

典型干热自然环境对聚苯乙烯分子结构的影响

揭敢新, 刘 鑫*, 陶友季, 郭燕芬, 胡利芬

(中国电器科学研究院有限公司, 工业产品环境适应性国家重点实验室, 广东 广州 510663)

摘 要: 选择吐鲁番和若羌 2 个典型干热自然环境开展为期 1 年的自然大气暴露试验, 研究了聚苯乙烯(PS)在干热自然环境下分子结构的变化, 并对老化后的 PS 进行傅里叶变换红外光谱、凝胶渗透色谱和差示扫描量热分析。结果表明, PS 发生光氧化反应并发生分子链断裂, 导致其相对分子质量降低、相对分子质量分布变宽和玻璃化转变温度降低。

关 键 词: 聚苯乙烯; 干热环境; 分子结构; 羰基指数; 相对分子质量; 相对分子质量分布; 玻璃化转变温度
中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9278(2013)06-0052-04

Effect of Natural Weathering on Molecular Structure of Polystyrene in Typical Dry-hot Environment

JIE Ganxin, LIU Xin*, TAO Youji, GUO Yanfen, HU Lifan

(State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute Ltd, Guangzhou 510663, China)

Abstract: In order to study the molecular structure changes of polystyrene in natural dry-hot environment, outdoor exposure test was performed in Turpan and Ruqiang for one year, and FTIR, GPC, and DSC analysis were performed thereafter. It showed that photo-degradation and chain scission occurred, resulting in the decreasing of molecular weight, broadening of molecular weight distribution, and lowering of glass transition temperature.

Key words: polystyrene; dry-hot environment; molecular structure; carbonyl index; molecular weight; molecular weight distribution; glass transition temperature

0 前言

PS 作为五大通用塑料之一, 其结构与性能被广泛的研究^[1-3]。由于 PS 的分子链上交替连接着侧苯基, 增加了 PS 的化学活性, 长期在户外使用容易被氧化而变黄^[4], 这也限制了 PS 材料制品的使用。

自然环境试验也称为自然大气暴露试验, 始于 1839 年, 是将材料(产品)长期暴露于某种自然环境中以确定其对材料性能影响(规律)的实验^[5]。尽管近年来环境试验设备得到了前所未有的发展, 但仍难以完全模拟天然环境条件, 因此, 自然环境试验仍是十分必

要^[6]。经过长期的研究发现, 对气候老化试验来讲, 热带/亚热带气候与干热沙漠气候老化效果最为明显, 因此将其作为气候老化试验基准点。我国新疆维吾尔自治区属于典型的亚热带气候, 中东部的吐鲁番地处天山东部山间盆地, 又称“火州”, 属于干热气候; 东南部的若羌位于塔克拉玛干大沙漠东南缘, 属于干热沙漠气候。本文为了考察 PS 材料在干热气候下分子结构的变化, 在吐鲁番与若羌开展为期 1 年的自然大气暴露试验。

1 实验部分

1.1 主要原料

PS, 158K, 扬子巴斯夫苯乙烯系列有限公司。

1.2 主要设备及仪器

注塑机, BT-150, 广州博创机械股份有限公司;
傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), NEXUS 870, 美

收稿日期: 2013-03-07

国家 973 计划课题项目(2012CB724605); 国家自然科学基金项目(51133005)

* 联系人, liuxin@cei1958.com

国尼高力公司;

凝胶渗透色谱仪(GPC), Waters1515-2414, 美国沃特世公司;

差示扫描量热仪(DSC), Q20, 美国 TA 公司。

1.3 样品制备

采用注塑机将 PS 粒料注射成型, 工艺条件: 料筒温度为 200 °C, 模具温度为 70 °C, 注射温度为 200 °C, 注射压力为 45 MPa, 样品尺寸为 50 mm×80 mm×3 mm, 样品表面光洁。

1.4 性能测试与结构表征

按 GB/T 3681—2000 将 PS 在若羌与吐鲁番试验站进行自然大气暴露试验。试验样品放置于距地面不小于 0.5 m 的暴露架上。样品暴晒面面向正南, 同水平面呈 45°角, 样品之间间隔一定距离。试验时间为 1 年, 定期取样进行分子结构测试;

FTIR 分析: 取自然老化前后的样品表层, 与溴化钾研磨压片后, 分析其结构的变化;

GPC 分析: 取自然老化前后的样品表层, 溶解于四氢呋喃(THF)中, 摇匀过滤后, 分析其相对分子质量与相对分子质量分布的变化;

DSC 分析: 称取适量的自然老化前后的样品表层

并放入坩埚中, 分析其玻璃转化温度(T_g)变化, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 10~240 °C。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

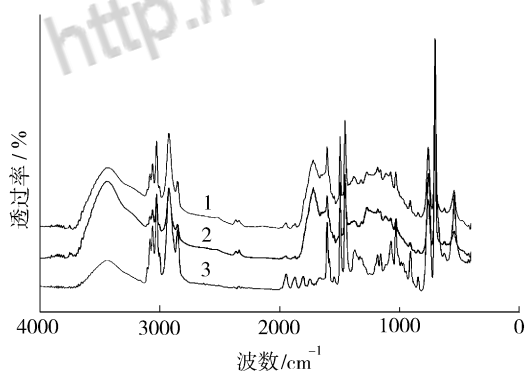
吐鲁番与若羌 2 个干热试验站的自然环境数据见表 1^[7-8]。PS 试样片在吐鲁番与若羌经过 1 年自然大气暴露试验后表面层的 FTIR 谱图见图 1。从图 1 可以看出, 经过 1 年的自然老化, 吐鲁番与若羌试样表面层的 FTIR 谱图在 1720 cm^{-1} 处出现了羰基的伸缩振动吸收峰。已有研究表明, 在自然环境下, PS 分子受到辐照时脱氢形成自由基, 并经过一系列的反应形成最终形成喹啉并甲烷结构^[9], 如图 2 所示。为了进一步研究 PS 材料羰基指数的变化, 分别对吐鲁番与若羌不同老化时间段的 PS 样品表面进行 FTIR 分析, 并且计算羰基指数^[10]。

图 3 为 PS 的羰基指数与老化时间的关系曲线, 可以看出, 随着自然大气暴露试验时间的延长, 羰基指数逐渐增大。对比吐鲁番与若羌两个试验站的试样, 吐鲁番的羰基指数大于若羌的, 因此 PS 材料在吐鲁番老化较严重。

表 1 吐鲁番与若羌自然环境数据

Tab. 1 Environmental data of the Turpan and Ruqiang

试验站	年平均温度/°C	气温年较差/°C	降雨量/mm	年平均相对湿度/%	年辐照总量/ $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$
若羌	11.9	36.0	10.1	39.0	5707.8
吐鲁番	17.6	45.7	7.6	27.9	5610.4



1—若羌 2—吐鲁番 3—原始

图 1 PS 自然大气暴露试验 1 年后 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of PS after 1 year natural weathering

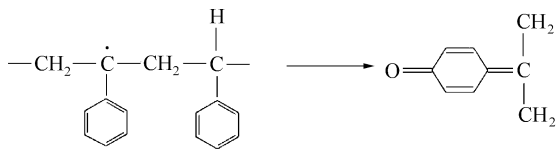


图 2 PS 的光氧化降解

Fig. 2 Photo-oxidative degradation of PS

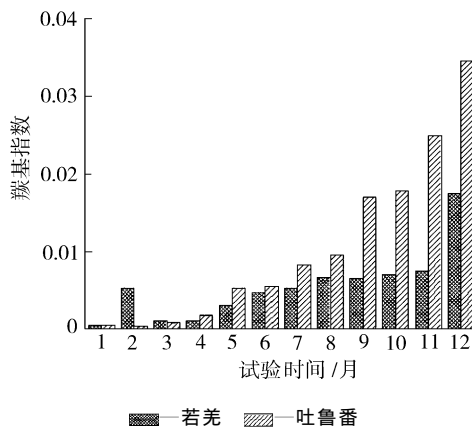


图 3 PS 自然大气暴露试验不同时间段羰基指数的变化

Fig. 3 Changing curve of carbonyl index with natural exposure time of PS

2.2 GPC 分析

PS 在吐鲁番与若羌进行 1 年自然大气暴露试验后的数均相对分子质量及相对分子质量分布见表 2。随着试验时间的延长, PS 的相对分子质量逐渐降低, 相对分子质量分布变宽, 说明老化后 PS 中较小相对分子质量物质的含量大于老化前的含量, 分子链发生断

裂。进行自然大气暴露试验 1 年后,若羌试验站 PS 的数均相对分子质量降低了 75 %;吐鲁番试验站的降低了 45 %。

表 2 PS 自然大气暴露试验 1 年后的数均相对分子质量及其分布变化

Tab. 2 Changes of number-average molecular weight and its distribution of PS after 1 year natural weathering test

实验站	试验时间/月	数均相对分子质量 / $\times 10^4 \cdot \text{mol}^{-1}$	相对分子 质量分布
若羌	0	3.68	7.92
	3	4.89	4.48
	6	2.15	10.33
	9	2.21	6.88
	12	0.94	10.87
吐鲁番	0	3.68	7.92
	3	5.35	5.74
	6	3.05	8.16
	9	2.73	8.72
	12	1.97	9.90

2.3 DSC 分析

从分子结构上讲,玻璃化转变是聚合物无定形部分从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象^[11]。 T_g 是聚合物的重要特征参数,直接影响材料的使用性能和工艺性能。表 3 给出了 PS 在吐鲁番与若羌两地进行自然暴露试验一定时间后的 T_g 。可以看出,随着试验时间的延长,PS 的 T_g 都逐渐降低,这与老化过程中 PS 相对分子质量变小有关。

表 3 PS 自然大气暴露试验 1 年后 T_g 变化

Tab. 3 GTT of PS after 1 year natural weathering test

实验站	试验时间/月	$T_g/^\circ\text{C}$
若羌	0	107.19
	3	106.48
	6	104.34
	9	107.49
	12	104.52
吐鲁番	0	107.19
	3	106.54
	6	103.50
	9	107.64
	12	101.64

通常情况下,材料的 T_g 随着相对分子质量的增大而提高,单体及低聚体的残余会使材料的 T_g 降低^[13]。结合自然暴露试验后 PS 表面的 FTIR、GPC 和 DSC 分析,发现随着老化时间的延长,PS 的相对分子质量逐渐变小,相对分子质量分布变宽, T_g 也有所降低。由于气候条件,如温度、湿度、含氧量等的区别,PS 在吐鲁番和若羌老化的程度和机理有所区别,还有待进一步研究。

3 结论

(1)随着自然大气暴露试验时间的延长,PS 的羧

基指数增加;

(2)随着自然大气暴露试验时间的延长,PS 的数均相对分子质量变小,相对分子质量分布变宽, T_g 降低。

参考文献:

- [1] Yozo Chatani, Yukio Shimane, Tomoko Inagaka, et al. Structural Study of Syndiotactic: 1. Polymorphism[J]. Polymer, 1992, 33(2): 488-492.
- [2] S M Wecker, Theodore Davidson, J B Cohen. A Structural Study of Glassy Polystyrene[J]. Journal of Glassy Polystyrene, 1972, 7(11): 1249-1259.
- [3] 马 斐, 陈 浩, 王 颖, 等. 改性胶粉对聚苯乙烯结构及力学性能的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2010, (5): 553-556.
Ma Fei, Chen Hao, Wang Ying, et al. Effects of Modified Rubber Powder on Structure and Mechanical Properties of Polystyrene[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2010, (5): 553-556.
- [4] 黄 丽. 高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 53-55.
- [5] 祝耀昌, 王建刚. 各种环境试验的特点及其应用分析[J]. 航空标准化与质量, 2005, (1): 40-44.
Zhu Yaochang, Wang Jiangang. Characteristics of Different Types of Environmental Tests and an Analysis of Their Application[J]. Aeronautic Standardization & Quality, 2005, (1): 40-44.
- [6] 闫 杰, 刘丽红, 纪春阳, 等. 国内外自然大气环境试验的发展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(1): 69-75.
Yan Jie, Liu Lihong, Ji Chunyang, et al. Development of Natural Atmosphere Environment Test in the World[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(1): 69-75.
- [7] 曼尼萨汗·吐尔隼, 吐尔逊·哈斯木, 阿依先木·司马义. 若羌县 48 年来气候变化特征研究[J]. 干旱区资源与环境, 2010, 24(8): 91-95.
Manisahan · Tursun, Tursun · Kasim, Ayixmu · Amat. Climate Change in Ruoqiang County[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2010, 24(8): 91-95.
- [8] 陈荣芬, 阿不都·茹苏里. 吐鲁番盆地干热气候的形成及其利用[J]. 新疆大学学报, 1987, 4(1): 87-101.
Chen Rongfen, Arbdu Rusuli. The Pormation and the Utilization of the Arid-hot Climate in Turupan Basin[J]. Journal of Xinjiang University, 1987, 4(1): 87-101.
- [9] 马艳秋, 王仁辉, 刘树华, 等. 材料自然老化手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 296-300.
- [10] Emerson Lourenco, Maria Isabel Felisberti. Photochemical Aging of In-situ Polymerized Blends of Polystyrene

- and Poly [acrylonitrile-g-(ethylene-co-propylene-co-diene)-g-styrene] (AES)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2968-2978.
- [11] 韩哲文. 高分子科学教程[M]. 上海: 华东理工大学, 2001: 324-326.
- [12] 刘国栋, 张福强, 张丽娇, 等. DSC 法测定 PS 玻璃化温度的再研究[J]. 高分子学报, 2010, (9): 1065-1069.
- Liu Guodong, Zhang Fuqiang, Zhang Lijiao, et al. Glass Transition Temperature of Polystyrene Determined by DSC Revisited. Acta Polymerica Sinica, 2010, (9): 1065-1069.
- [13] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 103-115.

(本文编辑: 赵 艳)

“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”载誉重返羊城 逾 2900 企业展示高新橡塑设备及材料 尽显国际大展风采

顺应行业发展之势,“CHINAPLAS 2013 国际橡塑展”继往开来,于 5 月 20 日在广州琶洲中国进出口商品交易会展馆隆重开幕,为全世界制造业展示一个前瞻性强、着重持续发展并融合橡塑应用及创新科技的商贸平台。

展会回归羊城规模更创新高

自 1983 年创办以来,“CHINAPLAS 国际橡塑展”有赖于国内橡塑行业的持续增长,展会规模迅速扩大。本届展会面积再创新高,首次达到 220000 m²,比 2011 年的广州展会大幅增加 22 %。

来自全球 38 个国家及地区的 2900 家展商,展示超过 3200 台机械及最新橡塑化工及原材料,比去年展出的机械增加 28 %。此外,展会获得 15 个国家及地区组织展团支持。

先进设备及材料同台竞技

为吸引观众眼球,众多展商摩拳擦掌,精心准备,竞相展示各自的“杀手锏”。设备方面,如威猛巴顿菲尔为协助企业自动化,展示全新推出的称重式混料技术、W808 机械手;佛山巴顿菲尔辛辛那提展出 conEX, 新系列锥形双螺杆挤出机;雅琪集团针对包装行业推出了 LIN-90-TSI 25L 桶全自动吹瓶机,可实现 20~30 L 工业桶的单模头、双模头生产;香港模具协会则展示一系列前沿设备,如香港制五轴数控工具机、24000 转高速机原身出精成形加工及 CAMDER 五轴钻铣复合机床;阿博格推出用于包装生产的混合动力 AllrounderHidrive,可在 3.5 s 内生产冰激凌杯;Bandera 展示其双螺杆挤出技术,该技术应用于食品和工业包装,以及 ID 卡、3D 卡片材生产等特殊领域;南京科锐挤出机械展出最新改进型的水下切粒机,并在现场进行演示。材料方面,如普立万针对医疗用品市场,推出 Geon HC 聚氯乙烯材料,这种材料具有难以察觉的气味特质;瓦克化学展出其 GENIOPLAST Pellet S 有机硅塑料添加剂,为汽车内饰件提供全面而长效的抗擦性能;巴斯夫展示其创新概念冰箱 coolpure1.1,利用多功能性聚氨酯减少能源消耗及提供软触摸门把手。

同期活动为未来建筑奠基

“CHINAPLAS 国际橡塑展”每年均会举办别出心裁的同期活动,今年传承“橡塑科技·成就未来”的信念,举办一项名为“筑·光”的同期活动,聚焦于塑料作为新型建材这一应用领域。“筑·光”活动由 4 个部分组成。第一部分为展示“筑·光概念房”,第二部分的论坛活动旨在方便观众与赞助商、业界专家交流,以激发思维及创意,第三部分活动是未来概念房设计比赛作品展示,第四部分则是“塑料建材展示区”。

此外,展会现场特定的休息区内设有“Design Loft 创意休闲阁”。广州美术学院的学生利用由参展商或废旧物料回收公司提供的薄膜、塑料管道、橡胶、塑料瓶等橡塑材料,设计富具未来感而独特的“创意椅子”作为休息区的摆设,让观众在观展之余可欣赏新生代的创意作品。

同期多元研讨会促进业界交流

生物塑料市场的发展继续火热,主办方在广州军区珠江宾馆隆重召开“第五届中国国际生物塑料应用研讨会”,深入探讨生物塑料的发展现状及趋势、相关的低碳经济及生物塑料相关政策。

除此之外,由《CPRJ 中国塑料橡胶》及欧洲塑料信息网(PIE)联合主办的“中国塑料产业国际 OEM 合作与社会责任高峰论坛”也成功举行,深入探讨如何促进消费电子、家用电器、电气行业的高质量 OEM 协作,和以社会责任为主体的消费品、食品和医药行业的环保包装与社会可持续发展的内容。

展会同期举行超过 50 场技术交流会,主题涵盖橡塑新材料及机械设备介绍,塑料橡胶如何应用于汽车配件、包装、电线电缆、薄膜、医疗等领域,为各行业观众提供有效交流渠道,并为企业升级转型做好准备。

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. [典型干热自然环境对聚苯乙烯分子结构的影响](#)
2. [有机颜料系列讲座\(3\)-有机颜料的分子结构和晶体结构对其应用性能的影响](#)
3. [论棉花马克隆值对染色性能的影响](#)
4. [分子结构修饰对PPV类衍生物性能的影响](#)
5. [一个拿枪的哥萨克农民——《静静的顿河》中的潘苔莱形象](#)
6. [矿产资源的开发利用对自然环境的影响](#)
7. [人类活动对长白山典型区域自然环境的影响](#)
8. [电化学氧化对碳纤维表面分子结构的影响](#)
9. [湿热环境户外自然老化对PS分子结构的影响](#)
10. [自然环境对船舶操纵的影响与控制](#)