

聚碳酸酯在不同试验方式下的光老化行为研究

王艳艳^{1,2}, 陈亮¹, 胡伟^{1,2}

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039;
2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究不同试验方式下聚碳酸酯的光老化行为。**方法** 对比聚碳酸酯在自然暴露试验、自然加速光老化试验及实验室光源暴露试验中的缺口冲击强度变化,分析各种加速试验方式对自然暴露试验的模拟性。**结果** 聚碳酸酯在拉萨户外自然暴露中,其缺口冲击强度随试验时间的延长而降低。单轴跟踪暴露和跟踪太阳反射聚能暴露这两种自然加速光老化试验方式对户外自然暴露的模拟性均较好,加速倍率分别约为1.5,6。氙弧灯下的暴露试验对自然暴露试验的模拟性比紫外冷荧灯、金属卤素灯高。**结论** 跟踪太阳反射聚能暴露、氙弧灯下暴露可推荐为评价聚碳酸酯光老化行为的加速试验方式。

关键词: 聚碳酸酯; 自然暴露试验; 自然加速试验; 实验室光源暴露试验; 光老化; 相关性

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.02.013

中图分类号: TJ01 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)02-0071-06

Photo-Oxidation Aging Behaviors of Polycarbonate under Various Test Conditions

WANG Yan-yan^{1,2}, CHEN Liang¹, HU Wei^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;
2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To study the photo-oxidation aging behaviors of polycarbonate under various test conditions. **Methods** The impact strength changes of polycarbonate in outdoor exposure test, natural accelerated exposure test and test of exposure to laboratory light sources were contrasted. The simulation performances of various accelerated exposure tests for outdoor exposure test were analyzed respectively. **Results** The impact strength of polycarbonate reduced with prolonging test time in outdoor exposure test at Lhasa test station. The simulation performance of both sun tracking exposure test and natural sunlight concentrated exposure test for outdoor exposure test was good, while the acceleration factors of these two natural accelerated exposure tests were 1.5 and 6, respectively. The simulation performance of test of exposure to Xenon-arc sources for outdoor exposure test was better than that of the test of exposure to fluorescent UV lamps or metal halide lamps. **Conclusion** The recommended accelerated test conditions for evaluating photo-oxidation aging behaviors of polycarbonate was natural sunlight concentrated exposure

收稿日期: 2015-10-14; 修订日期: 2015-11-14

Received: 2015-10-14; Revised: 2015-11-14

作者简介: 王艳艳(1980—),女,山西保德人,硕士,高级工程师,主要研究方向为环境试验与评价。

Biography: WANG Yan-yan(1980—),Female,from Baode,Shanxi,Master,Senior engineer,Research focus:environmental test and evaluation.

test or test of exposure to Xenon-arc sources.

KEY WORDS: polycarbonate; outdoor exposure test; natural accelerated exposure test; test of exposure to laboratory light sources; photo-oxidation aging; relativity

聚碳酸酯作为一种性能优异的工程塑料,其应用十分广泛。聚碳酸酯塑料在使用过程中,在光、热、水等的作用下,会逐渐老化,其老化类型包括物理老化^[1]、热氧老化^[2-4]、光氧老化^[5]、接触水老化^[4,6]、辐射老化^[7]等,其中光氧老化是聚碳酸酯一种重要的老化形式,光氧老化会导致聚碳酸酯分子结构发生变化,韧性降低^[5]。塑料的光氧老化行为可通过直接在自然环境下开展户外暴露试验^[8-11]进行研究,也可利用氙灯^[11]、紫外灯^[12]等各种实验室光源进行模拟试验。此外,强化光和热效应的自然加速试验技术^[13-14]在高分子材料光氧老化行为的研究方面也有较好的应用前景。文中综合利用以上三类试验方式,研究了光氧老化对聚碳酸酯缺口冲击强度的影响。

1 试验

1.1 样品

试验样品为聚碳酸酯塑料,按照 GB/T 1843《塑料悬臂梁冲击强度的测定》规定的试样尺寸制备成样条。

1.2 自然暴露试验

自然暴露试验在拉萨自然环境试验站进行。拉萨试验站属高原气候环境,年均温度为4.5℃,相对湿度为55%,辐射总量为7598 MJ/m² [15]。暴露方式为户外朝南45°无背板暴露,试验周期为3年,取样周期为1,3,6,9,12,18,24,36个月,每次取样5件,检测缺口冲击强度。

1.3 自然加速光老化试验

自然加速光老化试验包括跟踪太阳暴露和跟踪太阳反射聚能暴露两种,试验地点为拉萨试验站。跟踪太阳暴露试验采用西南技术工程研究所自研的单轴跟踪太阳暴露试验装置,俯仰角固定为45°,水平方向自动跟踪太阳轨迹,使样品暴露面始终朝向太阳。试验周期为2年,取样周期为1,2,3,6,9,12,18,24个月,每次取样5件,检测缺口冲击强度。

跟踪太阳反射聚能暴露试验在 Q-Lab 公司的 Q-Trac Natural Sunlight Concentrator 上进行,该装置满足 ISO 877, ASTM G 90 等标准的要求,能够实现双轴

(俯仰、水平)日点轨迹自动跟踪和鼓风降温,试验周期为9个月,取样周期为2周,1,2,3,4,6,9个月,每次取样5件,检测缺口冲击强度。

1.4 实验室光源暴露试验

实验室光源暴露试验包括紫外灯暴露、氙弧灯暴露和金属卤素灯暴露三种。试验周期为14天,取样周期为2,4,8,14天,每次取样5件,检测缺口冲击强度。

紫外灯老化试验设备为美国 Q-Lab 公司的 QUV 紫外老化测试仪,光源为荧光紫外灯 UV-A340,试样表面所接受到的辐照度见表1^[6]。暴露方式:在黑标准温度(60±3)℃下连续光照8h,然后在黑标准温度(50±3)℃下无辐射冷凝暴露4h,以此为循环进行暴露试验。

表1 紫外灯老化试样表面所接受到的辐照度

Table 1 Irradiance of UV lamp aged sample surface

光谱波段/nm	辐照度/(W·m ⁻²)
270~300	0.1
301~320	3.0
321~360	25.1
360~400	11.0

氙弧灯老化试验设备为美国 Q-Lab 公司的 Q-Sun 氙弧灯老化测试仪,氙弧灯的波长范围为290~800 nm,光源的相对光谱分布见表2^[7]。暴露方式:连续光照,持久干燥,无润湿时间(表面不喷水),相对湿度为40%~60%,黑板温度为65℃,空气温度为49℃。

表2 氙弧灯的相对光谱能量分布

Table 2 Relative spectral energy distribution of Xenon-arc sources

波长 λ/nm	相对辐照度/%
λ < 290	0
290 ≤ λ ≤ 320	0.6 ± 0.2
320 < λ ≤ 360	4.2 ± 0.5
360 < λ ≤ 400	6.2 ± 1.0
290 ≤ λ ≤ 800	100

金属卤素灯老化试验设备为德国 ROM 公司生产的 SC500 型阳光老化试验箱。金属卤素灯的波长范围为280~3000 nm,光源的光谱辐射能量分布见表3^[18]。

暴露方式参照 DIN 75 220—1992 中 7.1.2“耐久性试验程序”设定,采用“车外干燥气候白天”条件:连续光照,无黑暗周期,空气温度为 $(42 \pm 3)^\circ\text{C}$,相对湿度 $< 30\%$,辐射强度为 $(1000 \pm 100)\text{W/m}^2$ 。

表3 金属卤素灯的光谱辐射分布

Table 3 Relative spectral radiation distribution of metal halide devices

波长范围/nm	在总辐射强度中的比例/%
280~320	0.5 ± 0.2
320~360	2.4 ± 0.5
360~400	3.2 ± 1.2
400~520	17.9 ± 1.8
520~540	16.6 ± 1.7
540~800	17.3 ± 1.7
800~3000	42.1 ± 8.4
280~3000	100

1.5 性能测试

用 XJU-2.75J 型悬臂梁冲击试验机对试验后的聚碳酸酯样品按照 GB/T 1843 测定缺口冲击强度,并计算冲击强度保留率。采用美国尼高利公司的 Nexus 470 型傅立叶红外光谱分析仪研究暴露前后样品的微观结构变化情况。

2 结果与讨论

2.1 自然暴露条件下的冲击强度变化

聚碳酸酯的冲击强度随自然暴露试验时间的变化如图 1 所示。可以看出,试验 1 个月后,样品的冲击强度基本保持不变,此后随试验时间的延长迅速下

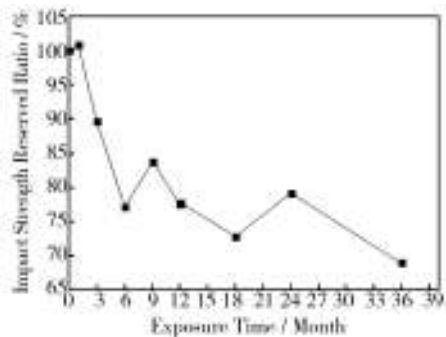


图1 暴露时间对冲击强度的影响

Fig.1 Effect of exposure time on the impact strength of polycarbonate

降,3 个月后冲击强度降低约 10%,6 个月后下降到初始性能的 77%,此后性能下降趋势放缓,试验 3 年后样品的冲击强度下降到初始性能的 69%。

图 2 为聚碳酸酯在户外暴露 1,3,6 个月的红外光谱。可以看出,在户外暴露过程中特征峰的位置基本未出现大的偏移,但随着暴露时间的延长,特征峰的峰形和强度产生了较明显的变化,主要表现在波数 1775 cm^{-1} 处的羰基伸缩振动峰、 3424 cm^{-1} 处的—OH 吸收峰的强度逐渐减弱,暴露 6 个月后基本消失。

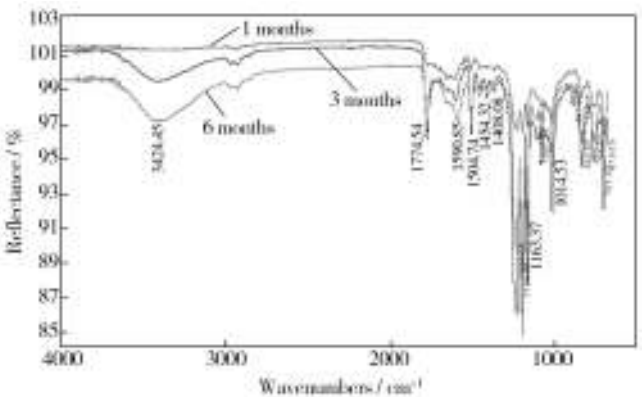


图2 聚碳酸酯的红外谱图

Fig.2 IR spectra of polycarbonate

2.2 自然加速与自然暴露试验结果对比分析

1) 跟踪太阳暴露试验。聚碳酸酯的冲击强度随试验时间的变化如图 3 所示。对比图 1 可以看出,在自然暴露和跟踪太阳暴露两种试验方式下,材料的老化规律相同,即在试验初期(1 个月内),冲击强度保持不变,随试验时间的延长,冲击强度逐渐下降。2 个月时,样品的冲击强度下降到 91%,与自然暴露 3 个月时相近;试验 6 个月时,样品的冲击强度下降到 85%,与自然暴露 9 个月时的水平接近;24 个月后下降到初始

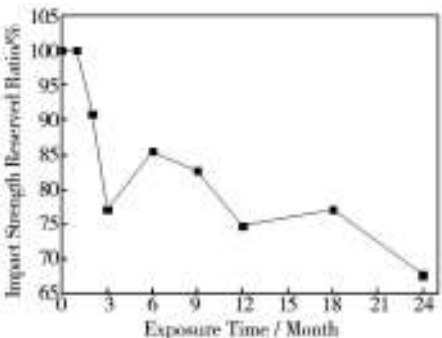


图3 跟踪太阳暴露试验结果

Fig.3 The changing curve of impact strength with exposure time in sun tracking exposure test

性能的68%。与自然暴露试验相比,跟踪太阳暴露试验样品的老化速率加快,对聚碳酸酯而言,跟踪太阳暴露与自然暴露相比的加速倍率略大于1.5。

2) 跟踪太阳反射聚能暴露试验。聚碳酸酯的冲击强度在跟踪太阳反射聚能暴露试验过程中的变化如图4所示。与图1、图3比较可以看出,跟踪太阳反射聚能暴露试验的样品老化速率明显加快。试验1个月时,样品的冲击强度下降到78%,与自然暴露6个月时相同;试验3个月后下降到71%,下降幅度略高于自然暴露试验18个月时的水平;试验6个月时,样品的冲击强度下降到66%,稍低于自然暴露36个月时的68%。对聚碳酸酯而言,跟踪太阳反射聚能暴露与自然暴露相比的加速倍率约为6倍。

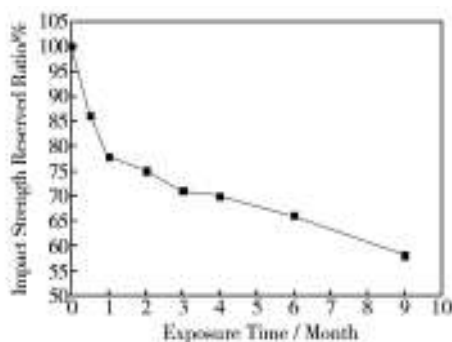


图4 跟踪太阳反射聚能暴露试验试验结果

Fig.4 The changing curve of impact strength with exposure time in natural sunlight concentrated exposure test

2.3 实验室加速与自然暴露试验结果对比分析

1) 不同实验室光源对冲击强度的影响。不同实验室光源具有不同的光谱特性,紫外灯(UVA)的光谱曲线在短波紫外区内与自然阳光光谱最接近,但缺乏可见和红外部分,使得不同颜色的实验样品表面温度相同,这与自然暴露下的样品状态不同,而温度会影响材料的老化速率和过程。氙弧灯可以较好地模拟从紫外到可见光谱区域的阳光光谱分布,但滤波器和灯管的寿命会使人工光源的光谱能量分布在试验过程中发生变化。金属卤素灯是真正的全光谱(从紫外区一直到红外区)模拟设备,常用于实验室测试大型汽车部件的老化性能^[18],但对自然阳光中的紫外光谱区域模拟效果不及其他两种光源。经过14天的试验,聚碳酸酯在三种实验室光源下的冲击强度保留率如图5所示。可以看出,样品的冲击强度随试验时间的延长而逐渐下降。试验14天,紫外灯、氙弧灯和金属卤素灯下样品的冲击强度分别下降到原始性能的

65%,75%,57%。三种实验室光源下的老化速率从快到慢依次为:金属卤素灯、荧光紫外灯、氙弧灯。

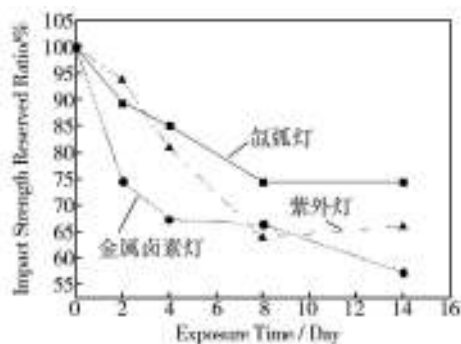


图5 聚碳酸酯的冲击强度在三种实验室光源暴露试验中的变化规律

Fig.5 The changing curve of impact strength with exposure time in tests of exposure to three different laboratory light sources

2) 实验室光源暴露试验对自然暴露试验的模拟性。采用灰色关联分析对不同光源下的光老化试验数据与自然暴露试验数据进行比较,将自然暴露试验所得的聚碳酸酯冲击强度保持率序列作为母系列,将多种实验室光源暴露试验所得的聚碳酸酯冲击强度保持率序列作为子系列,采用初值化方法进行无量纲化处理,分别采用公式(1)、公式(2)计算母系列与子系列之间的灰色关联系数和关联度 r_i ,按大小排序,最大的为模拟性最好的试验方法。

$$\xi_{ij}(k) = \frac{\min_i \min_k \Delta c_{ij}(k) + \rho \max_i \max_k \Delta c_{ij}(k)}{\Delta c_{ij}(k) + \rho \max_i \max_k \Delta c_{ij}(k)} \quad (1)$$

式中: $\xi_{ij}(k)$ 为*i*序列对*j*序列编号为*k*的分量的关联系数;*i*为序列在子系列中编号;*j*为序列在母系列中的编号;*k*为序列内数值的序号; ρ 为分辨系数, ρ 越小,分辨力越大。一般 ρ 在 $[0, 1]$ 区间取值,通常取 $\rho=0.5$ 。

$$R_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_{ij}(k) \quad (2)$$

式中: R_{ij} 为*i*序列对*j*序列的关联度;*n*为系列内的数据组数。

计算得到氙弧灯、金属卤素灯、紫外灯暴露试验对自然暴露试验的关联度分别为:0.8012, 0.5167, 0.7220。从关联度的数值来看,对自然暴露试验的模拟性从高到低依次为:氙弧灯、紫外冷荧灯、金属卤素灯。

聚碳酸酯属于芳香族聚合物,对紫外线非常敏感,需注意避免光源中含有过多的紫外线,因此在模拟日光的加速光老化试验中,必须注意光源中紫外线波长的截止点。聚碳酸酯有两个独立的降解方式,一

个是Photo-Fries重排,它是由波长小于300 nm的紫外线引起的,另一个是光氧化。在加速试验过程中,聚碳酸酯受到过量短波紫外线照射时,其老化现象会比户外严重得多。紫外灯UVA340的波长范围是270~490 nm,金属卤素灯的波长范围为280~3000 nm,与自然阳光的光谱相比,其短波紫外线的紫外截至点很低,而氙弧灯的波长范围为290~800 nm,与阳光的紫外-可见波段的光谱范围更接近,不会造成过度老化。因此,采用氙弧灯的老化试验结果对户外自然暴露老化的模拟性比其他两种光源好。

3 结论

1) 聚碳酸酯在拉萨户外自然暴露中,其缺口冲击强度随试验时间的延长而降低,红外光谱中 1775 cm^{-1} 处的羰基伸缩振动峰、 3424 cm^{-1} 处—OH吸收峰的强度逐渐减弱。

2) 单轴跟踪暴露和跟踪太阳反射聚能暴露这两种自然加速光老化试验方式是在真实自然环境中,以自然阳光为光源,通过跟踪太阳和反射太阳光聚能来强化光的辐射作用,以达到加速的效果,其对户外自然暴露的模拟性较好。两种方式对聚碳酸酯在户外自然暴露试验的加速倍率分别约为1.5,6。

3) 氙弧灯下的暴露试验对自然暴露试验的模拟性比紫外冷荧灯、金属卤素灯高,可能与其光谱对自然阳光的紫外-可见波段光谱模拟性较好相关。

参考文献:

- [1] 孙晓宇,陈祥旭,郭明艳,等.聚碳酸酯物理老化的二个热流转变[J].复旦学报(自然科学版),2000,39(3):338—343.
SUN Xiao-yu, CHEN Xiang-xu, WU Ming-yan, et al. Sub-Tg Heat Flow Transition of Polycarbonate[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2000, 39(3): 338—343.
- [2] 高玮斌,徐亮成,淡宜.热氧老化对聚碳酸酯结构和性能的影响[J].塑料,2010,39(2):61—64.
GAO Wei-bin, XU Liang-cheng, DAN Yi. Thermo-Oxidation Aging on Properties of Polycarbonate[J]. Plastics, 2010, 39(2): 61—64.
- [3] 杜振霞,饶国瑛,南爱玲,等.聚碳酸酯的热行为[J].高分子材料科学与工程,2003,19(3):164—167.
DU Zhen-xia, RAO Guo-ying, NAN Ai-ling, et al. Thermal Behaviors of Polycarbonate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(3): 164—167.
- [4] 詹茂盛,方义,王瑛,等.热空气老化和热水老化对PC冲击性能的影响[J].航空材料学报,2000,20(4):52—59.
ZHAN Mao-sheng, FANG Yi, WANG Ying, et al. Effect of Hot Air Aging and Hot Water Aging on Impact Properties of Polycarbonate[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2000, 20(4): 52—59.
- [5] 高玮斌,韩世民,杨明娇,等.光氧老化对聚碳酸酯结构和性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2008,24(10):67—70.
GAO Wei-bin, HAN Shi-min, YANG Ming-jiao, et al. Effect of Photo-Oxidation Aging on Structure and Property of Polycarbonate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(10): 67—70.
- [6] 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.
ZHAO Yang-yang, GAO Jian-guo, ZHAO Yong-xian. The Advance in the Research of Aging Mechanism and Research Methods of Polycarbonate[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(1): 48—54.
- [7] 杨强,熊国刚,孙朝明,等.聚碳酸酯材料的辐射老化[J].辐射研究与辐射工艺学报,2007,25(2):89—94.
YANG Qiang, XIONG Guo-gang, SUN Chao-ming, et al. Radiolysis Aging Study of Polycarbonate[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2007, 25(2): 89—94.
- [8] 张晓东,冯皓,揭敢新.聚碳酸酯在我国典型大气环境下的老化行为研究[J].中国建材科技,2010(S1):108—111.
ZHANG Xiao-dong, FENG Hao, JIE Gan-xin. Weathering Behaviors of Polycarbonate in Chinese Typical Environment [J]. China Building Materials Science and Technology, 2010 (S1): 108—111.
- [9] 冀克俭,张银生,张广玉,等.双酚A型聚碳酸酯自然老化的XPS研究[J].分析测试学报,1993,12(5):89—92.
JI Ke-jian, ZHANG Yin-sheng, ZHANG Guang-yu, et al. XPS Study on the Natural Weathering of Bisphenol A Polycarbonate[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1993, 12(5): 89—92.
- [10] 王清海,张广玉,张孝兰,等.聚碳酸酯不同气候区域大气老化相关性研究[J].工程塑料应用,1993,21(1):49—51.
WANG Qing-hai, ZHANG Guang-yu, ZHANG Xiao-lan, et al. PC Out-door Ageing Relationship Research in Different Typical Climates[J]. Engineering Plastics Application, 1993, 21(1): 49—51.
- [11] 揭敢新,郭燕芬,陶友季,等.聚碳酸酯用于不同干热环境老化试验的相关性评价[J].塑料工业,2014,42(1):59—63.
JIE Gan-xin, GUO Yan-fen, TAO You-ji, et al. Correlation Evaluation of Polycarbonate Applied to Different Dry-Hot Weathering Tests[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(1): 59—63.
- [12] 胡行俊.紫外光与合成材料的光老化[J].合成材料老化与

- 应用,2006,35(2):10—13.
- HU Xing-jun. UV-irradiation and Photo-aging of Synthetic Materials[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2006,35(2):10—13.
- [13] 杨晓然,张伦武,张勇智. 自然环境加速试验技术[J]. 装备环境工程,2004,1(1):7—11.
- YANG Xiao-ran, ZHANG Lun-wu, ZHANG Yong-zhi. Natural Accelerated Environmental Test Technologies[J]. Equipment Environmental Engineering,2004,1(1):7—11.
- [14] 苏艳,何德洪,张伦武,等. 跟踪太阳反射聚能自然加速试验光热强化效应和相关性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2008,28(5):311—315.
- SU Yan, HE De-hong, ZHANG Lun-wu, et al. Intensifying Effect and Correlativity of Sun Tracking Energy Concentrated Natural Accelerated Test[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2008,28(5):311—315.
- [15] 国防科工委科技与质量司,国防科技工业自然环境试验研究中心. 国防科技工业自然环境试验站网指南[M]. 北京:航空工业出版社,2008.
- Science and Quality of State Administration of Science, Technology and Industry for National Defense, The Natural Environmental Test and Research Center of Science, Technology and Industry of National Defense. Directory of Natural Environmental Test Sites Network[M]. Beijing: Aviation Industry Press,2008.
- [16] GB/T 16422.3—1997,塑料实验室光源暴露试验方法 第3部分:荧光紫外灯[S].
- GB/T 16422.3—1997,Plastics—Methods of Exposure to Laboratory Light Sources Part 3:Fluorescent UV Lamps[S].
- [17] GB/T 16422.2—1997,塑料实验室光源暴露试验方法 第2部分:氙弧灯[S].
- GB/T 16422.2—1997,Plastics—Methods of Exposure to laboratory Light Sources Part 2:Xenon-arc Sources[S].
- [18] DIN 75 220, Ageing of Automobile Components in Solar Simulation Units[S].
- [19] 庄海仁,何文生,林玛丽. 国内外实验室光源加速老化试验设备[J]. 合成材料老化与应用,2007,36(4):47—50.
- ZHUANG Hai-ren, HE Wen-sheng, LIN Ma-li. Domestic and Foreign Laboratories Light Source Accelerated Aging Test Equipment[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2007,36(4):47—50.



(上接第51页)

- Coupled Building Energy and CFD Simulation[J]. Building and Environment,2004(39):1001—1009.
- [13] GB/T 5170.5—2008,电工电子产品环境试验设备检验方法 湿热试验设备[S].
- GB/T 5170.5—2008, Inspection Methods for Environmental Testing Equipments for Electric and Electronic Products—Damp Heat Testing Equipments[S].
- [14] 沙拉,塞库利克. 换热器设计技术[M]. 程林,译. 北京:机械工业出版社,2010.
- RAMESH K S, DUSAN P S. Fundamentals of Heat Exchanger Design[M]. CHENG Lin, Translated. Beijing: China Machine Press,2010.
- [15] SUN Zhong-wei, WANG Sheng-wei. A CFD-based Test Method for Control of Indoor Environment and Space Ventilation[J]. Building and Environment,2010(45):1441—1447.