



有机高分子材料老化/降解规律的研究

淡 宜

高分子材料工程国家重点实验室（四川大学）

四川大学高分子研究所

2013年4月12日

E-mail: danyi@scu.edu.cn

Fax. 028-85402465

Tel. 13688389419



主要内容

- Ø有机高分子材料在汽车领域中的应用
- Ø有机高分子材料结构特点及老化性能特征
- Ø有机高分子材料老化失效规律
- Ø有机高分子材料防老化途径及方法
- Ø结语



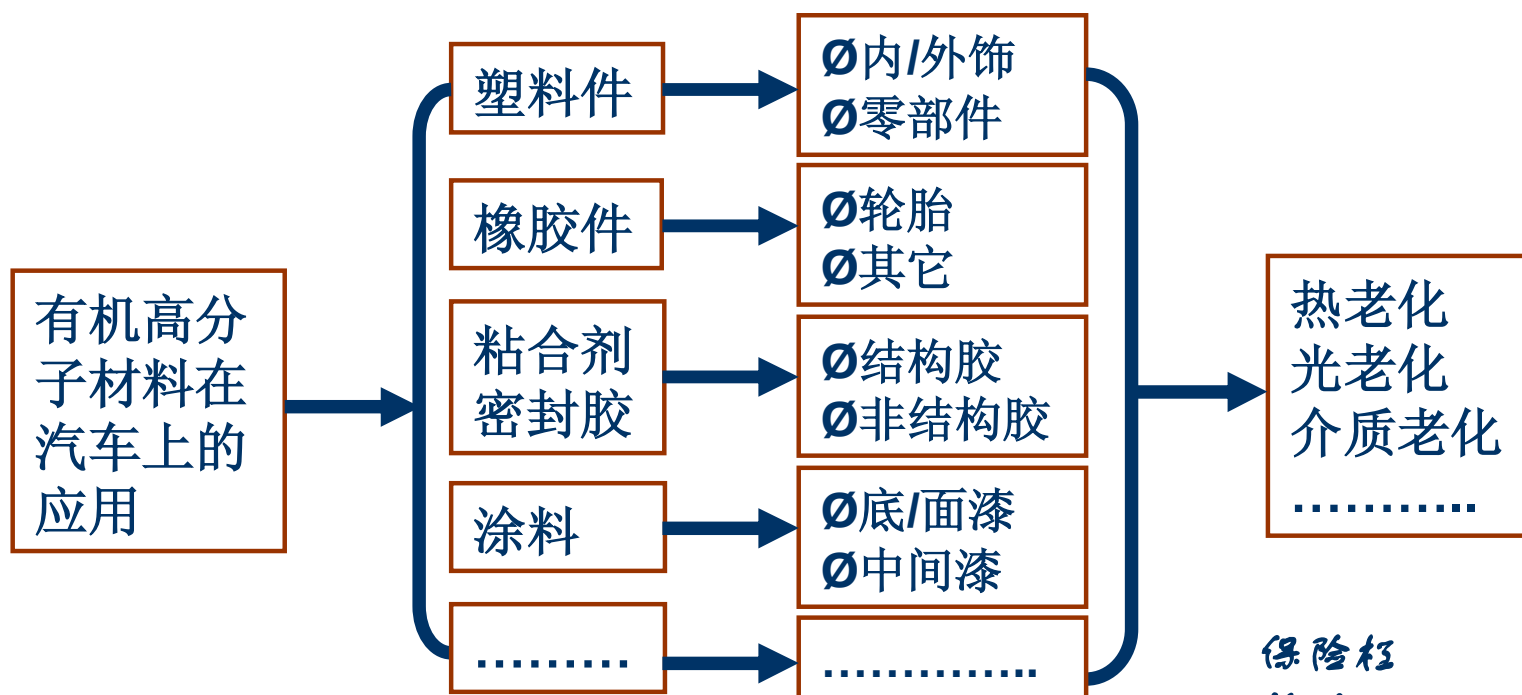
有机高分子材料在汽车领域中的应用



材料：汽车工业的基础

高分子材料：轻量化、舒适化、安全化，汽车工业发展方向

世界汽车平均每辆高分子材料用量约为汽车总质量的8%-12%，近年已上升到20%以上；已由内、外饰件向车身覆盖件和结构件方面发展。



PC：采光、强度、直接接触光源

ABS：仪器仪表外壳等

POM：汽车零部件，如齿轮、轴承

.....

保险杠

轮胎

仪表盘

发动机机舱

车身装饰

.....



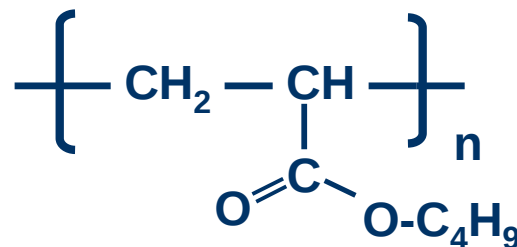
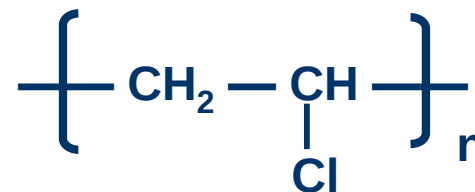
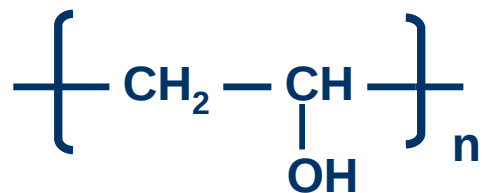
有机高分子材料结构特点及老化性能特征



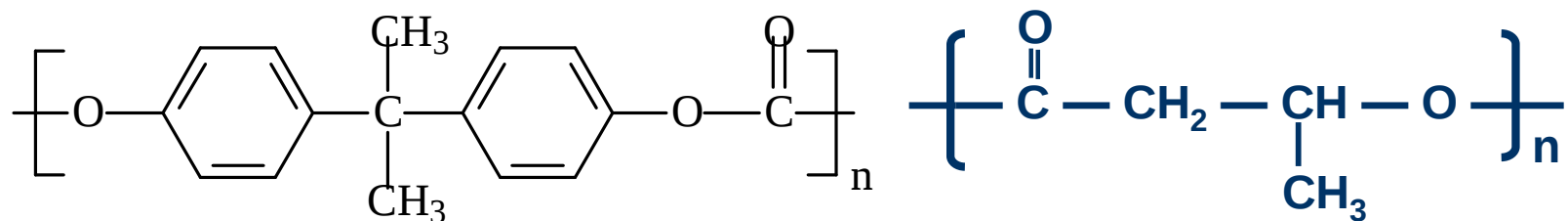
结构特点

Ø非极性碳链高分子材料:如PE $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$

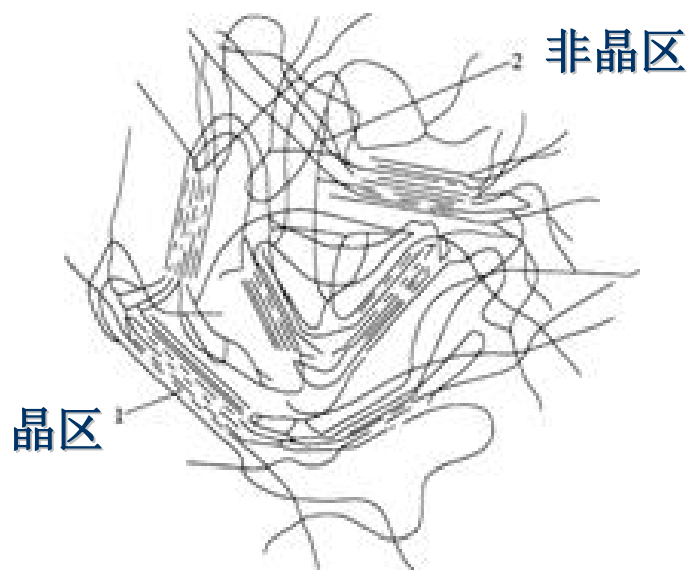
Ø含侧基官能团高分子材料:如PVA、PVC、PBA



Ø主链含杂原子的高分子材料：如PC、PLA



Ø结晶高分子材料：如PA、PE

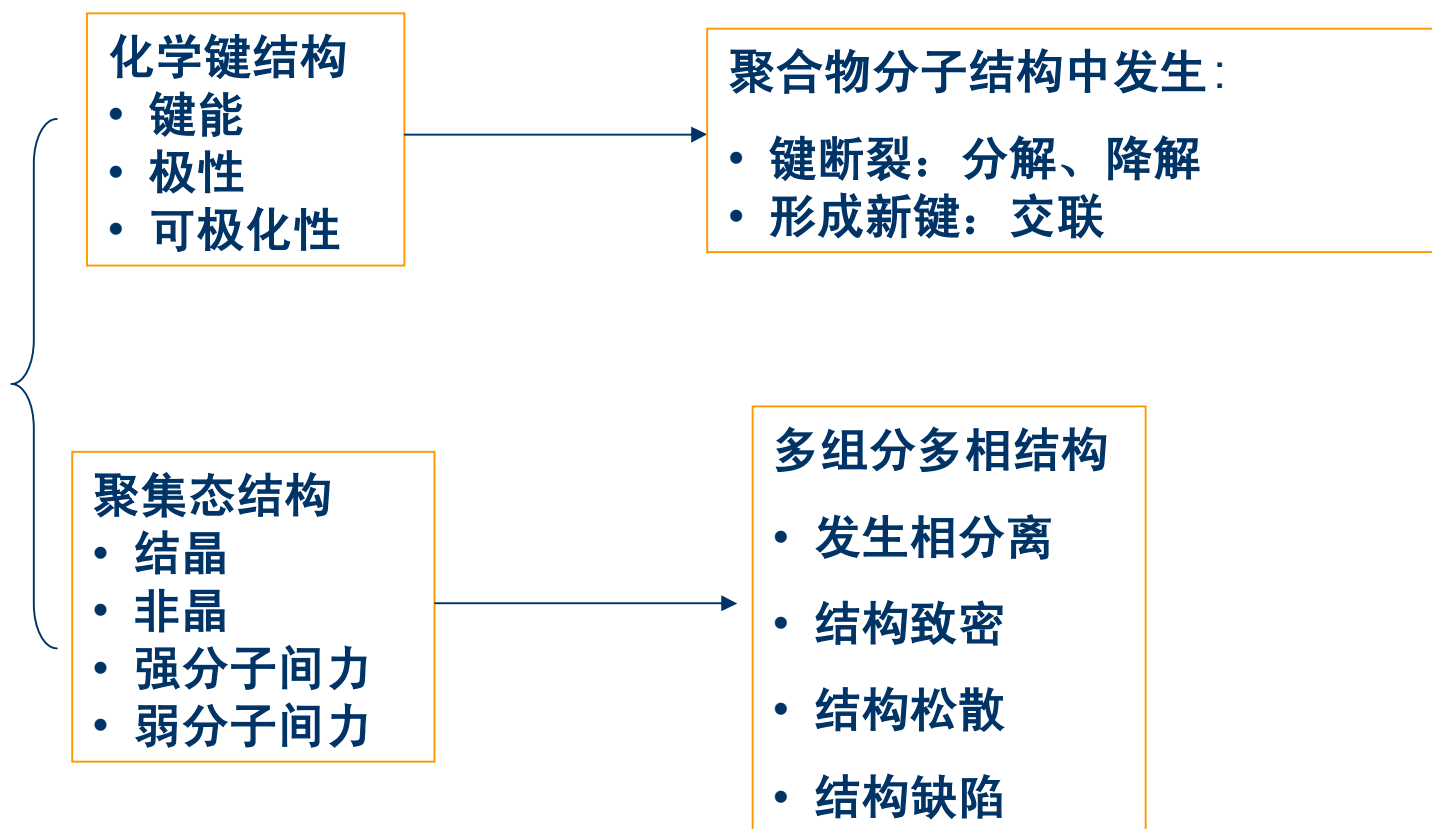


Ø多组分多相高分子材料：如PC/ABS、PP/PC等共混复合材料



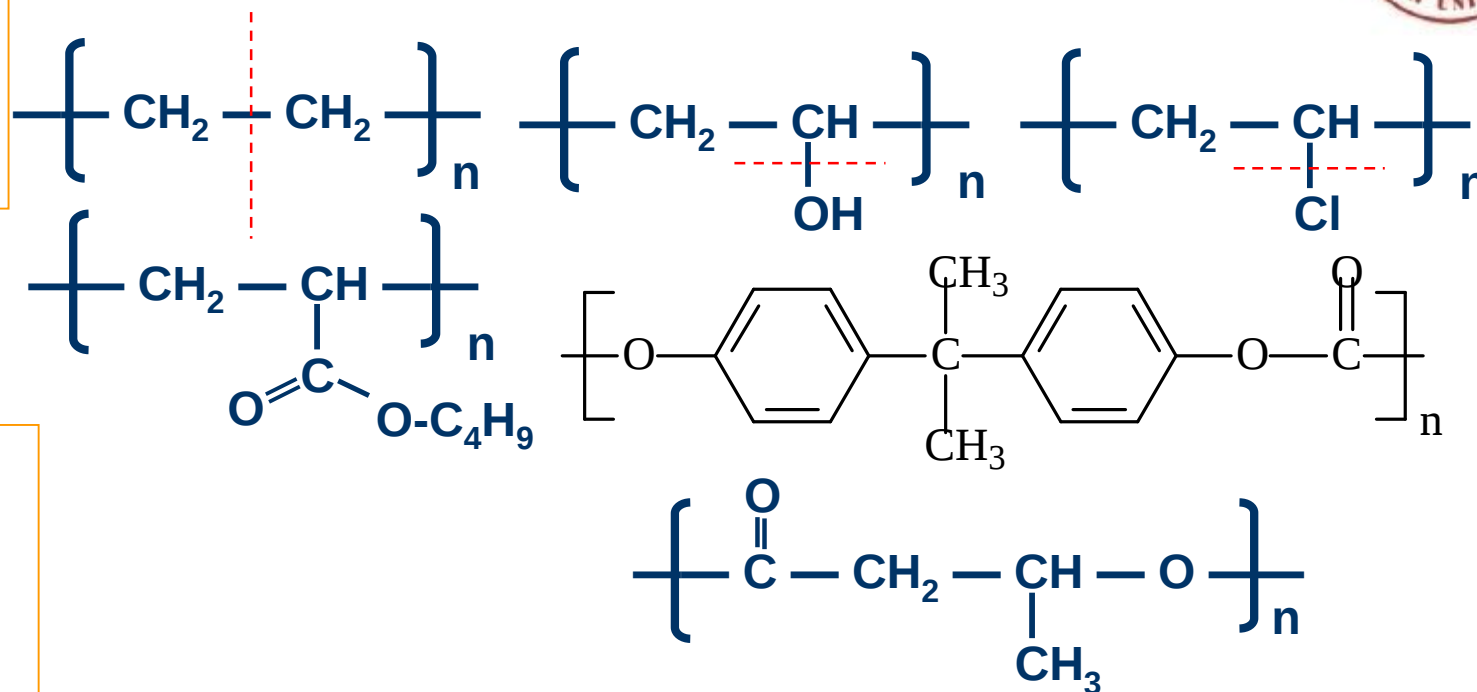
老化性能特征

结构破坏：不同类型高分子材料有着不同的破坏规律



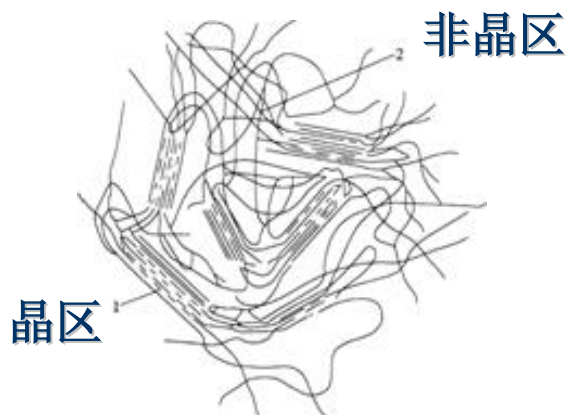
化学键结构

- 键能
- 极性
- 可极化性



聚集态结构

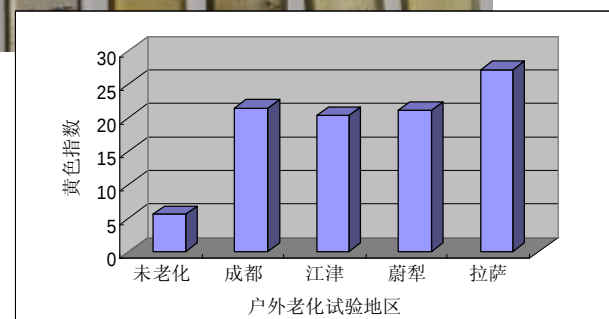
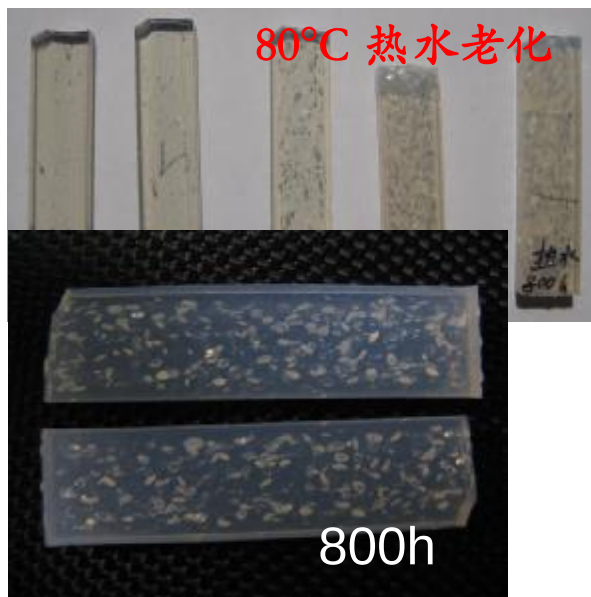
- 结晶
- 非晶
- 强分子间力
- 弱分子间力



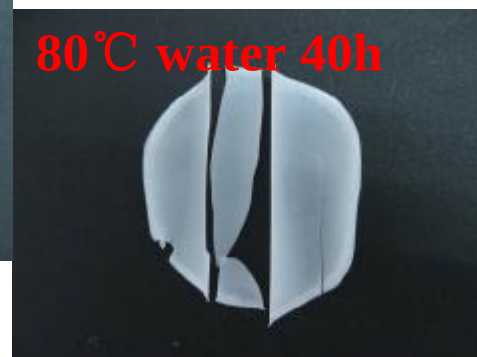
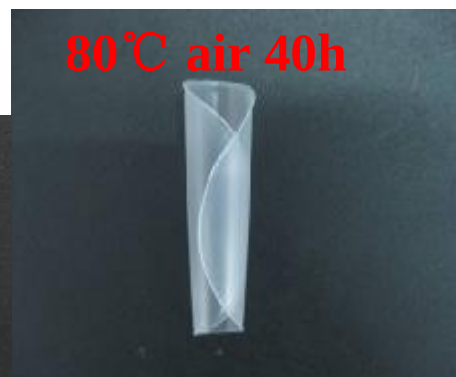
- 结构致密 → 强度较高
- 结构松散 → 强度较低
- 结构缺陷 → 力学性能变化

老化失效—产生气泡、黄变、变形、开裂

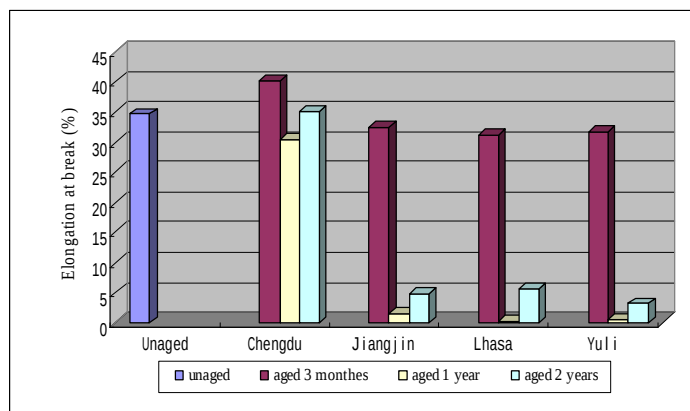
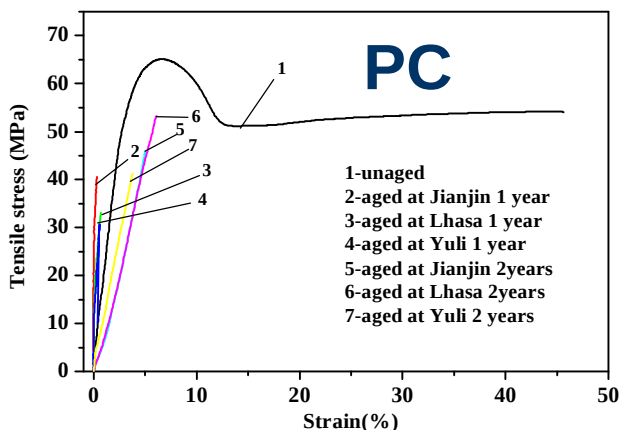
PC



PLA

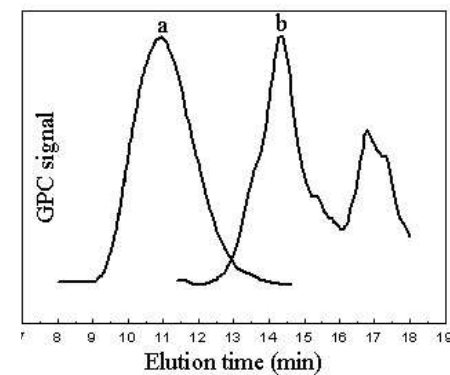
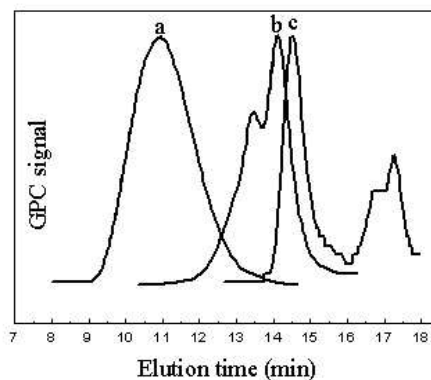


老化失效—脆化、强度降低、韧性变差 相对分子质量及其分布变化

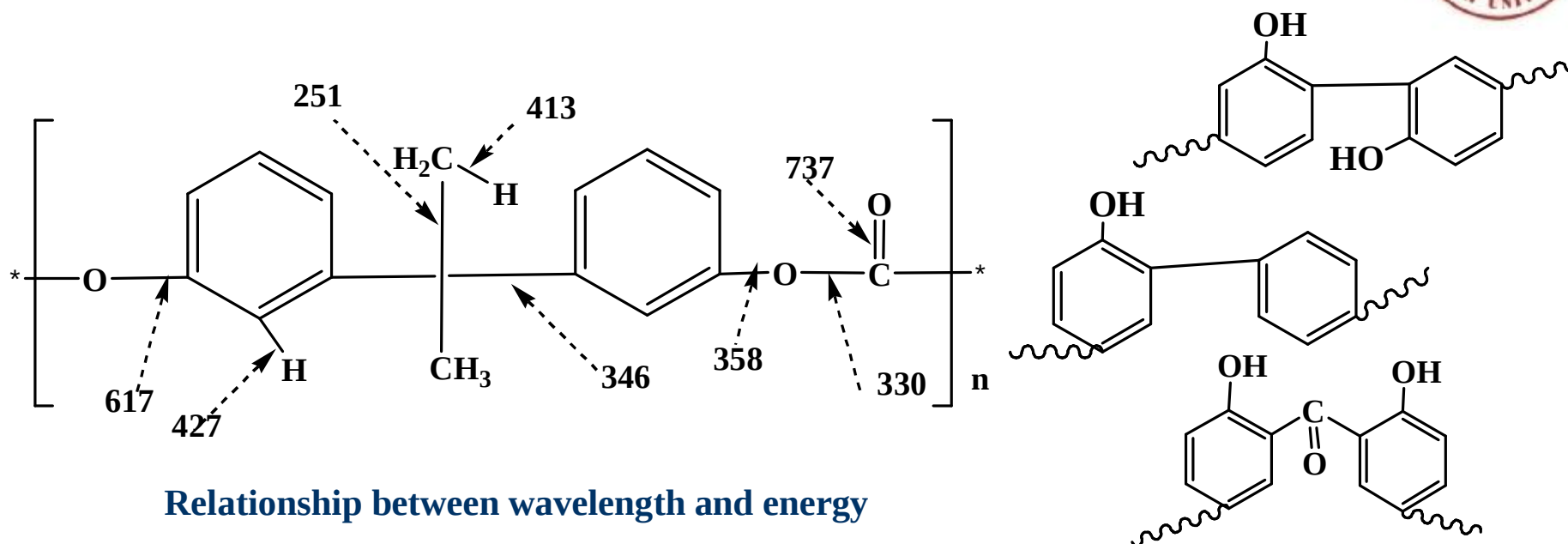


PLA

Samples	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	D_M ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)
Original PLLA	1.49×10^5	7.25×10^4	2.06
After UV illumination	2.94×10^3	4.31×10^2	6.83
After 60 °C water function	8.12×10^3	2.74×10^3	2.96
After 80 °C water function	1.89×10^3	4.73×10^2	3.99



聚碳酸酯在光作用下可能的结构变化



Wavelength (nm)	Energy (kJ/mol)	Wavelength (nm)	Energy (kJ/mol)
200	594.4	400	297.0
254	467.8	500	238.1
300	396.2	600	198.0
380	314.1	700	169.6



有机高分子材料老化失效规律



老化失效规律

Ø 材料结构及性能随特定环境因素作用时间的变化规律

Ø 一定时间内，材料结构及性能随不同环境因素作用的变化规律

ü 户外自然环境因素作用

ü 室内模拟环境因素作用

ü 室内加速老化结果与户外环境自然老化结果对应



如：聚碳酸酯老化失效规律

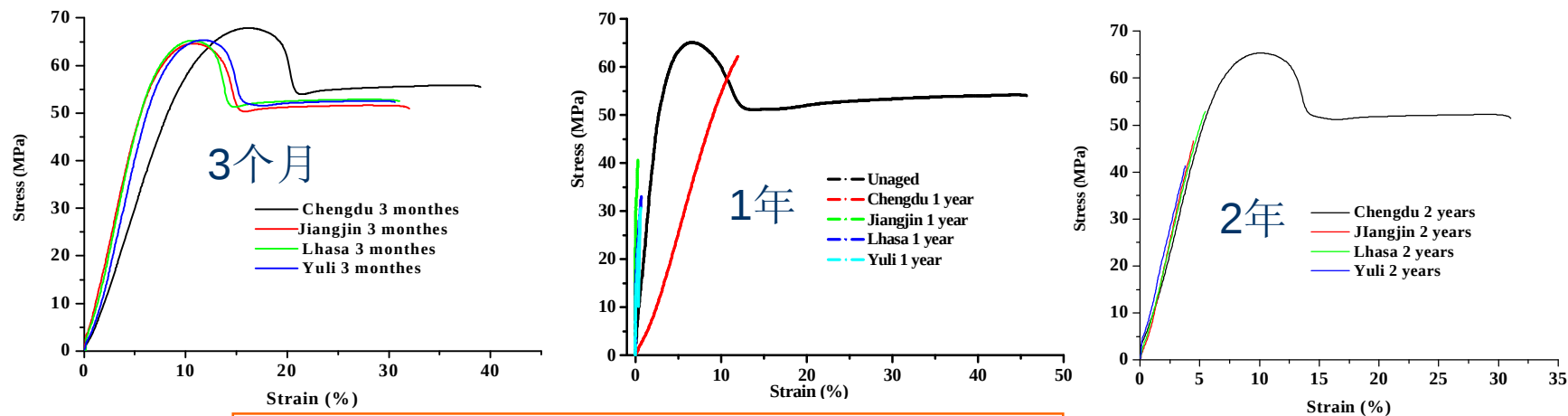
- q 户外自然环境因素作用
- q 室内模拟环境因素作用
- q 室内加速老化结果与户外环境自然老化结果关联

户外自然环境因素作用



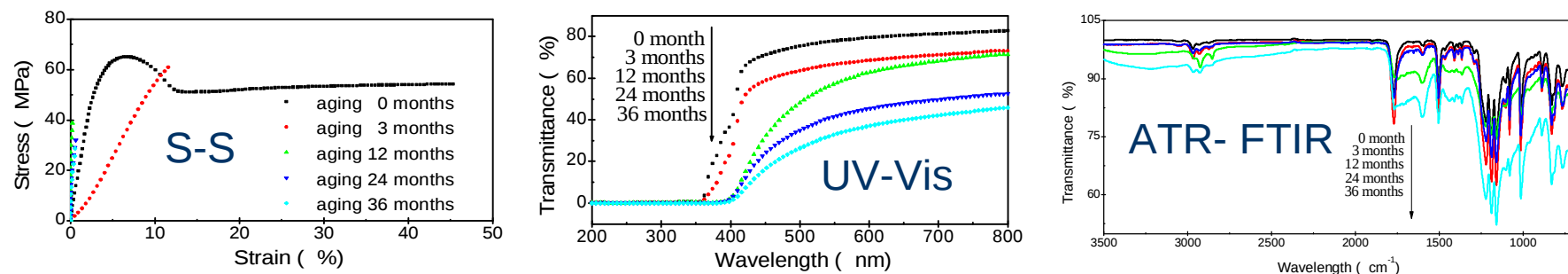
PC 6109-1

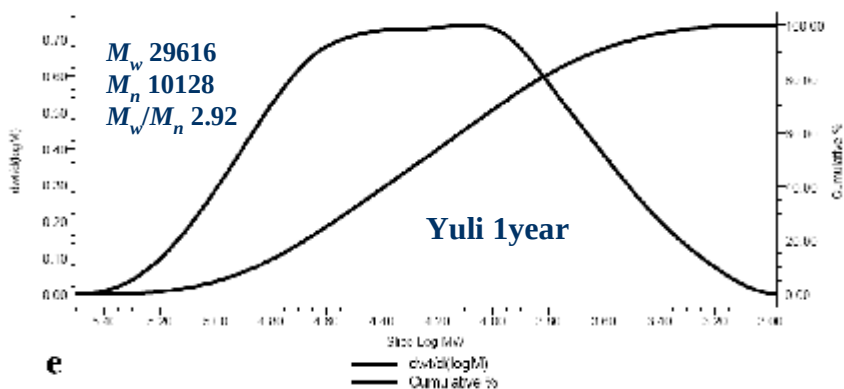
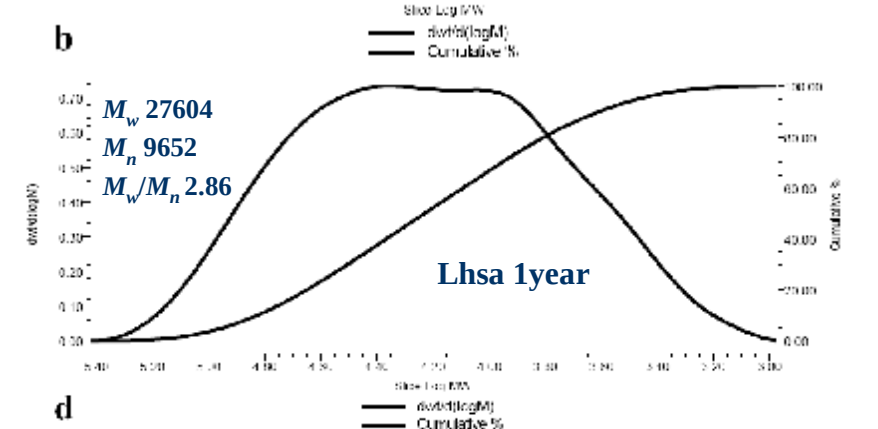
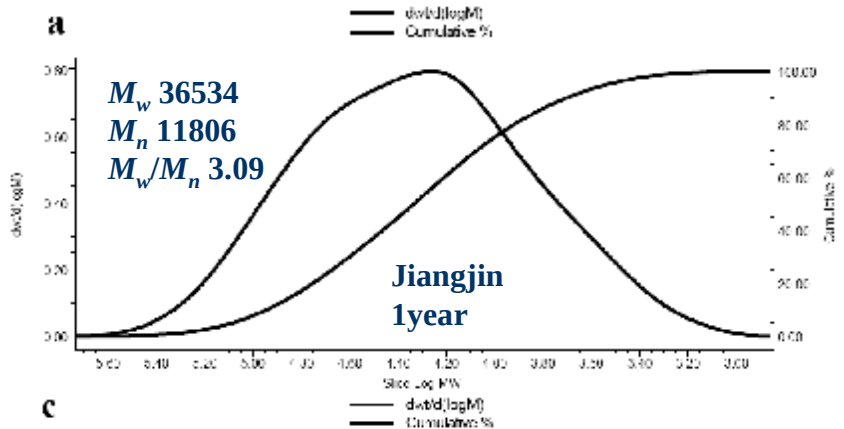
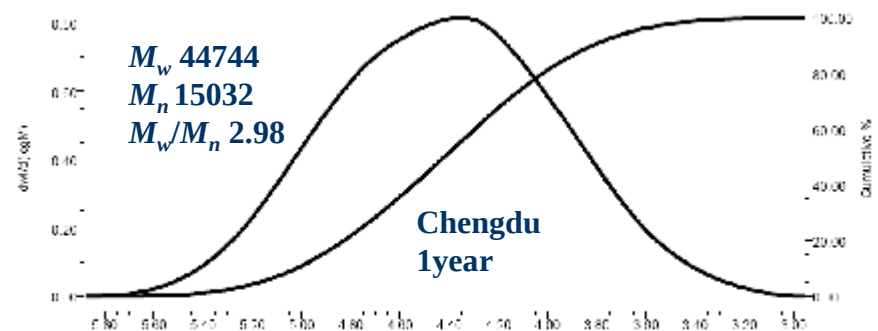
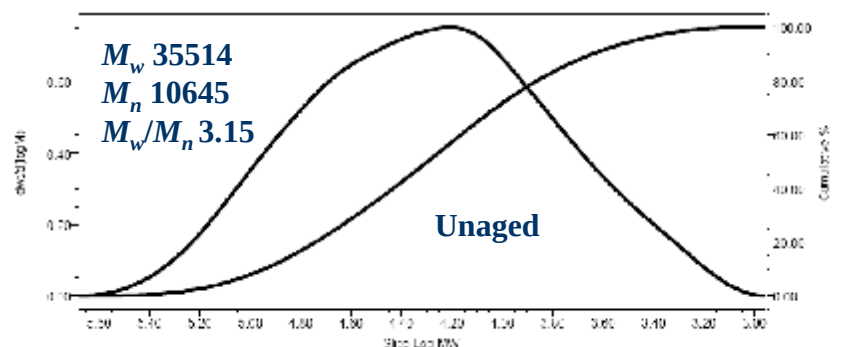
投样时间：成都2007.1.10，江津2006.11.18，尉犁2006.11.2，拉萨2006.11.28



成都：雨量充沛、日照较少、亚热带湿润季风性气候
江津：高温、高湿、多雨，亚热带湿润型城郊气候
尉犁：昼夜温差大，高于拉萨、江津
拉萨：年光照时间与尉犁相近，但总辐照量高于尉犁

Lhasa

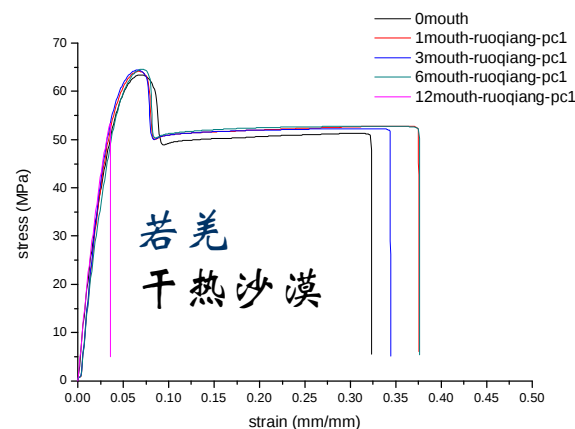
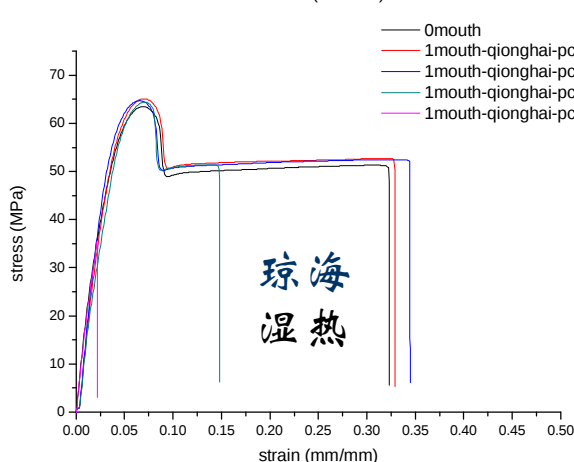
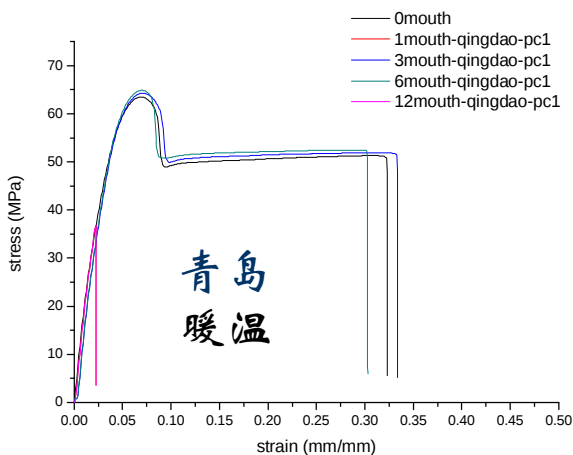
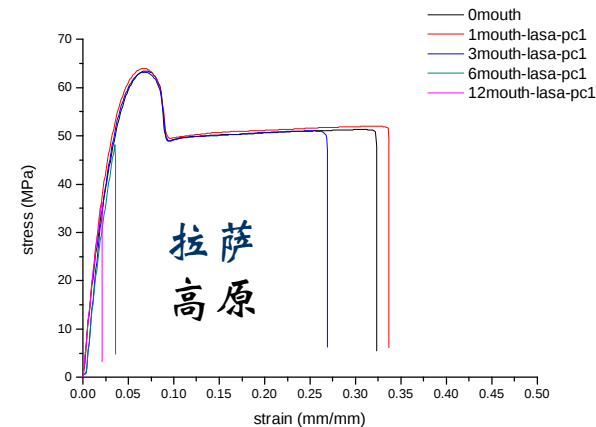
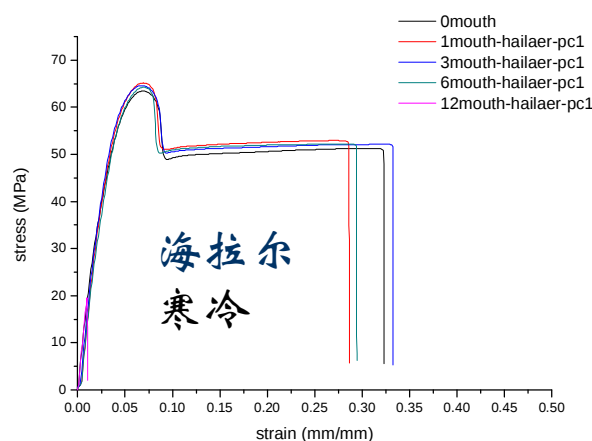
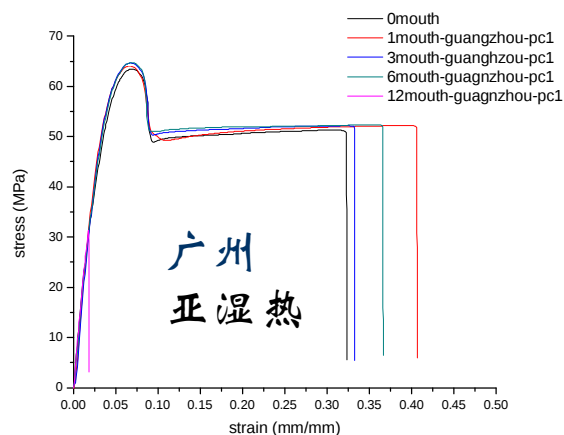




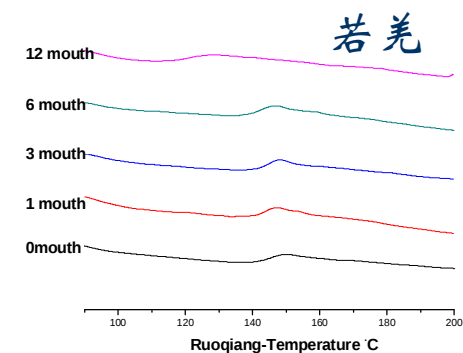
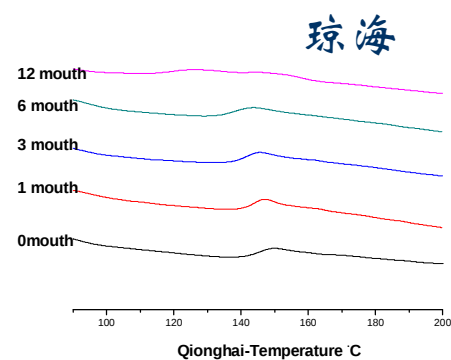
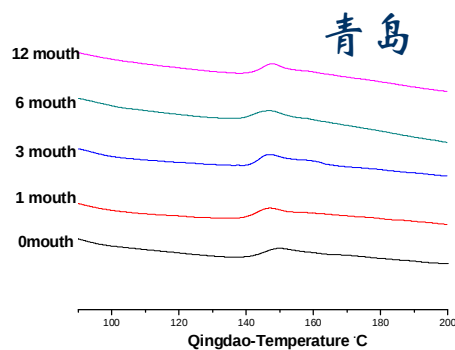
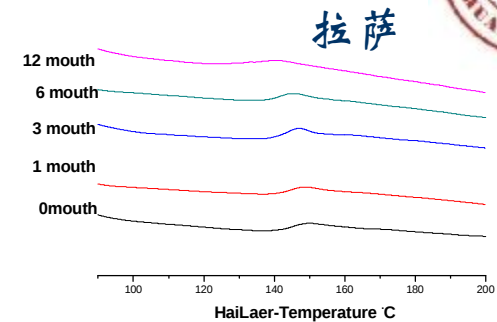
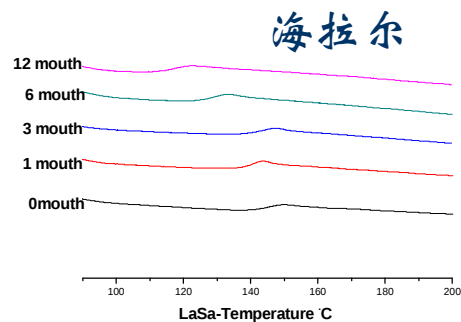
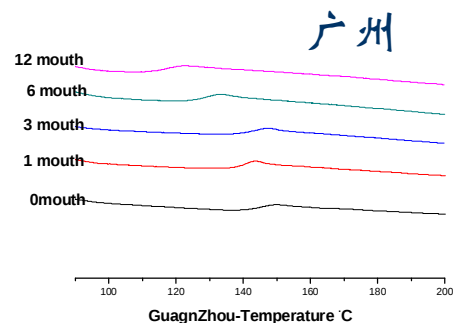
不同地区户外老化 1 年后，PC相对分子质量和分子量分布发生变化。



PC 6109-2, 投样时间: 2011.09



PC拉伸性能: 广州、海拉尔、青岛、若羌6个月内变化不大, 12月严重劣化
拉萨、琼海6个月时即严重劣化

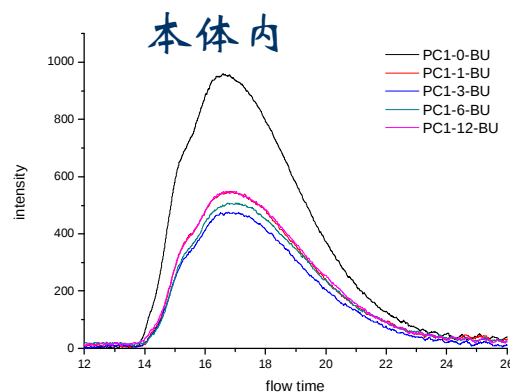
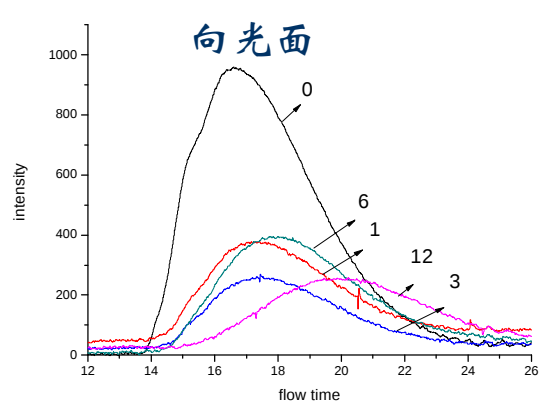


PC 在不同地区户外自然老化不同时间后的玻璃化转变温度 (°C)

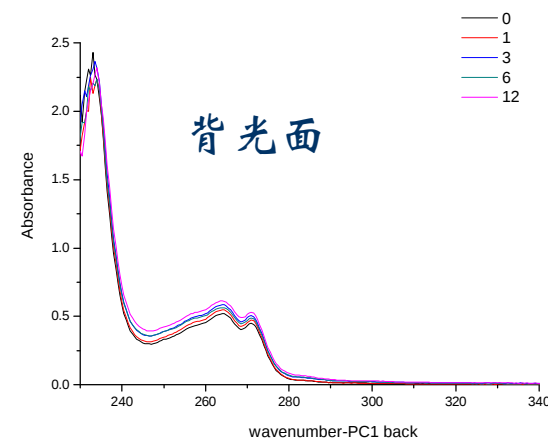
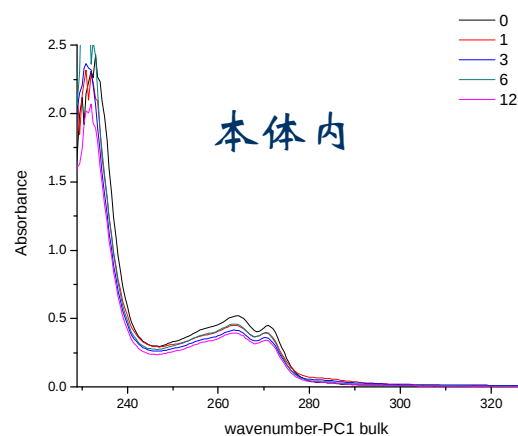
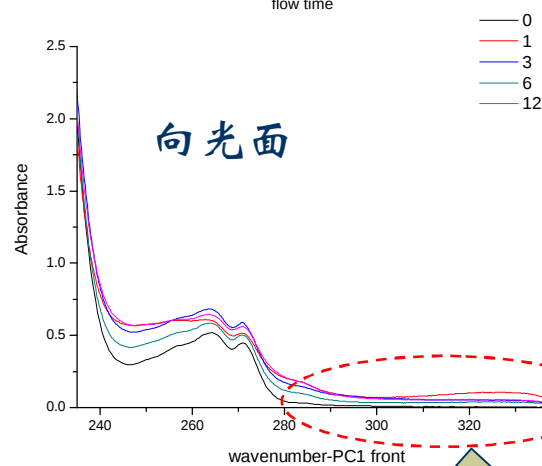
老化时间	广州	海拉尔	拉萨	青岛	琼海	若羌
0	145.8	145.8	145.8	145.8	145.8	145.8
1	143.6	144.7	140.7	143.4	144.2	143.9
3	144.4	144.1	145.8	144.0	141.2	145.6
6	136.0	142.2	128.0	141.4	138.0	142.7
12	141.8	133.8	116.6	144.9	119.6	121.4



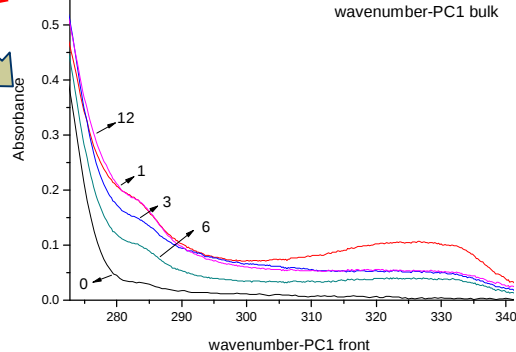
PC在海拉尔地区户外自然老化不同时间后结构变化



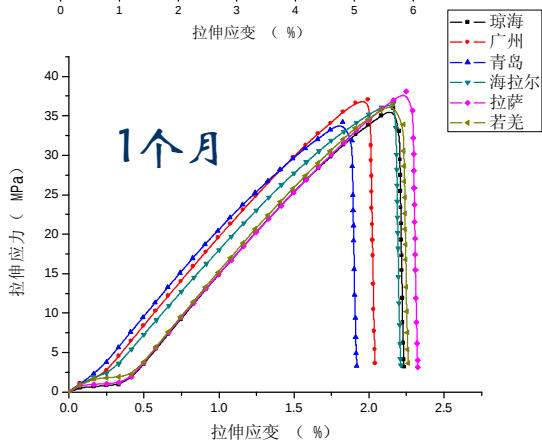
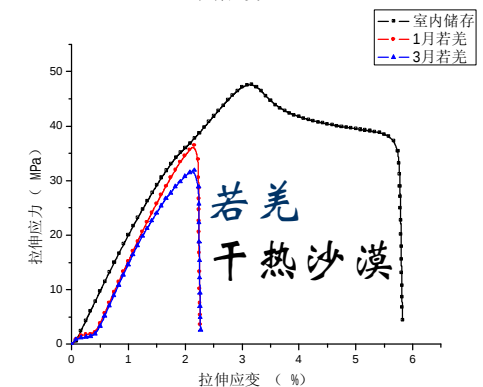
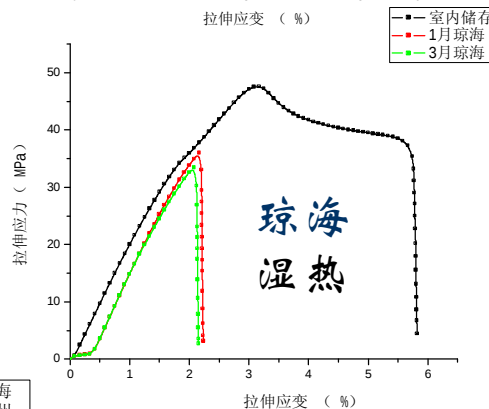
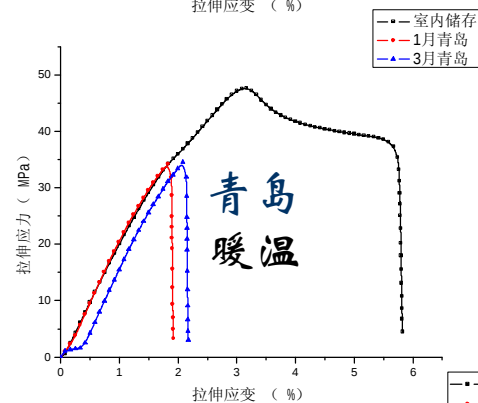
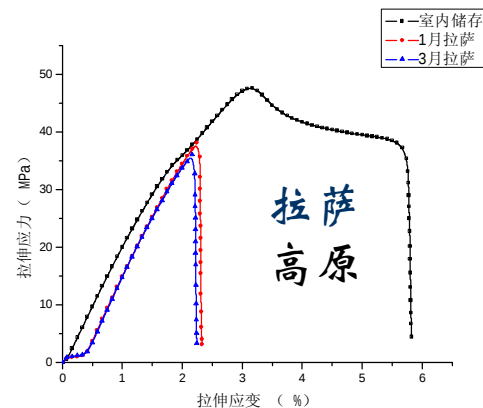
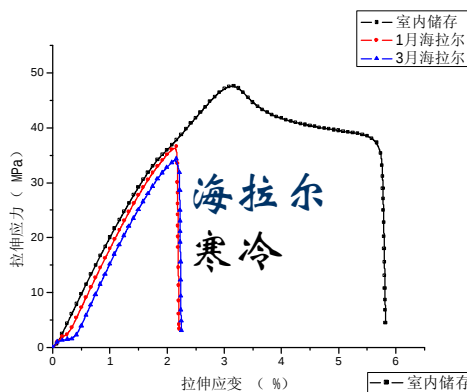
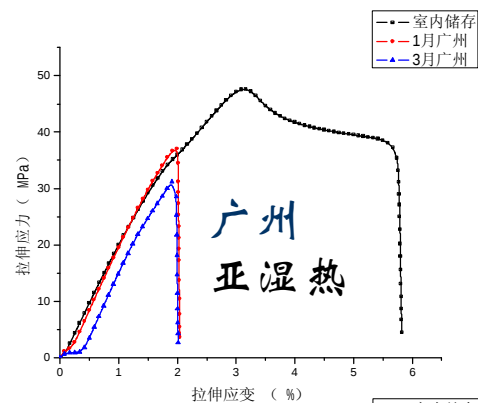
GPC



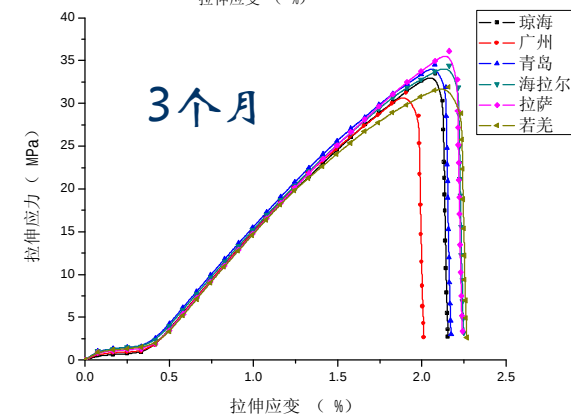
UV-Vis



ABS户外自然老化



ABS拉伸性能：
1个月内即显著劣化；
广州、青岛气候影响更大



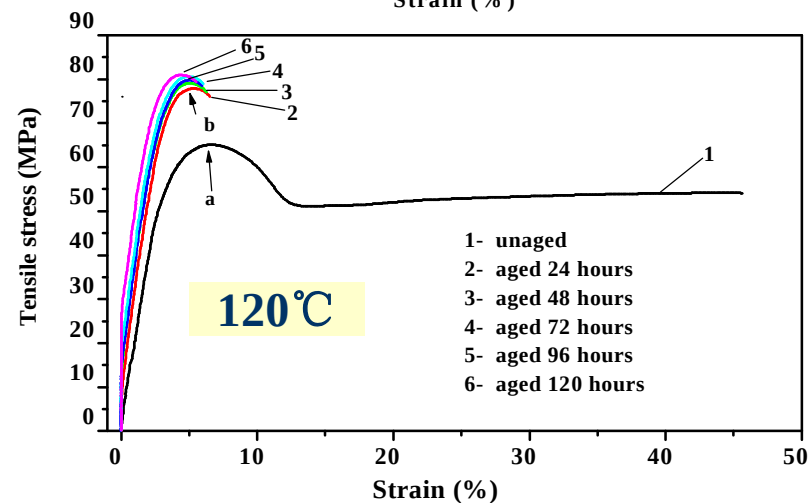
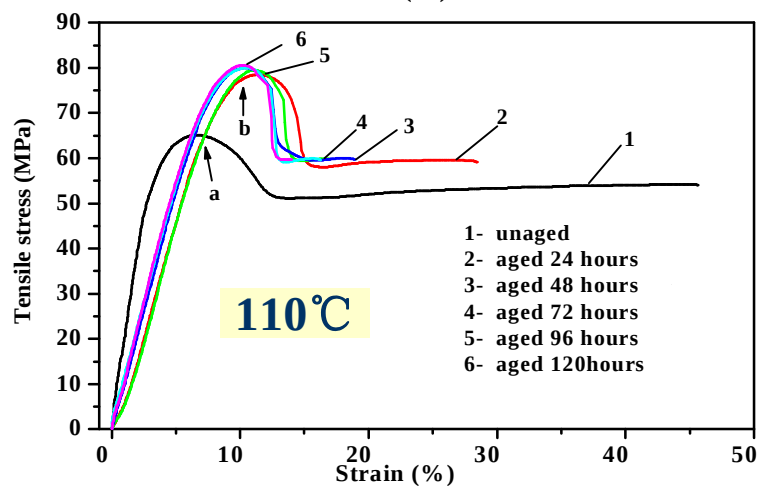
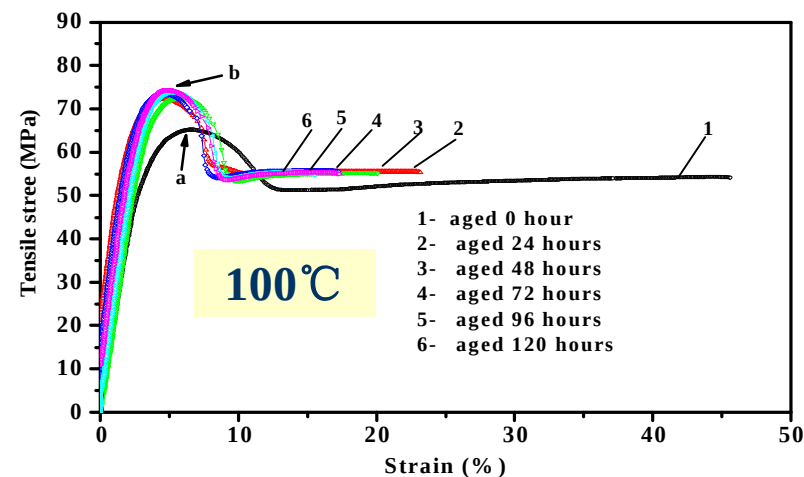
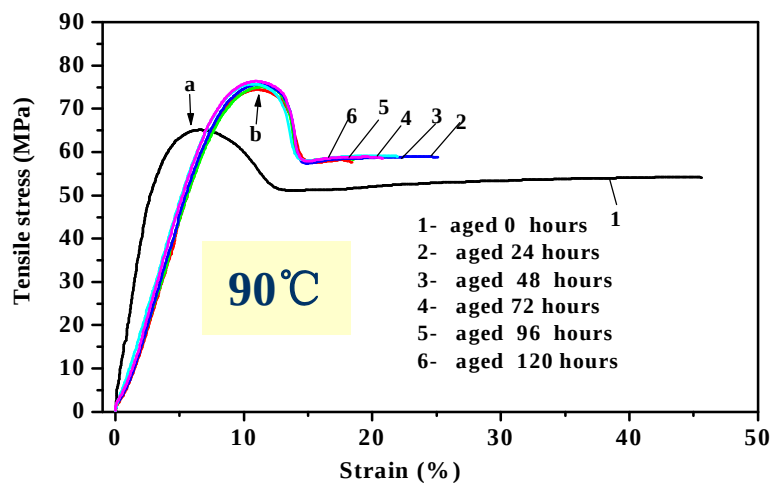


PC在户外环境中自然老化失效的规律:

- Ø PC在户外环境中自然老化失效主要发生在第一年;三个月内性能变化不大,一年后性能严重劣化。
- Ø 不同地区气候特征导致PC老化失效程度不同,拉萨和尉犁地区气候对PC性能影响最大,江津地区气候影响次之,成都地区气候对PC性能影响较小;户外自然环境中强烈的紫外光会严重影响PC的性能。琼海湿热气候也严重影响PC性能。
- Ø ABS在户外环境中自然老化1个月即发生性能劣化;广州、青岛气候更易使ABS老化失效。

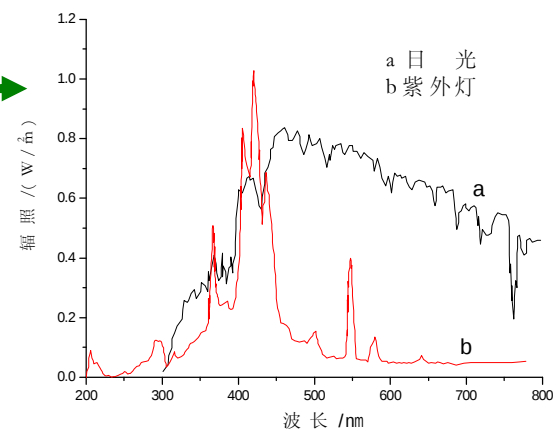
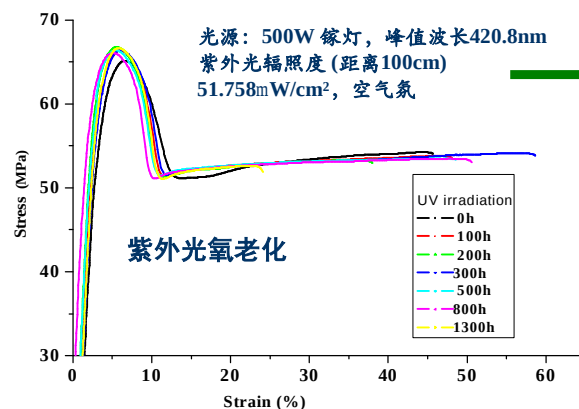
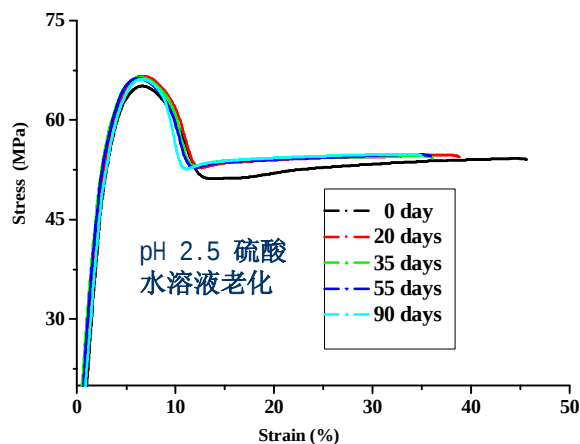
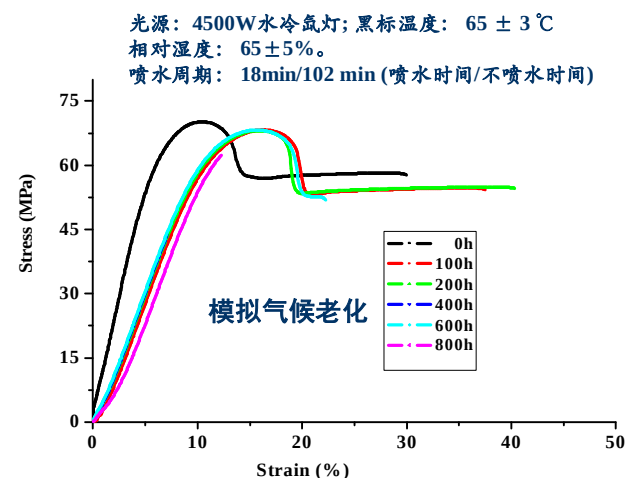
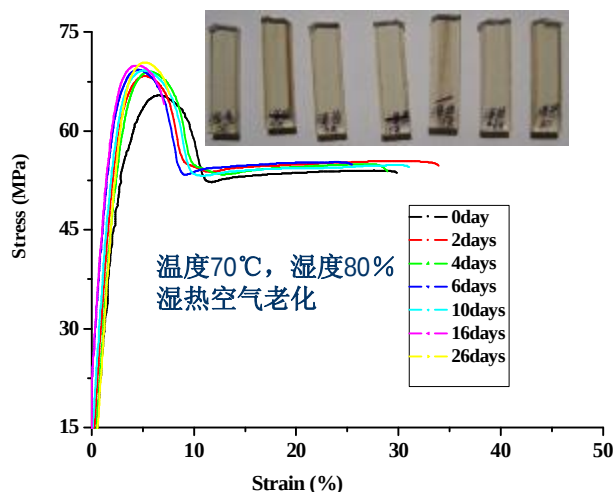
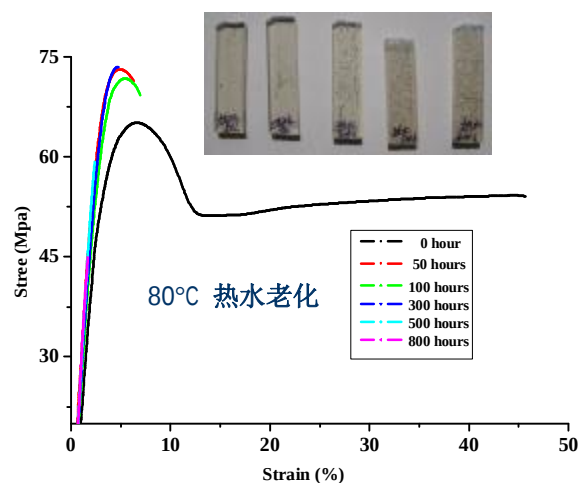


室内模拟环境因素作用



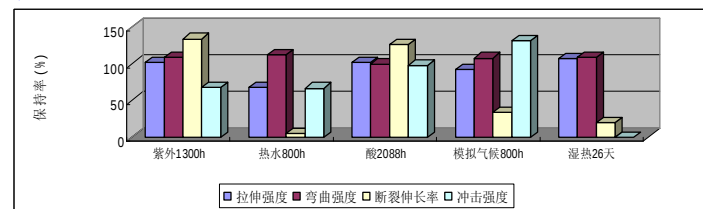
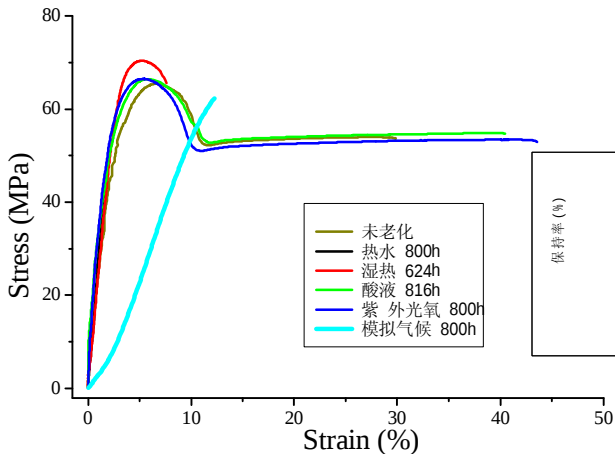
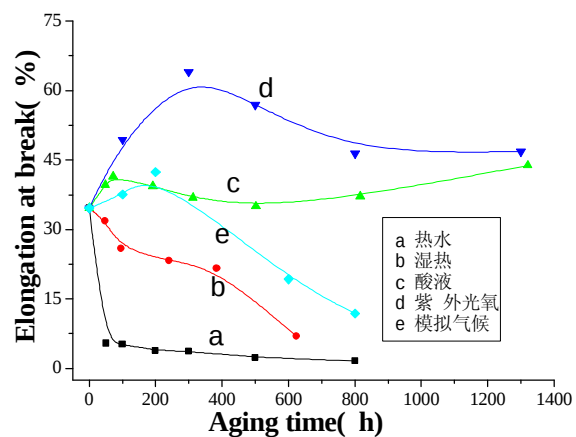
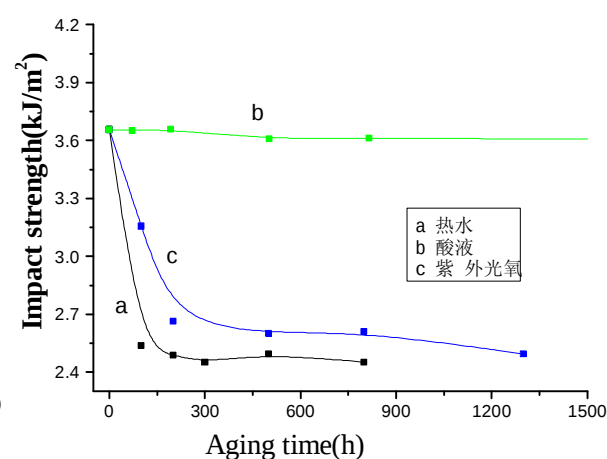
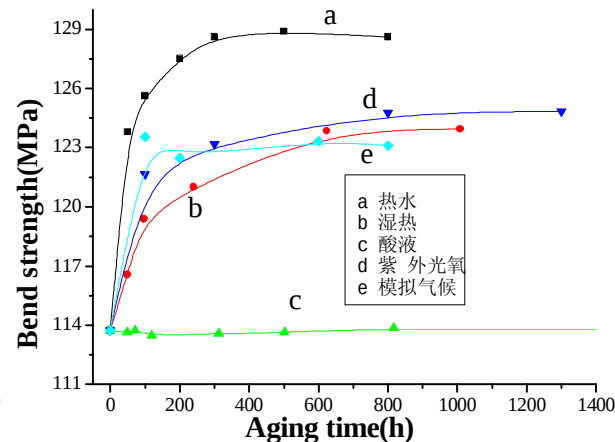
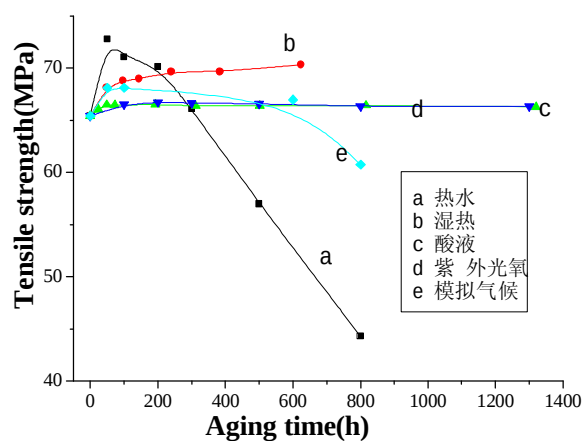
Tensile stress-strain curves of PC before and after thermal oxidation ageing

室内模拟环境因素作用





室内模拟环境因素作用



PC在室内模拟环境中加速老化失效的规律:



- ❑ 单环境因素作用时，热水和湿热环境对PC影响最大，紫外光氧有影响，酸液影响很小。
- ❑ 100℃以下热空气对PC影响不大，但PC在120℃以上热空气中严重老化失效，130℃、150℃热空气中老化24小时后严重变形。
- ❑ 热环境促进水介质环境对PC的老化作用，随着热水老化时间延长，PC受破坏程度增大，老化800h后，PC在未达到屈服点就已断裂。
- ❑ 湿热空气老化初期，PC试样屈服点明显提高，断裂伸长率变小，26天后，刚过屈服点PC即发生断裂。
- ❑ 多环境因素的交互作用对PC性能的影响不同于单一因素对PC性能的影响，光、水、湿、氧等环境因素的共同作用促使PC老化失效。



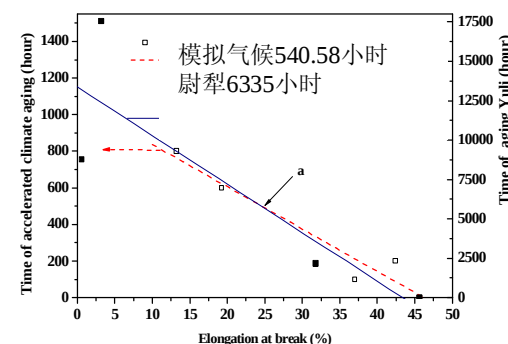
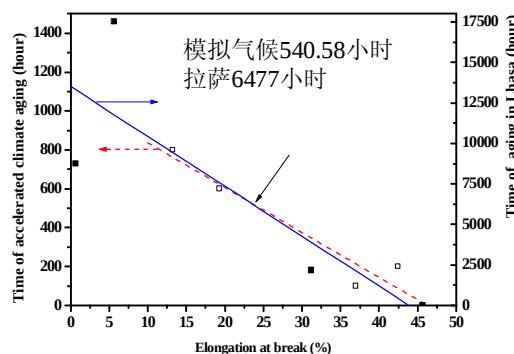
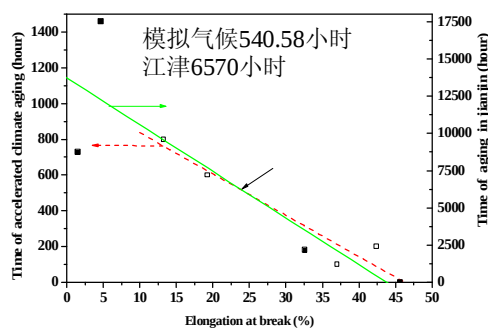
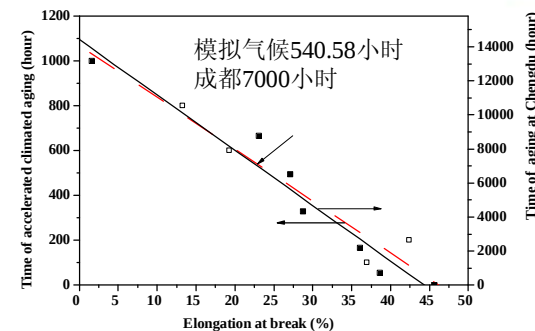
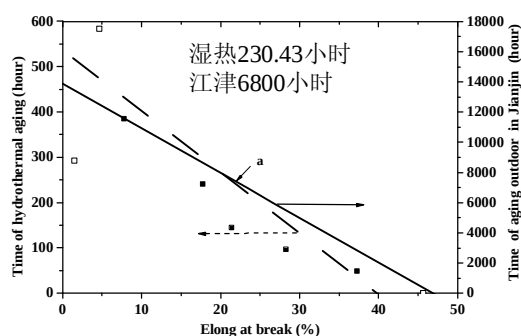
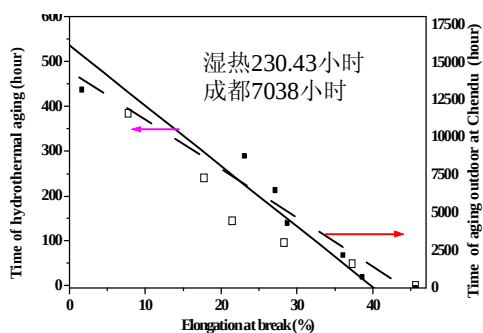
室内模拟环境加速老化结果与 户外环境自然老化结果关联



时间序列分析预测PC户外使用寿命



以断裂伸长失效趋势为横坐标，时间为纵坐标，关联室内模拟环境加速老化失效时间与户外环境自然老化失效时间



ü 室内模拟环境加速老化失效时间与户外环境自然老化失效时间对应值因地区不同而有差别。PC在四个地区的老化失效速度尉犁>拉萨>江津>成都，而且成都地区老化失效速度与前面三个地区差别较大。

ü 可以通过测定PC室内氙灯模拟气候环境加速老化失效时间预测PC户外环境自然老化失效时间，预测PC户外使用寿命。



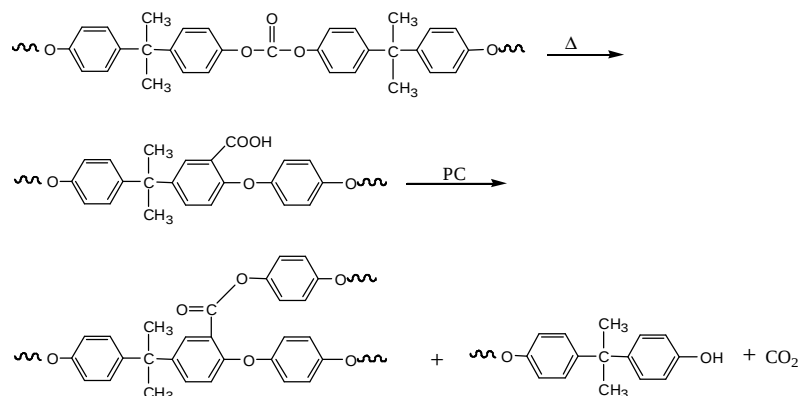
有机高分子材料防老化途径及方法

导致有机高分子材料老化失效的原因

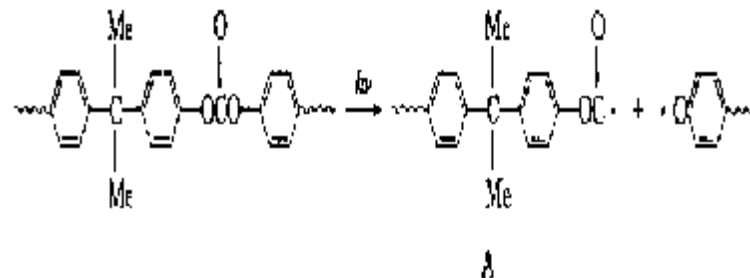
- Ø 内因：材料分子结构中较弱的键
- Ø 外因：太阳光、氧、臭氧、热、水分、机械应力、高能辐射、海水、盐雾、霉菌、细菌等环境因素

如 PC:

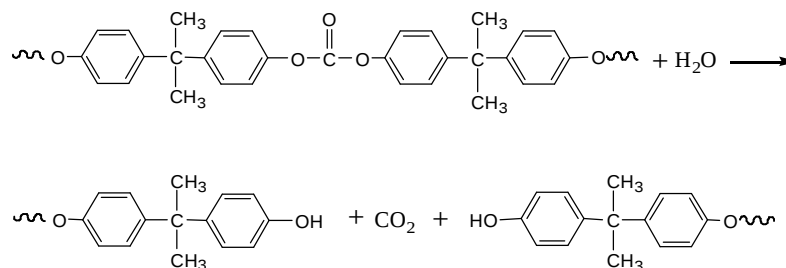
热氧作用



紫外光作用



水分子作用

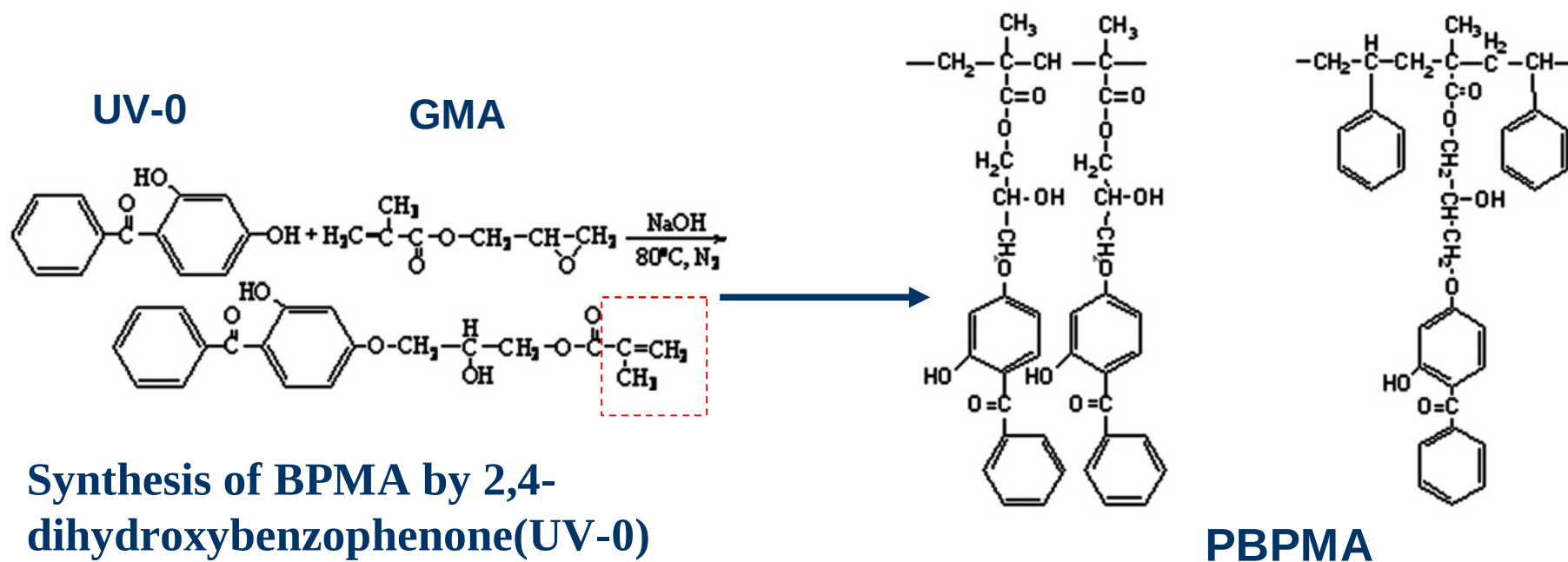




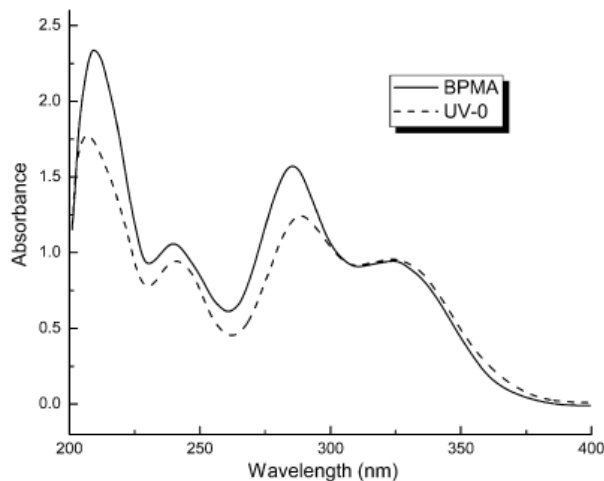
防老化途径及方法

- Ø 小分子助剂高分子化，减少迁移，增加时效性
- Ø 有机稳定助剂与无机稳定助剂协同作用
- Ø 聚合物/无机纳米粒子杂化复合改性有机高分子材料
- Ø

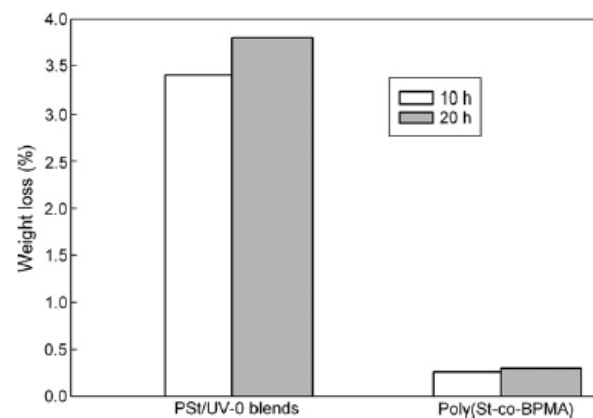
小分子助剂高分子化，减少迁移，增加时效性



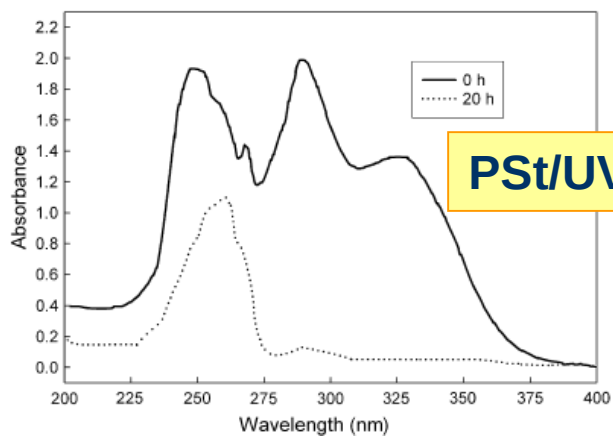
Y. Zhao, Y. Dan*, European Polymer Journal, 2007, 43, 4541–4551



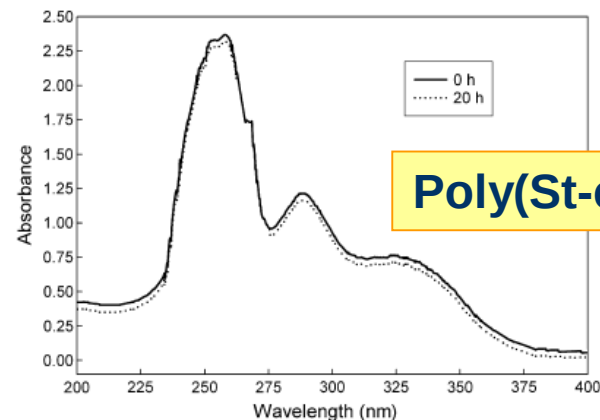
UV-Vis absorption spectra of BPMA and UV-0



The weight loss of PSt/UV-0 blend and poly(St-co-BPMA) after water extraction



PSt/UV-0 blend



Poly(St-co-BPMA)

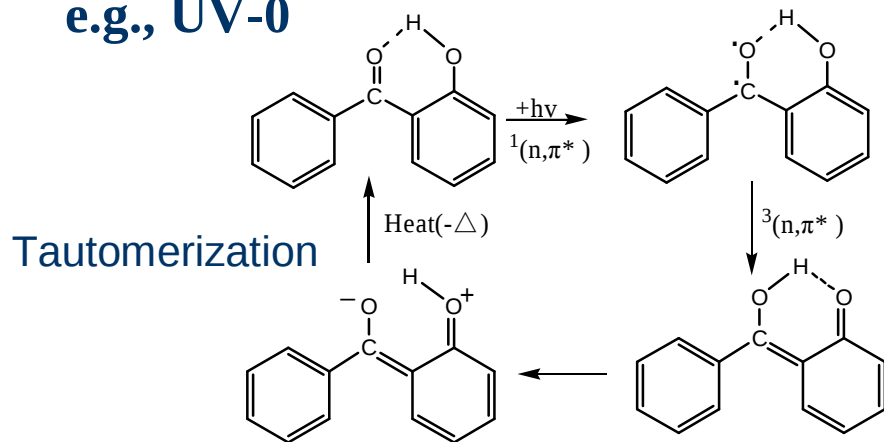
Changes of uv-vis spectrum after water extraction

有机稳定助剂与无机稳定助剂协同作用

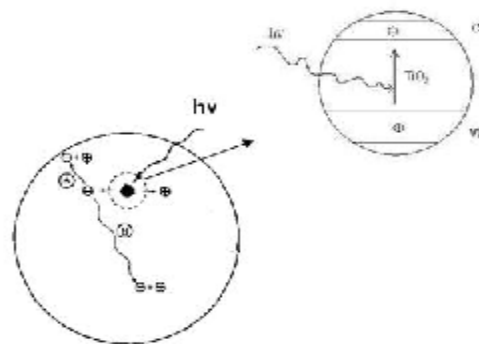


Organic uv absorbent:

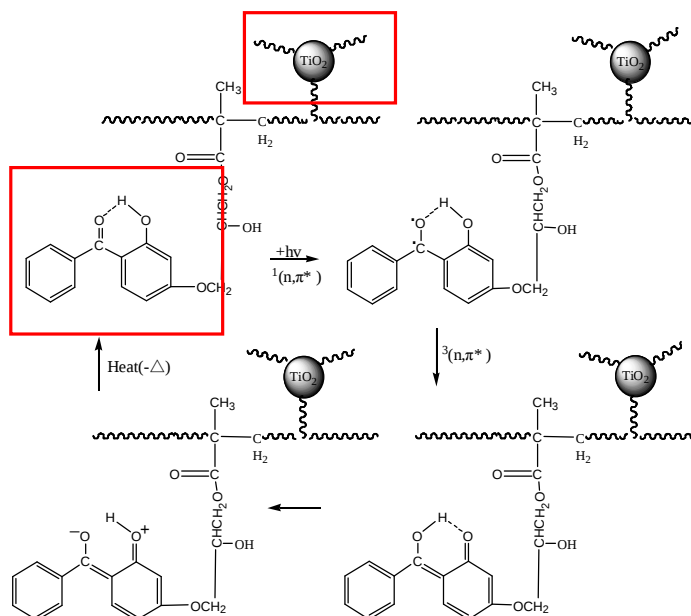
e.g., UV-0



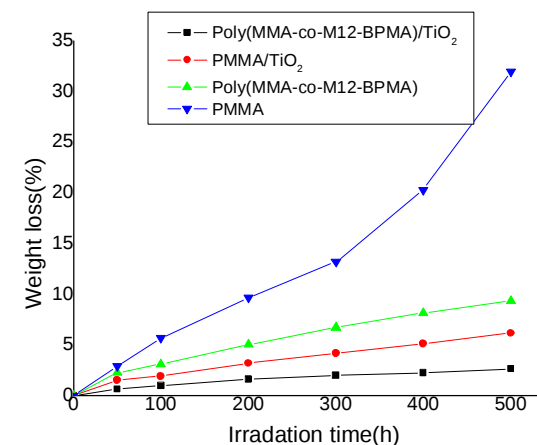
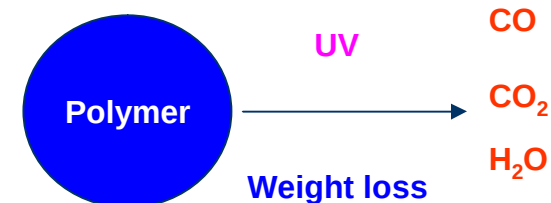
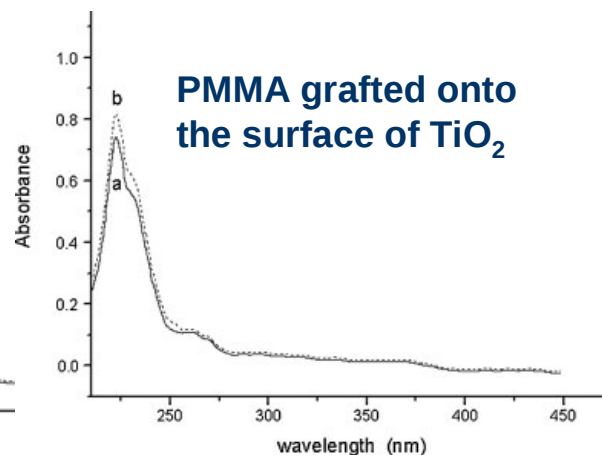
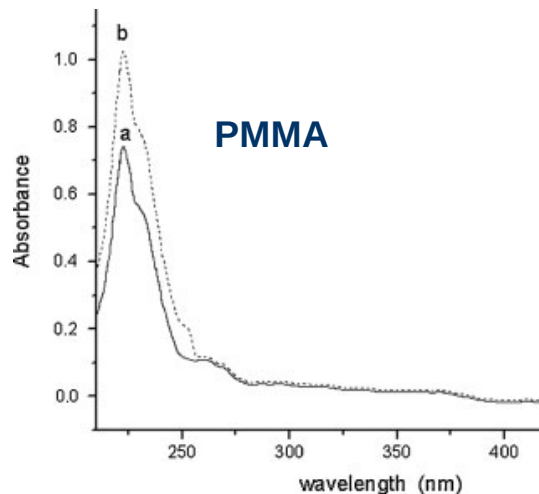
Inorganic uv screening agent: nano-TiO₂ , nano-ZnO etc.



纳米TiO₂在紫外光照射下，电子被激发，由价带向导带跃迁，在此过程中，吸收紫外光，屏蔽紫外光对有机聚合物基体的作用。

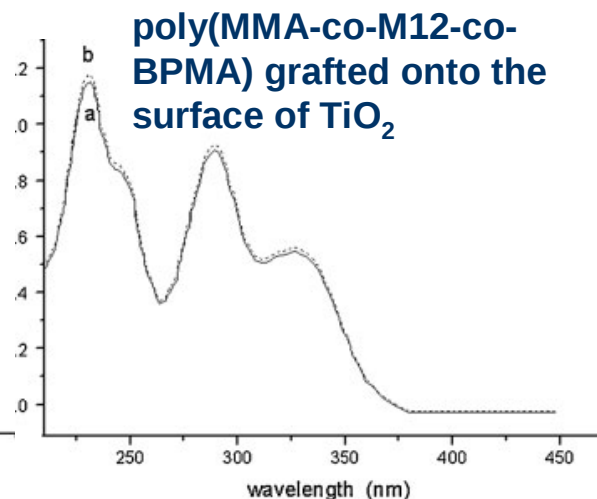
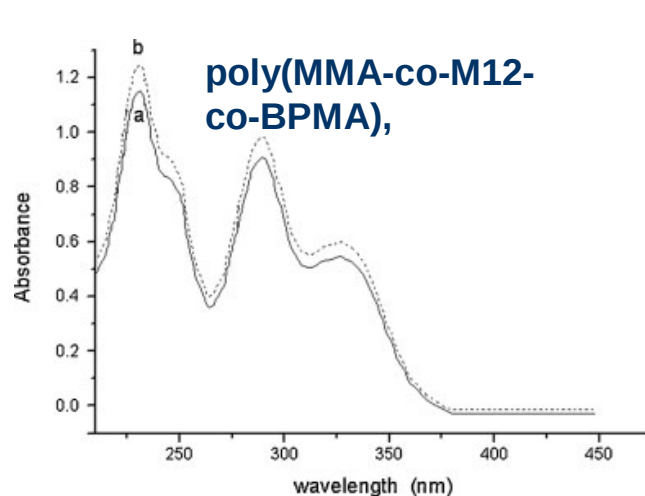


UV-resistant principle of P(MMA-co-M12-co-BPMA)/TiO₂ composites



Weight loss :

PMMA
 ^
 P(MMA-co-M12-co-BPMA)
 ^
 PMMA/TiO₂
 ^
 P(MMA-co-M12-co-BPMA)/TiO₂



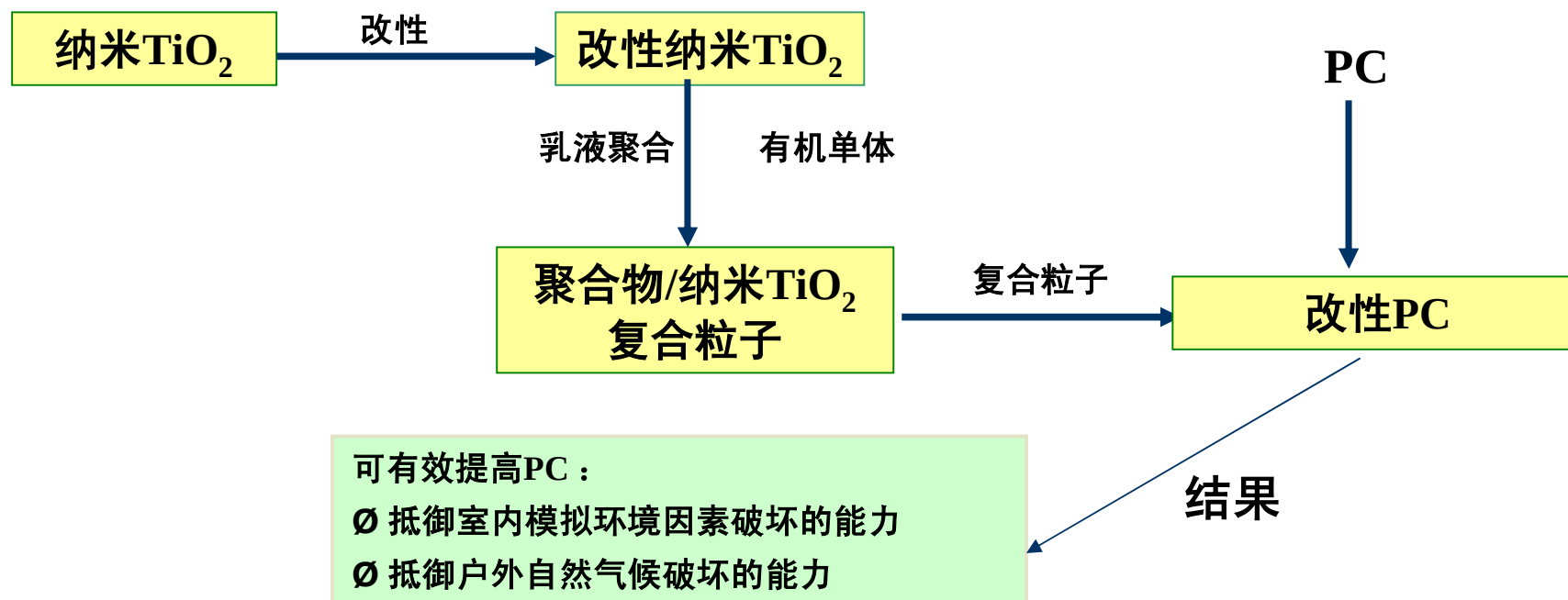
UV-vis absorption spectra: (a) before, (b) after UV irradiation for 500 hr.

J.P. Zou, L.Jiang, T.P.Nguyen, Y.Dan*, Polymer Adv. Technol., 2010, 21, 598-605

The uv-stability of PMMA can be enhanced greatly by the introduction of BPMA and TiO₂ together onto the polymer chains.



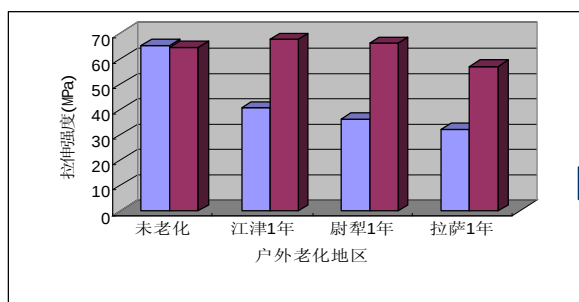
聚合物/无机纳米粒子杂化复合改性有机高分子材料



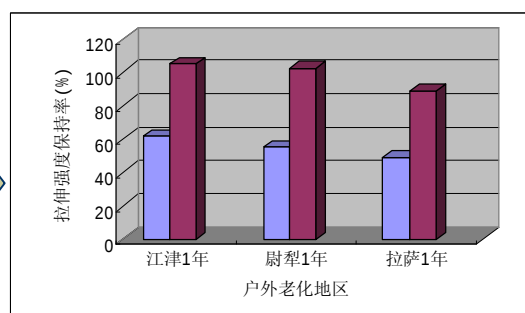


户外环境自然老化结果对比

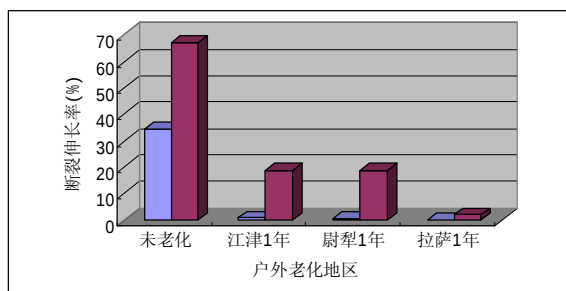
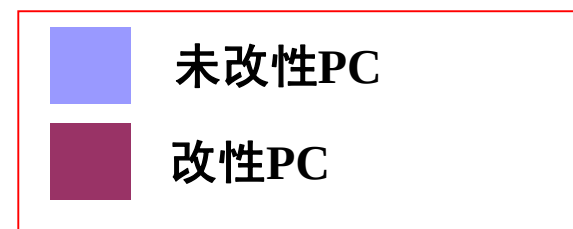
江津、拉萨、尉犁分别老化1年后，改性PC的拉伸强度和断裂伸长率均高于未改性PC，相应的性能保持率也高于未改性PC。



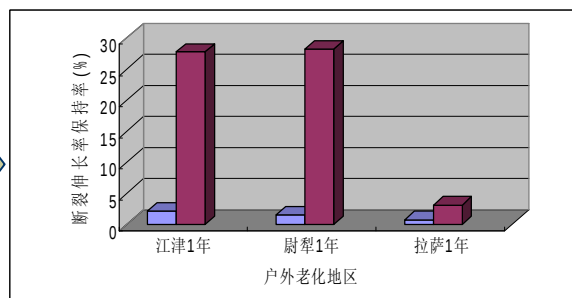
拉伸强度



拉伸强度保持率



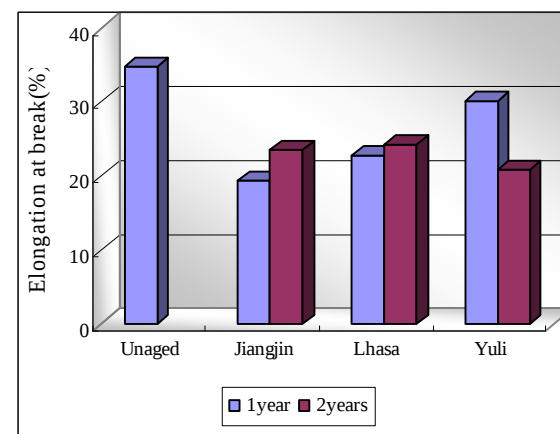
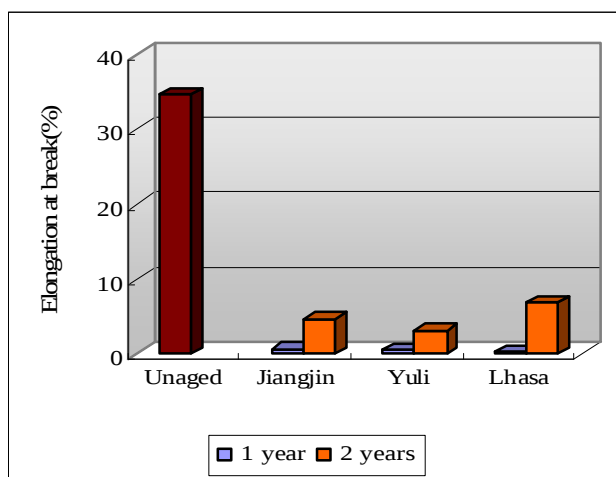
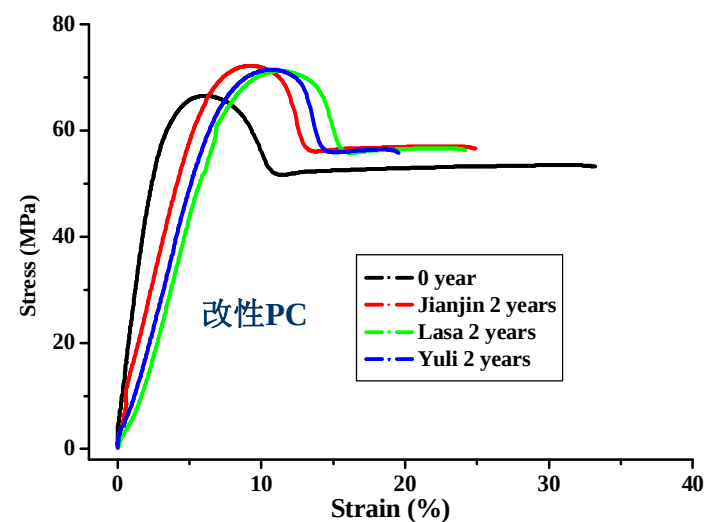
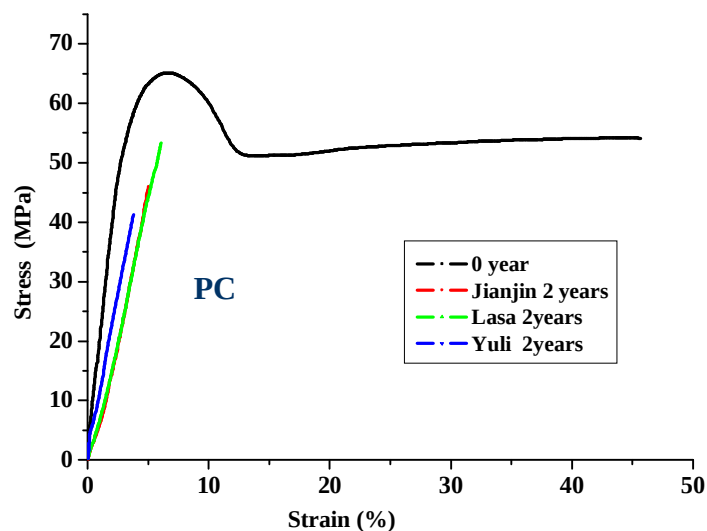
断裂伸长率



断裂伸长率保持率

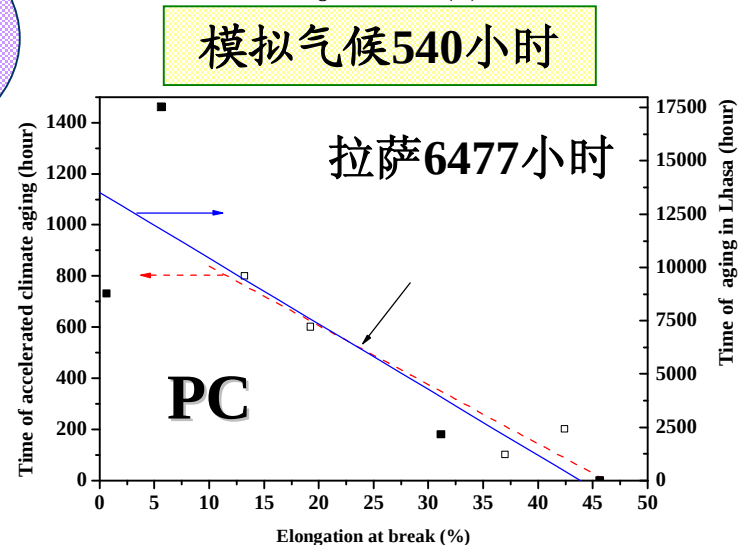
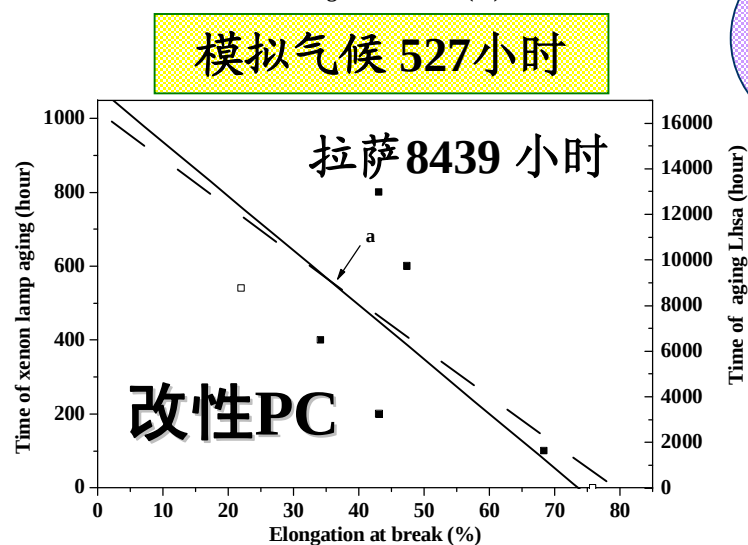
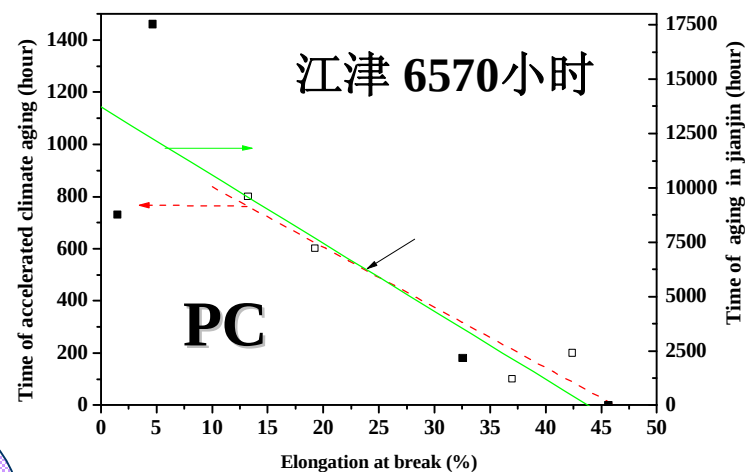
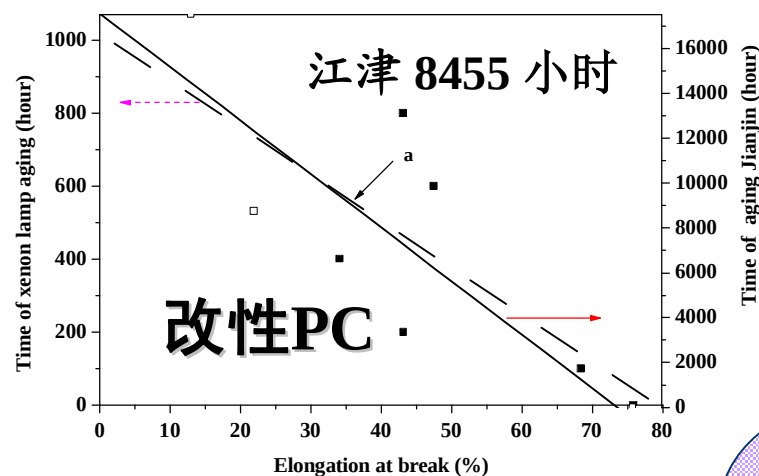


户外环境自然老化结果对比





室内外老化失效时间的对应



断裂伸长
下降50%

与未改性PC相比，对改性PC，较短的室内氙灯模拟气候加速老化失效时间对应着较长的户外环境自然老化失效时间

结 语



- | 有机高分子材料在汽车工业中的地位:
 - Ø 材料是汽车工业的基础, 有机高分子材料因质轻、舒适、安全、易加工成型等点将在汽车领域中获得越来越广泛的应用;
 - Ø 材料的老化失效将严重影响材料在汽车工业中的应用

- | 有机高分子材料的老化失效规律:
 - Ø 不同结构有机高分子材料在不同环境中的老化/降解失效规律不同
 - Ø 研究、揭示这些规律对于发展车用高分子材料至关重要

- | 有机高分子材料的老化失效规律及防老化途径和方法
 - Ø 用于增强有机高分子材料抗环境老化性能的途径和方法多种多样
 - Ø 可根据材料结构及使用环境选择不同的途径和方法

- | 展望
 - Ø 建立有机高分子材料在各种汽车环境中的服役寿命模型
 - Ø 发展车用高分子材料



谢谢！