

XPS 研究不饱和聚酯人工加速老化行为^{*}

杜武青 赵 晴 王云英 孟江燕

(南昌航空大学材料科学与工程学院,南昌 330063)

摘要 对不饱和聚酯试样进行实验室人工加速老化,利用X射线光电子能谱(XPS)探讨其表面的化学结构变化,分析其老化机理。结果表明,材料经热氧老化,主链受氧气攻击生成烷氧自由基,烷氧自由基进一步形成C—O和C=O,而C=O经过再氧化生成O=C=O,热氧老化后不饱和聚酯的表面基团主要为C—O和O=C=O;材料经氙灯老化,前期的老化基团变化与热氧老化相似,后期变化主要以O=C=O基团的降解为主,并生成更多的自由基,引发大分子链的进一步降解;光是不饱和聚酯材料老化降解的主要因素。

关键词 不饱和聚酯 加速老化 XPS

不饱和聚酯树脂是近代塑料工业发展中的一个重要品种,主要用于玻璃钢的制造,在工业、农业、交通、建筑以及国防工业等领域有着广泛的应用。191[#]不饱和聚酯树脂由于加工便利、价格便宜,是使用最普遍的不饱和聚酯树脂之一^[1]。然而,191[#]树脂固化后在其合成、贮存及其加工和最终应用的各个阶段都可能发生变质,即材料的性能变差,这种现象称为材料的老化^[2]。材料的老化严重影响其性能和使用寿命,会带来较大的经济损失。因此,近些年来许多研究人员利用室内加速老化设备对树脂及其复合材料进行加速老化试验,探索其老化机理,并进行相关性研究,为合理使用和制定有效的控制措施提供可靠的依据^[3-10]。

X射线光电子能谱(XPS)对材料老化过程中氧原子数量的增加特别敏感,目前利用其研究聚合物材料老化降解,主要集中于评价材料表面老化程度^[11-13]。笔者对自然储存老化、氙灯加速老化和热氧加速老化240 d的不饱和聚酯试样进行XPS测试,研究材料表面的氧化降解行为。

1 实验部分

1.1 原材料

191[#]不饱和聚酯树脂、过氧化环己酮、环烷酸钴:工业级,上海化学试剂公司。

1.2 主要仪器、设备

氙灯耐气候试验箱:SN-R900型,无锡苏瑞实验设备有限公司;

热氧老化试验箱:A401型,上海精密仪器制造厂;

X射线光电子能谱仪:ESCALAB 250型,X射线光源为单色Al K α ($h\nu=1\,486.6\text{ eV}$),200 W功率,650 μm 束斑,能量分析器固定透过能为20 eV,

美国Thermo公司。

1.3 试样制备

试样按GB/T 2567-2008制备。按照一定比例将树脂混合均匀,用模具浇注成型,并在室温下固化1~2 d,脱模,然后在室温下放置2周,即未老化试样。

1.4 性能测试

按GB/T 19500-2004进行XPS测试。

人工加速老化试验:采用自然储存老化、氙灯加速老化和热氧加速老化3种方式开展老化试验。时间定为240 d。

(1)自然储存老化条件:用黑色塑料袋进行避光保存,储存环境通风干燥。

(2)按GB/T 16422.2-1999设定氙灯参数:辐射强度为 $(1\,000\pm200)\text{ W/m}^2$,黑板温度为 $(36\pm3)^\circ\text{C}$,相对湿度 $65\%\pm5\%$,喷水周期为18 min/102 min(喷水时间/不喷水时间)。

(3)热氧老化参数设定为:温度 $(70\pm1)^\circ\text{C}$,平均风速为 $(0.5\pm0.1)\text{ m/s}$,换气率50次/h。

2 结果与讨论

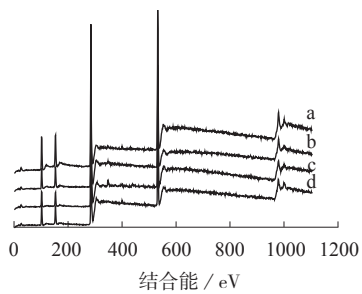
2.1 XPS测试结果分析

对3种老化方式的试样进行XPS测试,宽扫描结果如图1所示。由图1可知,试样表面最强峰为Cl1s(285 eV)和O1s(532 eV)峰,同时谱图中还有Si2s(150 eV)和Si2p(100 eV)光电子信号。根据XPS谱图峰面积,利用灵敏度因子(SF)归一法计算C和O元素原子分数,结果见表1和表2。

结合表1、表2可知,在不同老化环境下试样表

^{*} 国家自然科学基金重点项目(50533060)

收稿日期:2010-04-19



a—自然储存; b—热氧老化;
c—氙灯老化向阳面; d—氙灯老化背阳面

图 1 3 种试样老化后的 XPS 谱图

面 C 和 O 元素个数比不同,说明不同老化环境下试样的表面老化程度也不相同。氙灯老化试样向阳面的老化最严重,试样表面 O 原子分数为 29.59%;热氧老化试样的表面 O 原子分数为 25.65%;自然老化的试样表面 O 原子分数为 23.94%;氙灯老化试样背阳面的试样表面 O 原子分数为 22.39%。因此,光及温度对材料的表面氧化有促进作用,水对材料的表面氧化有一定的抑制作用。

表 1 试样表面 C 元素相关参数

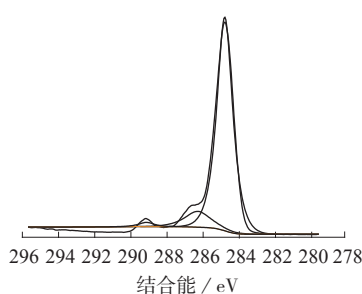
老化方式	峰值 /eV	峰面积 /CPS · eV	灵敏度因子	原子分数 /%
自然老化	284.8	75079.19	0.25	68.08
热氧老化	284.8	72099.53	0.25	67.75
氙灯老化向阳面	284.8	78415.03	0.25	57.14
氙灯老化背阳面	284.8	64478.09	0.25	69.52

表 2 试样表面 O 元素相关参数

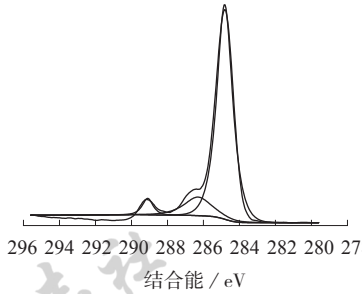
老化方式	峰值 /eV	峰面积 /CPS · eV	灵敏度因子	原子分数 /%
自然老化	532.25	61712.83	0.66	23.94
热氧老化	532.25	63819.33	0.66	25.65
氙灯老化向阳面	532.25	59029.46	0.66	29.59
氙灯老化背阳面	532.25	78042.91	0.66	22.39

2.2 不饱和聚酯老化降解机理探讨

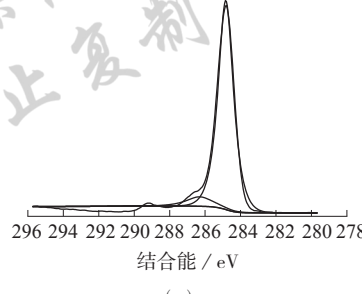
根据结合能大小将 C1s 峰的 C 分解为 C—C、C—O、C=O 和 O=C=O 4 种。取 C1s 峰的结合能 C—C 为 284.8 eV, C—O 为(286.3 ±0.2) eV, C=O 为(287.8 ±0.3) eV, O=C=O 为(289 ±0.2) eV, 因而 C—O 单键的 C1s 峰比 C—C 键的 C1s 峰高 1.5 eV 左右, C=O 的 C1s 峰大约比 C—C 键的 C1s 峰高 3.0 eV, O=C=O 的 C1s 峰比 C—C 键的 C1s 峰高 3.9 ~4.5 eV。将 O1s 峰 O 分解 C—O 和 OH(C=O)两种。取 O1s 峰的结合能 C—O 为(533.6 ±0.2) eV, OH(C=O)为(532.2 ±0.2) eV, 因而相对于 C—O, OH(C=O)低 1.4 eV。对 3 种老化试样的 C1s 和 O1s 进行分峰拟合,结果如图 2 和表 3 所示。



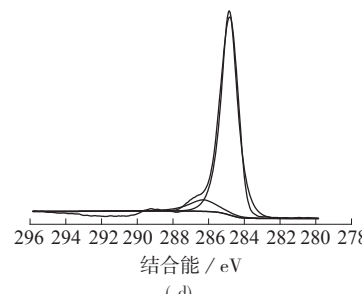
(a)



(b)



(c)



(d)

a—自然储存; b—热氧老化;
c—氙灯老化向阳面; d—氙灯老化背阳面

图 2 C1s 峰按结合能大小分峰拟合

表 3 C1s 峰的相对含量 %

老化方式	C—C	C—O	C O	O C O
自然老化	87.7	10.6	0	1.7
热氧老化	83.2	12.5	0	4.3
氙灯老化向阳面	92.8	7.2	0	0
氙灯老化背阳面	90.7	9.1	0.2	0

由表 3 可见,试样表面 C—O 键所占比例依次是:热氧老化D 自然老化D 氙灯老化背阳面D 氙灯老化向阳面。这与试样表面 O 原子所占比例的排名相矛盾,但从 XPS 全谱扫描中可以看出,氙灯老

化 样表面的 Si 的信号强度比其它试样的信号强度高,且从 Si2p 扫描数据中也可以确定氙灯老化向阳面的 Si 元素比其它试样多。说明部分 O 原子的光电子信号来源于试样表面的 Si,而试样表面的 Si 元素可能来源于试样的表面污染,如浇铸成型过程带来的污染。

在自然老化和热氧老化中,不饱和聚酯主要受到温度和空气中氧气的影响。温度升高,分子的热运动加剧,容易使分子链发生断裂并产生自由基,自由基攻击邻近的高分子链,形成自由基链式反应,导致不饱和聚酯的降解。氧气分子首先攻击高分子主链上的薄弱环节,如:双键、羟基、叔碳原子上的氢等基团和原子,形成高分子过氧自由基或过氧化物,引起此处主链的断裂。随后,过氧自由基分解成烷氧自由基,烷氧自由基可直接形成羟基(C—OH)或经过 α 断裂从而形成羰基(C=O),羰基再重复前面的过程生成酸、酯基(O=C=O),因此,自然和热氧老化中的羟基(C—O)和酸、酯基(O=C=O)有所增加。老化后,烷氧自由基先形成C—O和C=O,C=O再经过氧化生成O=C=O。C—O和O=C=O是热氧老化后的表面基团。反应过程如图3所示。

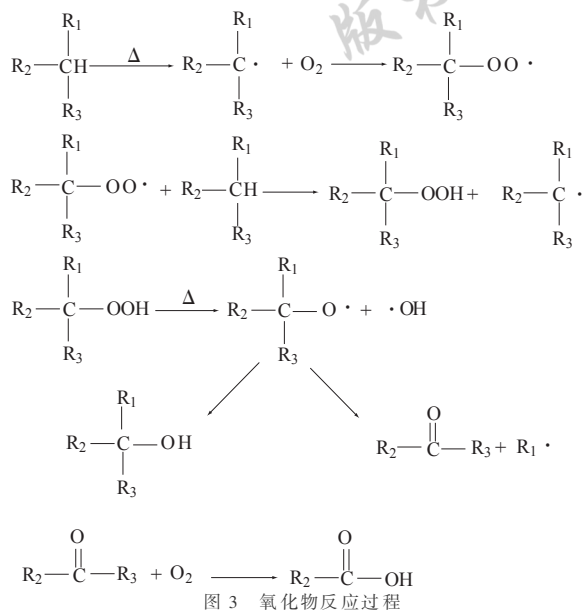


图3 氧化物反应过程

在氙灯老化过程中,不饱和聚酯由于吸收了紫外光等能量,容易形成电子激发态,这种激发态使分子可能有两种变化:一种是通过光物理过程,将吸收的光能转变成荧光、热能或传递给其它分子的方式释放出去,使激发态分子恢复到基态;另一种是产

光化学过程,使聚合物破坏。在有空气的环境中,容易与氧共同造成不饱和聚酯光氧化降解。光氧化降解的机理与热氧化降解的机理相似,均是按引发反应、增长反应和终止反应3个阶段进行。只是光氧化降解的激发源较热氧化降解更多,而且光氧化降解比热氧化降解使材料的老化更加严重。其前期形成过氧化物的过程相同,不同在于分解过程。因此,XPS谱图中氙灯老化试样的C=O和O=C=O几乎均为0。氙灯背阳面残留了少许C=O,主要原因是背阳面相对于向阳面受到的光影响较少。分解过程如图4所示。

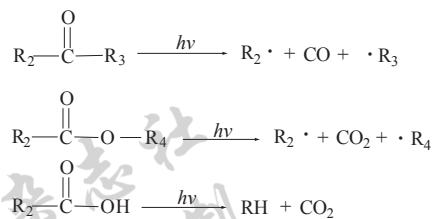


图4 氧化物分解过程

3 结论

(1) 热氧老化中不饱和聚酯分子链发生了断裂。主链上的薄弱环节受到氧气分子攻击生成烷氧自由基,烷氧自由基先形成C—O和C=O,然后经过氧化生成O=C=O。热氧老化后的表面最终基团是C—O和O=C=O。

(2) 氙灯老化中不饱和聚酯分子链也发生断裂。前期的老化反应和热氧老化反应相似,后期的老化以O=C=O基团的降解为主,并生成更多的自由基,引发更多分子链的降解。

(3) 光是不饱和聚酯材料表面老化降解的主要因素。

参考文献

- [1] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 2.
- [2] 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.
- [3] 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报, 2005(3): 62-66.
- [4] 张琦, 黄故. 紫外线对不饱和聚酯树脂/玻璃纤维层合板性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(4): 58-61.
- [5] Dionysis E M, Helen Zoga, Costas Galiotis. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs) [J]. Composites Part B: Engineering, 2008, 39(3): 467-475.
- [6] Morgan R L. Aging of polymer matrix fibrous composites[J]. International Encyclopedia of Composites, 2000, 32(1): 15-26.

- [7] 朱春芽,赵晴,孟江燕. 不饱和聚酯玻璃钢人工加速老化研究 [J]. 失效分析与预防,2008,3(3) : 12 - 16.
- [9] 肖玉珍,赵晴,王云英. 氙灯老化对 191# 不饱和聚酯弯曲性能的影响[J]. 表面技术,2009,38(1) : 5 - 7.
- [10] 孟江燕,王云英,赵晴. 通用不饱和聚酯加速老化失效机理研究[J]. 失效分析与预防,2009,4(2) : 65 - 70.
- [11] 魏薇,肖敏,何建新. 军用包装箱材料自然老化 XPS 研究[J]. 装备环境工程,2008,5(5) : 42 - 44.
- [12] 徐业彬,冯士芬,何艳艳,等. 户外绝缘用乙丙橡胶老化研究 [J]. 材料研究学报,1999,4: 158 - 161.
- [13] 冀克俭. XPS 在聚合物表面降解研究中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,1994(5) : 12 - 17.

STUDY ON ACCELERATED AGEING BEHAVIOR OF UNSATURATED
POLYESTER THROUGH XPS

Du Wuqing, Zhao Qing, Wang Yunning, Meng Jiangyan

(Department of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT The unsaturated polyester sample were accelerate aged in the lab and XPS was used to study their aged mechanism. It was showed that after thermo-oxidative aging, the sample's main chain was attacked by oxygen and the alkoxy radical was built. Alcoxyl radical came into being C—O and C=O, then the C=O was oxidized into O=C=O. The groups of C—O and C=O was the last groups on the surface of the unsaturated polyester after thermal oxidative aging. after the xenon arc aging, the previous ageing was similar to the thermo-oxidative aging, the group of O=C=O was decomposed by primarily in the later ageing, and more free radicals was built, which was able to give rise to polymer more degradation. The main influencing factor leading to the unsaturated polyester was light.

KEYWORDS unsaturated polyester, accelerated aging, XPS

高温聚合物取代饮料装瓶机的不锈钢阀门与外罩

巴西最大的高性能塑料加工企业之一 Solidur 公司选择了高性能聚芳醚酮(PEEK) 的领先制造商英国威格斯公司(VictrexPlc) 旗下的分支机构——威格斯聚合物解决方案事业部生产的 VICTREX PEEK 聚合物,用于替代饮料装瓶机的不锈钢罐装阀及专门为每个瓶子安装螺纹瓶盖的外罩。VICTREX PEEK 聚合物因其在灭菌过程中的耐高温性能及出色的耐磨性能而获选。

Solidur 公司工业总监 Marivaldo Muniz 表示:“装瓶机此前采用的不锈钢材料因阀门与其对磨部件之间的摩擦而受到过度磨损。使用 VICTREX PEEK 部件替换金属可减轻质量,延长系统的使用寿命。同时,该聚合物热膨胀系数低,尺

寸稳定性好,能够解决低性能聚合物不能解决的问题。果汁灭菌要求操作温度持续保持在 95℃,这一过程中的热膨胀会使超高分子量聚乙烯、聚甲醛和聚四氟乙烯组件在阀门对磨部件中堵塞或熔化,导致装瓶过程被迫停止。”

采用 VICTREX PEEK 聚合物制作外罩的另一优点是能够降低钢对钢和钢对玻璃研磨时切割机发出的噪音。因为不锈钢尺寸公差极小,所以尺寸稳定性同样十分重要。VICTREX PEEK 聚合物为组件提供所需的优异机械性能、耐化学性和耐磨性。该聚合物已经美国食品药品监督管理局(FDA) 的认证。威格斯南美区市场开发经理 Ricardo Ehlke 表示:“换用 VICTREX PEEK 聚合物延长了设备的使用寿命,减少了生产的停工时间,并提高了生产效率。” (中聚网)

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031