

聚碳酸酯材料的辐射老化

杨强 熊国刚 孙朝明 袁明康 关培

(中国工程物理研究院机械制造工艺研究所 绵阳 621900)

摘要 应用拉伸强度测试(Tensile strength testing, TST)、扫描电镜(Scanning electronic micrograph, SEM)断口形貌分析、差示扫描量热分析(Differential scanning calorimetry, DSC)、富立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared absorption spectroscopy, FTIAS)、凝胶渗透色谱(Gel permeation chromatography, GPC)、X射线光电子能谱(X-Ray photoelectron spectroscopy, X-RPS)等多种手段研究了聚碳酸酯材料在 γ 射线辐照下的老化行为。结果表明,聚碳酸酯材料的力学性能、玻璃化温度、分子量和数均聚合度均随吸收剂量的增加而下降;其断口表面的光滑程度随吸收剂量的增加而增大;只观察到结构上微小的变化;动力学分析表明其辐射降解属于无规降解类型。间接证明了聚碳酸酯在0—12MGy剂量范围内辐射降解机理占优势。

关键词 聚碳酸酯, 辐射老化, γ 辐射

中图分类号 O571.33, O621.25, O631.33, O631.34

聚碳酸酯是用途广泛的一种重要材料,其使用环境涉及电离辐射(核子、电子或 γ 射线等),它们可使聚合物分子断链,使材料变脆或强度下降。而聚碳酸酯材料用作受力部件,其强度必须保证。因此,必须通过辐射老化试验研究其各种性能的变化规律,以为聚碳酸酯使用寿命预测提供必要依据。

目前,电离辐射对聚碳酸酯的影响研究多集中在其气态产物、顺磁性产物和自由基的生成等。Navarro等^[1]用色谱-质谱(Gas chromatography-mass spectroscopy, GC-MS)法研究了真空中双酚-A聚碳酸酯在125—1000kGy的 γ 射线辐照下气体产物的种类及生成机理。Moshkovskii等^[2]研究了辐射能量线性转移对聚碳酸酯的辐射降解和化学稳定性的影响。Acierno等^[3]对 γ 辐照聚碳酸酯进行了流变学测量和动态机械测试(Dynamic thermomechanical analysis, DTA)。Ulanova等^[4]研究了含有添加剂的聚碳酸酯薄膜在77K下的辐射降解效应,用电子自旋共振谱(Electron spin resonance, ESR)分析了其顺磁性瞬态产物,计算了其辐射化学产额(G),并探讨了辐射降解和最终产物形成机理中添加剂的作用。Babanalbandi等^[5]用ESR和核磁共振谱(Nuclear magnetic resonance, NMR)研究了双酚A基聚碳酸酯和邻苯二甲酸酯的 γ 辐射解行为,用ESR分析了辐照过程中形成的顺磁性产物,用NMR分析了辐射中形成的新的酚型端基,并计算了423K时聚碳酸酯的G值;他们还用ESR研究了77K混合聚酯—包括芳香聚酯(聚碳酸酯)和脂肪族聚酯—的

辐射降解行为^[6]。Bol'bit等^[7]研究了在聚合物(包括聚碳酸酯)的辐射降解中空间相关效应在大自由基形成中所起的作用。Terence^[8,9]等用ESR谱研究了聚碳酸酯辐射降解中空气对降解的影响^[8]和聚合物自由基的衰变^[9]。Araujo等^[10]用ESR研究了聚碳酸酯辐射降解中自由基的形成。Choi等^[11]通过和热分析评价了包括聚碳酸酯在内的一些芳香聚酯的在77K和室温下的抗辐射性能,并计算了其辐射化学产额G。聚碳酸酯主链上有苯环,而文献[12]指出聚合物主链上有苯环时,在辐照时增加开裂。

用力学性能测试、扫描电镜断口形貌分析、差示扫描量热分析、富立叶变换红外光谱、凝胶渗透色谱、X射线光电子能谱等方法研究了聚碳酸酯材料在 γ 射线辐照下的辐射老化行为,探讨了吸收剂量对其性能的影响,评价其抗辐射性能。

1 试验材料和方法

1.1 试样制备

采用聚碳酸酯板材(牌号PC141,苏州塑料一厂)按图1加工聚碳酸酯拉伸试样。

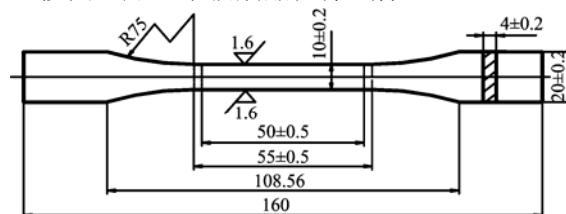


Fig.1 Polycarbonate tensile sample/mm

第一作者: 杨强, 男, 1968年8月出生, 1990年毕业于成都科技大学应用化学系, 分析化学专业, 高级工程师, 研究方向: 有机材料老化试验与模型

收稿日期: 初稿 2006-11-30, 修回 2007-01-10

1.2 辐射老化

将试样平行挂在 ^{60}Co 源板(科学城钴源公司)前辐照, 室温, 空气气氛, 剂量率为 102.6Gy/min , 由重铬酸银剂量计标定。各组试样的吸收剂量分别为: 0、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0、6.0、8.0、10 和 12MGy , 每个剂量点 5 个试样。

1.3 分析方法与仪器

力学性能测试, MTS RT/5 电子试验机, 美国 MTS 公司。取 5 个试样的平均抗拉强度作为该试验点的平均抗拉强度。

断口形貌的扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)分析, KYKY-2800 扫描电镜, 北京中科科仪技术发展有限责任公司。

玻璃化温度分析, 差示扫描量热仪(Differential scanning calorimeter, DSC), DSC6200, 日本精工株式会社(Nippon seiko kabushiki kaisha)。扫描温度范围: $20\sim 200^\circ\text{C}$, 升温速度: 5°C/min 。

傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析, 710 型 FTIR, 美国 Nicolet 公司。分辨率为 4cm^{-1} , 扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 采用 KBr 片。

分子量及分布分析, 凝胶渗透色谱仪(Gel permeation chromatography, GPC), 采用 Waters 515 泵, Alltech 2000 ELSD 检测器, 柱: Waters Styragel HR 4E, $300\ 4.6\text{mmID.}$, 柱温: 室温, 流动相: 四氢呋喃, 0.35mL/min , 聚苯乙烯标样。

表面分析, ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 美国 Thermo 公司。采用双阳极 Al K_α 射线(1486.6eV), 全扫描时通道能量为 100eV , 窄扫描时为 40eV , 扫描模式: 固定减速比模式, 停留时间 100ms , 透镜模式为 Small Area $150\mu\text{m}$, 真空度 $1.07\times 10^{-9}\text{Pa}$ 。以 C-C 键结合能 284.6eV 定标。利用 Avantage2.14 软件进行数据处理。

2 结果和讨论

2.1 辐射对聚碳酸酯力学性能的影响

图 2 为聚碳酸酯老化试样的力学性能变化趋势图, 其拉伸强度随吸收剂量的增加而迅速下降。辐照 2MGy 的聚碳酸酯材料强度已下降至原来的 20% 左右, 已严重脆化; 辐照 4MGy 的聚碳酸酯材料强度已下降至原来的 10% 左右, 极易自然脆化断裂, 基本上可视为报废。

通过曲线拟合求解的辐射老化方程如下:

$$\sigma_b = 71.9 \times e^{-\frac{(D+19.15)^2}{223.8}} + 57.2 \times e^{-\frac{(D+0.031)^2}{1.53}}$$

式中, σ_b 为抗拉强度, MPa; D 为吸收剂量, MGy (下同)。

该方程残差平方和 $\text{SSE}=9.8490$, 是效果最好的老化方程。

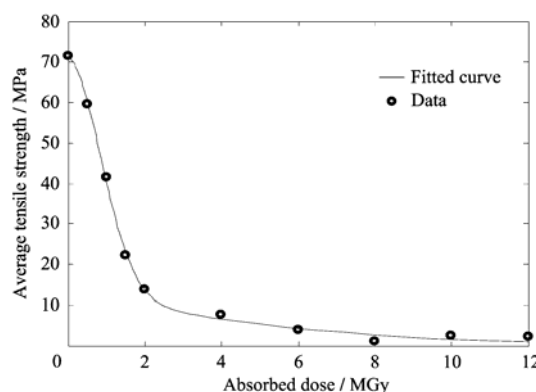


Fig.2 Tensile strength as a function of dose for irradiated PC samples

2.2 辐射对聚碳酸酯断口形貌的影响

图 3 为各吸收剂量对应的聚碳酸酯老化试样的扫描电镜断口形貌图, 放大倍数均为 300 倍。由图 3 可见, 断口断面平滑、干净、无微观塑性变形特征, 呈现冰糖块形貌, 全部属于典型的脆性断裂断口。聚碳酸酯试样在 0MGy 时就是脆性断口, 说明该材料本身就比较脆, 辐照 $2\sim 12\text{MGy}$ 后, 在微观上保持了脆性断口的特征, 随吸收剂量增加, 断面变得更为光滑、脆化特征变得更加明显。

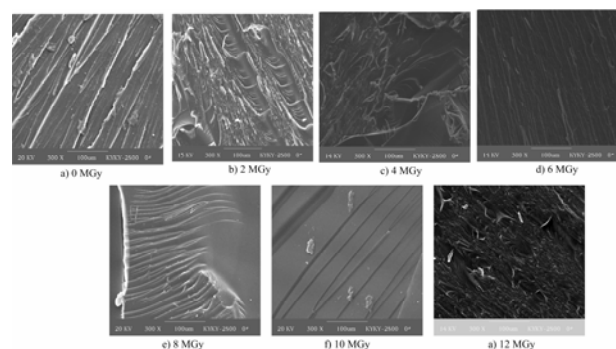


Fig.3 Fracture surface morphology of the aged PC samples

2.3 辐射对聚碳酸酯玻璃化温度的影响

图 4 为聚碳酸酯老化试样的玻璃化温度变化趋势图, 由图 4 可见, 聚碳酸酯玻璃化温度随吸收剂量的增加而逐步下降, 当吸收剂量达到 $10\sim 12\text{MGy}$ 以后, 玻璃化温度就不再下降了, 最低值的中点玻璃化温度 $T_{g\text{-medium}}$ 为 108.8°C 左右。玻璃化温度与分子量有关, 对同一种材料来说, 分子量高则其玻

璃化温度也高, 分子量低则其玻璃化温度也低, 因此上述结果大概反映了聚碳酸酯的分子量的变化趋势也是随吸收剂量增加而逐步下降。

玻璃化始点温度的回归方程为:

$$T_g\text{-begin}=0.2228D^2-5.4401D+138.06, (R^2=0.9904)$$

式中, $T_g\text{-begin}$ 为玻璃化始点温度, $^{\circ}\text{C}$;

玻璃化中点温度的回归方程为:

$$T_g\text{-medium}=0.2421D^2-5.5585D+141, (R^2=0.9873)$$

式中, $T_g\text{-medium}$ 为玻璃化中点温度, $^{\circ}\text{C}$;

玻璃化终点温度的回归方程为:

$$T_g\text{-end}=0.2596D^2-5.5682D+143.15, (R^2=0.9897)$$

式中, $T_g\text{-end}$ 为玻璃化终点温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

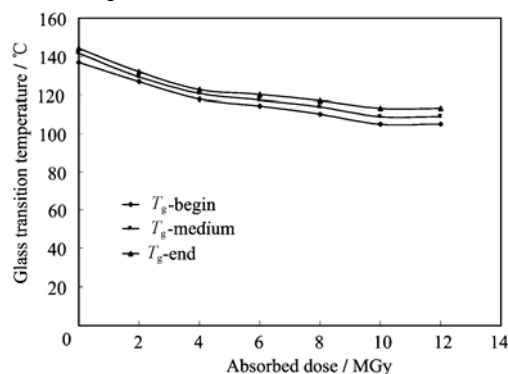


Fig.4 Glass transition temperature for irradiated PC samples

2.4 辐射对聚碳酸酯结构的影响

图5为聚碳酸酯老化试样的红外光谱图, 由图5可见, 各基团的红外谱峰的频率和峰高基本一致, 表明聚碳酸酯的结构在辐照前后基本不变。但在谱图中观察到细微的差别, 即在2—12MGy的红外谱图中在波数 1688.10cm^{-1} 位置上出现了 $\text{C}=\text{C}$ 双键的峰, 其峰高随吸收剂量的增大而略有增加, 表明辐射裂解产生了 $\text{C}=\text{C}$ 双键等生色基团, 可用于解释为什么原本无色透明的聚碳酸酯试样会在辐照后变成了咖啡色且其颜色随吸收剂量增加而加深的原因。

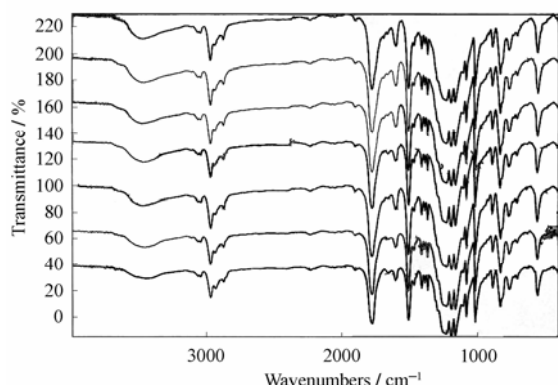


Fig.5 FTIR spectrum for irradiated PC samples

2.5 辐射对聚碳酸酯分子量及其分布的影响

聚碳酸酯老化试样的分子量及分布分析, 结果见图6。其中, M_w 为重均分子量, M_n 为数均分子量; 分子量分布指数 Polydispersity, 其值等于 M_w/M_n 。由图6可见, 在0—2MGy吸收剂量范围内, 分子量下降最快, 说明辐射降解导致的主链断裂过程在迅速进行; 2—8MGy, 辐射降解导致的主链断裂过程在缓慢进行; 8—12MGy, 分子量基本维持恒定, 辐射降解过程已基本结束。

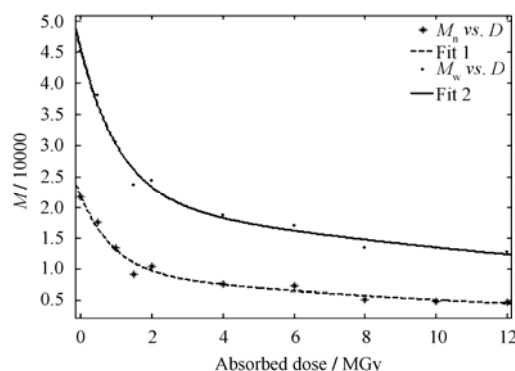


Fig.6 Molecular weight curve fitting for irradiated PC sample (solid line: weight average molecular weight; dashed line: number average molecular weight)

通过曲线拟合, 求得聚碳酸酯辐射老化试样的重均分子量拟合方程为:

$$M_w = 2.497 * e^{-0.8833D} + 2.086 * e^{-0.04431D}$$

式中, M_w 为重均分子量, $\times 10^4$; D 为吸收剂量, MGy。

求得聚碳酸酯辐射老化试样的数均分子量拟合方程为:

$$M_n = 1.277 * e^{-1.072D} + 0.9265 * e^{-0.06124D}$$

式中, M_n 为数均分子量, $\times 10^4$; D 为吸收剂量, MGy。

此外, 根据分子量分布指数的计算数据, 分子量分布指数随吸收剂量增加而逐渐增加, 表明分子量分布随吸收剂量增大变得更宽。

2.6 辐射降解动力学

文献[13]中推导出聚合物的无规降解动力学方程为:

$$\frac{1}{X_n} = A_1 + K_c D$$

式中, X_n 为数均聚合度; A_1 为常数; K_c 为射降解的速率常数; D 为吸收剂量, MGy。

按照数均聚合度 $X_n = M_n/W$ (式中 M_n 为数均分子量, W 为聚碳酸酯的单体分子量 254), 计算出各吸收剂量对应的数均聚合度, 并计算出其倒数 $1/X_n$, 并以 $1/X_n$ 对吸收剂量 D 作图进行拟合, 结果见图 7。

由于 $1/X_n = W/M_n$, 由上面求得的数均分子量拟合方程和聚合物无规降解动力学方程可推得下式:

$$A_1 + K_c D = \frac{1}{X_n} = \frac{W}{M_n} \\ = \frac{W}{1.277 * e^{-1.072D} + 0.9265 * e^{-0.06124D}}$$

由上式可见, 数均分子量 M_n 和数均聚合度 X_n 及数均聚合度的倒数均为吸收剂量的函数。由于数均分子量可由仪器分析方法测得, 其数均聚合度可由数均分子量数据通过计算获得, 因此可由上式推得辐射降解速率常数 K_c 与吸收剂量 D 的关系式为:

$$K_c = \left(\frac{W}{1.277 * e^{-1.072D} + 0.9265 * e^{-0.06124D}} - A_1 \right) / D$$

对 K_c 公式的理论分析: 上式不包括 $D=0$ 的情况, 即对应于在没有辐射的情况下也没有发生降解。由上式可见, K_c 也应该是吸收剂量 D 的函数。这包括两种情况, 其一 K_c 是 D 的零阶函数, 即为恒定不变的常数, 这种情况对应的是聚合物的无规降解机理, 即高分子链上任何一处化学键都有均等的断键机会; 其二 K_c 是 D 的一阶或一阶以上函数, 即随吸收剂量而发生变化, 这种情况对应的是相反的机理即聚合物的有规降解机理, 即高分子链上的化学键有选择性地发生断裂。不同的化学键有不同的断裂几率。

通过曲线拟合求解出其数均聚合度的回归方程 (即无规降解动力学方程) 如下:

$$\frac{1}{X_n} = 0.016 + 0.0037D, R^2 = 0.948$$

式中, 聚碳酸酯的辐射降解速率常数为 $K_c = 0.0037$ 。

图 7 为数均聚合度的倒数的变化趋势与拟合曲线图。从图 7 中可以看出, 随吸收剂量的增加, 数均聚合度也随对应的数均分子量变小而逐步变小, 其倒数 $1/X_n$ 随吸收剂量增加而在逐渐变大, 通过对其倒数 $1/X_n$ 对吸收剂量 D 作图并进行线形拟合, 其结果是得到一条直线, 且该直线具有较高的相关系数 ($R^2 = 0.948$), 表明聚碳酸酯的辐射降解过程符合聚合物无规降解的特征, 属于无规降解, 即在高能伽玛射线的辐射下聚碳酸酯的主链随机地发生断裂, 其断裂程度随吸收剂量的增加而增加。

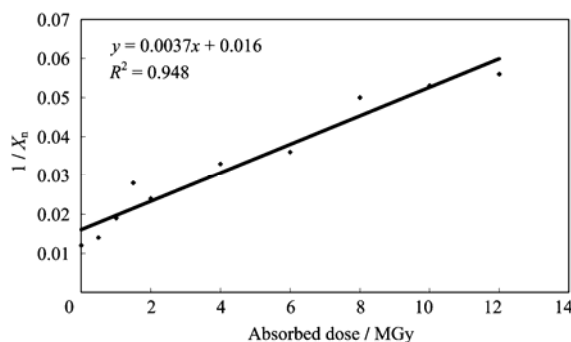


Fig.7 $1/X_n$ vs dose curve for irradiated PC samples

2.7 辐射对聚碳酸酯试样表面的影响

聚碳酸酯辐射老化试样的表面 XPS 谱分析结果见表 1。

Table 1 Binding energy, chemical displacement and element composition of the fracture surface for irradiated PC samples

Dose/MGy	C1s/eV	C1s/At%	C1sA/eV	C1sA/At%	O1s/eV	O1s/At%	O1sA/eV	O1sA/At%
0	284.63	77.38			531.87	20.22		
2	284.64	84.8			531.72	9.88	533.52	5.32
4	284.51	21.00	285.67	54.61	531.56	6.70	533.10	17.68
6	284.60	59.65	287.92	7.47	531.45	20.76	532.78	12.11
8	284.59	52.89			532.14	30.22	533.86	16.89
10	284.58	73.6			532.09	15.72	533.67	10.68
12	284.65	64.51			532.63	30.06	534.28	5.42

表 1 为对聚碳酸酯老化试样进行的表面分析中所得到的结合能、化学位移及断口表面的化学成分

的含量数据, 其中 O1s (较低的值) 为 C=O 双键, 而 O1sA (较高的值) 为 C-O 单键。由表 1 可以看

出,随着吸收剂量的增加,C1s的结合能基本上没有变化,氧O1s(氧的双键)的结合能在低于6MGy剂量时略有降低,在高于8MGy剂量时略有增加,氧O1sA(氧的单键)的结合能略有波动,只有12MGy剂量对应的结合能略有增加。通过分析发现,C1s和O1s的结合能、化学位移的变化基本上没有规律性。但C1s的元素含量在波动中有所下降,并且O1s的元素含量在波动中有所增加,表明聚碳酸酯表面的氧化程度有增加的趋势。

3 结论

力学性能测试表明,聚碳酸酯材料的力学性能随吸收剂量的增加而下降。扫描电镜分析表明, γ 射线辐射能显著地加重其脆化程度,断口表面的光滑程度随吸收剂量的增加而增大。差示扫描量热分析表明,其玻璃化温度随着吸收剂量的增加而逐步下降,当吸收剂量达到10—12MGy以后,玻璃化温度基本维持恒定不变。红外光谱分析表明,聚碳酸酯的结构在辐照前后基本不变,只观察到有细微的变化在于2—12MGy的红外谱图中在 1688.10cm^{-1} 位置上出现了C=C双键的峰,表明辐射裂解产生了C=C双键等生色基团,使无色透明的聚碳酸酯在辐照后变成了深咖啡色。凝胶渗透色谱分析表明,在0—2MGy吸收剂量范围内,分子量下降最快;2—8MGy范围内分子量在缓慢下降;8—12MGy范围内,分子量基本维持恒定,表明辐射降解过程已基本结束。辐射降解动力学分析表明,聚碳酸酯的辐射降解属于无规降解类型,其数均聚合度随吸收剂量的增加而逐步下降。X射线光电子能谱分析表明,C1s和O1s的结合能、化学位移的变化基本上没有规律性,但随着吸收剂量的增加,C1s的元素含量有所下降而O1s的元素含量有增加的趋势,表明聚碳酸酯表面的氧化程度有增加的趋势。上述结果间接证明了聚碳酸酯在0—12MGy剂量范围内辐射降解机理占优势。

致谢 感谢机械制造工艺研究所对本项目的资助,

感谢李晓燕、牛伟、龚玉华、李敬明、王藺、徐涛和龙远德等同志对本文实验工作的支持。

参考文献

- 1 Navarro-G R, Aliev R. Polym. Bull. (Berlin), 2000, **45** (4-5): 419-424
- 2 Moshkovskii N S, Pasal'skii B K, Gaichenko L N, *et al.* Vysokomol Soedin Ser A, 1977, **19**(7): 1556-1560
- 3 Acierio D, La Mantia F P, Titomanlio G, *et al.* Radiat Phys Chem, 1980, **16**(2): 95-99
- 4 Ulanova L A, Pykhtina E V, Ambrosimov V K, *et al.* Khim Vys Energ, 1991, **25**(3): 251-255
- 5 Babanalbandi A, Hill D J T, Whittaker A K. Polym Adv Technol, 1998, **9**(1): 62-74
- 6 Babanalbandil Ahmad, Hill David Jt. Polym Int, 1999, **48**(10): 963-970
- 7 Bol'bit N M, Taraban V B, Klinshpont E R, *et al.* High Energy Chem, 2000, **34**(4): 229-235
- 8 Terence M C, Araujo E S, Guedes S M L. Brazilian Congress on Polymers, Rio de Janeiro: R J (Brazil), 1995, **4**
- 9 Terence M C, Guedes S M L, Sao Paulo S P, *et al.* International Macromolecular Colloquium Gramado, Brazil: RS, 1994, **3**
- 10 Araujo E S, Guedes S M L, Miranda A, *et al.* Brazilian Congress on Polymers. Sao Paulo: SP (Brazil), 1993, **5**
- 11 Choi E J, Hill D J T, Kim K Y, *et al.* Radiation 98 Melbourne, Melbourne: VIC (Australia), 1998, 83pp77
- 12 张志成, 葛学武, 张曼维, 编著. 高分子辐射化学. 合肥: 中国科技大学出版社, 2000. 106-159
ZHANG Zhicheng, GE Xuewu, ZHANG Weiman. Polymer radiation chemistry. Hefei: Press of University of Science and technology of China, 2000. 106-159
- 13 罗世凯. PBX 氟聚合物粘接剂的辐射效应研究. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2002. 17-59
LUO Shikai. Radiation effect study of PBX fluorine-polymer binder. Mianyang: PHD dissertation of China Academy of Engineering Physics, 2002. 17-59

Radiolysis aging study of polycarbonate

YANG Qiang XIONG Guogang SUN Chaoming YUAN Mingkang GUAN Kai

(Institute of Machinery Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

ABSTRACT Aging behaviors of polycarbonate under gamma irradiation were investigated by mechanical testing, scanning electron microspectroscopy, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that tensile strength, glass transition temperatures, molecular weights and number averaged polymerization degree of the polycarbonate decreased with the dose. The smooth degree of fracture surface increased with the dose. Radiation degradation kinetics revealed that the degradation of polycarbonate under gamma irradiation is random degradation.

KEYWORDS Polycarbonate (PC), Radiolysis aging, γ -ray

CLC O571.33, O621.25, O631.33, O631.34