

使用 FTIR 和 DUH 评价紫外老化的塑料

藤里砂、大矢 知佳

对用户的好处

- ◆ 可以通过多种机型的分析，掌握紫外线照射引起的塑料状态变化，进行耐候性等的评价。
- ◆ 使用塑料分析系统 Plastic Analyzer，可以确认塑料老化引起的化学结构变化。
- ◆ 超显微动态硬度计 DUH-210 可以评估塑料老化引起的硬度变化。

前言

随着时间的推移，汽车零部件、建材、工业用品、农业用品等在室外使用的塑料制品会因为阳光（主要是紫外线）、雨水、气温变化等原因出现老化。因此，需要考虑使用期限、使用环境、耐候性等因素，选择可以安全使用的适当的材料。掌握因外在因素（光、热）而老化的塑料的状态和寿命，可以为选择用于塑料制品的添加剂（抗氧化剂、填充剂）以及开发高性能材料提供帮助。

本文介绍了汽车零部件中常用的塑料因紫外线引起老化的评价情况。使用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）评价塑料照射紫外线后化学结构变化、以及使用超显微动态硬度计（DUH）进行硬度变化评价。

使用塑料分析系统 Plastic Analyzer 评价汽车座椅材料

Plastic Analyzer 是一种专门用于塑料老化评价的产品，由傅里叶变换红外光谱仪 IRSpirit、单反射 ATR 附件 QATR™-S 和 Plastic Analyzer 方法包（紫外老化塑料数据库、加热老化塑料数据库、IR Pilot™ 用分析程序/方法文件）构成。本产品不受分析者使用经验的影响，可准确分析塑料制品是否老化以及老化程度。产品的详情以及应用案例请参见 Application NewsNo. A647。

使用 IRSpirit 测定汽车中使用的座椅材料（PU），然后使用紫外老化塑料数据库确认是否存在老化。该数据库中包含了使用岩崎电气株式会社制造的加速老化人工环境气候箱对 14 种塑料经过照射 0 小时（未照射）~ 最长 550 小时（相当于约 10 年的紫外线暴露量）紫外线的红外光谱。测定条件如表 1 所示，座椅材料分析结果如图 1 所示。

表 1 测定条件

仪器名称	: IRSpirit
	: QATR-S (金刚石晶体)
分辨率	: 4 cm ⁻¹
扫描次数	: 45
波数范围	: 4,000~600 cm ⁻¹
切趾函数	: SqrTriangle
检测器	: DLATGS

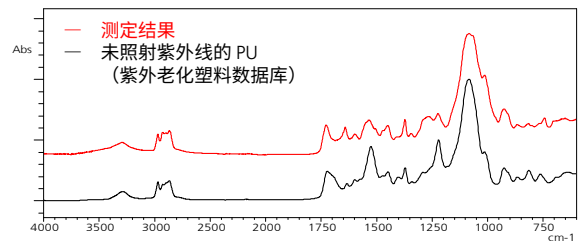


图 1 座椅材料的分析结果

从紫外老化塑料数据库中检索到了未照射紫外线的聚氨酯（PU），其红外光谱中未发现 PU 经紫外老化处理后可见的 3,400cm⁻¹ 附近的 O-H 伸缩振动及 1,700cm⁻¹ 附近的 C=O 伸缩振动形成的典型吸收峰。因此，证实所测定的座椅材料未出现老化。

紫外线照射引起的塑料表面的化学结构变化

确认了紫外线照射引起的聚丙烯（PP）、聚碳酸酯（PC）的结构变化。PP 用于汽车保险杠、PC 用于天窗、大灯镜片等用途。使用加速老化人工环境气候箱照射 0 小时、1 小时、100 小时紫外线后的 PP 和 PC 的红外光谱如图 2、3 所示。

照射 100 小时的紫外线时，针对图中黄框内所示的 1,750cm⁻¹ 附近的 C=O 伸缩振动，在 PP 中发现峰强度的增加，在 PC 中发现峰形的变化。随着紫外线照射，塑料表面会慢慢氧化老化，甚至在 100 小时后可以清晰地检测出峰值变化，表明老化导致结构变化发展。

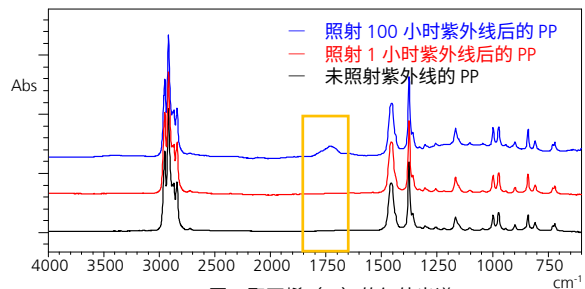


图 2 聚丙烯 (PP) 的红外光谱

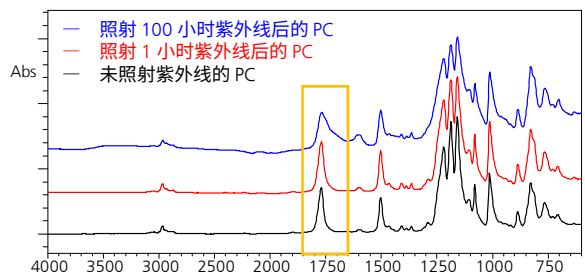


图 3 聚碳酸酯 (PC) 的红外光谱

■ 使用超显微动态硬度计进行针对紫外线老化的硬度评价

超显微动态硬度计 DUH-210 是专门用于塑料硬度评价的产品，可实施符合 ISO/TS19278:2019^(※1) 标准的试验。硬度试验可简便地测定塑料材料的机械性质和物理特性，对老化评价是有效的。标准的试验条件事先已录入装置，因此，实施硬度试验不会受到分析人员经验的影响。

对紫外线照射引起的聚丙烯 (PP)、聚碳酸酯 (PC) 的硬度变化进行了评价。表 2 所示为测定条件，表 3、图 4、图 5、图 6 所示为紫外线照射 0 小时、1 小时、100 小时的 PP 和 PC 的硬度测定结果。结果可知，PP、PC 的各样品表面均在照射紫外线后变硬。通过 FTIR 的测定发现，100 小时后的样品发生了明显的结构变化，而在硬度方面，1 小时后的样品也出现了明显差异。上述结果表明，样品表面氧化老化后，树脂所具有的柔软性下降，容易出现龟裂现象。

(※1) ISO/TS19278:2019

这是 2019 年作为塑料压痕硬度测定方法而发行的。测定内容的详情以及应用案例请参见 Application News No.i274。

表 2 测定条件

仪器名称	: 超显微动态硬度计 DUH-210
室温	: 23±2°C
湿度	: 50±10%
上部加压压头	: 三角锥压头 (金刚石材质)
试验模式	: 加载、卸载试验
试验力	: 500 mN
加载时间	: 30 sec
保留时间	: 40 sec
卸载时间	: 30 sec
试验次数	: 5 次

表 3 压痕硬度 Hit [N/mm²] 的差异

样品名称	紫外线照射 0 小时	紫外线照射 1 小时	紫外线照射 100 小时
PP	61.3	84.2	85.3
PC	116.6	149.6	161.4

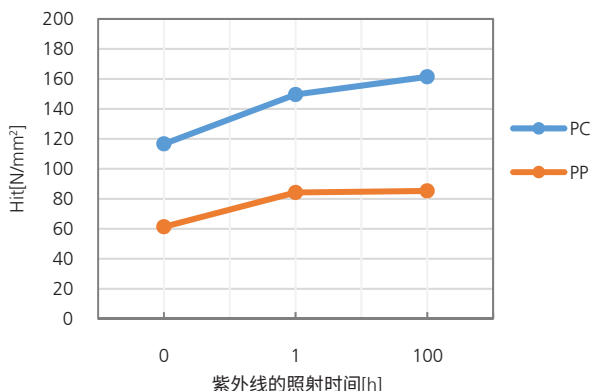


图 4 照射时间引起的硬度变化

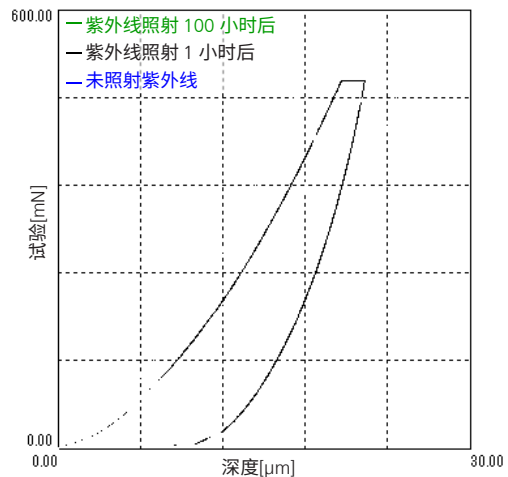


图 5 聚丙烯 (PP) 的硬度试验测定结果

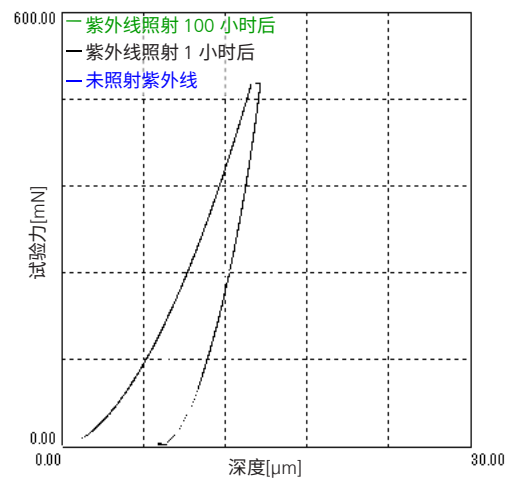


图 6 聚碳酸酯 (PC) 的硬度试验测定结果

■ 总结

使用 FTIR 分析了汽车零部件中常用的塑料由于紫外线照射引起的结构变化，使用超显微动态硬度计分析硬度变化，评价了塑料的耐候性。评价结果证实，紫外线照射后，塑料表面会因为氧化引起结构变化，存在变硬的倾向。上述评价数据可以为选择塑料中添加的添加剂和功能性改进提供帮助。

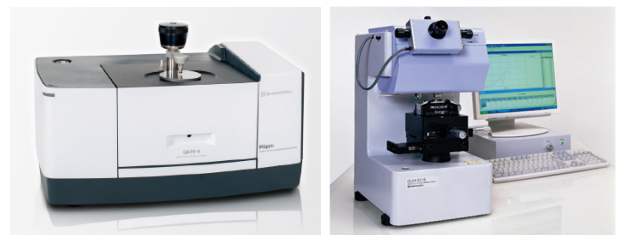


图 7(a) 傅里叶变换红外光谱仪 IRSpirit™

图 7(b) 超显微动态硬度计 DUH™-210

岛津应用云



IRSpirit、QATR、IR Pilot 和 DUH 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2021 年 2 月