

# PMMA材料开裂失效研究

王天鹏, 范蓉, 王华方, 马佳焱

常州星宇车灯股份有限公司, 江苏 常州

收稿日期: 2023年5月16日; 录用日期: 2023年7月3日; 发布日期: 2023年7月12日

## 摘要

本文基于我司的汽车车灯制造情况, 描述了PMMA材料在生产过程中常见的五种失效形式。并针对温度交变试验和酒精溶剂试验导致的PMMA材料失效, 给出了失效机理分析。通过C原子占比的变化, 分析了酒精浓度对PMMA材料的影响, 并提出杂质的存在加速了材料的失效。最后, 针对PMMA材料注塑的拼接式样条, 分析了退火时间对去应力效果的影响, 给出了退火曲线。

## 关键词

车灯, PMMA, 残余应力, 退火

# Research on Cracking Failure of PMMA Materials

Tianpeng Wang, Rong Fan, Huafang Wang, Jiayan Ma

Changzhou Xingyu Automotive Lighting Systems Co., Ltd., Changzhou Jiangsu

Received: May 16<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jul. 3<sup>rd</sup>, 2023; published: Jul. 12<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Based on the manufacturing situation of our lamps, this paper describes five common failures in the production process. And for the failure of PMMA materials caused by temperature alternating test and alcohol solvent test, the failure mechanism is given. Through the change of the proportion of C atoms, the influence of alcohol concentration on PMMA materials is analyzed, and it is proposed that the presence of impurities accelerates the failure of the material. Finally, for the spliced splines injection molded by PMMA materials, the influence of annealing time on the stress relief effect is analyzed, and the annealing curve is given.

## Keywords

Lamps, PMMA, Residual Stress, Annealing

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着汽车车灯行业的蓬勃发展,企业和客户对车灯质量的要求越来越严苛。2020年,于佳华总结了高分子材料在车灯中的应用[1],但并未涉及材料的环境应力开裂问题,车灯塑料的环境应力开裂的问题依旧是行业痛点[2]。车灯塑料的环境应力开裂的问题成为行业痛点[2]。2019年,李莹从环境应力角度阐述ABS/PC塑料件的开裂原因[3]。同年,何洋采用110°C,2h退火工艺有效解决PC塑料件的应力开裂问题[4]。由于PMMA材料的力学性能和热稳定性,PMMA常被用作车灯灯罩的生产原料[5][6],但PMMA材料的开裂失效情况未曾彻底解决。2013年,张娜等人就汽车信号灯配光镜的开裂进行了分析[7]。2017年,朱婷等人通过试验和仿真研究了PMMA材料的裂纹扩展,并提出在裂纹尖端设置止裂孔可以有效抑制裂纹的扩展[8]。2019年,孔新星等人考虑了车灯生产的残余内应力、安装定位带来的外应力,以及长期蠕变的影响,为贯穿式尾灯的使用寿命评估提供了一套测算方法[9]。随着客户对性能的要求越来越严格,汽车耐腐蚀失效的分析也越来越多[10]。

本文具体分析PMMA材料的车灯开裂失效原因,说明失效原理,并给出改善建议。

## 2. PMMA材料开裂失效形式

PMMA材料在生产过程中产生的残余应力会导致产品存在开裂失效的风险,为解决产品开裂失效这类质量问题,需要控制PMMA材料生产过程中残余应力的产生。在车灯行业,常见的几种PMMA开裂失效情况有如下几种,见图1:

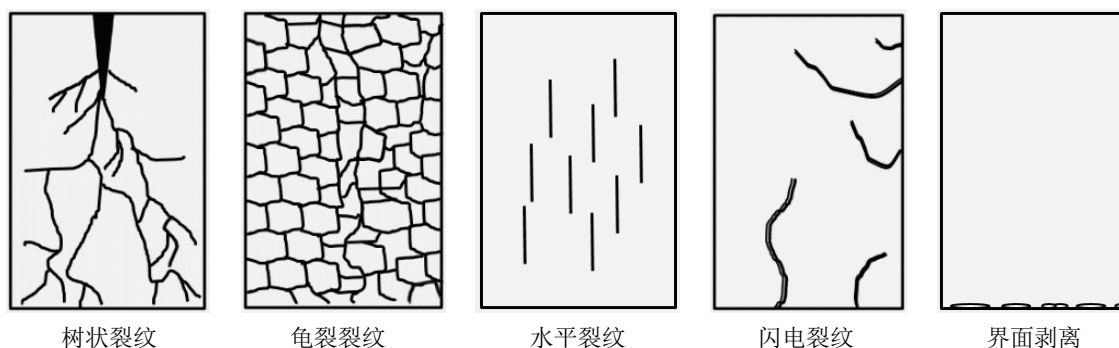


Figure 1. Common cracking failure models of PMMA materials

图1. PMMA材料常见的开裂失效模式

树状裂纹有明显的起止点,从开始位置到终止位置逐渐变细,可以分辨有明显的主干和枝丫,整体呈现树干状。龟裂裂纹类似网裂或皲裂,裂缝与裂缝连接成龟甲纹状的不规则裂缝。水平裂纹分布均匀集中,类似表面划伤,破外程度只在表面层外,呈现细且直的水平裂纹。

闪电裂纹通常有明确的起止点,从开始位置到终止位置逐渐变细且裂纹贯穿构件整个厚度,形状类似线性闪电。界面剥离通常是不同材料或同一材料的不连续位置等结合强度薄弱处出现的微裂纹,呈现面与面之间的分离、发亮、发白。

PMMA 材料的灯罩在不同的环境条件下不同区域均可能出现以上五种不同的裂纹形式。例如:某款后组合灯的灯罩,在使用环境下,使用一定浓度的酒精溶剂清洗,灯罩覆盖区出现闪电裂纹,在温度交变试验环境下灯罩边缘出现界面剥离状裂纹见图 2。



后组合灯 2

闪电裂纹后组合灯 1 界面剥离

Figure 2. Cracks in lens of rear combination lamp

图 2. 后组合灯灯罩的裂纹

为解决灯罩的开裂失效问题,排查 PMMA 材料的失效原因是主要工作。

### 3. PMMA 材料特性失效分析

客户为了检测产品质量,要求产品模拟装车,在苛刻的环境条件下(模拟南北地区温差较大的情况)喷涂酒精溶剂,通过观察产品外观,判断产品质量的好坏。除此之外,一些客户也要求产品通过温度交变试验(表面无开裂)。

准备样件,对未进行温度交变试验的样件 1#和进行温度交变试验后的样件 2 与参照物聚甲基丙烯酸甲酯(CAS 号:9011-14-7)进行 FTIR 匹配谱图分析(测试方法:ATR),见图 3 和图 4 (匹配度达 98.47%),两个样件的材料一致,均为 PMMA。

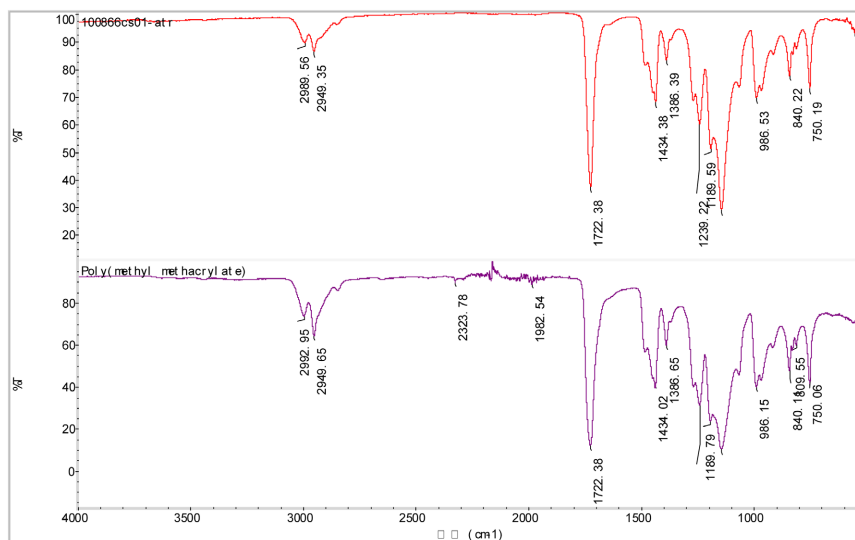


Figure 3. Infrared spectra of sample 1 compared to PMMA

图 3. 样件 1 与 PMMA 的红外光谱图对比

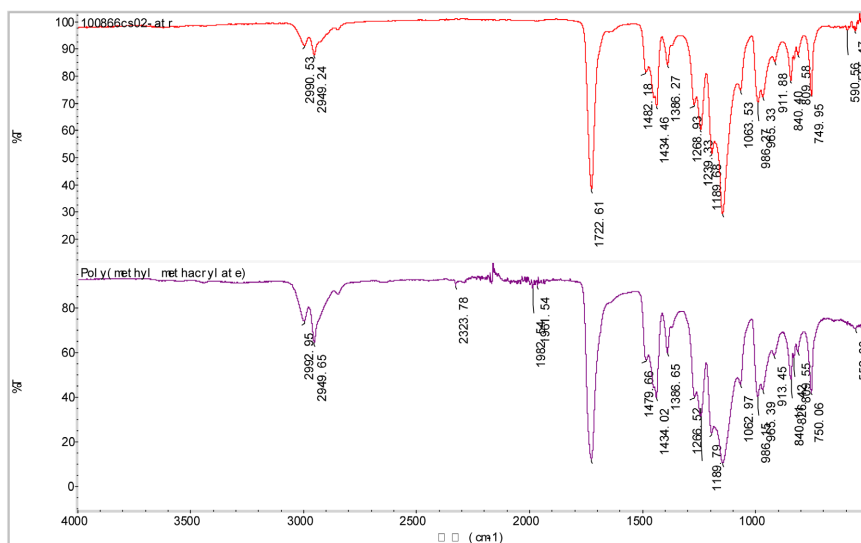


Figure 4. Infrared spectra of sample 2 compared to PMMA

图 4. 样品 2 与 PMMA 的红外光谱图对比

进一步分析温度交变试验对 PMMA 材料分子量的影响(GPC 曲线分析, 流动相: 水)。见表 1, 温度交变试验前, PMMA 材料分子链长短不均, 其中长链易断裂, 抗应力开裂能力差; 温度交变试验后, 长链发生断裂, 分子链分布宽度变窄。

Table 1. Curve analysis of GPC

表 1. GPC 曲线分析

检测项目	Mn	Mw	PDI
样品 1	72,353	157,031	2.17035
样品 2	75,231	157,883	2.09864

PMMA 在高湿环境下吸水, 经高温, 表面失水, 材料又通过低温冷却。冷而干的表面处于收缩状态, 受到热而湿的材料内部的束缚, 分子链收缩受限导致张应力的增大和潜在银纹的扩展。

酒精中含乙醇, 作为极性小分子, 易进入 PMMA 材料内部, 发生溶胀, 导致分子链变化。因为材料吸收溶剂的程度不一致, 也助长了银纹的扩展。安排实验分析温度和酒精浓度对 PMMA 材料失效的影响。

准备实验件, 在不同的环境温度下加热 45 min 后, 进行不同溶液处理, 微观分析 C 原子的变化。

见图 5, 当酒精浓度小于 60% 时, 不同温度下的 PMMA 材料在酒精浓度的作用下时, PMMA 中单链 C 原子的比例均随着酒精浓度的提高而减少, 说明期间 PMMA 材料有吸水的现象。当酒精浓度大于 60% 时, 单链 C 原子的比例均随着酒精浓度的提高而出现增多, 这表明 PMMA 材料在吸水的过程中, 有 H 键等一些相对不稳定的化学键发生断裂, 导致单链 C 原子的比例有增加趋势的反现象, 从而导致 PMMA 材料胀裂, 材料内部出现微裂纹。

见图 6 和图 7, 样品 A 在常温环境, 30% 酒精处理下, 可见的仅有元素 C 和 O (Au 微量, 可忽略不计), 同样生产条件的样品 B 在 50℃ 环境温度, 30% 酒精处理下却含有元素 C、O、N 和 Al (Au 微量, 可忽略不计), 表明样品 B 含有杂质。根据图 10, 材料含有越多的杂质, 越快地发生化学键的断裂。

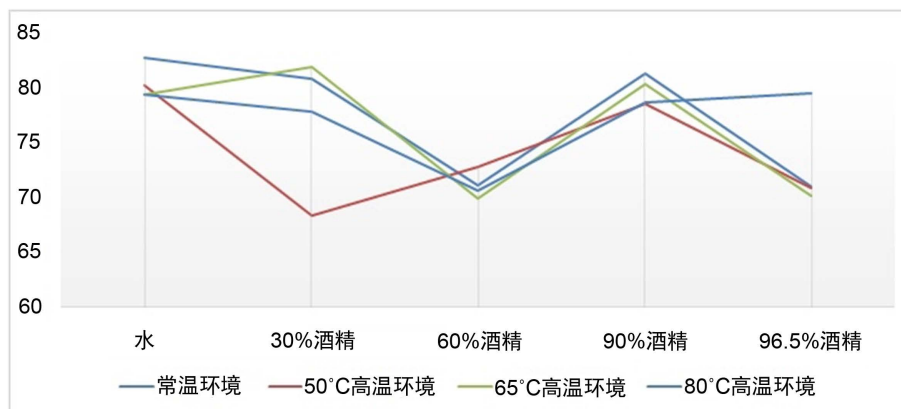


Figure 5. Effect of alcohol concentration on carbon atoms at different environment temperatures

图 5. 不同环境温度下酒精浓度对碳原子的影响

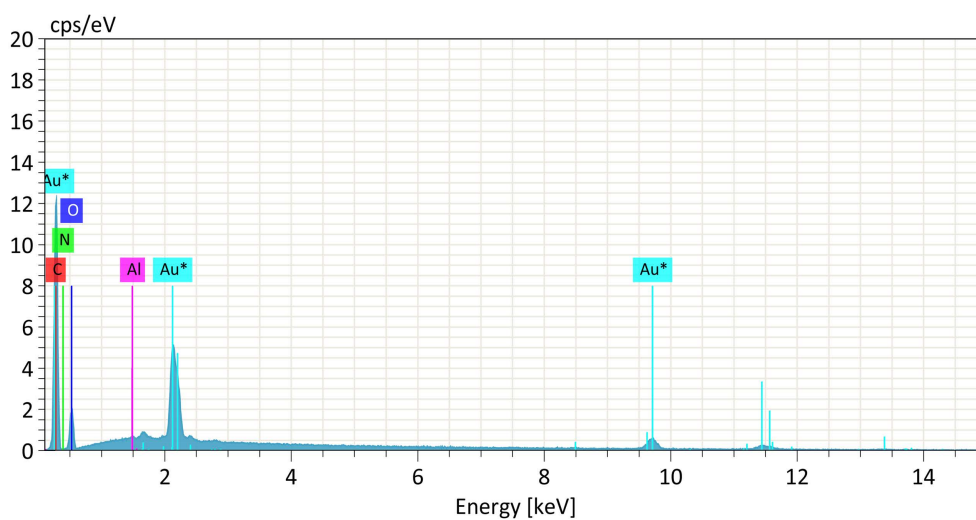


Figure 6. Energy spectrum analysis of EDS under 50°C temperature environment and 30% alcohol treatment

图 6. 50°C环境, 30%酒精处理下 EDS 能谱分析

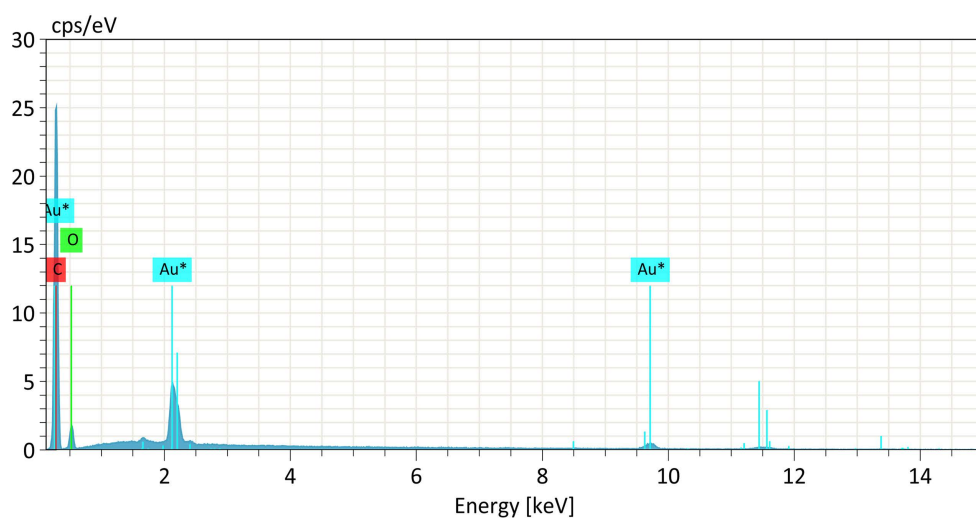


Figure 7. Energy spectrum analysis of EDS under normal temperature environment and 30% alcohol treatment

图 7. 常温环境, 30%酒精处理下 EDS 能谱分析

#### 4. 退火去应力

PMMA 材料在生产过程中不可避免的产生应力，在酒精溶剂或老化试验等进一步作用下，材料内部的微裂纹扩展成肉眼可见的裂纹。因此，降低 PMMA 材料在生产过程中产生的应力尤为重要。

注塑 PMMA 材料的透明拼接样条，使用应力测试仪(设备型号：WPA-200-L)对样条的拼接处进行应力测试。

对不同处理下的注塑样条(见图 8)的残余应力进行测试，结果见下表 2 (具体结果见图 9~12)，喷涂酒精后，乙醇小分子进入 PMMA 材料中，发生溶胀，导致材料表面开裂，释放了约 10 MPa 的内应力；退火可以有效降低 PMMA 材料的残余应力。

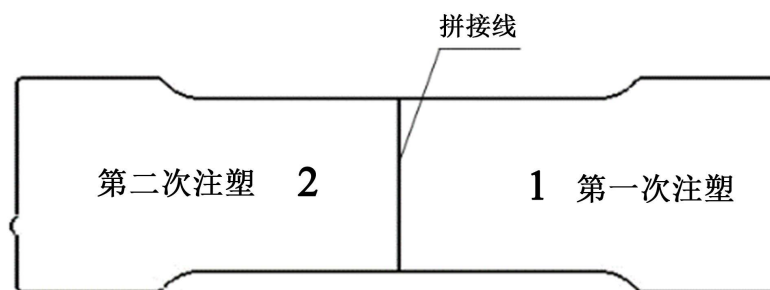


Figure 8. Injection spline  
图 8. 注塑样条

Table 2. Test results of residual stress  
表 2. 残余应力测试结果

样条	处理方式	最大残余应力
1#	无处理	14.561 MPa
2#	喷涂 60%浓度的酒精溶液	5.970 MPa
3#	85°C 高温环境下退火 45 min	4.805 MPa
4#	85°C 高温环境下退火 45 min 后喷涂 60%浓度的酒精溶液	2.254 MPa

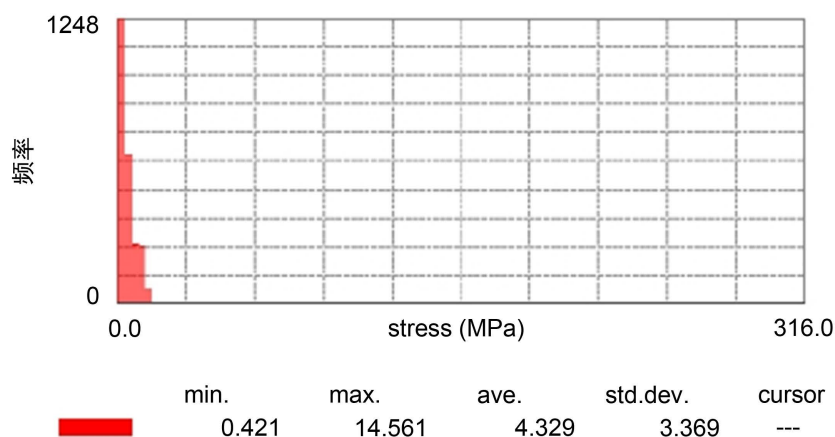


Figure 9. Test results of residual stress for spline 1  
图 9. 样条 1 的残余应力测试结果

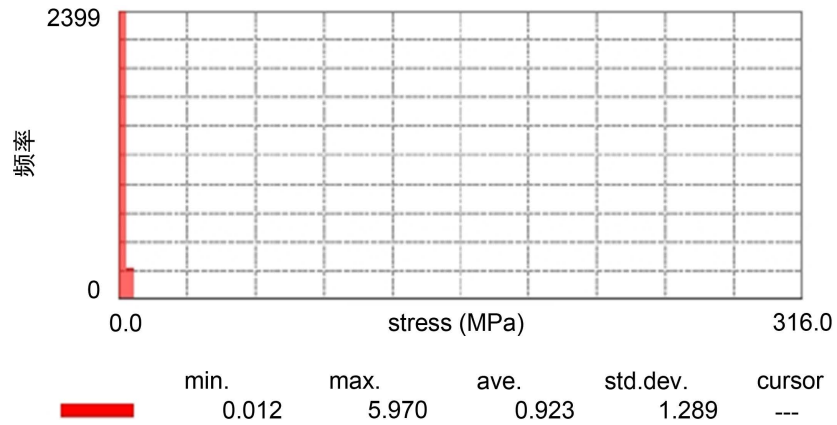


Figure 10. Test results of residual stress for spline 2  
图 10. 样条 2 的残余应力测试结果

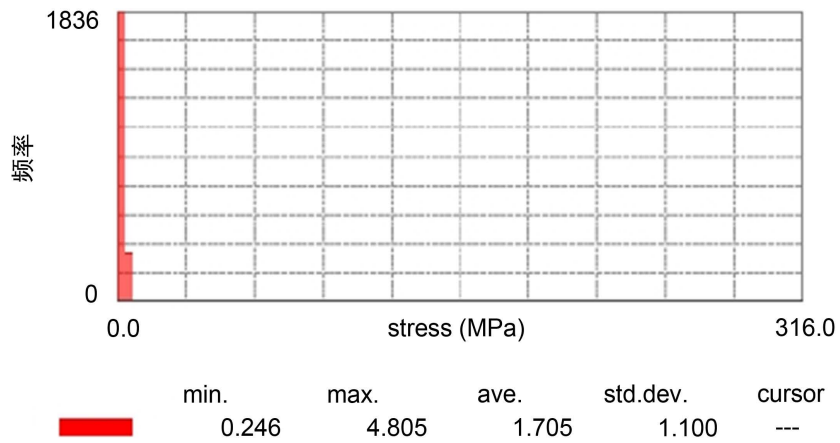


Figure 11. Test results of residual stress for spline 3  
图 11. 样条 3 的残余应力测试结果

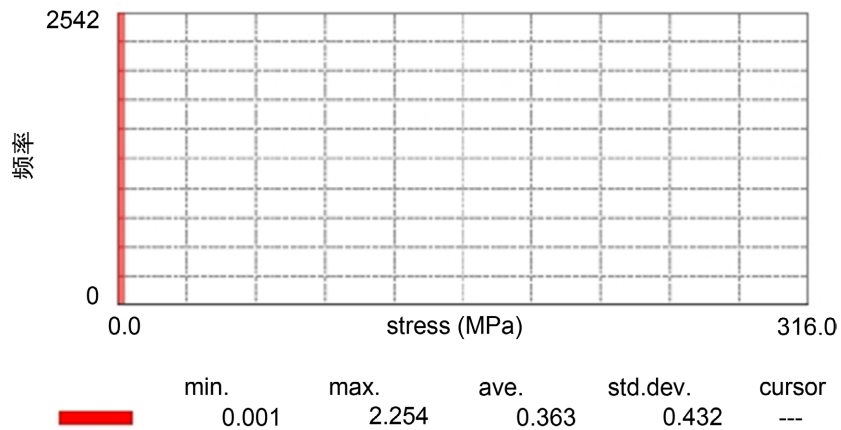


Figure 12. Test results of residual stress for spline 4  
图 12. 样条 4 的残余应力测试结果

针对注塑样条(厚度 2.5 mm), 分析退火时间对退火效果的影响, 结果见下图 13。根据图 13, 退火曲线分两个阶段: 阶段 1, 0 min < 退火时间 < 10 min, 应力释放迅速; 阶段 2, 退火时间 > 10 min, 应力曲线平缓, 趋于稳定。

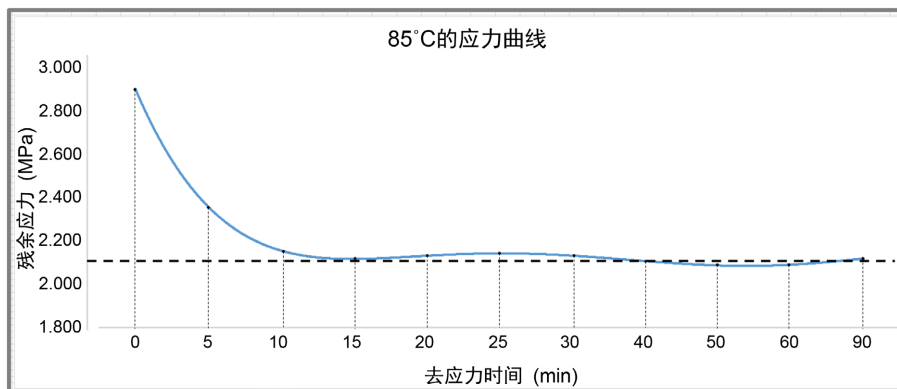


Figure 13. Annealing curve at 85°C temperature

图 13. 85°C 高温环境下的退火曲线

## 5. 结论

- 1) 给出了汽车车灯制造业常见的五种 PMMA 开裂失效形式。
- 2) 分析了 PMMA 材料温度交变试验和酒精溶剂试验开裂机理。
- 3) 提出了杂质会加快微裂纹的形成。
- 4) 研究了退火时间对退火效果的影响分为两个阶段，在阶段 1，随着退火时间的延长，退火效果明显，应力有明显的降低；在阶段二，随着退火时间的延长，退火效果稳定，应力没有明显的变化。对不同尺寸、厚度的零件，建议使用不同的退火时间。

总之，在生产过程中，为避免 PMMA 材料的开裂失效，应考虑退火，但是长时间的退火对降低材料的残余应力没有效果，反而影响生产节拍。同时，在注塑样件时，严格管控塑料粒子的存储和生产环境的影响，避免材料在成型过程中混有杂质。

## 参考文献

- [1] 于佳华. 高分子材料在车灯中的应用及发展研究[J]. 黑龙江科学, 2020, 11(6): 56-57.
- [2] 王海涛, 潘宝荣, 杜强国, 等. 车灯塑料的环境应力开裂性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(6): 180-183.
- [3] 李莹. ABS/PC 塑料件开裂原因分析研究[J]. 数字化用户, 2019(9): 280.
- [4] 何洋, 李洋洋, 邵景昌, 等. PC 制件内应力表征及内应力开裂因素与改善措施分析[J]. 中国塑料, 2019, 33(7): 63-68.
- [5] 张子健. PMMA 树脂的力学性能及热稳定性研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2012.
- [6] 高云凯, 邱娜, 栾大齐, 等. PMMA 材料在车身轻量化方面的应用[J]. 汽车技术, 2013(3): 55-59.
- [7] 张娜, 李书鹏, 史荣波. 汽车信号灯配光镜 PMMA 开裂分析[J]. 汽车零部件, 2013(12): 50-52, 55.
- [8] 朱婷, 胡德安, 王毅刚. PMMA 材料裂纹动态扩展及止裂研究[J]. 应用力学学报, 2017, 34(2): 230-236.
- [9] 孔新星, 周丹, 李虎强, 等. 贯穿式汽车尾灯 PMMA 灯罩应力与寿命研究[J]. 汽车文摘, 2019(6): 32-36.
- [10] 王焕军. 汽车外饰塑料件的耐腐蚀失效分析[J]. 中文科技期刊数据库(文摘版)工程技术, 2021(3): 150, 152.