

## 改性聚苯乙烯材料自然环境老化研究

何建新,李继红,胡滨,文静

(中国兵器工业第五九研究所,重庆 400039)

**[摘要]** 聚苯乙烯是目前用量最大的通用塑料之一,研究其在典型自然环境下的老化机制,对材料改性和提高产品耐候性具有重要意义。通过对改性聚苯乙烯试样在拉萨和漠河进行户外暴露试验,分析自然环境对材料的物理和化学性能的影响,使用环境扫描电子显微镜(ESEM)观察表面形貌,利用X射线光电子能谱(XPS)研究了改性聚苯乙烯材料表面的老化机理。改性聚苯乙烯材料在拉萨地区老化特别严重,户外暴露2年后,材料的冲击强度下降了41%,样品表面氧原子数分数达到47.21%。

**[关键词]** 改性聚苯乙烯;自然环境老化;ESEM;XPS

**[中图分类号]** TG174.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)05-0026-03

### Study on Natural Weathering Behavior of Modified Polystyrene

HE Jian-xin, LI Ji-hong, HU Bin, WEN Jing

(No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

**[Abstract]** Polystyrene is one of the most popular plastic material. The modified polystyrene samples were exposed in outdoor at Lasa and Mohe natural environment test stations. The effects of natural environment on mechanics performance and weathering mechanism were studied by using ESEM and XPS. The impact strength of plastics sample has decreased by 41 percent after exposure test in Lasa natural environment test station for two years, and the apparent concentration (in atomic, %) of oxygen was up to 47.21%.

**[Keywords]** Modified polystyrene; Natural environment weathering; ESEM; XPS

## 0 引言

聚苯乙烯是品种繁多、应用最广的热塑性塑料之一,其原料来源广、价格低、制造方便,在世界塑料总产量中占第3位。聚苯乙烯的最大特点是成本低、加工方便、硬而刚、透明度好、化学稳定性和介电性能良好、着色性佳,其缺点是由于主链上有相当密布的苯基侧基,阻碍了主碳链的旋转,大分子柔韧性和常温弹性差,质脆,不耐冲击,因而使用受到限制。为改进耐冲击性能和提高其它力学性能,近几十年来,通过不同途径,对聚苯乙烯进行改进,研制并生产了一系列聚苯乙烯的改良品种。

环境扫描电镜(ESEM)是近年发展起来的扫描电镜中的一个分支。它不但具有常规扫描电镜独特的高分辨率和大的特点,而且由于结构特殊,能在环境气氛下直接观察非导体、含水分及未经表面处理的样品。它不但克服了常规扫描电镜无法直接观察很多活的、含水的样品在自然状态下的显微形貌,及一些绝缘的但又不能进行表面喷涂处理的样品的细微结构两大缺陷,而且还能用来对一些微观的表面反应(或变化)进行动态观察,为微观反应过程及其机理的研究提供了有力的工具<sup>[1-2]</sup>。

X射线光电子能谱法是一种较新的气候老化研究方法,对

于聚合物而言,不仅可以定量分析材料表面上的氧、碳、氮等元素,还可以根据元素所处的化学环境不同进行化学态分析<sup>[3]</sup>。XPS测试对光氧化过程中氧原子数量的增加特别敏感,目前利用XPS研究聚合物材料的老化降解主要集中于评价表面光氧化程度<sup>[4-5]</sup>。本文对在拉萨和漠河开展2年户外暴露试验的改性聚苯乙烯样品进行XPS测试,研究样品朝阳面和背阳面的光氧化程度,评价材料的耐候性。

## 1 试验

### 1.1 试验样品

试验样品是改性聚苯乙烯塑料试片,塑料试片包括按照GB/T 1843-1996《塑料悬臂梁冲击试验方法》制成的冲击试片。

### 1.2 试验方法

采用户外暴露试验,自然环境大气暴露试验时间为2年,定期取样进行力学性能检测。

#### 1.2.1 户外暴露试验

户外暴露试验在拉萨和漠河2个试验站进行。试验样品安放在距地面不小于0.5m的暴露架上。塑料试片的暴露面面向正南,同水平面呈45°角,试片之间用绝缘材料做成的夹具将其隔开。

#### 1.2.2 测试

微观形貌观测使用FEI quanta 200环境扫描电子显微镜,对样品不进行预处理,在环境扫描模式下观测。XPS测试仪器

**[收稿日期]** 2008-07-25

**[作者简介]** 何建新(1981-),男,湖北麻城人,硕士,工程师,主要从事自然环境试验工作。

为 Thermo ESCALAB 250, X 射线光源为 Al 靶单色器, 功率 150W, 光斑 500 $\mu$ m, 样品测试前用无水乙醇超声波清洗 20min。

进行自然环境试验的 2 个试验站的地理位置及环境条件如表 1 所示。

### 1.3 试验环境条件

表 1 试验站地理位置及环境因素条件

Table 1 Location and environment of natural exposure sites

试验站	地理位置			平均气压 /hPa	年平均 温度/℃	年平均相 对湿度/%	年日照总 时数/h	年总辐射量 /(MJ·m <sup>-2</sup> )	年降雨量 /mm	降水 pH 值
	东经	北纬	海拔/m							
拉萨	122°23′	53°01′	3 648	653.2	9	46	2 750.9	7 647	580.9	7.2
漠河	94°41′	40°09′	613	944.6	-3.5	70	2 501.0	3 704	491.0	5.9

### 1.4 试验结果

#### 1.4.1 力学性能的变化

在 2 个试验站户外暴露 2 年后, 试样的冲击强度都呈下降的趋势, 在拉萨站的降幅最大, 已从原始的 39kJ/m<sup>2</sup> 下降到 23kJ/m<sup>2</sup>, 下降了 41% (见图 1)。

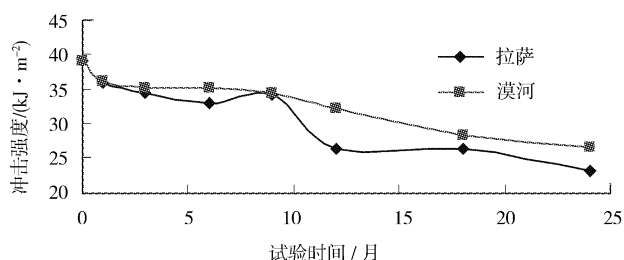


图 1 自然环境试验暴露 2 年试样冲击强度变化

Figure 1 Trend curves of impact strength of samples during outdoor exposure test for 2 years at two natural exposure sites

#### 1.4.2 表面微观形貌的变化

在 2 个试验站户外暴露 2 年后, 试片表面的微观形貌已发生了变化, 不同程度地出现了微裂纹 (见图 2 和图 3)。拉萨站试样的纵向裂纹深而宽, 且横向裂纹已与纵向裂纹相连, 试样表面分裂产生了许多颗粒状物, 从形貌上看拉萨站试样比漠河站试样老化严重。

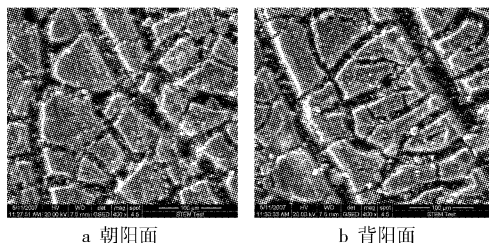


图 2 拉萨站样品试验 2 年后表面微观形貌

Figure 2 Surface appearance of plastics sample aged 2 years at Lasa

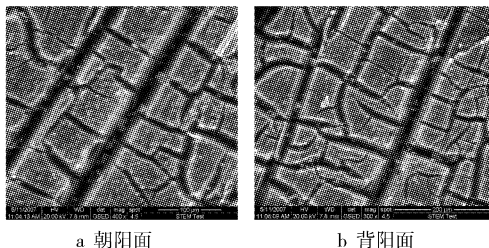


图 3 漠河站样品试验 2 年后表面微观形貌

Figure 3 Surface appear of plastics sample aged 2 years at Mohe

#### 1.4.3 样品表面 XPS 测试

图 4 和图 5 为样品表面 C1s 和 O1s 精细窄扫描结果, C1s 峰位 284.6eV, O1s 峰位 533.0eV。根据 XPS 谱图峰面积, 利用灵敏度因子 (SF) 归一化计算 C 和 O 元素原子数分数, 结果如表 2 所示。

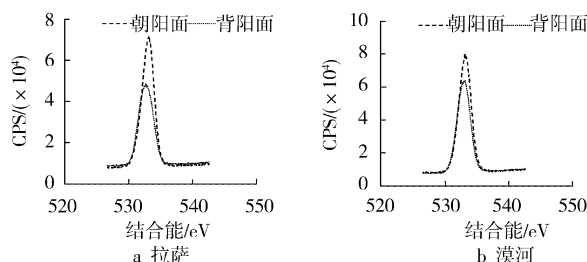


图 4 2 站试验样品 2 年后表面 O1s XPS 谱图

Figure 4 XPS spectrums of polystyrene samples aged 2years at Lasa and Mohe natural exposure site

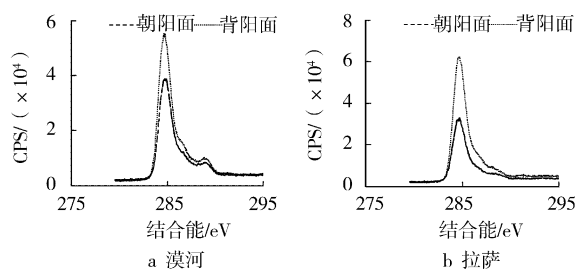


图 5 2 站试验样品 2 年后表面 C1s XPS 谱图

Figure 5 XPS spectrums of polystyrene samples aged 2years at Lasa and Mohe natural exposure site

## 2 分析讨论

### 2.1 XPS 测试结果分析

如表 2 结果所示, 不同环境下户外暴露后样品表面 C 和 O 元素的含量存在较大差异, 说明不同条件下样品表面老化程度不一, 样品表面 O 原子所占比例越大, 说明样品老化越严重。拉萨站样品朝阳面老化最严重, 样品表面 O 原子达到 47.21%, 而其背阳面仅为 24.60%。漠河站样品则不同, 朝阳面 O 原子为 31.32%, 背阳面为 43.00%, 表现出背阳面比朝阳面老化严重。这与漠河站的气候特征相关, 在漠河漫长的冬季中样品表面被积雪覆盖, 而背阳面则一直受到地面反射阳光的照射。

### 2.2 自然环境下聚苯乙烯老化降解机理探讨

聚合物在吸收紫外线等辐射能后, 容易形成电子激发态, 这

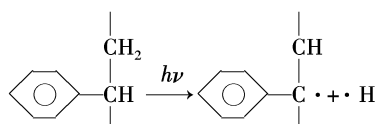
表 2 试样表面 C 和 O 元素相对含量

Table 2 Apparent concentration of C and O on the surfaces of polystyrene samples

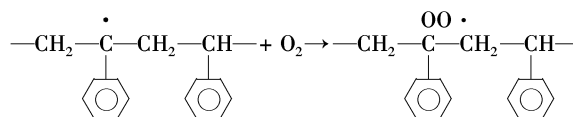
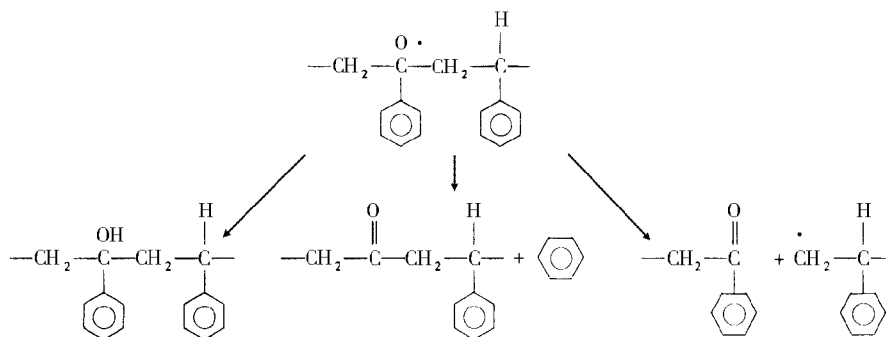
样品	C1s				O1s			
	峰位/eV	峰面积	灵敏度系数	原子数分数/%	峰位/eV	峰面积	灵敏度系数	原子数分数/%
拉萨(朝阳面)	284.64	59 148	1	52.79	533.08	150 504.1	2.93	47.21
拉萨(背阳面)	284.62	59 396	1	75.40	532.63	38 636.87	2.93	24.60
漠河(朝阳面)	284.66	108 065	1	68.68	533.02	140 194.38	2.93	31.32
漠河(背阳面)	284.60	77 861	1	57.00	532.99	167 095.13	2.93	43.00

种激发态分子可能有 2 种变化:一种是通过光物理过程,将吸收的光能转变为波长较长的光或无害的热能释放出去,使激发态分子恢复到基态;另一种是产生光化学过程,使聚合物破坏。在大气环境中,聚合物还要受到氧的影响,造成光氧降解。光氧降解的机理与热氧降解的机理非常相似,也是按引发反应、增长反应和终止反应 3 个阶段进行的。只是光氧降解的激发源较热氧降解更多,此外,增长阶段也会受光的影响<sup>[6]</sup>。

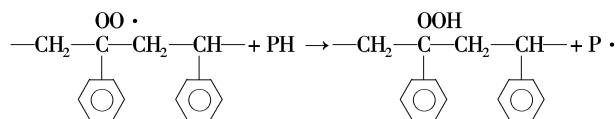
在受阳光辐射( $\lambda \geq 300\text{nm}$ )时,苯环不吸收能量,通过光激发杂质或电荷转移复合物(CTC)引发反应,脱成自由基。电子自旋共振光谱(ESR)已检测出下列自由基,一般认为该自由基是进一步转化的起点:



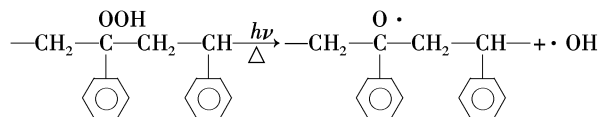
下一步,多苯乙烯自由基与氧反应,利用 ESR 可鉴别出该产物:



接下来的反应包括从添加剂或相邻的链中夺氢,2 种情况都形成 1 个新的自由基:



下一步反应形成在降解聚苯乙烯中经常检测到的最终产物的起点:



烷氧自由基以 3 种方式反应,傅利叶红外光谱分析(FTIR)可鉴别其产物:

### 3 结 论

1) 拉萨站处于洁净的高原地区,空气稀薄、大气中无尘埃,阳光紫外线特别强,塑料在拉萨地区的老化特别严重,拉萨站是进行高分子老化研究的理想试验站点。改性聚苯乙烯试样户外暴露 2 年后,冲击强度下降了 41%。

2) XPS 非常适合于高分子材料的老化研究,特别是自然环境下引起的光氧老化,可以对光氧化过程中样品表面氧原子数量的变化进行定量测定。拉萨站试样户外暴露 2 年后,样品表面氧原子数分数达到 47.21%。

### [参 考 文 献]

- [1] 段岳,邵曼君. 绝缘样品在 KYKY-1500 环境扫描电镜中的直接观察[J]. 化工冶金,1996,17(1):66-70
- [2] 邵曼君. 环境扫描电镜及其应用[J]. 物理,1998,27(1):48-52
- [3] 郭沁林. X 射线光电子能谱[J]. 物理,2007,36(5):405-410
- [4] 徐业彬,冯士芬. 户外绝缘用乙丙橡胶老化研究[J]. 材料研究学报,1999,13(2):158-161
- [5] 冀克俭,张银生. 双酚 A 型聚碳酸酯自然老化的 XPS 研究[J]. 分析测试学报,1993,12(5):89-92
- [6] 伟丕(加拿大). 材料自然老化手册[M]. 马艳秋,王仁辉,刘树华,等译. 北京:中国石化出版社,2004. 235-241