时间的吸水量为 C_t , 50 h 时的吸水量达到平衡, 吸水量为 C_{50} 。根据图 2 可求得在沸水条件下 PC 试样中水的扩散系数 D 。当 $C_t/C_{50} = 0.5$ 时, D 的计算公式如下^[8]:

$$D = \frac{0.049}{t/l^2} \quad (1)$$

式中: t ——PC 在沸水中的时间, s;

l ——PC 试样的厚度, cm。

根据式 (1) 和图 2 得到 PC 试样中水的扩散系数 D 为 $3.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

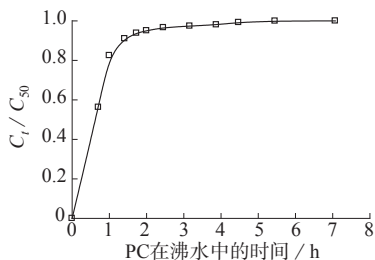
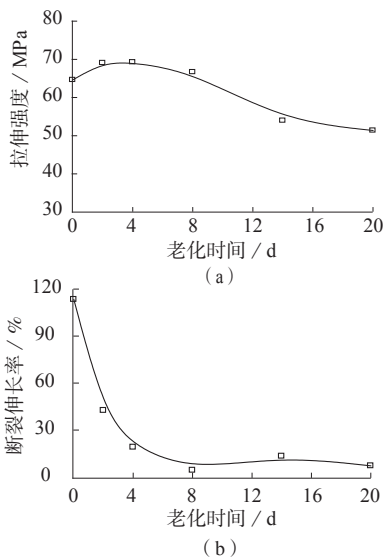


图 2 PC 试样吸水量变化的 Fickian 图

2.2 冷热水循环老化对 PC 力学性能的影响

冷热水循环老化时间对 PC 的拉伸强度和断裂伸长率的影响如图 3 所示。PC 的拉伸强度在老化的前 4 d 有所提高, 拉伸强度的提高可归因于 PC 在热水中的退火作用^[6], PC 在退火后, 其内应力会因退火而减小。老化 4 d 后, PC 的拉伸强度随老化时间的延长而降低。PC 的断裂伸长率在老化 4 d 后急剧降低, 表明 PC 的韧性发生了很大变化。

老化时间对 PC 的缺口冲击强度的影响如图 4 所示。PC 缺口冲击强度在老化的前 2 d 呈急剧下降



a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图 3 老化时间对 PC 拉伸强度和断裂伸长率的影响

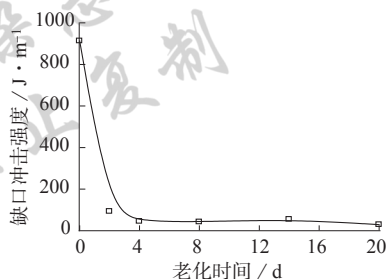


图 4 老化时间对 PC 缺口冲击强度的影响

趋势, 缺口冲击强度降低了 90% (从 913 J/m 降低到 93 J/m)。

老化时间对 PC 弯曲弹性模量的影响如图 5 所示。PC 的弯曲弹性模量在老化的前 4 d 随着老化时间的延长有所提高, 其原因也可能是由于 PC 在沸水中受到退火后的内应力减小所致。4 d 后, 老化时间对 PC 弯曲弹性模量的影响变化很小。

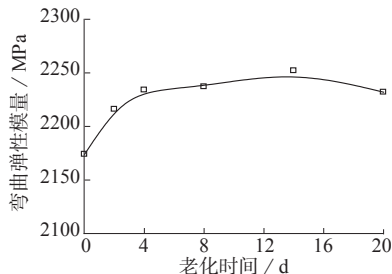
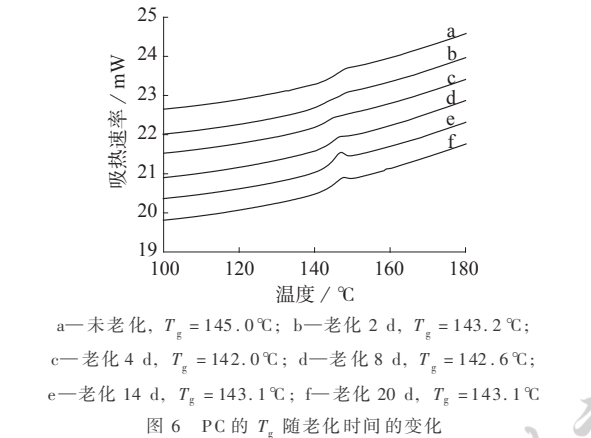


图 5 老化时间对 PC 弯曲弹性模量的影响

2.3 冷热水循环老化对 PC T_g 的影响

PC 的 T_g 随老化时间的变化如图 6 所示。老化前, PC 的 T_g 为 145.0℃。经过 2 d 的老化, PC 的 T_g 均降低了约 3.0℃。A. Golovoy 等^[4]曾报道 PC 的分子量随老化时间的增加而降低。一般认为, 聚合

物的 T_g 是随分子量的降低而降低的,但在老化 2 d 后直至第 20 d,PC 的 T_g 变化很小。M. Narkis 等^[3]认为,在沸水老化的过程中,PC 分子量降低的同时,低分子量的 PC 会被沸水抽出,从而使 PC 的分子量分布趋窄。可以认为,图 6 的 T_g 随老化时间变化的情况是 PC 分子量降低和分子量分布变化的共同作用。



从图 6 还可以看出,随着老化时间的延长,PC 的 T_g 出现类似一级转变的小峰,通常称之为反常比热峰。反常比热峰的出现,可能有两种原因:(1)冻结应变的 PC 在达到 T_g 时产生应力松弛;(2)PC 在 T_g 附近受到了退火处理,因而在 T_g 附近,其自由体积有较大的变化。

2.4 PC 试样中微孔的形成

PC 试样经 4 d、8 d 和 20 d 老化后的光学显微镜照片如图 7 所示。由图 7 可以看出,大量圆盘状的微孔无规分布在 PC 试样中,且没有方向性。随着老化时间的延长,微孔的数量增加。由于微孔与 PC 基体的光学性质不同,在微孔周围出现了光散射现象。微孔的最大尺寸为 1.5 mm 左右。图 8 为 PC 试样中围绕杂质和气泡形成微孔的光学显微镜照片。从图 8 可以看出,在圆盘状微孔的中央一般为杂质或气泡,说明微孔的最初生长点是杂质和气泡。

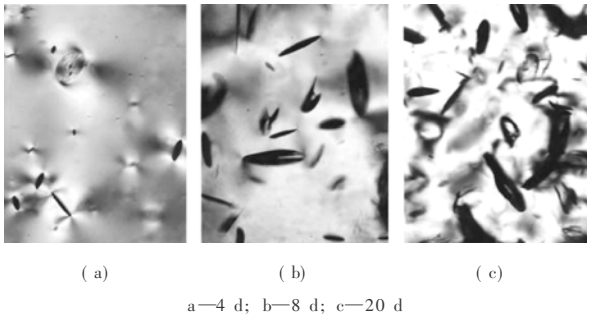


图 7 PC 试样经历不同老化时间的光学显微镜照片(25 倍)

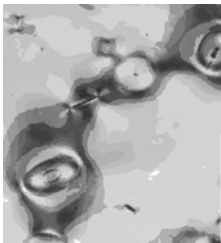


图 8 PC 试样中围绕杂质和气泡形成微孔的光学显微镜照片(25 倍)

PC 试样在沸水中经过一定时间后其吸水量将达到饱和,这时其吸收水的速度和将水释放到沸水中的速度互相达到平衡。由于 PC 试样在沸水中的吸水率大于其在冷水中的吸收率,当将处于饱和状态的 PC 试样从沸水中转移到冷水中时,PC 试样处于过饱和状态,其内部的过饱和水将从试样中析出。M. Narkis 等^[3]曾报道水从 PC 试样中析出的速度取决于试样周围的环境,PC 试样处在干燥器中的水析出速度较快,在空气和冷水中的水析出速度较慢。由于笔者制备的 PC 试样的厚度较大(3.18 mm),过饱和水从 PC 试样内部向冷水析出时的速度较慢,过量的水将在 PC 试样内部的杂质和气泡周围形成小的水泡。随着进入小水泡的水量增加,在水泡的壁上将产生一定的静压力,而在压力的作用下,小水泡生长为圆盘状微小的孔隙。随着老化时间的延长和冷热水老化的循环进行,微孔以“树木的年轮”的形式增长,每一个循环增长一圈。PC 是对微小缺口十分敏感的材料,故一旦这些微小裂纹生成,PC 试样的缺口冲击强度和断裂伸长率将大幅度下降,PC 的韧性将遭到严重破坏,这可能是 PC 在老化后其缺口冲击强度及断裂伸长率急剧下降的主要原因。

M. Narkis 等^[3]还发现,在室温条件特别是干燥场合下,经过老化的 PC 试样中的微孔会从视觉上消失。这是因为在干燥的环境下,水将从试样内部迁移到外界,更细小的微孔将随着水分的消失而关闭。但这些微小孔隙是否能够完全愈合还需要通过实验来证实。为此,笔者将老化后的 PC 试样放置在 160℃真空干燥箱中热处理 6 h。将处理后的 PC 试样进行缺口冲击强度测试并对 PC 试样中的微孔进行观察。PC 试样的冲击强度变化情况如图 9 所示。从图 9 可以看出,处理后的 PC 试样的缺口冲击强度比处理前只有少量提高,相对于未老化的试样,老化并热处理后的 PC 试样的缺口冲击强度仍然很低,这说明在老化过程中形成的微孔并未完全恢复。而热处理后微孔在 PC 老化试样中留下的痕

迹在光学显微镜下仍然能够观察到, 如图 10 所示。

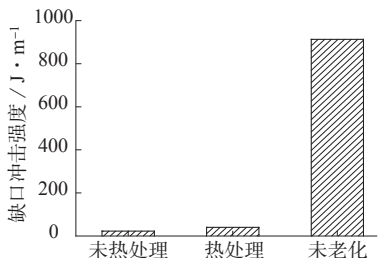


图 9 160℃ 热处理对 PC 老化试样缺口冲击强度的影响

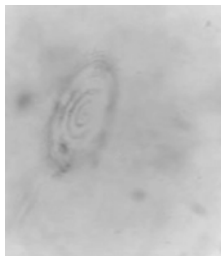


图 10 160℃ 热处理后微孔在 PC 老化试样中留下的痕迹(40 倍)

3 结论

(1) PC 在沸水中的吸水率为 0.65%, 扩散系数为 $3.55 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

(2) 冷热水循环老化对于 PC 的力学性能有较大影响。PC 在老化的前 2 d 内经历了从韧性向脆性的转变; 老化后, PC 的 T_g 稍微降低; 随老化时间的延长, PC 的反常比热峰趋于明显。

(3) 在 PC 老化试样中, 过饱和水在 PC 内部的

杂质和气泡周围聚集形成微孔, 并且微孔是不可恢复的。

参考文献

- [1] Eiko Ito, Yasuji Kobayashi. Changes in physical properties of polycarbonate by absorbed water[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(4): 1 143 - 1 149.
- [2] Narkis M, Nicolais L, Apicella A. Hot water aging of polycarbonate [J]. Polymer Engineering and Science, 1984, 24(3): 211 - 217.
- [3] Narkis M, Bell J P. Unusual visual microcracking/healing phenomenon in polycarbonate at room temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(8): 2 809 - 2 814.
- [4] Golovoy A, Cheung M F, Van Oene H. Hydrolysis of polycarbonate/polybutylene terephthalate blend[J]. Polymer Engineering and Science, 1988, 28(4): 200 - 206.
- [5] Gardner R J, Martin J R. Humid aging of plastics: Effect of molecular weight on mechanical properties and fracture morphology of polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 24(5): 1 269 - 1 280.
- [6] Gardner R J, Martin J R. Humid aging of plastics EM dash 2: Effect of molecular weight on mechanical properties of polycarbonate[J]. Soc Plast Eng-Tech Pap(ANTEC), 1978, 24: 328 - 331.
- [7] Petrie S P, Dibenedetto A T, Miltz J. Effects of the state of stress on the toughness of polycarbonate[J]. Polymer Engineering & Science, 1978, 18(16): 1 200 - 1 208.
- [8] Robeson L M, Dickinson B L, Crisafulli S T. Microcavity formation in poly(ester-carbonate) exposed to hot, humid environments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(7): 5 965 - 5 979.

RESEARCH OF POLYCARBONATE AGING IN BOILING WATER

Li Chaoqin, Li Wei, Liu Guangye

(College of Plastic Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT Water absorption behavior of polycarbonate (PC) in boiling water and the effect of commutative process of boiling water and cold water on structure and property of PC were studied. The results showed a brittle-ductile transition occurred when the sample experienced the aging process. The impact strength of PC decreased 90% in 48 hours. After aging, the glass transition temperature (T_g) of PC decreased and an abnormal specific heat peak occurred. The phenomenon of light scattering was found by light microscope after the commutative process of boiling water and cold water, and disc-shape microcracks were observed in the PC sample. The microcracks were unrecoverable after experiencing a heat processing.

KEYWORDS polycarbonate, aging in boiling water, brittle-ductile transition, microcracks

日本开发出新树脂为汽车减重

日本东丽工业公司于 2008 年 12 月 17 日宣布, 该公司已开发出可使汽车部件减重的树脂新品, 这种新的可循环使用的模塑树脂在流动特性、硬化时间和耐热性能等方面有改进。新树脂可使流动时间达 3 min、变硬时间达 5 min、玻璃化转变温度超过 140℃。采用该树脂可在 10 min 内制成质量减半的用于汽车底板的模塑形状碳纤维增强塑料 (CFRP) 平台。

该技术研究历时 5 a, 共投入资金 2120 万美元。该树脂

因为质量减轻, 因此可减少汽车的燃料消费。

该项目的研发得到日本新能源开发组织 (NEDO) 的支持。

除了对用于树脂转移模塑 (RTM) 的环氧树脂进行基础的重新设计外, 东丽公司和 NEDO 也开发了所谓自动化 3D 成型法技术, 该技术将基于形状的仿真应用于 3D CFRP 成型, 并且可使成型和形状切削过程实现自动化。

东丽的合作伙伴也开发了高度循环的注射方法, 开发了带有自动化运送设施的大规模模塑机。 (中聚网)