

SBS在不同地区大气老化(腐蚀)试验

李金忠 胡行俊 高敏芝 杨育农

(化工部合成材料研究院 广州 510630)

339.3
TQ 35.2

摘要: 三种SBS材料在我国海南万宁、广州、内蒙海拉尔地区经过半年的户外曝露试验, 该材料在光氧作用下其力学性能迅速下降, 凝胶含量急剧增加, 说明它不耐大气老化, 对紫外光极为敏感, 应用前景在于改性。

1 前言

SBS, 即苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物, 首先是由美国philips石油公司在1963年工业化生产的, 1965年Shell公司用二步聚合法生产成功, 产品以Kraton作商品名推向市场。我国工业化试生产成功, 为我国增加了一个橡胶新品种。同时引起了生产、加工和使用者的注意。

SBS是一种热塑性弹性体, 在高温下具有热塑性, 不用经过混炼和硫化, 可直接用塑料加工设备加工成制品, 在常温下有良好的弹性和较高的强伸性能, 适于制造鞋底、胶管、玻璃门窗密封胶条、胶板和垫圈等, 也适于改性塑料和沥青, 制造油漆和亮油。

鉴于SBS是一种新材料, 又有上述种种优良性能和用途, “八五”期间“合成材料大气腐蚀(老化)数据积累及基础研究”课题选取了SBS作为试验材料之一, 在海南省万宁、广州和内蒙古海拉尔三个地区, 同时进行大气老化试验,

2 材料和试样制备

2.1 材料: SBS有如下三种:

SBS 1 线型结构

SBS 2 星型结构

SBS 3 星型结构, 充环烷油

2.2 配方: 1*、2*、3*、4*。1*为基本配方, 添加0.5%硬脂酸锌, 三种材料都进行基本方试验, 2*、3*、4*是SBS 1和SBS 2材料添加了助剂和稳定剂的配方。

2.3 试样 胶料在6吋炼胶机上混炼, 用平板硫化机压成2mm厚的胶片, 然后按GB528裁成6mm宽的哑铃状试样。

3 曝露试验和检测

哑铃状试样在无应力、应变状态下固定在木框上, 按GB3511方法分别在万宁、广州和海拉尔进行户外大气曝露试验(2*、3*、4*配方仅在广州进行曝露试验)。

* 本试验由国家自然科学基金委资助

曝露面朝正南,与水平面倾斜成 45° 角。按预定试验周期取回试样进行外观和性能检验。

3.1 邵尔A型硬度:按GB531方法用三个哑铃片叠起来进行测定。

3.2 强伸性能:按GB528方法测定

3.3 凝胶含量:置试样于 35°C 甲苯中溶解16小时后,用120*不锈钢网过滤,真空干燥,称重,计算凝胶含量。

4 试验结果和讨论

4.1 外观变化

SBS在三个地区户外曝露六个月的外观变化如表1所示。

SBS 1的1*配方曝露前透明,无色,有光泽,无裂纹。在万宁、广州曝露六个月后变得几乎不透明,呈土黄或褐黄色,稍有光泽,肉眼见到明显的条状裂纹。在海拉尔曝露六个月后的试样其透明性、颜色、光泽和裂纹的变化都较少。这说明,SBS 1的1*配方在南方亚湿润带地区户外曝露时的外观变化,比北方寒温带地区大,SBS 2和SBS 3的1*配方在三个地区曝露六个月时的外观变化同样是南方的显著。

由表1可见,在广州地区曝露的SBS 1的四个配方中,1*、4*不耐大气老化;外观变化较大;2*、3*配方所加的防护体系有耐大气老化的作用,因此,外观变化较小。SBS 2的2*配方虽然肉眼可看到小裂纹,但实际上与SBS 1的2*配方一样,试样受拉伸时,表面节节开裂,但仍保持较好的强伸性能,这说明2*配方的防护体系确有屏蔽作用,也说明,大气老化层是由表及里,3*配方的透明性变化小和变黄程度较轻微,也同样说明了添加防护体系对耐

大气老化的作用。

4.2 强伸性能的变化

选取300%定伸强度、扯断强度、扯断伸长率和永久变形的百分变化率,评价SBS的大气老化速度。计算公式为:

性能百分变化率(%) =

$$\frac{\text{老化后性能} - \text{老化前性能}}{\text{老化前性能}} \times 100\%$$

表2列出了三种SBS的1*配方在三个地区户外曝露半年的强伸性能百分变化率。其中300%定伸强度百分变化率随曝露时间而增加,这说明,SBS在户外曝露中发生了交联。三种SBS曝露后的扯断强度、扯断伸长率和永久变形的百分变化率下降非常快,尤以SBS 3为最快。此外从表2亦可见老化快慢因地区而异。例如,SBS 1曝露15天时,扯断强度百分变化率,万宁为-85%,广州为-62%,海拉尔为-57%;扯断伸长率百分变化率,万宁为-83%,广州为-54%,海拉尔为-40%;永久变形百分变化率,万宁为-77%,广州为-64%,海拉尔为-45%,老化速度的顺序是:万宁>广州>海拉尔。从加速老化程度来看,以SBS 1的扯断强度百分变化率为例,万宁的达到-85%需15天,海拉尔的达到-83%需90天,广州的达到-84%需30天,恰好万宁的比海拉尔的快6倍,比广州的快1倍。

4.3 硬度的变化

用硬度的变化即老化后的硬度与老化前的硬度之差表示材料的老化程度,其值越大,老化程度越大。表3示出SBS 1*配方在三个地区户外曝露后的硬度变化。三种SBS的硬化速度以SBS 3为最快;而且不同地区硬化速度的顺序是万宁>广州>海拉尔。

表1 SBS在三个地区户外曝露6个月时的外观变化

SBS 编号	配方 编号	曝露前的 外 观	曝露6个月时的外观		
			万 宁	广 州	海 拉 尔
1	1	透明, 有光泽 无色, 无裂纹	几乎不透明, 稍 有光泽, 浅土黄色 肉眼见明显的条 状裂纹	几乎不透明, 稍有 光泽, 褐黄色, 肉 眼见明显的条状裂 纹	半透明, 有光泽 浅黄色, 肉眼见 绉纹
	2	不透明, 白色 无裂纹		蛋黄色, 无光泽, 肉眼见绉纹	
	3	半透明, 无裂 纹		半透明, 几乎无光 泽, 微黄色, 肉眼 见极微小裂纹	
	4	半透明, 无裂 纹		几乎不透明, 几乎 无光泽, 浅褐灰色, 肉眼见小裂纹	
2	1	透明, 有光 泽, 无裂纹	半透明, 有光泽, 浅土黄色, 肉眼 见小网状纹	半透明, 有光泽, 浅土黄色, 肉眼见 绉纹	半透明, 有光泽, 浅黄色, 肉眼见 绉纹
	2	不透明, 白色 无裂纹		蛋黄色, 无光泽, 肉眼见小裂纹	
	3	半透明, 无裂 纹		半透明, 无光泽, 微 黄色, 肉眼见绉纹	
	4	半透明, 无裂 纹		几乎不透明, 无光 泽, 褐黄色, 肉眼 见小绉纹	
3	1	透明, 有光泽 无裂纹	几乎不透明, 褐 黄色, 略有光泽, 肉眼见局部裂纹, 余为绉纹	几乎不透明, 褐黄 色, 无光泽, 肉眼 见条状裂纹	半透明, 姜黄而 略带有褐色, 有光 泽, 肉眼见绉纹

表2 SBS 1 # 配方暴露半年时的强伸性能百分变化率

评价 指标	SBS 编号 暴露 时间,天	1			2			3		
		地区			地区			地区		
		万宁	广州	海拉尔	万宁	广州	海拉尔	万宁	广州	海拉尔
300% 定伸 强度 百分 变化 率%	4		21			6			41	
	8		37			10				
	15	—	33	61	—	35	33	—	—	—
	30	—	—	100	—	—	—	—	—	—
扯 断 强 度 百 分 变 化 率 %	4		-34			-38			-86	
	8		-56			-64			-38	
	15	-85	-62	-57	-82	-76	-76	-89	-92	-97
	30	-84	-84	-73	—	—	-81	—	—	-98
	60	-83	-83	-75	—	—	-86	—	—	-86
	90	-82	-83	-83	—	—	—	—	—	—
扯 伸 断 长 率 百 分 变 化 率 %	4		-13			-11			-69	
	8		-35			-33			-74	
	15	-83	-54	-40	-69	-51	-46	-89	-88	-95
	30	-92	-86	-67	-97	-97	-69	-99	-96	-98
	60	-95	-90	-79	-97	-97	-94	-98	-98	-98
	90	-96	-93	-89	-99	-99	-97	-99	-98	-98
	135	-98	-93	-93	-99	-99	-97	-99	-98	-99
	180	-98	-96	-94	-99	-99	-97	-99	-99	-98
永 久 变 形 百 分 变 化 率 %	4		-33			-24			-77	
	8		-48			-38			-81	
	15	-77	-64	-45	-57	-52	-43	-85	-88	-92
	30	-82	-77	-64	-95	—	-62	-98	-96	-94
	60	-91	-82	-77	-95	-98	-95	-98	-96	-98
	90	-91	-82	-82	-98	-98	-95	-100	-96	-96
	135	-91	-82	-82	-98	-100	-90	-100	-96	-96
	180	-95	-86	-82	-98	-100	-90	-100	-96	-96

4.4 广州地区各种配方的耐老化性

SBS 1和2的1*~4*配方在广州地区户外曝露时,强伸性能的百分变化率如图1~图4所示。分析结果可见,这两种胶的1*和4*配方都不耐大气老化,在曝露的头一个月中,强伸性能迅速变坏,明显地

失去了使用价值。而这两种胶的2*和3*配方的强伸性能百分变化率下降较慢,表现出有防护效果。由此证明,添加适当的紫外线吸收剂或稳定剂可改善SBS的耐大气老化性能。

表3 SBS 1*配方在三个地区曝露半年后的硬度变化

评价指标	曝露时间,天	SBS 编号								
		1			2			3		
		万宁	广州	海拉尔	万宁	广州	海拉尔	万宁	广州	海拉尔
硬 度 变 化	4		1			-1			4	
	8		3			0			4	
	15	1	1	1	-1	0	0	5	4	6
	20	3	3	2	1	1	0	6	7	5
	30	5	3	2	2	1	1	8	8	5
	90	5	3	2.5	2	1	1.5	9	9	7
	135	5	4	3	2	1	2	10	10	8
	180	5	5	4	2	2	2	11	13	9

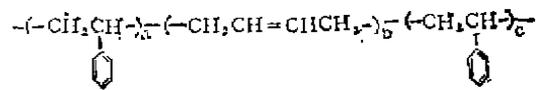
从这两种胶的1*~4*配方硬度变化来看(见表4),3*和2*配方中的防护体系的确对SBS的气候老化起了明显的防护作用。

4.5 凝胶含量

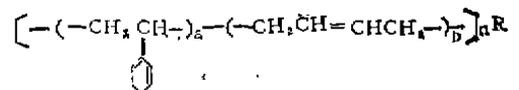
凝胶化是SBS户外老化的又一特征,对生胶和户外曝露后的试样进行凝胶含量测定,结果(见表5)表明,曝露前(0天)试样的凝胶含量与生胶的凝胶含量非常接近,说明制样时加热混练和模压加工对凝胶化影响不大。但经户外曝露后,凝胶含量却急剧增加。如SBS 1和2的1*配方仅曝露2个月,凝胶含量分别从百分之零点几达到了89.0%和87.1%。证明了户外光老化破坏的严重性。此外,3*配方的

凝胶含量低,却显示出防护体系的作用,SBS 3的凝胶含量同样随曝露时间而急剧增加,其值较低的原因是未除去充油量所致。

SBS凝胶化的表现,意味着在大气老化中发生了交联。本试验选用的SBS 1是线型结构,一般用下式表示⁽¹⁾,



所选SBS 2和3(充油50份)是用偶联剂偶联而成的星型结构,一般用下式表示:



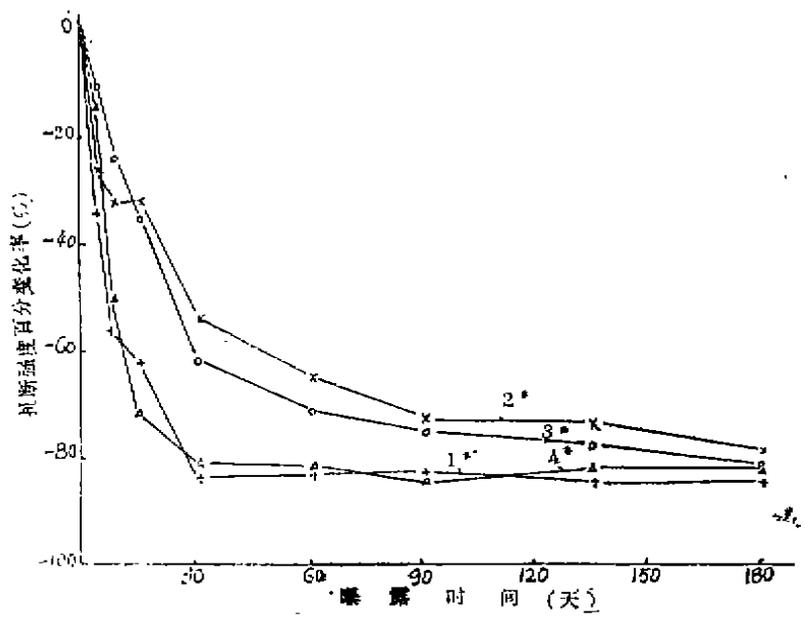


图1 SBS 1 扯断强度百分变化率随曝露时间的变化

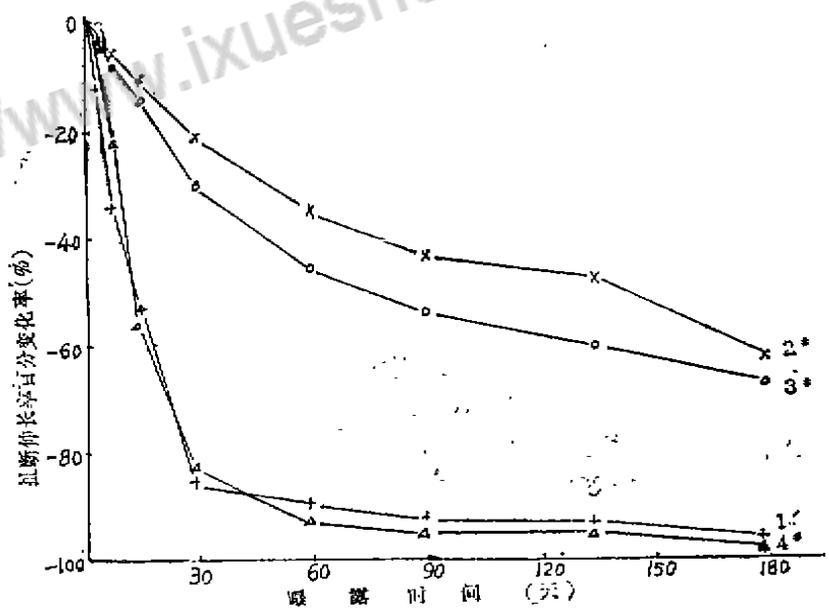


图2 SBS 1 扯断伸长率百分变化率随曝露时间的变化

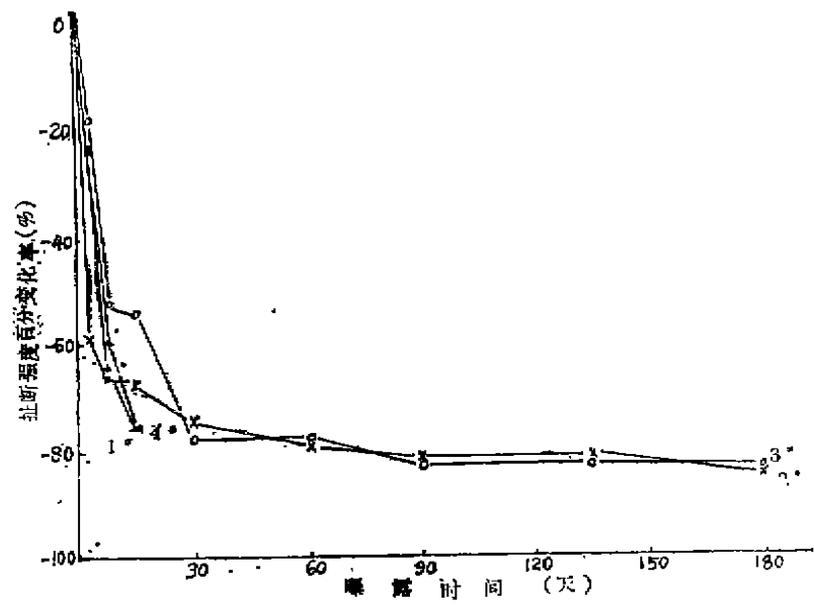


图3 SBS 2扯断强度百分变化率随曝露时间的变化

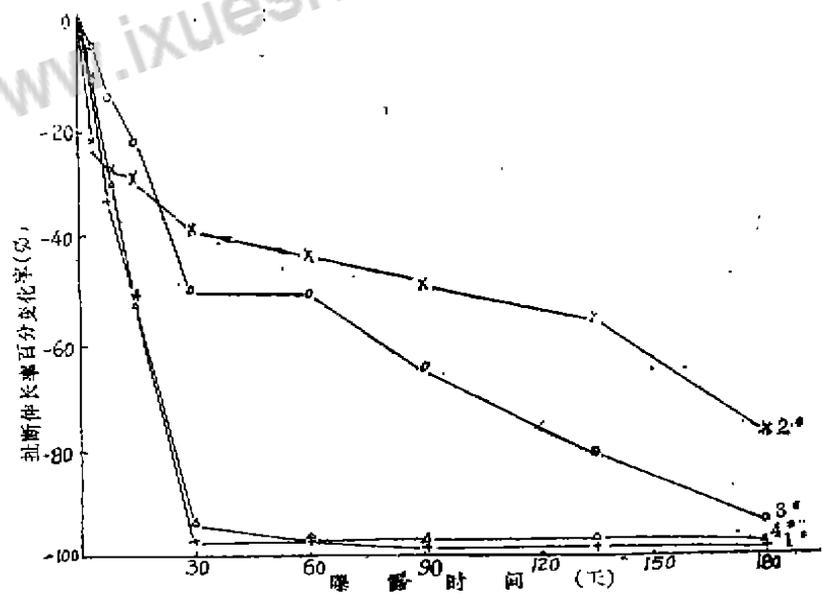


图4 SBS 2扯断伸长率百分变化率随曝露时间的变化

表4 不同配方的SBS在广州户外曝露后硬度变化

编 号	曝露 时间 天	硬 度 变 化			
		1*	2*	3*	4*
SBS 1	4	1	2	-1	-1
	8	3	3	-1	0
	15	1	3	0	1
	30	3	4	0	1
	60	3	4	1	2
	90	3	2	0	2
	135	4	2	0	2
	180	5	2	0	4
SBS 2	4	-1	0	-1	1
	8	0	1	-1	1
	15	0	0	-1	0
	30	1	2	0	1
	60	1	2	0	2
	90	1	0	0	2
	135	1	0	-1	2
	180	2	1	0	2

由上述这两种结构式来看, SBS分子一部分是由硬链段苯乙烯构成的, 另一部分是由软链段丁二烯构成的。在大气老化过程中, 丁二烯部分受光和氧的作用既发生降解, 又发生交联⁽²⁻⁴⁾, 而交联是通过大游离基重新结合或者双键加成进行的。所得产物有, 如右图所示。

由前述测定得知, 凝胶含量随曝露时间而增加。曝露半年后, 1*配方凝胶含量高达90%以上, 这说明SBS大气老化时最后主要发生高度交联, 从而导致试样变脆、变硬。强伸性能迅速下降。

4.6 变色问题

SBS分子的苯乙烯链段属硬链段, 其侧基是苯环, 对主链能起屏障作用, 阻碍

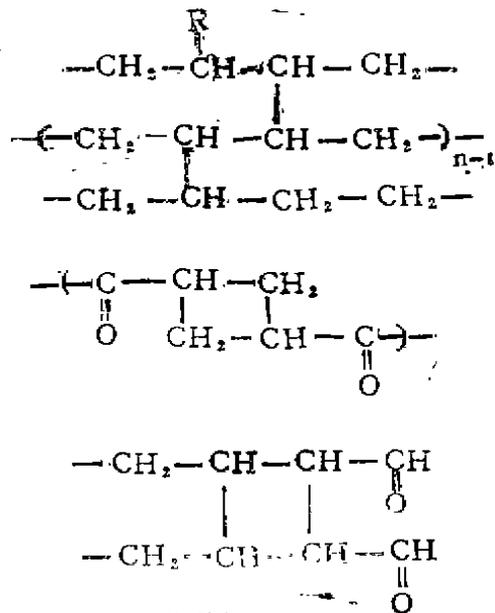


表5 SBS生胶及试片在广州户外曝露前后的凝胶含量

编 号	曝 露 时 间 天	凝 胶 含 量 %		
		1*方	3*方	4*方
SBS 1	生胶	0.10	0.10	0.10
	0	0.17	0.18	0.17
	60	89.0	22.5	87.3
	180	90.1	67.5	87.7
SBS 2	生胶	0.16	0.16	0.16
	0	0.29	0.19	0.35
	60	87.1	63.8	82.7
	180	90.8	81.6	85.0
SBS 3	生胶	0.26		
	0	0.14		
	60	65.4		
	180	68.8		

氧的扩散,即起位阻效应,妨碍氧袭击主链,但它本身仍能发生光氧化和分解,生成一些生色基团,如醌甲烷、羰基。另外主链上也会生成生色的共轭双键⁽⁶⁻⁸⁾。丁二烯链段在光氧老化中可能生成生色的羰基和共轭双键⁽²⁾,因此,SBS经户外曝露后颜色变深。

SBS 3 充有环烷油,在户外曝露时变色特别严重,这是因为环烷油本身变色而加剧了材料的变色。从变色角度来看,环烷油是由光致变色和光致不变色两大部分组成的⁽⁷⁾,光致变色部分的主要成分蒽、菲、吡啶等是染料母体,基内含有生色团 >C=C< 等不饱和键,在光照射过程中导入生色团 >C=O ,同时也产生羟基-OH、羧基-COOH等助色团,生色团和助色团复杂的相互作用导致发生褐色污染。

5 结束语

三种SBS在户外进行半年大气曝露试验,可以得到如下结论:

5.1 SBS不耐户外大气老化,在光氧作用下性能迅速变坏,特别是充油的SBS 3,变坏速度更快,因此,为了适应户外使用,应着眼开发SBS的改性材料。

5.2 SBS在南亚湿热带户外大气老化速度比在北方的寒温带快,而在南亚湿热带户内贮存试样试验一年的性能,都还没有很大的变化(待发表)。由此说明,该种材料对紫外线辐射极为敏感,所以适当添加防护剂确能改善其耐大气老化性能。

5.3 根据凝胶含量急剧增加判断,SBS户外大气老化以交联为主。

5.4 环烷油会加速SBS户外大气老

塑料, 暴露试验, 颜色, 性能变化

22 — 30

32

老化与应用

1994年第1期

塑料曝露于玻璃下日光或自然气候或人工光后颜色和性能变化的测定研究

朱福海

(化工部合成材料研究院 广州510630) TQ 20.77

摘要: 本文报导以多种塑料试样在不同的暴露试验过程中颜色及性能变化测试方法的研究结果, 试验研究以ISO4582为主要参考, 验证其所推荐的测定颜色及性能变化的主要方法之可行性, 并探讨了若干有助于评价塑料老化过程中样品外观、颜色及性能变化的简易方法。

1 前言

随着我国化学工业标准化的加强与完善, 我国已制订了多种不同暴露方法的塑料老化试验国家标准, 但在试验中, 老化变色以及有关性能的测定, 至今尚未有统一的方法和正式的标准, 不利于各种老化试验结果的比较, 而且, 在标准化的老化

试验体系中亦必需有一个可供各种老化试验中尽可能统一采用的国家标准, 以免各种老化方法标准的性能测试部分繁琐罗列重复, 从而使我国G 2-2体系的塑料老化试验方法部分更趋完善合理。

国际上工业先进国家早已制订有这种标准, ISO亦于1980年发布了ISO4582, 为向国际标准靠拢, 我们以ISO4582为主

化, 引起变色, 为了提高充油胶的质量, 应选用耐大气老化性好的油。

参考文献

1. 秋叶光雄, 石丸晓, 聚合物文摘(日文) Vol. 44, No. 2 (1992)。
2. C. David, F. Zabeau and R. A. Jacobs, polym. Engng. Sci, Vol. 22, No. 14 (1982)
3. 朱敏主编, 橡胶化学与物理, 化学工业出版社, 1984年12月第1版

4. S. W. Beavan and D. Philips, Rubb. Chem. Technol., Vol. 48, No. 4 (1975)

5. W. L. 霍金斯著, 吕世光译, 聚合物稳定化, 轻工业出版社, 1981年第1版。

6. R. 盖希特等编, 陈振兴等译, 塑料添加剂手册, 中国石化出版社, 1992年第1版。

7. 棚谷笃志郎, 日本橡胶协会志, (日文) Vol. 43, No. 1970 (9)

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [试验钢在不同大气环境下的腐蚀性能研究](#)
2. [SBS在不同地区大气老化\(腐蚀\)试验](#)
3. [秸秆还田免耕抛秧不同施肥水平对比试验](#)
4. [低压聚乙烯大气腐蚀与人工气候老化对比试验研究](#)
5. [不同暴露时间下不锈钢在典型地区大气腐蚀的灰色分析](#)
6. [不同纬度HDPE大气老化](#)
7. [SBS改性沥青光老化性能试验研究](#)
8. [热镀锌板在不同地区的大气腐蚀](#)
9. [钢的大气腐蚀的模拟试验](#)
10. [塑料大气腐蚀试验研究](#)