

苯 乙 烯 类 塑 料 耐 老 化 性 能 研 究^{*}

叶 荣 根 肖 春 霞 蔡 绪 福 李 光 宪
(四川 大学 高 分 子 科 学 与 工 程 学 院 , 成 都 610065)

摘要 对纯聚苯乙烯(PS)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、PS/(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(SBS) 共混物、添加助剂的 PS 和 HIPS 等 5 组试样进行紫外光加速老化。表征了 5 组试样老化前后的力学性能、特性粘度、分子链结构的变化。研究表明, 紫外光加速老化使材料的力学性能降低, 表层发生龟裂; 表层的溶液粘度下降较明显, 距厚度大于 0.4 mm 时其粘度下降缓慢; 傅立叶变换红外光谱谱图中在 1 720 cm⁻¹ 处出现明显的吸收峰, 表明有 C=O 生成; 纯 HIPS、添加助剂的 HIPS 和 PS/SBS 共混物在 910、966 cm⁻¹ 处的吸收峰强度明显减弱, 表明发生了烯烃碳碳双键的断裂, 添加助剂的 HIPS 老化后的透过率保持率最高。

关键词 紫外光老化 苯乙烯树脂 力学性能 特性粘度

老化是有机高分子材料的自然特性, 是高分子材料在合成、改性和应用中所必须要考虑的一项重要指标。聚苯乙烯(PS) 作为一种应用广泛的通用塑料, 对它的老化规律进行研究有着实际意义。目前, 对于 PS 在户外及模拟户外环境下的老化特性国内外已经有较多研究^[1-3]。纯 PS 像大多数乙烯基聚合物一样, 并不吸收大于 300 nm 波长的光。在黑暗的空气中放置几年, 它的紫外吸收光谱没有任何的改变。但由于工业生产中所形成的各种杂质如苯酮、苯乙酮类酮的存在, 当受紫外光照射后, 其表面逐渐变黄而老化, 尤其在 318 nm 的光照下老化显著^[4]。紫外光也能引起 PS 的脱氢反应, 生成自由基, 并与氧相互作用, 导致 PS 分子链断链或交联, 影响 PS 的各项性能^[5]。

高抗冲聚苯乙烯(HIPS) 中由于橡胶相的存在, 更加速了其老化失效, 国内外已经有较多研究。R. P. Singh 等^[6]发现紫外光首先进攻聚丁烯(PB) 链段中的 C=C , 使得 HIPS 老化主要通过 PB 链段的氧化和断裂, 比同等条件下的 PS 更容易生成羰基和羟基, 同时材料表面出现严重龟裂、粉化。

为了提高材料的使用寿命, 研究材料的老化规律是很重要的。笔者在室内采用紫外光照射对 5 种 PS 类试样进行了老化研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PS(143E)、HIPS(466F) : 扬子巴斯夫苯乙烯系列有限公司;
(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(SBS) : YH - 792, 岳阳石化有限公司;
丁酮: 分析纯, 成都科龙化工厂;

抗氧剂(1010)、紫外光吸收剂(UV327)、受阻胺类光稳定剂(LD770、LD622) : 瑞士汽巴精化公司。

1.2 仪器、设备

高精度恒温槽: BY - 28 型, 东华大学材料学院;
乌氏粘度计: 上海玻璃仪器厂;
精密注塑机: PS40E5ASE 型, 日精树脂工业株式会社;

悬臂梁冲击试验机: UJ - 40 型, 河北省承德市材料试验机厂;

电子拉力机: AG - 10TA 型, 日本岛津制作所;
双螺杆挤出机: TSSJ - 25 型, 长径比 L/D = 33, 螺杆转速为 30 ~300 r/min, 驱动功率为 5.5 kW, 晨光化学研究院塑料机械研究所;

缺口制样机: XQZ - 1 型, 刀具行程 24 mm, 承德市金建检测仪器制造厂;

老化箱: 自制;
傅立叶变换红外光谱(FTIR) 仪: VECTOR22/N 型, 美国 Bruker 公司。

1.3 试样制备

按表 1 中的实验配方将各种物料混合均匀, 在

表 1 5 种 PS 类试样配方							质量份
试样	PS	HIPS	SBS	LD622	LD770	UV327	1010
1 [#]	100						
2 [#]	100			0.3	0.3	0.5	0.5
3 [#]		100					
4 [#]		100		0.3	0.3	0.5	0.5
5 [#]	75		25				

^{*} 国家自然科学基金项目 (NO50533080)
收稿日期: 2007-12-25

双螺杆挤出机中挤出,切粒,挤出段温度为 180、200、210、210、210、200℃。将切好的粒料于 82℃ 下干燥 2~3 h,在精密注塑机中注射成型为试样。

1.4 性能测试

(1) 老化试验

将试样放入自制老化箱内在 4 个曝晒点进行老化,通过测定其力学性能、粘度等判定耐老化性能的优劣。

(2) 力学性能

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试。

(3) 特性粘度测试

用丁酮作溶剂,取经紫外光照射的 PS 和 HIPS 老化试样由表及里的不同厚度层分别配成溶液,高精度恒温槽温度控制在 $(25 \pm 0.05)^\circ\text{C}$,用乌氏粘度计以“一点法”公式求出:

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta)^{0.5} / C] \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ —特性粘度;

η_p —增比粘度;

η —相对粘度;

C—溶液的浓度, g/ml。

(4) FTIR 测试

用 FTIR 仪进行测试, KBr 压片,扫描速度为 50 次/s。

2 结果与讨论

2.1 紫外光加速老化时间对材料力学性能的影响

(1) 拉伸强度

图 1 示出紫外光加速老化时间对材料拉伸强度的影响。由图 1 可知,在照射初期,由于试样温度升高,等同于对材料进行了退火处理,消除了材料的部分内应力,治愈了材料的内部缺陷,使试样的拉伸强度出现了稍微上升的趋势^[7]。随着照射时间的延长,拉伸强度呈现下降趋势。

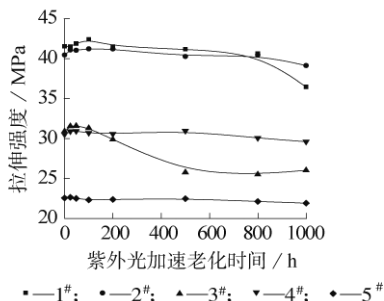


图1 紫外光加速老化对材料拉伸强度的影响

1#和3#试样分别为纯 PS 和 HIPS,随着紫外光

照射时间的延长,材料的拉伸强度有一定程度的下降,它们照射 1000 h 后的拉伸强度保持率分别为 87.7%、84.2%。这是由于 HIPS 中 PB 相的存在,碳碳双键更容易受到紫外光、氧气等因素的影响,从而发生老化失效。两者相比, HIPS 比 PS 更容易老化。

2#和4#试样分别为添加了抗氧剂 1010、紫外光吸收剂 UV327 和受阻胺光稳定剂 LD622、LD770 的 PS 和 HIPS。抗氧剂 1010 能够抑制或消除加速氧化过程的有害中间产物自由基,从而阻止聚合物的自动氧化反应。紫外光吸收剂 UV327 能够吸收有害的紫外辐射,并将能量消散为热量而不至于引起光敏化作用。受阻胺光稳定剂为自由基捕获剂,捕获自由基中间产物。经照射 1000 h 后,2#和4#试样的拉伸强度保持率分别为 96.7%、97%。与 1#、3#试样相比,这些助剂起到了较好的抗紫外老化的作用。

5#试样为 PS/SBS 共混物,老化 1000 h 后其拉伸强度保持率为 97.0%。它与添加了助剂的 2#、4#试样的抗老化效应相当。较化学法接枝的 HIPS 耐老化性能有所提高,可能是 PS 将 PB 链段包覆起来,避免了紫外光的进攻。说明物理共混在一定程度上改善了材料的耐老化性能。

(2) 冲击强度和断裂伸长率

图 2、图 3 示出紫外光加速老化时间对材料缺口冲击强度和断裂伸长率的影响。由图 2、图 3 可以看出,缺口冲击强度和断裂伸长率均随着紫外光

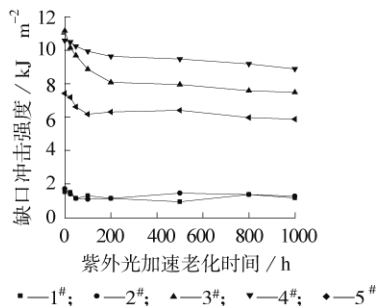


图2 紫外光加速老化对材料缺口冲击强度的影响

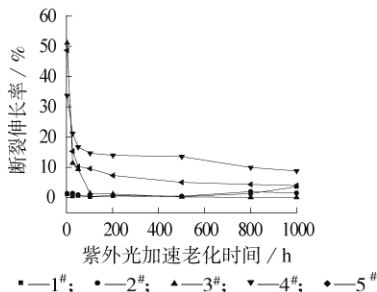


图3 紫外光加速老化对材料断裂伸长率的影响

照射时间的延长而呈现出下降趋势。在紫外光照射 1000 h 后,1[#]和 2[#]试样的缺口冲击强度都有所下降,但它们之间的差别不大,这与 PS 本身为脆性材料,其缺口冲击强度不高有关,故添加助剂的效果并不十分明显。3[#]和 4[#]试样经紫外光照射 1000 h 后,各自的缺口冲击强度保持率分别为 67.1%、84.0%。而 5[#]试样的缺口冲击强度保持率为 79.3%,较纯 HIPS 有更好的耐老化性能。

从图 3 可以看出,在紫外光老化 24 h 时,材料的断裂伸长率都急剧下降,3[#]试样尤为突出,100 h 以后,断裂伸长率保持率小于 5%,其后趋于稳定。添加了助剂的 4[#]试样在 1000 h 以后其断裂伸长率保持率为 38.6%。5[#]试样在老化 1000 h 后的断裂伸长率保持率为 10% 左右。由此可以看出,HIPS 和 SBS 中的 PB 链段较 PS 更容易受到紫外光的照射老化,因而老化前后的冲击强度和断裂伸长率变化十分明显。

2.2 紫外光加速老化时间对材料特性粘度的影响

图 4 示出 1[#]试样经 48、500 h 紫外光照射后由表及里不同厚度层的特性粘度变化。

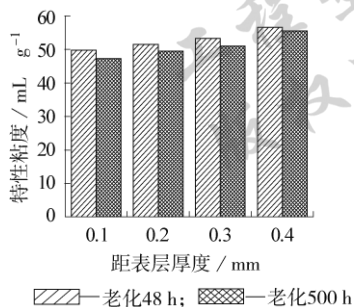


图 4 1[#]试样特性粘度与由表及里不同厚度层的关系

从图 4 可以看出,经照射 48 h 后,1[#]试样从表层到内层的特性粘度为递增的趋势,说明经过 48 h 照射,1[#]试样的表层由于紫外光照射发生了降解,分子链主要以断裂为主^[8],造成了分子量的下降,从而导致特性粘度的降低。随着厚度的增加,内层受到的紫外光老化的程度逐渐降低,分子量下降程度逐渐减小,因此特性粘度较表层逐渐增加,越来越接近试样未照射时的特性粘度值。经紫外光照射老化 500 h 后 1[#]试样特性粘度从第一层到第四层依次逐渐增加,与照射 48 h 的趋势一样。但总体上来说,1[#]试样老化 500 h 的特性粘度均小于同样层下老化 48 h 的粘度。说明随着紫外光照射时间的增加,1[#]试样发生紫外光老化,分子链降解,分子量下降的程度也随之增加。

图 5 ~图 7 分别示出 2[#]、3[#]、4[#]试样经 48 h 和 500 h 紫外光照射后由表及里不同厚度层的特性粘度变化。由图 5 ~图 7 可以看出,它们的趋势与图 4 一样,3 种试样的特性粘度都是随着距表层厚度的增加而增大,随着紫外光照射时间的增加而降低。试验发现,当距表层厚度在 0.4 mm 以上时,特性粘度变化缓慢,基本保持恒定。这是因为越靠近材料内部,紫外光照射的能量越低,分子链的断裂或交联就越困难。同时,氧气是以自由扩散的形式进入材料的内层,在表层氧气为富集态,所以表层容易发生氧化、龟裂。而材料内层由于氧气的含量不高,处于“饥饿”状态,氧化的程度自然下降,分子链的断裂减少,粘度基本保持不变。

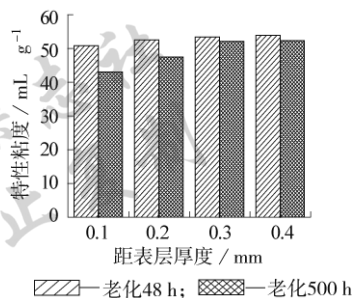


图 5 2[#]试样特性粘度与由表及里不同厚度层的关系

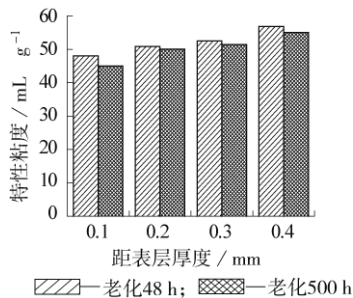


图 6 3[#]试样特性粘度与由表及里不同厚度层的关系

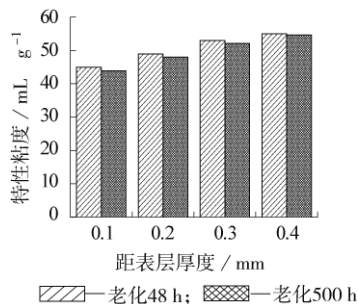
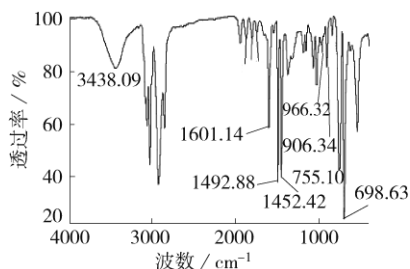
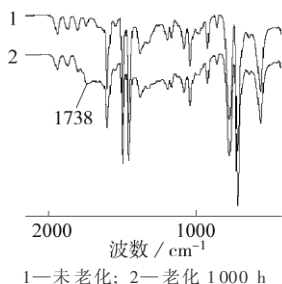
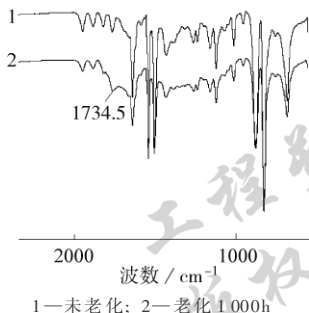
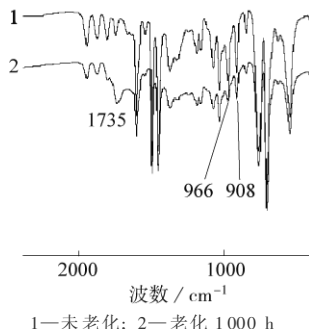
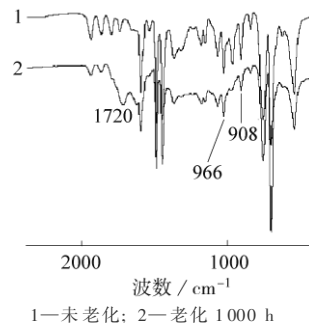
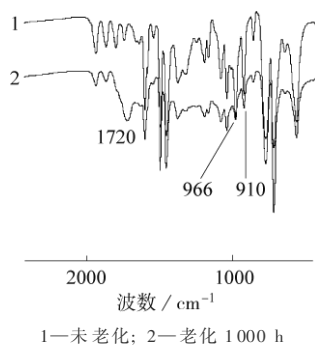


图 7 4[#]试样特性粘度与由表及里不同厚度层的关系

2.3 FTIR 分析

图 8 ~图 13 为 1[#] ~5[#]试样未经紫外光照射和经 1000 h 紫外光照射的 FTIR 谱图。由于 2[#] ~5[#]试样的 FTIR 谱图与 1[#]试样相似,因此,以 1[#]试样未经紫外光老化 FTIR 图谱为例分析各峰归属键。

图8 1[#]试样未经紫外光老化的 FTIR 谱图图9 1[#]试样未经紫外光老化和紫外光老化 1000 h 的 FTIR 谱图图10 2[#]试样未经紫外光老化和紫外光老化 1000 h 的 FTIR 谱图图11 3[#]试样未经紫外光老化和紫外光老化 1000 h 的 FTIR 谱图图12 4[#]试样未经紫外光老化和紫外光老化 1000 h 的 FTIR 谱图图13 5[#]试样未经紫外光老化和紫外光老化 1000 h 的 FTIR 谱图

由图8可知,在1601.14、1492.88、1452.42 cm^{-1} 处有3个强吸收峰,是芳烃中 $\text{Vc}=\text{C}$ 骨架振动引起的。在755.10 cm^{-1} 和698.63 cm^{-1} 处的两个强吸收峰表明苯环的单取代;966.32 cm^{-1} 处为碳碳反式双键,906.34 cm^{-1} 处为乙烯基封端的 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰^[9]。

由图9、图10可以看出,1[#]、2[#]试样老化前后的区别:①1[#]试样老化后在1738 cm^{-1} 处产生吸收峰,透过率由未照射时的100%变为90%;②1[#]试样老化前后在1300~1000 cm^{-1} 处的透过率分别为99%、85%,而这一区间处为酯类的特征吸收峰。由此可知,经过紫外光照射后,试样表面发生了氧化反应,生成了 $\text{C}=\text{O}$ 和酯键。图10中2[#]试样变化相同,只是在 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰处的透过率为89%,表明添加剂起到了一定的防老化效果。

由图11、图12可以看出,3[#]、4[#]试样有3处明显的区别:①1720~1735 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰;②老化前在966 cm^{-1} 处的透过率为69.5%,老化后3[#]、4[#]试样的透过率分别为93.5%、83.5%,这是由于烯烃反式双键数目减少的缘故;③在908 cm^{-1} 处吸收峰为乙烯基的 $=\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动,老化前的透过率为73.2%,老化后3[#]、4[#]试样分别为93.5%、84.5%,4[#]试样中的 $\text{C}=\text{C}$ 的保持率比3[#]试样高,因为4[#]试样中的添加剂起到了一定的抗老化效果。

由图13可以看出,未经老化的5[#]试样在1720 cm^{-1} 处的透过率为95%,经1000 h照射后其透过率为79%,说明在经紫外光照射后,试样中明显生成了 $\text{C}=\text{O}$ 。照射前后在966 cm^{-1} 处的透过率分别为28.2%、80.1%。照射前后在910 cm^{-1} 处的透过率分别为44.8%、84.9%,说明经过紫外光照射后,试样中 $\text{C}=\text{C}$ 数目明显减少,这与断裂伸长率和冲击强度下降相一致。

3 结论

(1) 5 组试样的力学性能都随着室内紫外光加速老化时间的延长而呈现下降趋势。其中加入了抗氧剂 1010、紫外光吸收剂 UV-327 和受阻胺光稳定剂的 PS 和 HIPS 的强度或伸长率保持率最好。

(2) 与 PS 比较, HIPS 和 PS/SBS 两种体系中, 老化首先发生在橡胶相 PB 链段。这是由于不饱和双键更容易受到紫外光的进攻而引起分子链断裂或交联。

(3) 物理共混在一定程度上提高了材料的耐紫外光老化性能。

(4) 紫外光老化试样溶液的特性粘度从表层到内层依次增加, 随照射时间增加, 老化不断深入到材料内部。在照射 500 h 内, 距表层厚度在 0.4 mm 以上的层面受紫外光照射的影响较小。

(5) 随着紫外光照射时间的延长, 分子链发生降解, 分子量下降, 试样表面发生了氧化反应, 生成了 C=O。后 3 种试样除在表面生成 C=O 外, 都还发生了 C=C 断裂, 并导致了烯烃中双键的面外弯曲振动吸收峰强度下降。

参考文献

[1] Ranby B, Rabek J F. Photo-degradation photo-oxidation and photo-

stabilization of polymers [M]. New York: Wiley-interscience, 1975.

[2] Francesco A B, Anna R C, Gioranna D P, et al. A study on modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene stabilized by hindered amines (HAS) [J]. Polymer Testing, 2004, 23: 779 - 789.

[3] 周大纲, 谢鸽成. 塑料老化与防老化技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

[4] 胡行俊. 高分子材料光氧化 [J]. 合成材料老化与应用, 1987 (4): 26 - 41.

[5] George Wypych. Handbook of material weathering [M]. Toronto: Chem Tee Publishing, 1995: 288 - 298.

[6] Singh R P, Prasad A V, Solanky S S. The oxidative degradation of styrenic copolymer: A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated conditions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 1676 - 1682.

[7] 宋锐, 赵军, 范庆荣, 等. 物理老化无规聚苯乙烯屈服机理的研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22 (2): 303 - 306.

[8] Shyichuk A V, White J R. Analysis of chain-scission and cross-linking rate in the photo-oxidation of polystyrene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77: 3015 - 3023.

[9] Wang Shangming, Chang J R, Tsiang R C C. Infrared studies of thermal oxidative degradation of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 52: 51 - 57.

STUDY ON ANTI-AGING PERFORMANCE OF STYRENIC RESINS

Ye Ronggen, Xiao Chunxia, Cai Xufu, Li Guangxian

(Department of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Virgin polystyrene (PS), high-impact polystyrene (HIPS), PS/SBS blends, PS and HIPS containing additives were investigated by UV accelerated aging. The mechanical properties, intrinsic viscosity and structural changes of molecular chain of the five groups before and after aging were characterized. The results showed that UV accelerated aging decreased the mechanical properties of samples and cracking occurred on the surface of materials; the intrinsic viscosity of sample surface significantly declined, while samples with thickness more than 0.4 mm slowly decreased; in the FTIR spectra, a obvious absorption peak appeared at 1720 cm^{-1} , which indicated the generation of carbonyl groups; the intensity of absorption peaks of virgin HIPS, HIPS with additives and PS/SBS blends at 910 cm^{-1} and 966 cm^{-1} obviously decreased, and these showed that the carbon-carbon double bonds fractured. The absorption intensity of the samples before and after aging showed that HIPS with additives had the highest absorption retention.

KEYWORDS UV accelerated aging, styrenic resin, mechanical property, intrinsic viscosity

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社 (250031) 电话: 0531-85878057 传真: 0531-85878224 E-mail: epa@epa1973.com