

环境实验与评价

基于聚苯乙烯老化的大气环境严酷度分类研究

王玲^{1,2}, 赵全成^{1,2}, 杨华明^{1,2}, 陈喜栋^{1,2}

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: **目的** 研究面向典型高分子材料应用的大气环境严酷度分类方法。**方法** 开展聚苯乙烯在我国10个典型大气环境地区的自然暴露试验, 对比分析聚苯乙烯表面及力学性能的变化规律及差异, 确定大气环境严酷度评估参数, 依据评估参数量值对大气环境严酷度分类分级。**结果** 聚苯乙烯表面的黄色指数随时间呈线性增大, 且各环境地区的规律一致, 其老化模型中的常数可作为大气环境严酷度评估的性能参数。太阳辐射和高温高湿是影响聚苯乙烯劣化的主要环境因素。**结论** 以聚苯乙烯性能为大气环境严酷度评估参数, 可将我国大气环境严酷度划分为6个等级。

关键词: 聚苯乙烯; 环境严酷度; 自然暴露试验

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.07.019

中图分类号: TQ314; X192

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)07-0086-05

Classification of Atmospheric Environment Severity Based on Polystyrene Aging

WANG Ling^{1,2}, ZHAO Quan-cheng^{1,2}, YANG Hua-ming^{1,2}, CHEN Xi-dong^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To study the classification method of atmospheric environment severity for the application of typical polymer materials. **Method** The natural environment test of polystyrene was carried out in ten typical environment areas of China. The change rules and variation of surface and mechanical properties of polystyrene were compared and analyzed. The parameters of atmospheric environmental severity were determined, and the atmospheric environmental severity was classified according to the parameters evaluated. **Results** The yellow index of polystyrene surface increased linearly with time and the laws were consistent. The constant in the aging model can be taken as the performance parameters for evaluation of the atmospheric environment severity. Solar radiation and high temperature and humidity were the main environmental factors affecting the degradation of polystyrene. **Conclusion** The performance of polystyrene can be used as the evaluation parameter of atmospheric environment severity, and atmospheric environment severity of China can be divided into six levels

KEY WORDS: polystyrene; environment severity; natural environment test

暴露于户外的材料及产品受到阳光、氧气、湿度、温度、盐雾等多种因素的长期作用而发生腐蚀或老化。由于不同环境地区气象因素、腐蚀介质的量值大小、频次等不同, 造成材料的腐蚀老化程度存在差异, 即不同大气环境的严酷程度存在差异^[1-5]。定量描述大气环境严酷程度对于材料的选用、设计、防护等具

有重要指导意义。目前, 面向金属材料的大气腐蚀性等级划分、快速评估等已开展了大量的研究与应用工作, 形成了相关标准与方法, 为依据大气腐蚀性进行有效、经济的防护设计提供了支持。由于高分子材料与金属在组织结构、环境作用机制、性能参数表征等方面有很大差异, 针对金属的腐蚀性分类方法、标准

收稿日期: 2019-02-04; 修订日期: 2019-03-15

作者简介: 王玲(1982—), 女, 宁夏人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为材料环境适应性研究及评价。

等并不适合高分子材料应用。高分子材料的大气环境严酷度分类、评估越来越受到关注，但这方面的研究相对较少，主要是不同气候环境对高分子材料的影响、少数环境地区的严酷程度比较等^[6-10]。

聚苯乙烯是非晶态聚合物，具有良好的电绝缘性、耐化学腐蚀性、光学性能，同时易于加工成形、价格低，广泛用于包装、电子、建筑、家电等各个领域，是目前用量最大的通用塑料之一。由于高聚物自身化学、物理结构特征，聚苯乙烯在不同气候环境下会发生不同程度的表现、力学性能等劣化。因此，可用聚苯乙烯性能劣化来表征环境严酷度。文中以聚苯乙烯为对象，基于性能劣化数据及其环境影响分析，提出了大气环境严酷度的评估参数，并以性能参数对

我国的大气环境严酷度进行了分类划分。

1 试验

1.1 样品及自然暴露试验

采用注塑工艺将通用级聚苯乙烯（GPPS）树脂制成标准拉伸试样和平板试样。按照 GB/T 3681—2011 在我国黑龙江漠河、西藏拉萨、云南西双版纳、甘肃敦煌、新疆吐鲁番、重庆江津、北京、海南万宁、青海格尔木、浙江舟山等 10 个环境地区开展自然暴露试验，试样采用无背板朝南 45°暴露方式。试验周期为 1 年，并分别于试验 1、3、6、9、12 月取样，进行性能检测。各环境地区的主要环境因素数据见表 1。

表 1 各试验站主要环境因素数据

试验站	年均气温/℃	年均相对湿度/%	日照时数/h	太阳辐射/(MJ·m ⁻²)	年降水量/mm
拉萨	9.3	38.3	3057.4	7494	462
敦煌	10.5	41.9	3264.6	6128	44.3
吐鲁番	15.7	36.7	2800.4	5298	14.3
漠河	-3.7	68.3	2471.7	4461	437.3
北京	13.3	52.5	2425.6	4993	486.1
江津	18.8	80.9	1070.5	3108	939.5
版纳	22	81	1931.6	5788	1526.1
万宁	24.9	80.7	1701.3	5220	2269.4
格尔木	6.5	31.8	3002.6	6743	49
舟山	17.2	75.6	1865.5	4222	1337.3

1.2 检测性能

对不同试验周期的样品进行性能测试。利用德国 BYK 公司的 A6801 型色差计测定样品表面的三刺激值 x 、 y 和 z ，并按照 GB/T 2409《塑料黄色指数试验方法》计算样品表面黄色指数。采用 5565 型精密万能材料试验机按照 GB/T 1040.2《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分 模塑和挤塑塑料的试验条件》测试不同试验周期聚苯乙烯的拉伸强度，按式（1）计算拉伸强度保留率。

$$c = \frac{p}{p_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： c 为样品拉伸强度保留率； p 为试验后样品拉伸强度； p_0 为样品初始的拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 颜色及拉伸强度变化

暴露于各试验环境的聚苯乙烯表面在试验过程中均出现变色发黄，并且随着试验时间的推移，发黄程度不断增加。白色、透明、半透明等塑料的发黄程

度可用黄色指数进行量化表示。聚苯乙烯表面黄色指数随时间的变化曲线如图 1 所示，可以看出，暴露于各地的聚苯乙烯黄色指数均随时间延长而增加。试验初期，各个试验环境样品的黄色指数变化比较相近；试验后期，黄色指数差异逐渐增大；暴露 1 年后，拉萨、万宁等地暴露样品的黄色指数明显高于江津、北京等地。

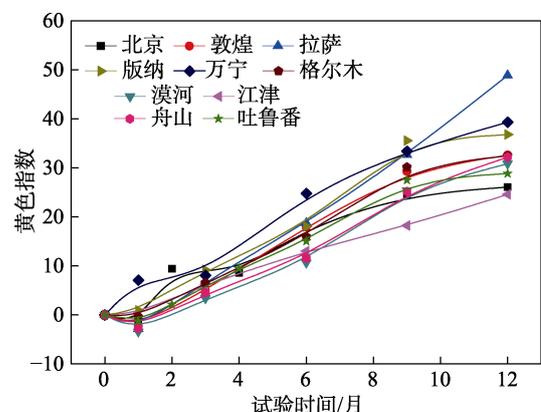


图 1 聚苯乙烯表面的黄色指数随时间的变化规律

从各试验站的主要环境因素以及聚苯乙烯的黄

色指数变化可以看出,地处高海拔地区的拉萨,其太阳辐射高,且紫外线强,而聚苯乙烯老化程度相对也最大;万宁、版纳地区的太阳辐射虽低于敦煌、格尔木等地,但其温度和湿度较高,高温与高湿协同作用加速聚苯乙烯老化,造成其黄色指数也较高;北京、江津的太阳辐射低,即使江津的湿度较大,但聚苯乙烯黄色指数较其他地区变化小。从试验结果可以得出,强太阳辐射的高原地区,以及较强辐射的高温高湿地区对聚苯乙烯的表观性能影响较大。户外暴露时,聚苯乙烯会遭受各种环境因素的综合作用而发生老化,而光氧化是主要老化形式。王俊等人^[11]曾开展过聚苯乙烯在同一地区户外、玻璃板下以及百叶窗下三种自然老化试验,研究得出百叶窗下(不受太阳直接辐射)聚苯乙烯外观变化最为轻微,也即太阳辐射(特别是紫外线)是造成聚苯乙烯老化降解的主要因素。聚苯乙烯吸收一定波长的紫外光后,形成电子激发态,产生光化学过程,发生老化。温度可加速材料的降解速率,湿度可逐渐渗入高聚物内部,降低其分子间作用力,促进聚苯乙烯的老化^[7,12]。

聚苯乙烯在不同环境地区的拉伸强度变化如图2所示,可以看出,暴露于各环境地区的聚苯乙烯的拉伸强度随时间的变化规律有所差异。大体可分为三类:第一类是以拉萨、万宁为代表,表现为拉伸强度在试验初期略有上升,之后快速下降,暴露12个月后,拉伸强度保留率约为65%;第二类是以舟山、西双版纳等为代表,表现为试验前中期变化不明显,试

验后期性能逐渐下降;第三类是以江津、漠河为代表,表现为整个试验周期内性能有所波动,但整体变化不明显。聚苯乙烯力学性能的变化与其老化程度及其带来的结构损伤密切相关。自然环境条件下,聚苯乙烯发生光老化和光氧老化,分子链发生断裂,形成自由基,继而引发一系列反应^[13];或者发生交联断链,造成分子量下降、微裂纹产生等。从图3的表面形貌也可以看出,拉萨暴露6个月后,样品表面已出现细小微裂纹,而江津暴露样品表面则无明显变化。同时,老化过程中,样品表面与内部的温度差,以及气候环境中昼夜、季节温差的长期累积作用会使得样品内部产生内应力。老化过程中,分子量降低,微裂纹的产生和延展,以及内应力持续增加,使得材料抵抗应力的能力降低,力学性能下降^[11]。

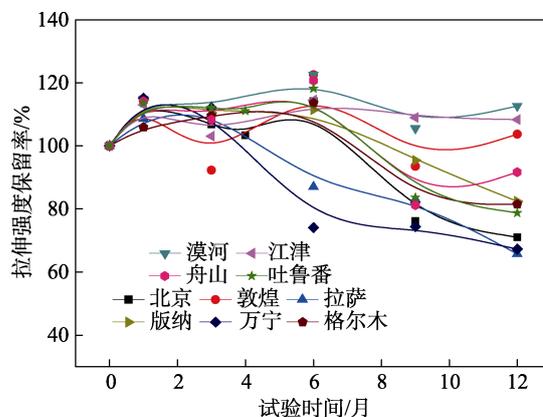


图2 聚苯乙烯拉伸强度变化规律

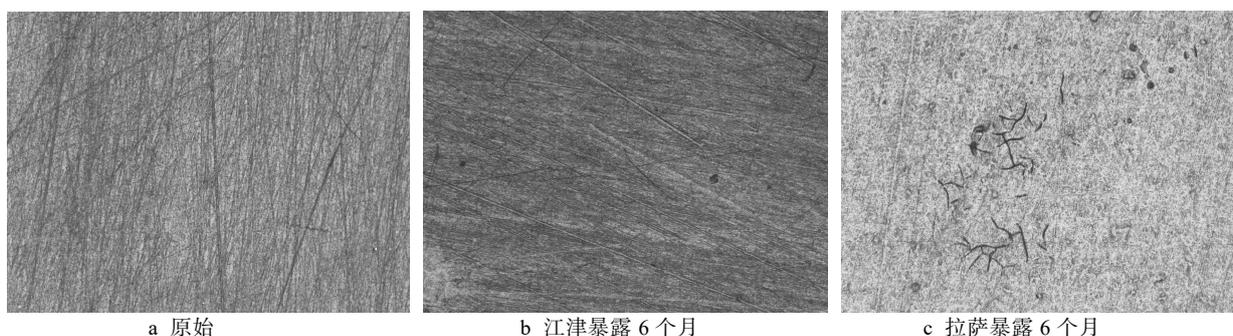


图3 聚苯乙烯表面形貌(100×)

2.2 大气环境严酷度评估的材料参数确定

材料在不同大气环境下的性能劣化程度存在差异,也表明不同大气环境的严酷度不同。因此,大气环境严酷度可用典型高分子材料的性能劣化值或主要环境影响因素量值进行表示。开展大气环境严酷度的分类与评估,首先要分析确定评估参数。结合聚苯乙烯表面老化损伤及其力学性能变化可知,聚苯乙烯的黄色指数、拉伸强度随试验时间的延长是动态变化的,不同时间的性能下降程度也不尽相同。若以聚苯乙烯某一试验时间(如6个月或12个月)的性能值

判定不同环境的严酷度差异,可能出现以不同老化时间的性能值为指标,不同环境的大气环境严酷度排序不一致的情况。对比聚苯乙烯黄色指数与拉伸强度的变化规律可知,各试验环境暴露样品的黄色指数变化规律一致,随试验时间的延长呈线性增长,而拉伸强度在试验过程中有波动,且变化规律有所差异。因此,选取对环境敏感且变化规律相同的黄色指数作为大气环境严酷度评估的性能指标。对聚苯乙烯黄色指数的数据进行拟合可得,黄色指数与时间呈线性关系:

$$y = a + bt \tag{2}$$

式中: y 为聚苯乙烯的黄色指数; t 为试验时间;

a 和 b 为系数。聚苯乙烯黄色指数线性拟合参数见表 2，可以看出，暴露不同环境的样品黄色指数拟合方程的拟合度均在 0.9 以上，表明线性拟合的程度良好。

表 2 聚苯乙烯黄色指数拟合方程式中的系数

试验站点	拟合系数		
	a	b	R^2
北京	0.4022	2.4048	0.9537
敦煌	-2.4968	3.1473	0.9822
拉萨	-4.6145	4.2570	0.9900
漠河	-3.9478	2.9212	0.9789
江津	-0.4908	2.1073	0.9971
西双版纳	-0.9237	3.4181	0.9814
万宁	1.5090	3.3392	0.9850
格尔木	-1.6541	3.0492	0.9846
舟山	-3.4690	2.9547	0.9854
吐鲁番	-1.9508	2.8043	0.9808

从黄色指数与时间的关系式可以看出， b 值越大，表明聚苯乙烯在该环境下颜色变化更快，发黄程度越大，即该环境对聚苯乙烯老化的影响作用更大，环境更为严酷。由于黄色指数数据易于获取，检测便捷，并且其在不同环境地区的变化规律相同。因此，可用 b 值作为参数对不同环境严酷度进行量化表征和划分。从 b 值大小可以看出，拉萨、万宁、版纳的 b 值较大，江津、北京的 b 值较小，说明对于聚苯乙烯表面老化，拉萨环境最为严酷，北京、江津环境比较温和。

2.3 大气环境严酷度分类分级

根据聚苯乙烯在我国 10 个不同环境的性能劣化结果，进行大气环境严酷度分类分级。以性能评估参数 b 为矩阵，计算距离矩阵，并根据结果对 10 个环境进行严酷度分类。利用 SPSS 软件进行谱系聚类分析，采用最长距离法。图 4 为聚类得到的树状图，可以看出，根据聚苯乙烯表面劣化程度，可将我国 10 个试验环境的严酷度划分为四类：第一类是拉萨；第二类是万宁和西双版纳；第三类包括敦煌、漠河、格尔木站、吐鲁番、舟山；第四类包括江津、北京。

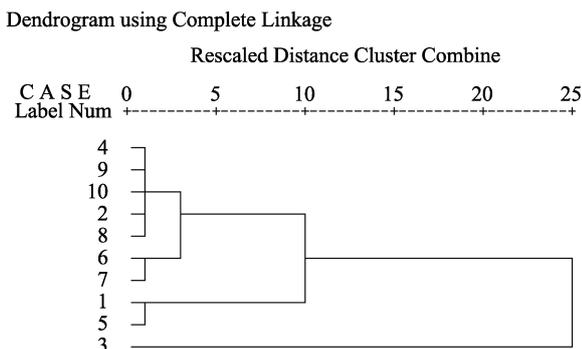


图 4 聚类分析的树状图

结合聚苯乙烯老化性能差异可知，第一类的环境严酷度最高，第二类和第三类次之，第四类相对最低。由聚类分析结果可知，以拉萨为代表的的第一类环境地区具有强太阳辐射、长日照时间的特征；以万宁为代表的第二类环境地区具有高温、高湿、较强太阳辐射的特征；以北京、江津为代表的第四类环境地区高湿度或辐射强度一般。根据 10 个环境地区的特征及材料劣化差异，同时考虑到我国部分更为严酷和温和地区，以聚苯乙烯表面黄色指数为评估参数，可将我国大气环境严酷度分为 6 级，见表 3。

表 3 大气环境严酷度分级

类别	严酷度等级描述	b 值范围
C1	很低	$b \leq 2.0$
C2	低	$2.0 < b \leq 2.5$
C3	中等	$2.5 < b \leq 3.2$
C4	高	$3.2 < b \leq 4.0$
C5	很高	$4.0 < b \leq 4.5$
C6	非常高	$b > 4.5$

根据大气环境严酷度等级划分结果和高分子材料性能劣化数据，可对不同地区环境严酷程度进行量化和区分，为高分子材料的防护、改进等提供支撑和依据。文中以聚苯乙烯为研究对象，初步探讨了大气环境严酷度分类，但高分子材料的种类较多，并且不同性能参数变化特征、规律存在差异，建立面向不同高分子材料应用的大气环境严酷度分类及评估方法还需进一步研究。

3 结论

通过开展聚苯乙烯在我国 10 个大气环境中的老化性能对比分析得出，黄色指数对环境条件敏感且与变化规律相一致，提出以黄色指数模型中的常数作为大气环境严酷度评估的性能参数。以性能参数为指标，可将我国的大气环境严酷度划分为 6 个等级。

参考文献：

- [1] 揭敢新, 王俊, 张晓东, 等. 高分子材料用于我国大气环境严酷度比较的研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 10-12.
- [2] 王玲, 牟献良, 朱蕾, 等. 大气环境腐蚀性分类分级研究综述[J]. 装备环境工程, 2010, 7(6): 24-27.
- [3] 付冬梅, 王志强, 李晓刚, 等. 大气环境与碳钢腐蚀等量化关系挖掘方法研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(4): 373-376.
- [4] 萧以德, 王光雍, 李晓刚, 等. 我国西部地区大气环境腐蚀性 & 材料腐蚀特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(4): 248-254.
- [5] 张三平, 萧以德. 应重视西部环境对材料的腐蚀[J]. 材

- 料保护, 2002, 35(7): 58-60.
- [6] 王玲, 赵全成, 文静, 等. 干热自然环境对聚苯乙烯表面结构的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 68-72.
- [7] 刘鑫, 揭敢新, 陶友季, 等. 自然环境老化对聚苯乙烯表面性能和形态的影响[J]. 塑料工业, 2013, 41(1): 83-86.
- [8] 郭燕芬, 陶友季, 马坚, 等. 湿热环境户外自然环境对PS分子结构的影响[J]. 塑料, 2013, 42(3): 108-110.
- [9] 时宇, 陶友季, 揭敢新, 等. 聚碳酸酯在干热环境老化后表面性能与形态研究[J]. 环境技术, 2018, 36(6): 21-24.
- [10] 宣卫芳, 王一临, 胥泽奇. 弹药塑料包装材料自然环境老化现象研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3(5): 28-30.
- [11] 王俊, 陈明堃, 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): 53-55.
- [12] 张晓东, 揭敢新, 彭坚, 等. 利用此外加速老化试验分析聚苯乙烯老化的影响因素[J]. 塑料科技, 2010, 38(10): 88-90.
- [13] 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: 298-300.