

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.018

聚碳酸酯自然老化的红外光谱研究^{*}

郭燕芬,陶友季,马坚,揭敢新,张晓东,胡利芬,刘鑫,王俊

(中国电器科学研究院有限公司,工业产品环境适应性国家重点实验室,广州 510663)

摘要:选取 3 个不同地区(北京、三亚、若羌)分别对聚碳酸酯(PC)进行自然暴晒试验,利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)技术研究分子构型(反式-反式或反式-顺式)、羟基指数、羰基指数、氧气浓度及太阳辐射波长对 PC 户外自然老化机理的影响。结果表明,PC 在户外自然老化过程中,PC 以光氧化途径为主,以光-弗里斯重排途径为辅。

关键词:聚碳酸酯;自然老化;光氧化;光-弗里斯重排;FTIR

中图分类号: O631.3+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0077-04

Study on the Natural Aging of Polycarbonate by FTIR

Guo Yanfen, Tao Youji, Ma Jian, Jie Ganxin, Zhang Xiaodong, Hu Lifan, Wang Jun

(State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract : Selecting three areas(Beijing, San Ya, Ruoqiang) to do natural exposure experiment for polycarbonate(PC), using FTIR as the main detection method, some key factors to the outdoor natural aging mechanism of PC was discussed, including the substituted types of the conformations of PC(trans-cis or trans-trans), hydroxyl index, carbonate carbonyl index, oxygen concentration and solar irradiation wavelength. The results showed that in the process of outdoor natural aging of PC, the photo-oxidative degradation was considered to be the major mechanism, while the photo-fries rearrangement was an auxiliary one.

Keywords : polycarbonate ; natural aging ; photo-oxidative degradation ; photo-fries rearrangement ; FTIR

作为全球需求量第二大的工程塑料,聚碳酸酯(PC)以其高强度、热稳定性和突出的透光性,广泛应用于各个工业领域。近年来,对 PC 的光老化行为的研究逐渐增加,研究认为 PC 的光老化主要存在两种机理:光-弗里斯重排和光氧化^[1-4]。然而,大多数的研究都是基于室内人工加速老化试验得来的^[5-10],对 PC 的户外自然老化研究较少,其户外光老化的化学机理至今仍无定论。因此,笔者利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪对其光氧化反应产生的羰基、羟基等化合物进行分析,研究 PC 的户外自然老化的机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PC: 牌号为 141R,沙特基础工业公司。

1.2 主要仪器及设备

FTIR 仪: NEXUS 670 型,美国 Thermo Nicolet 公司;

全光谱辐照仪: CMP 21 型,荷兰 Kipp & Zonen 公司;

注塑机: BT-150 型,广州博创机械股份有限公

司。

1.3 试样制备

采用注塑机将 PC 粒料注塑成 50 mm × 80 mm × 3 mm 的标准试样。试样表面光洁,边缘齐整。

1.4 自然曝晒试验

为保证本研究的规律具有广泛覆盖度和普适性,选取北京、三亚、若羌 3 个气候类型截然不同的试验场作为典型代表。三亚是典型的湿热气候,日照时间长、高温高湿;北京是暖温气候,年平均气温、湿度都较三亚稍低;若羌是沙漠干热气候,辐射强,海拔高,气压相对较低,温度低。按照 GB/T 3681-2000《塑料大气暴露试验方法》测试,在试验场(3 个自然暴露试验场的环境数据见表 1)对试样进行户外自然曝晒试验。试样无背板,曝晒面朝正南方向,同水平面呈 45°。试验时间为一年,期间的辐射量由全光谱辐照仪实时记录,每 3 个月刮取户

^{*} 国家 973 计划课题资助项目(2010CB735804)

联系人: 陶友季,博士,高级工程师。主要从事高分子材料及制品的环境适应性的研究工作

收稿日期: 2012-09-15

表1 典型曝露试验场的环境数据

地点	平均温度 / ℃	平均相对湿度 / %	辐照总量 / (MJ·m ⁻²)	紫外辐照量 / (MJ·m ⁻²)	降水量 / mm	气压 / hPa
北京	12.6	47.0	5 548.7	433.6	557.3	1 008.1
三亚	25.6	73.0	5 030.1	377.4	1 344.4	1 009.7
若羌	11.9	38.7	5 707.8	509.3	10.1	851.0

外自然曝晒前后试样的曝晒面表层,利用 KBr 压片法,采用 FTIR 仪进行分析,考察 PC 分子结构变化。

2 结果与讨论

2.1 PC 的 FTIR 分析

根据文献[11],PC 的主要红外特征吸收峰见表2。其中,830 cm⁻¹处的吸收峰是对位取代芳环的特色吸收峰;而 750 cm⁻¹处的吸收峰则是单取代和/或邻位取代的特征吸收峰;1 600 cm⁻¹附近的吸收峰是亚苯基面内伸缩振动吸收峰,其与 PC 的碳酸酯基的构型有关,反式-反式构型的亚苯基面内伸缩振动吸收峰在 1 594 cm⁻¹处;而反式-顺式构型是在 1 604 cm⁻¹处。

表2 PC 的 FTIR 谱图主要吸收峰的归属

波数 / cm ⁻¹	归属
3 740~3 600	酚类的 O—H 伸缩振动或水
3 160~3 057	芳环的 C—H 伸缩振动
3 015, 1 305	甲烷的 C—H 伸缩振动和变形振动
2 970~2 885	甲基或亚甲基的 C—H 伸缩振动
1 774	碳酸酯基团的 C=O 伸缩振动
1 605, 1 506	芳环的伸缩振动和骨架振动
1 387, 1 365	亚异丙基的 C—H 变形振动
1 240, 1 174	芳香醚的 C—O 伸缩振动
830, 750	芳环的 C—H 变形振动

报道显示,邻位取代芳环的存在使得 PC 高分子链更加可能发生光-弗里斯重排^[12]。图1为未经自然老化的 PC 的 FTIR 谱图。由图1可见,PC 在 831 cm⁻¹附近有吸收峰,即为对位取代类型,因此,其在户外自然老化过程中可能倾向于选择光氧化路径而非光-弗里斯重排路径。

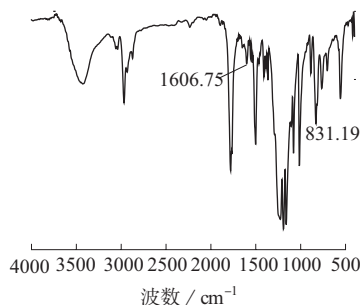


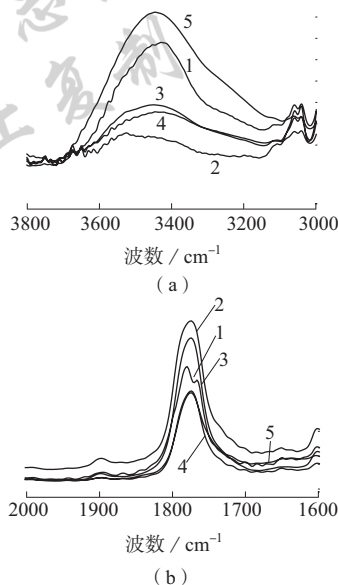
图1 未经自然老化的 PC 试样的 FTIR 谱图

PC 中碳酸酯基的构型对 PC 的老化机理也有较大影响,其中,反式-反式构型的碳酸酯键由于亲核性和空间取向,比反式-顺式构型的碳酸酯

键更易发生水解而老化^[11]。由图1可见,PC 在 1 606 cm⁻¹处有明显吸收峰,为反式-顺式构型,因此,PC 通过碳酸酯键的水解路径来老化的倾向性较小。

2.2 PC 的自然光老化机理

图2是 PC 在北京自然老化后的 FTIR 谱图。由图2可见,老化后 PC 在 1 774 cm⁻¹附近吸收峰强度总体减少,3 650 cm⁻¹附近的吸收峰强度总体增加,说明紫外光照射后产生的光化学反应会使 PC 的碳酸酯基含量减少,而羟基含量增高。另2个试验点三亚和若羌有类似规律,在此不再重复赘述。



自然老化时间:1—未老化;2—3个月;3—6个月;4—9个月;

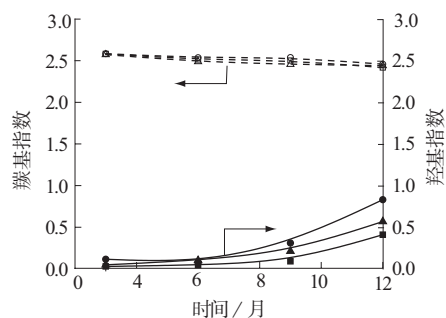
5—12个月

a—PC 的羟基吸收带;b—PC 的羰基吸收带

图2 PC 在北京试验场自然老化不同时间的 FTIR 谱图

PC 的光老化程度可以用羟基指数和羰基指数进行表征,羟基指数、羰基指数分别为羟基吸收峰面积、碳酸酯基吸收峰面积与内标峰面积的比值。内标峰为不受光老化作用的基团的吸收峰。在 PC 中,可以用 3 060 cm⁻¹处的苯环 C—H 伸缩振动谱带或 1 507 cm⁻¹处的苯环 C=C 吸收峰作为内标峰^[13]。羟基指数为羟基的吸收峰面积与苯环的 C—H 伸缩振动吸收峰面积之比,即 A₃₆₅₀/A₃₀₆₀,由于羟基为光氧化产物,羟基指数越高表示老化越严重;羰

基指数为碳酸酯基的吸收峰面积与苯环 C=C 的吸收峰面积之比,即 A_{1774}/A_{1507} ,由于光照过程中光-弗里斯重排会破坏碳酸酯基^[12],羰基指数越低表示老化越严重。图 3 是 PC 的羟基指数与羰基指数随曝晒时间的变化对照图。从图 3 可见,在户外自然老化过程中,随着老化时间的增加,羟基指数逐渐增大,而羰基指数逐渐降低,说明 PC 的老化程度越来越严重。



羟基指数: ■—(北京); ●—(三亚); ▲—(若羌);
羰基指数: □—(北京); ○—(三亚); △—(若羌)

图 3 PC 的羟基指数与羰基指数随曝晒时间的变化对照图

从图 3 还可以看出,羟基指数上升斜率的绝对值大于羰基指数下降斜率的绝对值,说明 PC 的户外自然老化机理以光氧化为主,以光-弗里斯重排为辅。

2.3 氧气对 PC 光老化机理的影响

空气中的氧气对 PC 的自然老化起多重作用:在老化初期,光氧化和光-弗里斯重排同时发生,空气中氧气的存在会导致双酚 A 型 PC 形成电荷转移复合物,这种复合物在大于 290 nm 的光辐射下会导致光氧化所需的引发自由基的产生,同时,氧还会抑制光-弗里斯重排反应的进行。图 4 是羰基指数与羟基指数之比随时间的变化图。

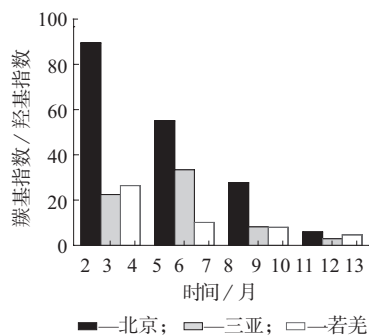


图 4 羰基指数与羟基指数之比随时间的变化

从图 4 可知,羰基指数与羟基指数之比总体呈明显的下降趋势。说明在自然老化的初始阶段,光-弗里斯重排在 PC 的自然老化机理中起重要作用。

但随着老化时间的延长,光-弗里斯重排机理在 PC 的老化中所起的作用迅速减小。M. Diepens^[14]研究指出,在光-弗里斯重排反应过程中,氧气的存在能熄灭这种反应,从而对户外老化的 PC 的光-弗里斯重排起抑制作用。

由于光氧化反应是动力学过程,其反应速率与氧气浓度有关,氧气浓度越高,光氧化速率越高,即 PC 受光照时,发生光氧化的几率更高,并且氧气浓度越高,对光-弗里斯重排反应的抑制作用更为明显。图 5 显示三地在试验期间的年平均气压。从图 5 可知,若羌海拔最高,年平均气压最低,该地的氧气含量也最低,因此,光照过程中发生光氧化反应几率最小,而光-弗里斯重排反应几率相对最大。从图 4 可见,对于若羌地区,羰基指数与羟基指数之比(即光-弗里斯重排反应速率与光氧化反应速率之比)随着老化时间的延长,下降速率最慢,即氧气对光-弗里斯重排影响较小。

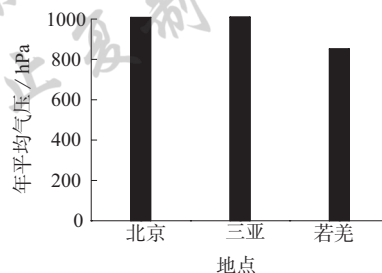


图 5 三地在试验期间得到的年平均气压

2.4 太阳辐照的波长对 PC 光老化机理的影响

双酚 A 型 PC 只吸收小于 300 nm 的波长,因此,光-弗里斯重排只有在 PC 受到这个波段的辐照时才会发生。虽然 PC 在户外自然曝晒条件下也能吸收部分小于 300 nm 的辐射,但紫外波段的辐射量本来就只占太阳光的很小一部分(见图 6),可见太阳光中处于 300 nm 以下波段的辐射量是很有限的,故 PC 在户外自然曝晒条件下倾向于通过光氧化途径来老化^[15]。

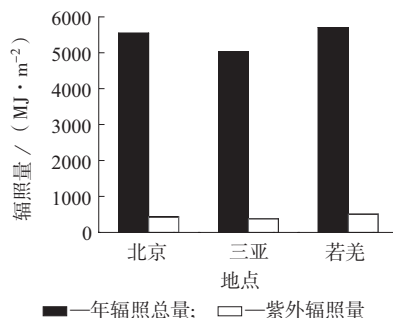


图 6 不同地点在试验期间辐照总量与紫外辐照量对比图

3 结论

FTIR 分析显示,PC 是反式-顺式构型,表明其在自然老化过程中倾向于选择光氧化机理;通过户外自然老化过程中羟基指数和羰基指数对比,说明随自然曝晒时间的延长,光-弗里斯重排在 PC 老化中所起的作用大大减小,整体以光氧化机理为主;根据 PC 在不同地区老化时羰基指数和羟基指数的对比分析,说明氧气对光-弗里斯重排有抑制作用;最后辅以自然光源的波长分布统计数据,从外因上推断,在户外自然曝晒条件下,PC 老化机理以光氧化为主,以光-弗里斯重排为辅。

参考文献

- [1] 赵阳阳,高建国,赵永仙.聚碳酸酯老化机理与研究方法进展[J].合成材料老化与应用,2012,41(1):48-54.
- [2] Jang B N, Wilkie C A. The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air [J]. Thermochimica Acta, 2005 (426): 73-84.
- [3] Katajisto J, Pakkanen T T, Pakkanen T A, et al. Ab initio study on thermal degradation reactions of polycarbonate [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2003 (634): 305-310.
- [4] Rivaton A, Mailhot B, Soulestin J, et al. Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 75: 17-33.
- [5] Hrdlovic P. Photochemical reactions and photophysical processes [J]. Polymer News, 2004, 29: 187-192.
- [6] Pankasem S, Kuczynski J, Thomas J K. Photochemistry and photodegradation of polycarbonate [J]. Macromolecules, 1994, 27: 3 773-3 781.
- [7] Rivaton A. Recent advances in bisphenol A polycarbonate photodegradation [J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49: 163-179.
- [8] Rivaton A, Sallet D, Lemaire J. The photochemistry of bisphenol A polycarbonate reconsidered [J]. Polymer Photochemistry, 1983(3): 463-481.
- [9] Lemaire J, Gardette J L, Rivaton A, et al. Dual photochemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes -a short review [J]. Polymer Degradation and Stability, 1986, 15: 1-13.
- [10] Torikai A, Mitsuoka T, Fueki K. Wavelength sensitivity of the photoinduced reaction in polycarbonate [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31: 2 785-2 788.
- [11] Artham T, Mohanlakshmi N, Paragi-Vedanthi P P, et al. Mechanistic investigations of lipase-catalyzed degradation of polycarbonate in organic solvents [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2011, 48: 71-79.
- [12] Feng Jie, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis (diphenyl phosphate) and montmorillonite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 605-614.
- [13] 于明. 聚碳酸酯的老化及防老化 [J]. 工程塑料应用, 1980, 8(1): 43-51.
- [14] Diepens M, Gijsman P. Photo-oxidative degradation of bisphenol A polycarbonate and its possible initiation processes [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 1 383-1 388.
- [15] Diepens M, Gijsman P. Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol A polycarbonate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 649-652.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

●改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。

●适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com