

聚苯乙烯海南自然气候暴露后的老化现象

王 俊 陈明堃 董传钦

(广州电器科学研究院环境技术研究中心, 广州 510300)

摘要 采用直接气候暴露、玻璃板下暴露和百页窗下暴露三种自然老化方法研究了聚苯乙烯(PS)外观、力学性能和熔体流动速率在海南自然老化过程中的变化,考察了光、热、氧、水对PS老化的影响。结果表明,PS在海南的自然老化以断链反应为主,分子量的下降与太阳辐照强度密切相关;老化过程中,由于试样温度变化所产生的内应力是影响PS力学性能的重要因素;水对PS的各项性能不产生大的影响。

关键词 聚苯乙烯 自然气候暴露 老化现象

塑料材料暴露于自然环境下,因受到光、热、氧、雨水等因素的综合作用,其性能不断降低,缩短了材料的使用寿命。随着塑料材料及其制品的发展、应用范围的扩大,对它的耐久性提出了更高的要求,因此自然气候暴露作为评价塑料材料耐老化性能最真实、有效的方法而得到广泛的应用。目前,ASTM、ISO、GB均制订了塑料材料自然气候暴露的相关标准,用来考察塑料材料的自然老化现象。

聚苯乙烯(PS)是一种得到广泛应用的通用塑料,但在自然环境中易于老化,为了提高PS的耐老化性能,需要对它的自然老化现象进行研究。

自然气候环境中对PS产生破坏的因素很多,为了对不同的老化因素进行区分,有必要采用不同的自然老化方法对PS的老化进行对比。笔者分别采

用了直接气候暴露、玻璃板下暴露、百页窗下暴露三种不同的自然暴露形式来考察光、热、氧和水等几种老化因素对PS性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PS:通用型,密度 1.05 g/cm^3 ,扬子巴斯夫苯乙烯系列有限公司。

1.2 自然气候暴露试验

自然气候环境有多种气候类型,各自对塑料老化的影响有所不同。因此选择自然环境暴露场所显得十分重要。海南琼海属于湿热带乡村气候,年平均温度、湿度高,阳光辐射强烈,对塑料性能影响大,是塑料自然老化试验的理想场所。表1列出海南琼海暴露场试验期间的气候特征。

表1 试验期间(2001-04~2002-10)海南琼海的气候特征

地点	类型	纬度/ (°)	经度/ (°)	海拔/ m	月均最高温 度/℃	月均最低温 度/℃	月平均温 度/℃	月平均湿 度/%	总降雨 量/mm	总太阳辐射 量/ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$
海南琼海	湿气候	19.25	110.47	10	37.7	16.9	25.9	85.2	2614.7	7527

1.3 实验仪器、设备

万能材料试验机: H25K-S型,英国 Housfield 公司;

冲击试验机: XJ-300A型,吴忠材料试验机厂;
熔体流动速率(MFR)仪: XRZ-400-1型,吉林大学科教仪器厂。

1.4 试验方法

老化试样的制备按 GB/T 9352-1998 进行;
拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, I 型试样,
拉伸速率为 10 mm/min ;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;
冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试, C 型试样,
无缺口,冲击能量 7.5 J ;

荷 21.6 N ;

直接气候暴露按 GB/T 3681-2000 进行,无衬底朝南 19° ;

玻璃板下暴露按 GB/T 14519-1993 进行,玻璃厚度 3 mm ,试样表面至玻璃板距离为 75 mm ,无衬底朝南 19° ;

百页窗下暴露条件为试样表面至百页窗距离 75 mm ,无衬底水平放置。

2 结果与讨论

2.1 PS的外观变化

光的能量同它的波长成反比,波长越短,能量越大。对比各种有机化合物键的离解能和太阳光中的

紫外光能量,目前公认紫外光是引起高分子材料老化降解的主要因素^[1]。纯 PS 并不吸收波长小于 300 nm 的紫外光,但由于工业生产的 PS 在聚合过程中所产生的各种杂质如苯酮、苯乙酮等的存在,使其不仅能吸收波长小于 300 nm 的紫外光,而且能吸收波长 300 nm 以上的紫外光,引起脱氢反应,生成 PS 自由基,导致 PS 分子链断裂或交联,从而对 PS 的各项性能产生影响^[2]。

直接气候暴露试验中,PS 试样受到自然环境下各种因素的综合影响,其中光氧化是引起 PS 老化的主要因素;玻璃板下暴露中,雨水不能直接冲刷 PS 试样,并由于玻璃对紫外光的过滤作用,使得波长 310 nm 以下的光的辐射强度小于 1%,在波长为 370 ~830 nm 的透光率约为 85%^[3],因而光对 PS 的破坏降低,但试样表面温度高、温差大;百页窗下暴露中,虽然 PS 试样避免了太阳光的直接照射,但却受到雨水等气候其它因素的作用。

表 2 列出 PS 海南自然气候暴露中采用三种不同暴露方式后的外观变化。由表 2 可见,百页窗下暴露对 PS 外观的影响不大,而直接气候暴露和玻璃板下暴露 9 个月后,PS 试样的颜色已严重发黄。PS 试样在老化过程中的颜色变化是由于形成了共轭双键所致^[4],其反应式如下:

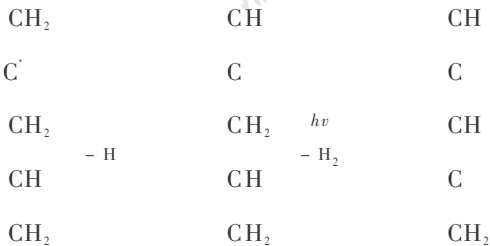


表 2 PS 海南暴露 18 个月 (2001-04 ~2002-10) 后的外观观察结果

方式	暴露时间 /月						
	0	3	6	9	12	15	18
直接气候暴露		无变化	严重发黄	严重发黄	严重发黄	严重发黄	严重发黄
玻璃板下暴露	无色透明,表面光滑、平整	较黄	较黄	严重发黄	严重发黄	严重发黄	严重发黄
百页窗下暴露		无变化	微黄	微黄	微黄	微黄	较黄

2.2 PS 的力学性能变化

图 1 示出 PS 海南气候暴露后的力学性能变化。从图 1 可以看出,百页窗下暴露对 PS 试样的各项力学性能影响较小,而直接气候暴露和玻璃板下暴露对 PS 试样的力学性能有明显影响;从整体上看,玻

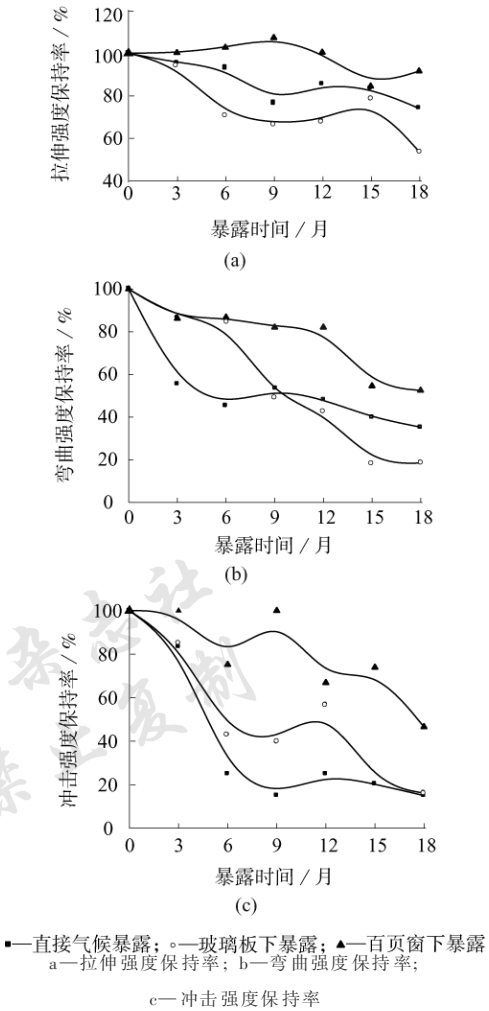


图 1 PS 试样海南气候暴露后力学性能的变化

璃板下暴露时 PS 试样的力学性能保持率要小于直接气候暴露时。玻璃板下暴露时光的强度低于直接气候暴露时的强度,光对 PS 的破坏降低,但 PS 试样的表面温度和温差均要高于直接气候暴露时。表 3 列出 2001 年 4 ~10 月份不同暴露方式下 PS 试样的表面月平均温度。

表 3 部分月份不同暴露方式下 PS 试样表面月平均温度 ℃

月份	玻璃板下暴露			直接气候暴露			百页窗下暴露		
	最高	最低	温差	最高	最低	温差	最高	最低	温差
4	37	24	13	30	24	6	28	23	5
5	43	30	13	35	29	6	33	28	5
6	45	29	16	37	27	10	36	27	9
7	47	32	15	40	30	10	38	29	9
8	47	29	18	42	28	13	40	28	12
9	46	27	18	41	26	15	36	27	9
10	42	27	15	38	26	12	35	26	9

由表 3 可知,PS 试样在玻璃板下暴露期间其表面最高温度为 47℃左右,而以往的试验表明,PS 的长期使用温度为 60 ~75℃,即使在 60℃下热老化

3 000 h 后其性能也不会产生大的变化^[5]。这说明在海南自然老化过程中温度高并不是 PS 在玻璃板下暴露老化程度大于直接气候暴露的主要原因。因此可以认为温差大才是玻璃板下暴露老化程度大于直接气候暴露的主要原因。将 PS 试样进行玻璃板下暴露时存在二种温差:一种是暴露过程中试样表面与试样底部存在着的温差;另一种是随着环境气温的变化,试样表面温度也在不断变化之中。众所周知,PS 是一种线膨胀系数较大的聚合物,受热胀冷缩的影响大,在这两种温差的长期作用下会使试样内部产生内应力,加之 PS 为刚性聚合物,苯基的存在使得分子链的移动十分困难,不利于试样内应力的消除。内应力的不断增加使 PS 试样的力学性能显著降低。

在百页窗下暴露试验中,PS 试样的拉伸应力在暴露早期有所上升。这可将百页窗下的老化看作是一种物理老化过程,PS 的分子链在长期的热运动过程中,由于范德华力吸引的作用使得两三条链的链段间局部(约二三个链节)趋于平行排列而形成缠结。这种不同尺寸、不同强度的缠结形成物理交联网络,使 PS 试样的拉伸性能有所上升^[6],但长时间暴露时因受到自然环境下光、热、氧、水的作用,PS 试样的内部结构受到破坏,各项性能逐渐降低。

2.3 PS 的 MFR 变化

一般来说,聚合物的 MFR 同分子量的大小成反比关系,MFR 值越小,分子量越大。通常材料老化过程中其分子量变化的具体数据很难确定,而 MFR 值的测定却简单易行。因此经常用 MFR 值的变化来评定材料的老化程度。图 2 示出 PS 试样在海南自然暴露不同时间的 MFR 变化。由图 2 可知,玻璃板下暴露和直接气候暴露一样,使 MFR 明显上升,

即分子量明显下降,这说明波长 370 nm 以上的光也能引起 PS 分子链断裂,而百页窗下的 PS 分子量在暴露 15 个月后才有所下降。

聚合物分子量的变化与宏观性能密切相关,分子量的降低往往使力学性能显著下降。由图 2 可见,直接气候暴露时分子量的下降程度要大于玻璃板下暴露时,但从 2.2 可知,玻璃板下暴露时 PS 试样的力学性能保持率小于直接气候暴露,这反映出自然暴露中 PS 试样力学性能的变化受到分子量大小和内应力两方面的影响。

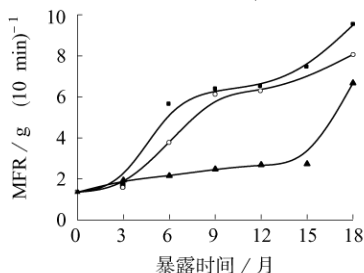
从图 2 还可看出,光是引起 PS 分子量降低的主要因素。7 月~次年 1 月期间,海南太阳光辐照相当强烈,PS 的分子量下降最为剧烈,力学性能降低明显;而 1 月~7 月间,太阳光的辐照强度减弱,PS 的分子量基本保持稳定,力学性能变化不大。因此当在海南进行自然气候暴露试验时,一般选择在 6~7 月份投样,这样可以使试样接受到更多的太阳辐射,加速试样的老化。

3 结论

在海南的自然气候暴露试验表明,水对 PS 试样的各项性能不产生大的影响;PS 试样力学性能的变化受到分子量大小和内应力的综合影响;PS 海南自然老化主要以断链反应为主,光是 PS 分子链断裂的主要因素,波长 370 nm 以上的太阳光也能引起 PS 分子链断裂;PS 的分子量下降与太阳辐照强度紧密相关,所以当在海南进行自然暴露试验时,应该选择在 6~7 月份投样,以获得良好的老化试验结果。

参考文献

- 1 Ranby B, Rabek J F. Photo-Degradation Photo-Oxidation and Photo-Stabilization of Polymers. New York: Wiley-Interscience, 1975. 1
- 2 Francesco A Bottino, Anna Rosa Cinquegrani, Giovanna Di Pasquale, et al. A study on modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene(PS) stabilized by hindered amines(HAS) . Polymer Testing, 2004, 23: 779
- 3 GB/T 14519 - 1993 塑料在玻璃板过滤后的曝光下间接暴露试验方法.
- 4 George Wpych. Handbook of Material Weathering. Toronto: ChemTec Publishing, 1995. 288
- 5 区英鸿,邢春明,李永先,等.塑料手册.北京:兵器工业出版社, 1991. 169
- 6 宋锐,赵军,杨娟,等.物理老化无规聚苯乙烯屈服机理的研究.高等学校化学学报,2001,22(2):303



■—直接气候暴露;○—玻璃板下暴露;▲—百页窗下暴露
图 2 PS 试样海南自然暴露不同时间的 MFR 变化

AGING PHENOMENON OF POLYSTYRENE AFTER NATURE EXPOSURE IN HAINAN

Wang Jun, Chen Mingkun, Dong Chuanqin

(METRC, Guangzhou Electric Apparatus Research Institute, Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT Three nature aging tests under direct exposure, glass and shutter were used to study the appearance, mechanical properties and MFR of PS during the process of nature exposure in Hainan. The influences of daylight, heat, oxygen and water on the aging of PS were investigated. The results showed that the nature aging was mainly in the form of chain rupturing reaction, and the degradation of molecular weight was nearly relative with solar radiation intension. During aging, internal stress generated by the change of sample temperature was an important factor which affected mechanical properties of PS. Water had few effects on the properties of PS.

KEYWORDS polystyrene, nature exposure, aging phenomenon

优惠发售《2000 ~2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》光盘

应广大读者的要求, 我社已将中国工程塑料工业协会加工应用专委会历年论文集加工制作成光盘版, 光盘定价 150 元/盘。需购买的读者请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集光盘”。

“论文集光盘版”主要包括以下内容:

- (1) 2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 337 页)及会议通讯录(约 200 人)
- (2) 2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 373 页)及会议通讯录(约 350 人)
- (3) 2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 351 页)及会议通讯录(约 250 人)
- (4) 2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集全文(正文 270 页)及会议通讯录(约 100 人)
- (5) 2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 339 页)及会议通讯录(约 200 人)

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 5816706 - 808 5947355

电话: (0531) 5816706 - 805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079

欢迎订阅《工程塑料手册》《高技术复合材料制备手册》《纳米改性剂》

《工程塑料手册》

《工程塑料手册》由中国兵器工业集团总经理马之庚、兵器工业集团 53 研究所陈开来研究员主编, 共分两卷(材料卷、应用与测试卷), 28 章, 630 万字。材料卷首先扼要介绍了工程塑料的基础知识、特性、地位与作用, 对热塑性通用工程塑料、特种工程塑料、工程化通用塑料、热固性通用工程塑料、高性能增强塑料、功能塑料、工程泡沫塑料和纳米改性塑料的制备、性能、应用、改性和加工成型工艺与条件等做了较为详细的论述。应用与测试卷对工程塑料选材、配方设计、结构设计、制品设计、制品连接与后处理等进行了介绍, 且辅以实例加以说明; 以各种制品或部件的制备过程形式介绍工程塑料在兵器、电子电气、家用电器、汽车、机械、建筑、化工防腐、航天航空、船舶、体育用品和医疗等领域的应用; 以现行标准为依据, 结合实际分析测试经验, 介绍了工程塑料的化学分析、仪器分析、物理分析、动态分析等测试方法; 而且介绍了老化与防老化等方面的方法与技术。手册突出实用性、科学性、先进性和可操作性。理论论述从简, 实例说明为主, 由浅入深, 通俗易懂。且图文并茂实用性强, 是科研、设计、制造、管理、销售、教学人员和工程技术人员必备的工具书。手册 630 万字, 每套订价 380 元, 欢迎选购!

《高技术复合材料制备手册》

《高技术复合材料制备手册》共 4 篇 25 章, 分别介绍了树脂基复合材料的预浸料制造技术、低压成型、压制成型、挤出成型、RTM 工艺、注射成型以及发展中的新型工艺技术;

碳/碳复合材料制造技术; 功能复合材料中的导电复合材料、压电复合材料与磁性复合材料制造技术; 以及纳米复合材料的插层、共混、原位复合、溶胶-凝胶、LB 制膜、分子组装与包括模板制备技术在内的其他纳米复合材料制备技术。在介绍各工艺技术工艺条件、参数、操作方法和注意事项的基础上, 在每一工艺技术中列举了大量的制备实例, 实用性强, 可供科研、设计、制造和教学人员阅读, 共计 137 万字, 每套订价 108 元。

《纳米改性剂》

该书全面系统的论述了纳米改性剂中的层状纳米改性剂、刚性纳米碳酸钙改性剂、无机纳米粒子改性剂、碳纳米管改性剂、纳米纤维改性剂、光电材料纳米改性剂、磁性材料纳米改性剂、隐身材料纳米吸波改性剂等的性能、制备方法及应用。

该书是从事纳米材料和塑料、橡胶、陶瓷、涂料等材料研究的工程技术人员必读的书籍, 也可作为高等院校相关专业的师生参考书。该书共计 52.4 万字, 每册订价 43 元。

以上订价已含 10% 的挂号邮寄费, 报销发票随书一并邮寄。备有现货, 数量有限。欢迎订购!

电 话: (0531) 5930478 - 6066 13953178347 13210510479

联系人: 王化银 李 萍

地 址: 济南市 108 信箱 邮编: 250031

开户行: 济南市市区农村信用合作社天桥信用社无影山分社

账 号: 901041280016200245715

户 名: 李 萍