http://pmse.scu.edu.cn

相对分子质量和退火处理对聚碳酸酯力/热性能的影响

许雪婷[1,3]，王 韬[2,3]，孙琦伟[2,3]，王博伦[2,3]，葛 勇[2,3]，郎建林[2,3]，颜 悦[2,3]

（1. 北京航空材料研究院，北京 100095；2. 北京航空材料研究院股份有限公司，北京 100095；
3. 北京市先进运载系统结构透明件工程技术研究中心，北京 100095）

摘要：文中研究了不同相对分子质量聚碳酸酯在经历退火处理后力学性能和热性能的变化，深入分析了相对分子质量和退火处理的影响机制。结果表明，高分子量聚碳酸酯未退火状态下抗拉伸断裂性能和冲击性能更优，相对分子质量降低和退火处理会提升拉伸强度与弯曲性能。光弹应力分析显示，高分子量未退火聚碳酸酯的残余应力高，冲击断面表现为韧性断裂，对应冲击强度高。动态力学热分析和差示扫描量热法研究发现，随着相对分子质量增大，聚碳酸酯的玻璃化转变温度升高，链段运动更加趋于弹性响应。

关键词：相对分子质量；聚碳酸酯；退火处理；力学性能

中图分类号：TQ323.4+1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0092-08

聚碳酸酯（PC）是一种无色、无嗅的热塑性材料，集刚性、硬性、韧性为一体，具有优异的光学性能、冲击性能[1]、耐温性和延展性等，凭借优良的综合性能，近几年其产能和市场需求均以较快速度发展，在建筑建材、航空航天和医疗器械等诸多领域应用广泛。相对分子质量是影响聚合物物理、力学和加工性能的关键参数，直接决定产品应用领域，聚碳酸酯亦是如此。例如，低分子量聚碳酸酯适合作为数字存储介质的基板，高分子量且光学性能优异的聚碳酸酯适用于车辆、建筑玻璃和防弹视窗等。注射成型具有生产周期短、批量生产成本低、产品外形复杂、尺寸精度高等优点，已成为聚碳酸酯的主要加工方式之一[2]。注射成型过程会引入残余应力，局部应力集中会对产品尺寸精度和力学等性能产生不利影响，通常利用聚碳酸酯对热历史较为敏感的特点[3]，采用退火处理来降低残余应力。聚碳酸酯相对分子质量和注射成型退火处理都将直接影响产品性能和实际应用[4,5]，因此，同时研究相对分子质量和退火处理与聚碳酸酯性能之间的关系和机理是非常必要的。

国内外众多学者针对聚碳酸酯性能分别从相对分子质量与退火处理工艺等多个影响因素开展了相关研究。Nishitsuji等研究了相对分子质量和退火处理对PC断裂行为的影响[6]，结果表明裂纹成核应力随相对分子质量的增加而增加，但不受退火的影响；剪切模量和体积模量不表现出相对分子质量依赖性，但退火导致剪切模量略微增加，体积模量降低。Umeno等对聚碳酸酯进行了粗粒化分子动力学模拟[7]，从分子水平解释变形和断裂机制，研究发现相对分子质量对应力-应变曲线有显著影响，相对分子质量大的链缠结越多，形成了能够抑制局部断裂的牢固分子网络结构，相对分子质量降低，材料会产生从韧性向脆性的明显转变，说明相对分子质量在聚碳酸酯断裂模式转变过程中起重要作用。葛勇等考察了退火方式和退火工艺对聚碳酸酯残余应力和拉伸性能的影响[8]，研究发现退火消除的流动残余应力将降低PC的拉伸强度，热残余应力则会提高PC的拉伸强度，退火过程中拉伸强度的变化是流动残余

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0009
收稿日期：2023-03-23
通讯联系人：王韬，主要从事航空透明材料与应用研究，E-mail: tao.wang@biam.ac.cn

Tab.1 MFR and molecular weight of PC

PC	*MFR* (g·(10 min^{-1}))	$M_n\times10^{-4}$	$M_w\times10^{-4}$	M_w/M_n
K-1300Y	3.3	3.001	5.194	1.730
143R	10.5	2.452	3.873	1.579
1225L	19.3	2.082	3.301	1.586
123R	22.0	1.824	3.257	1.786

应力和热残余应力偶合作用变化的结果。

目前，对于聚碳酸酯材料多为单独研究相对分子质量或者退火处理的影响，极少研究有关相对分子质量与退火的共同作用，以及未很好联系到宏观产品的实际应用。本文选择4种不同相对分子质量聚碳酸酯材料，研究其经历退火处理后的力学性能和热性能的变化，并对变化最大的冲击性能进行深入分析，总结聚碳酸酯相对分子质量与退火处理对性能的影响机制，为材料的工程应用提供数据积累和理论支撑。

1　实验部分

1.1　主要原料

4种聚碳酸酯粒料：沙特基础工业公司生产的牌号为123R和143R及日本帝人化成公司生产的牌号为K-1300Y和1225L。熔体质量流动速率（*MFR*）、数均分子量（M_n）、重均分子量（M_w）和分子量分布（M_w/M_n）如Tab.1所示。

1.2　制备过程

1.2.1　试样制备：注射成型设备采用德国Krauss Maffei公司CX130-750型注射成型机，螺杆直径为50 mm。将聚碳酸酯粒料在120 ℃干燥4 h，通过注射成型制备试样。注射过程中熔融温度为300 ℃，模具温度为100 ℃，注射速度为10 mm/s，保压压力为80 MPa，保压时间15 s，冷却时间35 s。拉伸试样尺寸如Fig.1所示，弯曲和冲击试样尺寸如Fig.2所示。样条成型出模后，于室温放置48 h后进行相关测试。

1.2.2　退火处理工艺：退火实验设备为上海爱斯佩克环境设备有限公司制造的PV-212M型鼓风烘箱。将试样放进烘箱中，设置温度120 ℃，时间3 h、6 h，待试样退火完成冷却至室温后待用。

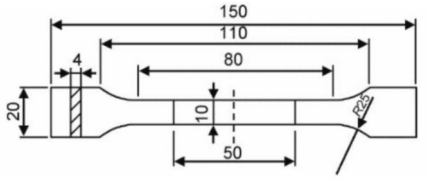


Fig. 1 Figure of tensile testing specimen

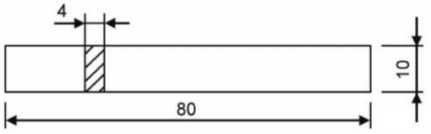


Fig. 2 Figure of flexural and impact testing specimen

1.3　测试与表征

1.3.1　力学性能测试：测试采用美国Instron公司的5982型万能试验机。拉伸性能按照国标GB/T 1040.2-2006进行测试，实验速率为模量段1 mm/min，强度段50 mm/min；弯曲性能按国标GB/T 9341-2008进行测试，试验速率为2 mm/min；冲击性能测试采用MTS公司的ZBC7501型冲击试验机，依据国标GB/T 1043.1-2008制取A型缺口，进行简支梁缺口冲击实验，摆锤能量为15 J。

1.3.2　残余应力测试：采用日本LUCEO公司WPA-100-L宽量程2D双折射测定仪测量。残余应力测试结果以光程差（Optical path deference, OPD，*R*）表示。*R*与残余应力之间的关系如式(1)所示

$$R= Cd\,(\sigma_1-\sigma_2) \qquad (1)$$

式中：*R*——光程差；*C*——应力光学系数，是材料的固有属性，当测试温度固定时，可以认为*C*是一个固定值；*d*——试样的厚度；($\sigma_1-\sigma_2$)——主应力差值。

1.3.3　热变形温度测试：采用新三思(深圳)实验设备有限公司的ZWK-4型号热变形维卡软化点试验机进行测试，按照GB/T 1634-2004中1.80 MPa弯曲应力的A法进行测试，匀速升温速率为2 ℃/min。

1.3.4　动态力学热分析（DMA）：采用美国

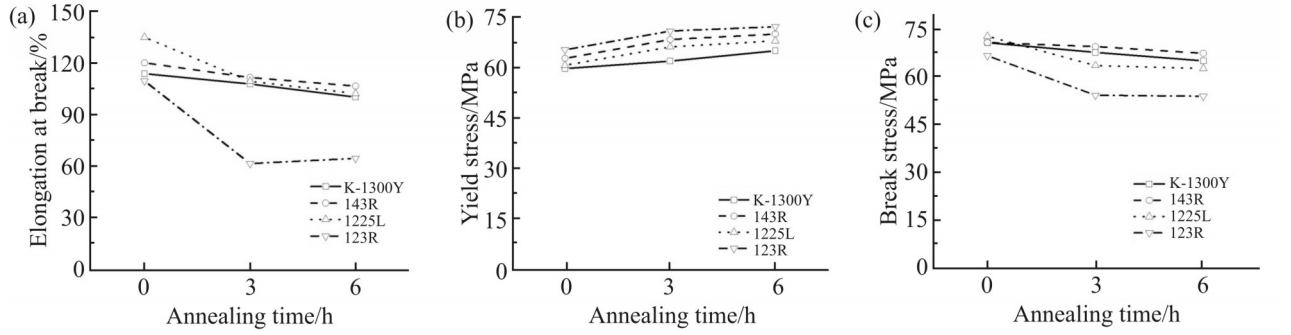


Fig. 3 Effect of tensile properties of polycarbonate with annealing time
(a): elongation at break; (b): yield stress; (c): break stress

Rheometric Scientific公司生产的DMTA-V仪器，测试样品从冲击试样裁切得到，样品尺寸为60 mm×10 mm×4 mm，测试模式为双悬臂模式，温度扫描频率为1 Hz，温度范围为0~200 ℃。

1.3.5 *差示扫描量热分析*（DSC）：采用瑞士Mettler DSC3差示扫描量热仪，取6 mg左右样品进行测试。先从室温升至260 ℃，保持5 min后快速冷却（按仪器最快冷却速度）至80 ℃，再保温5 min后升温至260 ℃。试验在通N_2的条件下进行，升温速率为10 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 相对分子质量对聚碳酸酯力学性能的影响

2.1.1 *相对分子质量对聚碳酸酯拉伸性能的影响*：Fig.3为不同相对分子质量聚碳酸酯经历120 ℃退火后的拉伸性能变化。Fig.3(a)为断裂伸长率的变化，可以看出，随着退火时间延长断裂伸长率呈降低趋势，相对分子质量最小的123R退火后断裂伸长率最低为61.3%，明显低于其它聚碳酸酯（102%左右）。Fig.3(b)可看出，随着退火时间延长，拉伸屈服应力整体呈增加趋势，相对分子质量低的聚碳酸酯拉伸屈服应力高于相对分子质量高的，在120 ℃退火6 h后，123R拉伸屈服应力为71.9 MPa，K-1300Y为64.8 MPa。Fig.3(c)是拉伸断裂应力随着退火时间的变化规律，与断裂伸长率相似，拉伸断裂应力随着退火时间延长整体呈现降低趋势，其中低分子量聚碳酸酯拉伸断裂应力明显低于其它的聚碳酸酯，120 ℃退火6 h后，123R拉伸断裂应力为53.9 MPa，K-1300Y为65.1 MPa。

聚碳酸酯分子链初始是缠结状态，在拉伸作用下发生取向，分子链处于拉伸绷紧状态，进一步拉伸后，分子链缠结点开始滑移，滑移后产生空洞为不稳定结构，最终发生断裂[6]。相对分子质量低的聚碳酸酯，其分子链长度较短，缠结程度低，更易断裂，其断裂伸长率和拉伸断裂应力都较低。退火使分子链从非平衡态向平衡态转变，分子链逐渐松弛，断裂伸长率和拉伸断裂应力随着退火时间延长而降低。高分子量聚合物缠结多，注射成型后为不平衡构象，链段较为僵硬，变形更加困难，屈服应力较低。退火处理后，分子链构象舒展，向平衡状态转变，分子链趋于柔顺，拉伸屈服应力有所提高。

2.1.2 *相对分子质量对聚碳酸酯弯曲性能的影响*：不同相对分子质量聚碳酸酯经历120 ℃退火处理后，弯曲性能变化如Fig.4所示。从Fig.4(a)可看出，弯曲强度随着退火时间延长而增加，低分子量123R弯曲强度从99 MPa增加到113 MPa，高分子量K-1300Y弯曲强度从92 MPa增加到100 MPa，即相对分子质量低的聚碳酸酯材料弯曲强度更高。弯曲模量同样随着退火时间延长而增加，如Fig.4(b)所示，123R的弯曲模量从2416 MPa增加到2494 MPa，K-1300Y的弯曲模量从2220 MPa增加到2277 MPa。相对分子质量低的聚合物，分子链短，缠结少，柔性较大，弯曲性能略优于高分子量。退火处理后，分子链得到一定程度松弛，由非平衡态向平衡态转变，分子链趋于柔性，弯曲性能有所上升。

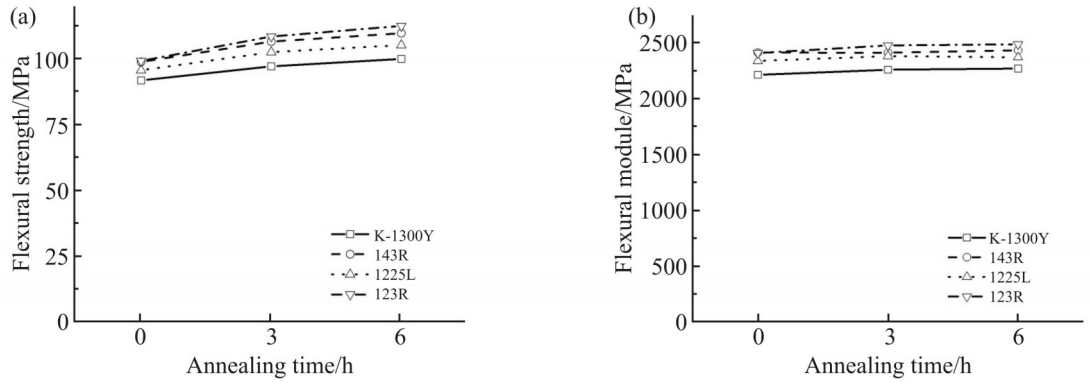


Fig. 4 Effect of flexural properties of polycarbonate with annealing time
(a): flexural strength; (b): flexural modulus

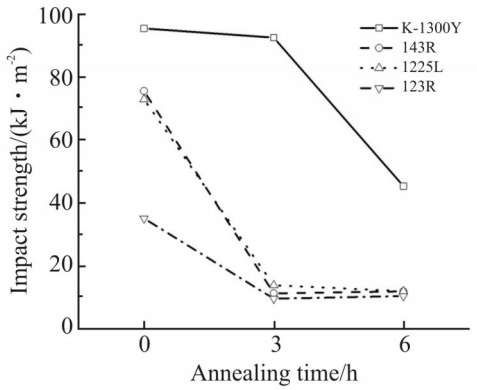


Fig. 5 Effect of impact strength of polycarbonate with annealing time

2.1.3 相对分子质量对聚碳酸酯冲击性能的影响：从Fig.5可以看出，不同相对分子质量聚碳酸酯的缺口冲击强度随着退火时间延长均呈下降趋势，未退火高分子量K-1300Y的冲击强度为96 kJ/m^2，显著高于其余相对分子质量聚碳酸酯，123R最低为35 kJ/m^2，143R和1225L分别为76 kJ/m^2，73 kJ/m^2。聚碳酸酯经历120 ℃退火3 h后，K-1300Y冲击强度较未退火略有下降，为93 kJ/m^2，其余较低分子量聚碳酸酯冲击强度降低至12 kJ/m^{2}左右。120 ℃退火6 h后，K-1300Y的冲击强度下降明显，为45 kJ/m^2，其余较低分子量聚碳酸酯冲击强度在11 kJ/m^{2}左右。进一步分析冲击试样散点值和断面形貌（Fig.6和Fig.7），发现聚碳酸酯冲击特征主要分为2种：一是材料为韧性断裂，冲击强度值较高在75~100 kJ/m^{2}左右；二是材料为脆性断裂，冲击强度较低在5~25 kJ/m^{2}左右。

高分子量聚碳酸酯K-1300Y在未退火和120 ℃退火3 h后，缺口冲击均为韧性断裂，韧性断口形貌为粗糙撕裂纹路，如Fig.7(a)所示，120 ℃退火6 h，部分试样断口形貌较为光滑平整，表现为脆性断裂，如Fig.7(b)所示。中等分子量聚碳酸酯143R和1225L未经退火处理样品均为韧性断裂，120 ℃退火3 h，6 h后均为脆性断裂。低分子量123R未退火仅有少部分韧性断裂，退火后均为脆性断裂。

不同相对分子质量聚碳酸酯未退火、120 ℃退火3 h、120 ℃退火6 h后冲击试验样品平均残余应力如Fig.8所示，未退火状态下，高分子量K-1300Y平

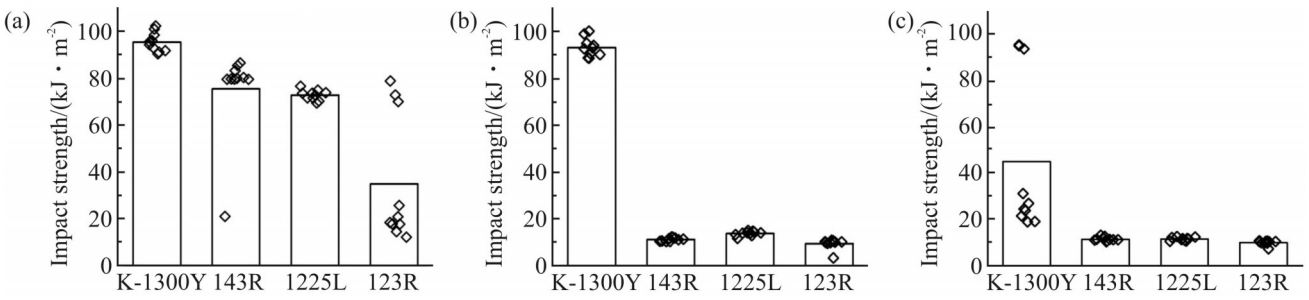


Fig. 6 Scatter diagram of impact strength of polycarbonate with different molecular weight
(a): unannealed; (b): 120 ℃, 3 h; (c): 120 ℃, 6 h

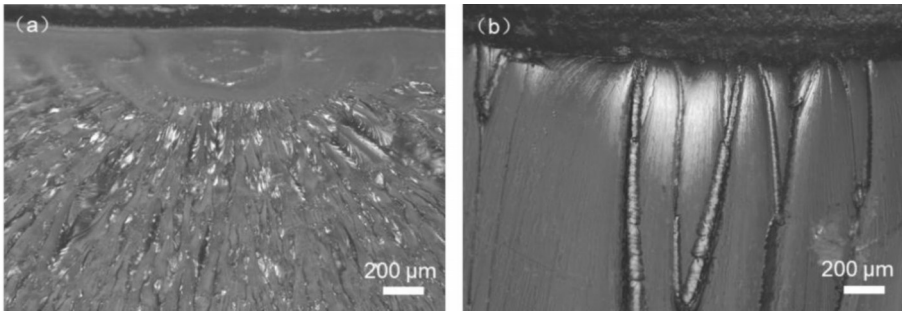


Fig. 7 Fracture surface morphology of polycarbonate impact notch
(a): ductile fracture; (b): brittle fracture

均残余应力最高，随着相对分子质量降低而降低，K-1300Y经历120 ℃退火3 h后，残余应力下降，但仍略高于其余相对分子质量未退火状态，120 ℃退火6 h后，残余应力进一步下降。其余较低分子量聚碳酸酯退火3 h后，残余应力下降明显，退火6 h后与3 h应力相当。因K-1300Y相对分子质量高，其初始取向缠结程度大，需要更长退火时间，而较低分子量聚碳酸酯缠结点较少，在120 ℃退火3 h即基本完成链松弛，继续延长退火时间，残余应力变化不大。

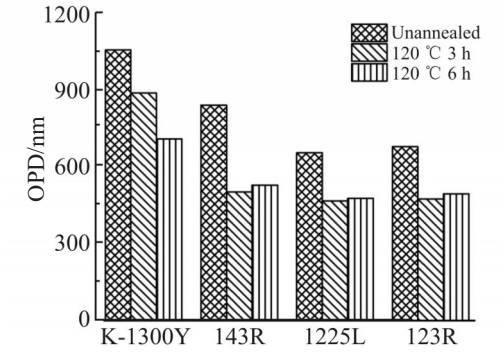


Fig. 8 Average residual stress of polycarbonate impact specimens

不同相对分子质量残余应力3D分布相似，以高分子量K-1300Y进行举例说明，如Fig.9(a)所示，沿长度方向呈轴对称分布，边缘残余应力高，中间低。残余应力“凹型”分布的原因是试样注射成型阶段边缘区域与模具接触，熔体冷却快，取向冻结程度大，而中间内部的高温熔体冷却时间长，有更多的时间进行应力松弛[9]。K-1300Y经历120 ℃退火3 h后其残余应力3D分布如Fig.9(b)所示，退火6 h如Fig.9(c)所示，分布情况均与未退火相似，退火后主要变化为应力值降低。通过对比聚碳酸酯冲击强度（Fig.6）与冲击试样残余应力（Fig.8）可以发现二者有相似的规律，高分子量聚碳酸酯残余应力高，缠结程度高，在遭受冲击作用时，通过变形可以吸收更多的能量，因此冲击韧性高，而较低分子量链段短，缠结度低，残余应力低，在形变过程中更易断裂，分子链抵抗冲击作用能力弱，趋向于脆性变形，冲击强度低。聚碳酸酯退火后，链段更加舒展，缠结程度低，在冲击作用下，吸收能量小，冲击韧性差。

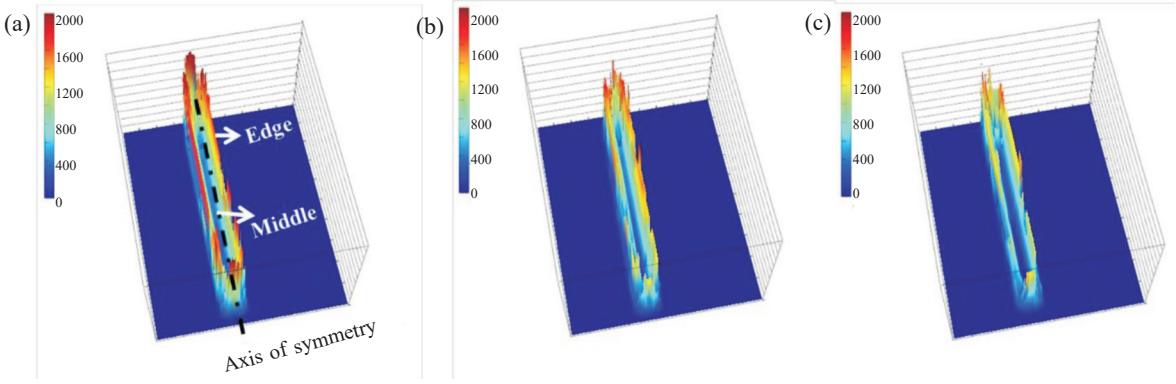


Fig. 9 3D distribution of average residual stress of impact specimen K-1300Y
(a): unannealed; (b): 120 ℃, 3 h; (c): 120 ℃, 6 h

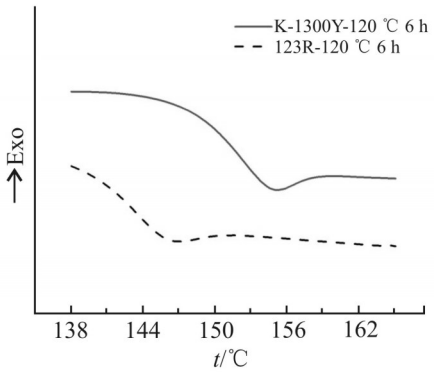


Fig. 10 DSC curves of polycarbonate 120 ℃ annealed for 6 h

2.2 不同相对分子质量聚碳酸酯的热性能

2.2.1 不同相对分子质量聚碳酸酯的DSC分析:Fig.10为聚碳酸酯在120 ℃退火6 h的DCS曲线,高分子量K-1300Y玻璃化转变温度为155 ℃,低分子量123R的玻璃化转变温度为146 ℃。聚合物玻璃化转变温度与数均分子量之间的关系如式(2)[10]

$$\frac{1}{T_g}=\frac{1}{T_{g,\infty}}+\frac{\text{constant}}{M_n} \tag{2}$$

由式(2)可知,聚合物玻璃化转变温度随着数均分子量上升而增加。这是因为相对分子质量较低时,聚合物内部分子链之间的缠结作用较弱,随着相对分子质量的不断上升,聚合物内部的分子缠结作用显著加强,限制了自身分子链的运动,因而玻璃化转变温度变高。

2.2.2 相对分子质量对聚碳酸酯热变形温度的影响:Fig.11为不同相对分子质量聚碳酸酯的热变形温度统计图。Fig.11(a)显示的是未退火状态热变形温度,高分子量K-1300Y热变形温度为132 ℃,143R和1225L非常接近,分别为125 ℃,127 ℃,123R为123 ℃。聚碳酸酯在120 ℃退火6 h后,如Fig.11(b)所示,K-1300Y热变形温度上升至140 ℃,143R和1225L分别上升到136 ℃,137 ℃,123R为134 ℃。通过实验结果可以看出,未退火和120 ℃退火6 h状态下,热变形温度均随着相对分子质量降低而呈现略微下降趋势,其中退火后热变形温度明显高于未

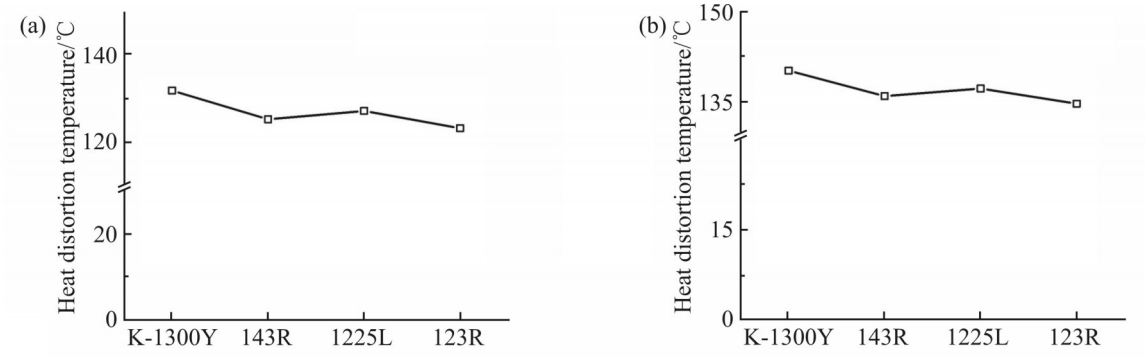


Fig. 11 Heat distortion temperature of polycarbonate with different molecular weight
(a): unannealed; (b): 120 ℃, 6 h

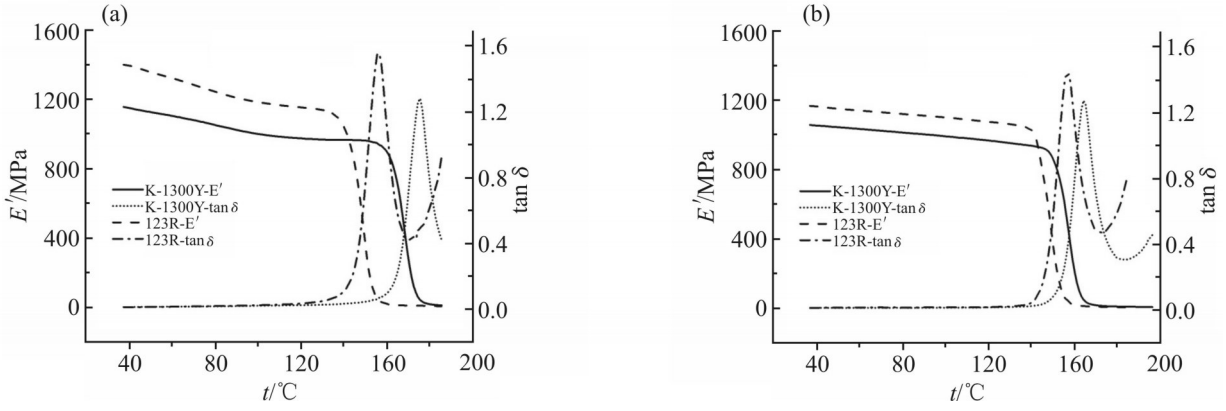


Fig. 12 DMA curves of polycarbonate
(a): unannealed; (b): 120 ℃, 6 h

退火状态的。未退火聚碳酸酯链段为非平衡态，在较低温度下开始运动，产生变形，经历退火处理后，链段逐渐松弛，整体构象趋于稳定，需要更高的温度才能使材料变形。

2.2.3 不同相对分子质量聚碳酸酯的动态力学热分析：Fig.12所示为聚碳酸酯的DMA曲线图，通过对比Fig.12(a)未退火状态与Fig.12(b)120 ℃退火6 h后可以发现，未退火的聚碳酸酯在热变形温度之前储能模量更高且有起伏变化，而退火后曲线较为平直。聚碳酸酯在注射成型过程中产生应力集中，该区域的分子链发生取向或缠结，其储能模量较高，同时内部分子链处于较不稳定状态，分子链运动能力受到影响，链段运动所需的能量根据构象不同而发生变化，因此未退火试样的储能模量曲线有起伏。聚碳酸酯退火后，分子链段在高温时进行了一定程度的松弛，分子链趋于柔顺，构象更加均匀，储能模量更低且曲线较为平直。高分子量聚合物由于分子链长，缠结程度高，需要更高的温度进行松弛，其玻璃化转变区温度均高于低分子量聚合物。tanδ是损耗模量与储能模量的比值，123R的tanδ峰值不论是否经过退火处理均高于K-1300Y，因为低分子量聚合物，分子链较柔顺，链段运动跟不上外力的变化，比高分子量更加趋于黏性响应，即滞后更多。同时，也佐证了低分子量聚碳酸酯拉伸屈服应力和弯曲性能更优的原因。

3 结论

本文选取多种相对分子质量聚碳酸酯分别进行不同退火处理时的力/热性能研究，得到以下结论。

（1）高分子量聚碳酸酯缠结程度更大，抗拉伸断裂性能更优，弯曲性能较低。

（2）高分子量聚碳酸酯冲击强度明显高于低分子量，退火后显著降低，残余应力会随着相对分子质量降低和退火时间延长而降低。相对分子质量在材料韧性断裂与脆性断裂的转变中起关键作用。

（3）高分子量聚碳酸酯玻璃化转变温度显著高于低分子量，热变形温度随着相对分子质量降低略微下降，退火后显著上升，低分子量聚碳酸酯链段运动更加滞后，趋于黏性响应。

上述研究结果针对聚碳酸酯应用中的材料结构选择和退火工艺实施提供指导，并为热塑性聚合物力学/热学性能研究提供理论和数据支撑。

参考文献：

[1] Bian Y L, Liu Q, Feng Z D, *et al*. High- speed penetration dynamics of polycarbonate [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2022, 223: 107250.

[2] Ullrich F, Singh S P V, McDonald S, *et al*. Effect of strain rate on the mechanical properties of polycarbonate processed by compression and injection molding [J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 62: 174-184.

[3] Redjala S, Azem S, Ait Hocine N. The effect of the thermal aging on polycarbonate [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 47: 3073-3076.

[4] Zhang Z, Zhang L, Jasa J, *et al*. Molecular sources of ratcheting in poly- dispersed polycarbonate [J]. International Journal of Fatigue, 2022, 154: 106567.

[5] Diawara B, Fatyeyeva K, Chappey C, *et al*. Evolution of mechanical and barrier properties of thermally aged polycarbonate films [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 607: 117630.

[6] Nishitsuji S, Watanabe Y, Ito H, *et al.* Molecular weight dependence of the physical aging of polycarbonate [J]. Polymer, 2019, 178: 121571.

[7] Umeno Y, Kubo A, Albina J M. Coarse- grained molecular dynamics simulation of deformation and fracture in polycarbonate: effect of molar mass and entanglement [J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2020, 109: 102699.

[8] 葛勇, 相宁, 王博伦, 等. 注射成型后期热处理对聚碳酸酯性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 89-94.

Ge Y, Xiang N, Wang B L, *et al*. Effect of heat treatment after injection molding on the properties of polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(9): 89-94.

[9] 葛勇, 王博伦, 相宁, 等. 二次注射成型光学制件厚度截面的残余应力分析 [J]. 材料工程, 2020, 48(10): 88-95.
Ge Y, Wang B L, Xiang N, *et al*. Residual stress analysis in cross section of optical parts by co-injection molding [J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(10): 88-95.

[10] Fox T G, Flory P J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight [J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21: 581-591.

Effect of Molecular Weight and Annealing Treatment on Mechanical and Thermal Properties of Polycarbonate

Xueting Xu[1,3], Tao Wang[2,3], Qiwei Sun[2,3], Bolun Wang[2,3], Yong Ge[2,3], Jianlin Lang[2,3], Yue Yan[2,3]
(*1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Baimtec Material Co., LTD, Beijing 100095, China; 3. Beijing Engineering Research Center of Advanced Structural Transparence for the Modern Traffic System, Beijing 100095, China*)

ABSTRACT: The mechanical and thermal properties of polycarbonate with different molecular weight and injection molding annealing heat treatment time were studied, and the reasons for the influence of molecular weight and annealing on the properties were analyzed. The results show that the high molecular weight polycarbonate has better tensile fracture resistance and impact performance without annealing. Low molecular weight and annealing heat treatment can improve the tensile yield stress and bending properties. The photoelastic analysis of impact samples shows that high molecular weight unannealed polycarbonate has high residual stress, large degree of entanglement, plastic deformation after impact and high impact toughness. Through dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC), it is found that as the molecular weight increases, the glass transition temperature increases and the chain motion tends to be more elastic.

Keywords: molecular weight; polycarbonate; annealing treatment; mechanical properties