

# 湿热环境户外自然老化对 PS 分子结构的影响\*

郭燕芬,陶友季,马 坚,揭敢新,张晓东,胡利芬,刘 鑫,王 俊

(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:**选择性选取 3 个典型湿热气候地区(琼海、三亚、广州)对聚苯乙烯(PS)进行户外自然老化试验,利用傅里叶变换红外光谱仪和扫描电子显微镜等手段对老化前后 PS 的分子结构和表面形貌进行分析,研究其在典型湿热气候下的老化行为。结果显示:PS 在不同湿热气候地区的老化程度由大到小顺序为:广州>琼海>三亚;在户外老化过程中 PS 分子链的断裂导致表面裂纹不断加深和扩展。

**关键词:**聚苯乙烯;湿热;自然老化;分子结构;表面形貌

中图分类号:TQ325.2 文献标志码:A 文章编号:1001-9456(2013)03-0108-05

## Effect of Weather Degradation on Molecular Structure of Polystyrene in Humid and Hot Environment

GUO Yan-fen,TAO You-ji,MA Jian,JIE Gan-xin,ZHANG Xiao-dong,HU Li-fen,LIU Xin,WANG Jun

(State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products,

China National Electric Apparatus Research Institute Ltd.,Guangzhou,Guangdong 510663,China)

**Abstract:** Three different typical hot and humid exposure fields were chosen for outdoor weathering test for PS. The natural weathering behavior of PS was studied by FTIR and SEM. The molecular structure and the morphology changes of PS after natural weathering were discussed respectively. Result showed that the degree of degradation of PS in different hot and humid environment sequence as Guangzhou, Qionghai and Sanya. During the degradation, chain scission occurred to PS, which led to the deepened and spread of the cracks.

**Key words:** polystyrene; hot and humid; natural weathering; molecular structure; morphology

聚苯乙烯(PS)因其出色的光学性能、优良的电绝缘性能、刚性和耐腐蚀性等优点,而被广泛应用于各领域。

我国幅员辽阔,各地自然环境条件相差较大,不同的光、热、水等自然环境因素的综合作用会对聚苯乙烯的老化产生不同的影响。其中琼海、三亚、广州三地均为典型湿热气候类型,存在年平均温度、湿度高,阳光辐射强烈,对塑料性能影响大等特点<sup>[1-11]</sup>,这些自然条件会加速聚苯乙烯在使用过程中的老化进程。因此,对聚苯乙烯在典型湿热环境中的自然老化行为研究,有明确的针对性和重大的现实指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚苯乙烯(PS):158K,江苏南京扬子巴斯夫公司。

### 1.2 自然曝晒试验

按 GB/T3681-2000《塑料大气暴露试验方法》于 2011 年 7 月

24 日至 2012 年 7 月 24 日在琼海、三亚、广州这 3 个典型湿热气候类型的大气暴露试验场,开展为期 1 年的无背板户外自然曝晒试验,曝晒角为南向 45°。3 个自然曝晒试验场的环境数据见表 1。每月取样 1 次,进行 FTIR、GPC 以及 SEM 测试。

表 1 典型湿热气候类型曝晒试验场的环境数据

地点	平均温度/℃	平均相对湿度/%	辐照总量/(MJ/m <sup>2</sup> )	降水量/mm
琼海	24.3	80	3 593.802	2 022.4
三亚	25.6	73	5 030.1	1 344.4
广州	23.0	72	4 143.15	482.1

琼海、三亚是典型的湿热气候,日照时间长、高温高湿;广州是亚湿热气候,年平均气温、湿度都较海南、三亚稍低,降水量与海南、三亚相比更是大幅偏低,但其辐照量在三地居中。3 个典型湿热气候地区的光、热、水等气候特点在表 1 中都有了较好体现。

\* 收稿日期:2012-12-18

基金项目:国家 973 计划课题(No. 2012CB724605);国家自然科学基金重点项目(51133005)。

作者简介:郭燕芬(1986-),女,硕士研究生。

通信联系人:陶友季(1981-),男,博士,主要从事高分子老化研究。E-mail:taoyj@cei1958.com。

### 1.3 性能测试和结构表征

#### 1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析

刮取户外自然曝晒前后试样的曝晒面表层,与 KBr 研磨压片,用美国 Thermo Nicolet 公司的 NEXUS 670 型 FTIR 红外光谱仪对老化过程中聚苯乙烯进行分析。

#### 1.3.2 扫描电镜 (SEM) 表征

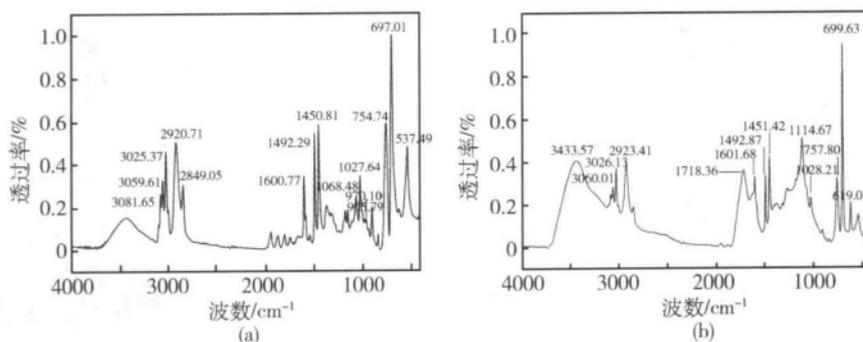
用德国 Carl Zeiss 公司的 Zeiss-EVO 18 扫描电镜观察老化前后的试样表面形貌。待测试样裁成 15 mm × 15 mm,表面做

喷金处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS 老化前后的红外分析

图 1 分别为 PS 未老化及老化 12 个月后的红外谱图,聚苯乙烯的主要红外吸收峰的归属见表 2。由图 1 可见,经过 12 个月户外老化后,PS 在 900 ~ 1 300 cm<sup>-1</sup>、1 500 ~ 1 800 cm<sup>-1</sup> 和 3 000 ~ 3 800 cm<sup>-1</sup> 出现较宽的吸收峰,分别对应的是光氧化过程中产生的醚和酯、羰基化合物和羟基的特征吸收峰<sup>[12]</sup>,说



(a) 未老化;(b) 老化后。

图 1 PS 的 FTIR 谱图

表 2 聚苯乙烯的红外谱图主要吸收峰的归属

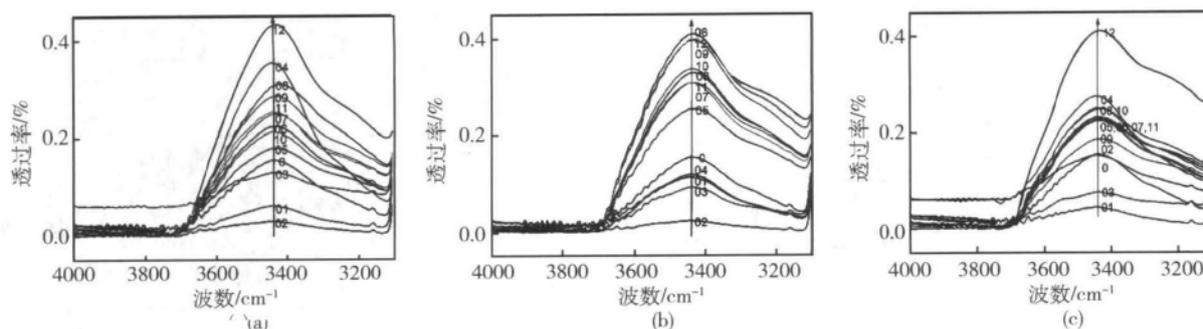
波数/cm <sup>-1</sup>	归属
1 601, 1 492, 1 451	芳烃骨架伸缩振动
755, 698	单取代苯环
970	反式不饱和基团的 C-H 面外弯曲振动
905	封端乙烯基 CH <sub>2</sub> C-H 的弯曲振动
1 718	酮类或羰基的 C=O 伸缩振动
3 433	氢过氧化物或醇类的 O-H 振动
3 081, 3 059, 3 025	芳环或烯类的 C-H 伸缩振动
2 920, 2 849	饱和 C-H 伸缩振动
1 068, 1 027	苯环上 C-H 面外弯曲振动的倍频和合频峰
1 601, 1 492, 1 451	=CH <sub>2</sub> 或 -C-H 变形振动
1 114	酯类的特征吸收峰

明 PS 在光照过程中发生光氧化反应。同时由图 1 (b) 可见,由于双键在光氧化过程中容易受到破坏,经过 12 个月户外老化后,PS 在 970.10 cm<sup>-1</sup> 处的碳碳反式双键以及 905.79 cm<sup>-1</sup> 处的乙烯基封端的 CH<sub>2</sub>C-H 的弯曲振动吸收峰减弱或消失<sup>[13]</sup>。

聚合物在光氧化过程中会产生过氧化物、含羰基化合物和不饱和双键等,利用红外光谱,对这些基团进行分析,可以了解聚合物的光氧化反应机理。其中最主要是分析了羰基化合物 (1 500 ~ 1 800 cm<sup>-1</sup>) 和氢氧基化合物 (3 000 ~ 3 800 cm<sup>-1</sup>) 的红外吸收峰。文章主要通过羟基化合物以及羰基化合物的红外吸收峰在户外自然曝晒过程中的变化来考察 PS 在湿热环境下自然老化对其分子结构的影响。

### 2.2 不同湿热环境对 PS 老化性能的影响

图 2 是 PS 在不同地方户外老化不同时间后羟基化合物的



(a) 琼海;(b) 三亚;(c) 广州。

图 2 不同地点的羟基吸收带随户外自然曝晒时间变化的 FTIR 谱图

吸收谱图。其中 0 代表未经曝晒原始试样, 01 代表曝晒 1 个月, 以此类推。由图 2 可见, 随着户外老化时间的增加, 羟基吸收峰的强度不断增大, 说明 PS 在户外老化过程中发生光氧化反应, 并且随着老化时间的增加, 这一作用愈加明显。

图 3 为不同地点的羟基吸收峰的吸光度值随曝晒时间的变化曲线。由图 3 可见, 随户外自然曝晒时间的延长, 羟基吸收峰大致呈增强趋势, 在琼海、三亚、广州 3 个典型湿热气候类型曝晒点中, 户外自然老化 12 个月的 PS 试样对应的羟基吸收峰都为最大值。说明 PS 在这 3 个典型湿热气候中的老化规律较为相近。由图 3 还可知, 琼海、广州在自然老化的第四个月都出现了羟基吸光度异常升高的现象, 广州、琼海、三亚分别在自然老化试样的第九、十、十一个月出现羟基吸光度异常降低的情况。查看相应的气象数据, 发现羟基吸光度异常升高的前 1 个月在琼海、广州用 Texas Electronics 公司的 TE525MM 雨量筒都录得全年较大的月降雨量, 羟基吸光度异常降低的前 1 个月各地都录得全年较小的月降雨量。这说明在总辐照量变化幅度不大的前提下, 降雨量与羟基吸光度存在正相关的关系, 这与 R. P.

SINGH 等人<sup>[12]</sup>的研究结果相一致。

图 4 是 PS 在不同地方户外老化不同时间后羰基化合物的吸收谱图。由图 4 可见, 随着户外老化时间的增加, 羰基吸收峰的强度不断增大。同样地, 在琼海、三亚、广州 3 个典型湿热气候类型曝晒点中, 户外自然老化 12 个月的 PS 试样对应的羰基吸收峰都为最大值。

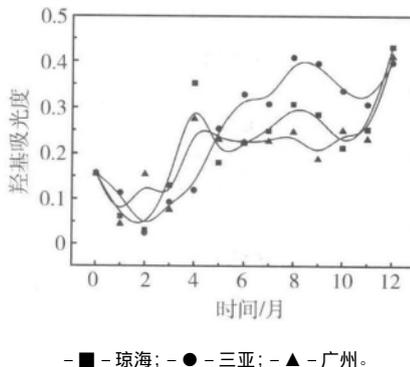


图 3 不同地点的羟基吸光度随曝晒时间的变化曲线图

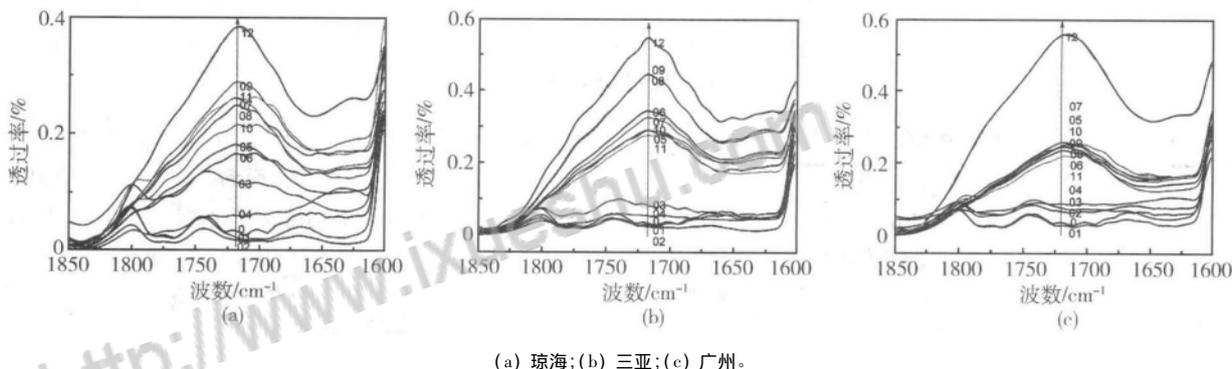


图 4 不同地点的羰基吸收带随户外自然曝晒时间变化的 FTIR 谱图

通常利用羰基指数来表征聚合物的光氧化程度, 羰基指数是指羰基吸收峰的相对面积与内标峰的相对面积比值。由于饱和 C-H 伸缩振动 ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) 的吸光度在老化前后变化小于 1%<sup>[14]</sup>, 说明该峰在 PS 老化过程中较稳定, 故选用该峰为内标峰。因此, 羰基指数为 PS 在  $1718\text{ cm}^{-1}$  处的羰基吸收峰面积与  $2920\text{ cm}^{-1}$  处的内标峰面积之比, 可由式 (1) 计算得到。

$$CI = A_{1718\text{ cm}^{-1}} / A_{2920\text{ cm}^{-1}} \quad (1)$$

式中: CI 表示羰基指数 (Carbonyl Index), A 表示峰面积, 下标为相应的峰。

图 5 为 PS 在不同地区户外老化过程中羰基指数随老化时间变化的曲线图。由图 5 可见, PS 的自然光氧化速度随户外自然曝晒时间的延长而提高, 在户外自然曝晒开始的前 3 个月, 羰基指数上升非常缓慢, 在第 6 至第 8 个月到达 1 个平台期, 随后羰基指数快速上升。这与 Giovanna Di Pasquale 等人<sup>[15]</sup>的研究结果一致。此外, 从图 5 还可以看出, 相比于其他 2 个地点, 在广州进行户外暴晒的 PS 样品, 经过 3 个月的“诱导期”后, 羰基

指数增幅较大。在此期间, 广州的温度为  $18.2 \sim 28.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 湿度为 53%~88%, 辐照量为  $466.35\text{ MJ/m}^2$ , 降水量为 66.6 mm; 而琼海的温度为  $17.9 \sim 33.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 湿度为 42%~91%, 辐照量为  $280.987\text{ MJ/m}^2$ , 降水量为 129 mm; 三亚的温度为  $19.7 \sim 31.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 湿度为 52%~91%, 辐照量为  $367\text{ MJ/m}^2$ , 降水量为 865 mm。可见, 此期间广州的辐照量明显高于其他两地, 更容易引起 PS 的光氧化降解, 导致羰基指数急速上升。

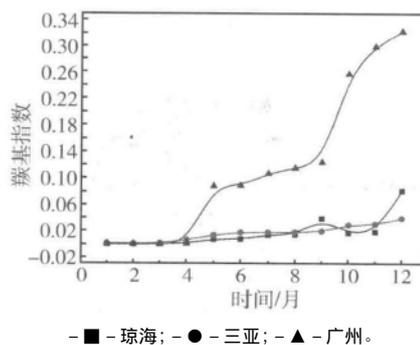


图 5 各地的羰基指数随老化时间的变化曲线图

户外老化过程中的羰基指数显示,在相同的老化时间下 PS 光氧化速率由大到小排序为:广州 > 琼海 > 三亚。

### 2.3 PS 老化后表面形貌的分析

PS 经过老化后,其表面形貌也发生变化。图 6 为 PS 在 3 个地区未经老化以及经过 3 个月、9 个月和 12 个月自然老化后的 SEM 图。从图 6 可以看出,PS 原始试样及自然老化了 3 个月的试样表面仍无明显变化,但第九个月的 PS 表面已可见明显白斑和裂纹,这主要有两方面的原因:一方面,在老化过程中,样品表面的分子链发生断裂,其缠结作用减小,导致由分子缠结作用提供的机械完整性降低,并且由于 PS 样品表面在制备过程中存

在残余应力,当样品老化到一定程度时,分子链发生严重断裂后,所提供的机械完整性不能抵抗残余应力,便导致表面裂纹的产生;另一方面,老化过程中产生的低分子化合物会逐渐挥发,加快表面裂纹产生和扩展。这些裂纹沿材料表面延伸,经过 12 个月的户外老化后,试样表面的裂纹加深变宽,也表明随着户外自然曝晒试验的延长,PS 试样老化加剧,与前文所述的羟基、羰基指数变化趋势相一致。由于户外老化是光氧化过程,表面裂纹的产生促进氧气和紫外线对样品内部分子的破坏作用,导致样品进一步老化,裂纹会逐渐加深和扩大,渗入材料内部,从而破坏材料的整体性能,特别是机械强度。

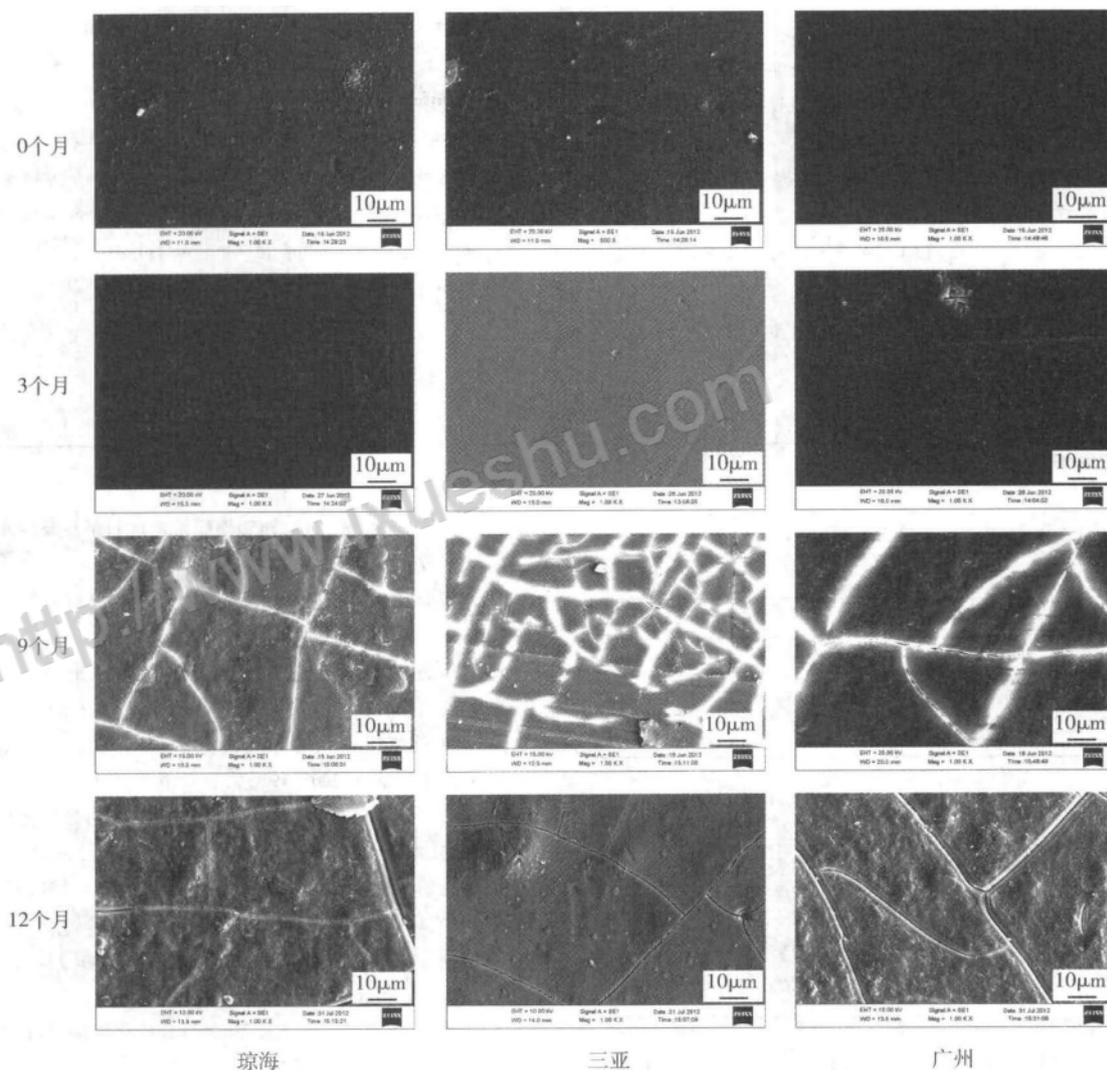


图 6 PS 在不同地点经自然老化不同时间的 SEM 照片

### 3 结论

通过对不同自然老化阶段的 PS 样品进行 FTIR 和 SEM 研究,表明湿热环境户外自然老化对其分子结构产生如下影响:

1) 通过傅里叶变换红外光谱法研究自然老化对 PS 分子结构的影响,结果表明:在光氧化老化过程中,PS 会产生羰基、羟基

和酯基化合物,并且 PS 中的不饱和双键容易受到光氧的破坏;

2) 羰基指数显示,PS 在不同湿热气候地区的老化程度由大到小顺序为:广州 > 琼海 > 三亚;

3) SEM 显示,在户外老化过程中,PS 分子链的断裂导致表面裂纹不断加深和扩展。

参考文献:

[1] 王俊, 陈明, 董传钦. 聚苯乙烯海南自然气候暴露后的老化现象[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(2): 53-56.

[2] 徐立新, 李为立, 杨慕杰. 纳米 TiO<sub>2</sub> 表面接枝聚苯乙烯及其抗紫外老化研究[J]. 化学学报, 2007, 65(17): 1917-1921.

[3] Jos'e Salas Vicente, Juan L'opez Gejo, Sonja Rothenbacher, et al. Oxidation of polystyrene aerosols by VUV-photolysis and/or ozone[J]. Photochem Photobiol Sci, 2009, 8(7): 944-952.

[4] 王俊, 祁黎, 彭坚, 等. 在模拟户外环境下聚苯乙烯颜色变化的老化模型及预估[J]. 塑料, 2005, 34(3): 96-99.

[5] A R Sousa, K L E Amorim, E S Medeiros, et al. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1504-1512.

[6] J K Deporter, D G Baird. Simulation of the effects of thermal history on the morphology of thermoplastic composites [J]. Polymer Composites, 1996, 17(2): 210-221.

[7] 叶荣根, 肖春霞, 蔡绪福, 等. 苯乙烯树脂抗老化研究进展[J]. 塑料, 2008, 37(4): 72-75.

[8] 彭玉, 彭汝芳, 金波, 等. C<sub>60</sub>和 C<sub>70</sub>对聚苯乙烯耐紫外老化性能的影响[J]. 塑料助剂, 2011(4): 37-41.

[9] 蒋世俊, 杨其, 朱家玉, 等. SBS/EP 共混体系改性 PS [J]. 塑料, 2012, 41(3): 7-10.

[10] 王忠, 陈立贵, 付蕾. 高分子固相变材料的热性能[J]. 塑料, 2012, 41(1): 74-76.

[11] 杨天乐, 聂敏, 王琪. 温度梯度对聚乙烯耐慢速开裂性能的影响[J]. 塑料, 2012, 41(3): 35-37.

[12] R P Singh, A Vishwa Prasad, S S Solanky. The oxidative degradation of styrenic copolymers: A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated conditions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 1676-1682.

[13] Wang Shangming, Chang J R, Tsang R C C. Infrared studies of thermal oxidative degradation of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 52: 51-57.

[14] Emerson Lourenço, Maria Isabel Felisberti. Photochemical aging of in situ polymerized blends of polystyrene and poly [ acrylonitrile-g-( ethylene-co-propylene-co-diene )-styrene ] ( AES) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2968-2978.

[15] Francesco A Bottino, Anna Rosa Cinquegrani, Giovanna Di Pasquale, et al. A study on chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene ( PS) stabilised by hindered amines ( HAS) [J]. Polymer Testing, 2004, 23: 779-789.

( 本文编辑 LYZ )

( 上接 64 页 )

表 6 土壤含水量

单位: %

时间/d	4.26	4.27	4.28	4.29	5.15	5.20	5.25	5.30
普通膜	22.5	20.5	18.5	22.5	20.8	19.2	18.7	20.6
降解膜	22.5	20.8	18.9	22.4	21.1	19.8	18.9	20.8
露地	22.5	19.1	16.2	21.5	18.2	16.7	16.7	18.2

3 总结

该淀粉/EAA/PE 可降解保水地膜的制备方法是经过对超细化淀粉进行增塑、增容、疏水化处理, 形成可塑性淀粉衍生物, 再与合成生物降解材料脂肪族聚酯 EAA 有机结合, 作为主要生物降解成分, 其质量分数 ≥ 30 %。提高了材料的生物降解性能; 同时将光降解和热氧化降解与生物降解有机地结合起来, 使材料具有多重降解形式的协同效应, 具有降解期可控, 生产工艺稳定、农民使用成本低等的优点。在吉林长春使用, 70 d 开始有降解迹象, 160 d 以后地面有少量残膜, 有效的减少了地膜残留。该膜与普通地膜相比, 保水, 保温性能相当, 作物长势没有区别。是可以推广的新型环保薄膜。

参考文献:

[1] 王燕辉, 康勇刚, 王平. 热塑性淀粉片材的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2010(3): 10-13.

[2] 谢新春, 邱桥平, 向明. 热塑性淀粉/生物降解共聚酯流变性能的研究[J]. 塑料工业, 2008(5): 54-57.

[3] 樊燕鸽, 熊汉国, 张美玲, 等. 新型淀粉保水地膜的研究[J]. 淀粉与淀粉糖, 2006(2): 31-33.

[4] 吴俊, 谢笔钧, 熊汉国. 淀粉粒度对热塑性淀粉性能的影响研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(3): 37-40.

[5] 张文龙, 梁月. 聚丙烯功能棚膜表面涂覆的界面特性[J]. 塑料, 2013, 42(2): 54-57.

[6] 周大纲. 我国农膜行业现状的分析及其发展对策[J]. 中国塑料, 2010, 24(8): 9-12.

[7] 徐刚. 酸雨对 PVC 农膜中增塑剂的析出影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(6): 1625-1630.

[8] 张克立, 孙聚堂, 袁良杰, 等. 无机合成化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004: 150-286.

[9] 胡福增. 材料表面与界面[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008: 40-152.

[10] 丁泽物. 聚合物化学[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1990: 182-290.

( 本文编辑 YSH )

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. [紫外光辐照对硬质聚氯乙烯结构及性能的影响](#)
2. [淀粉糊的透明度及其影响因素的研究](#)
3. [老化PVC分子结构的表征](#)
4. [无规共聚聚丙烯管材专用树脂的研究](#)
5. [太阳辐射影响下的城市户外热环境评价指标](#)
6. [超越新纪元——中国区总经理孙炳玉专访](#)
7. [10月户外体式训练](#)
8. [电子器件环氧塑封料在湿热环境下的老化行为](#)
9. [湿热环境户外自然老化对PS分子结构的影响](#)
10. [聆听音乐与自然的交响世界户外音乐会之旅（下）](#)