

# 高分子材料用于我国大气环境严酷度比较的研究

揭敢新, 王俊, 张晓东, 彭坚

(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, 广州 510663)

**摘要:** 在大气环境腐蚀性分类分级的研究中, 利用高分子材料来评价大气环境严酷度的研究并不多见。因此, 尝试了利用高分子材料的老化模型来定量评价大气环境的严酷度。结果表明, 广州、琼海、拉萨3个自然暴晒试验点中, 琼海和拉萨的严酷度接近, 约为广州的1.2倍左右。

**关键词:** 环境严酷度; 高分子材料; 老化模型; 自然暴露试验

**中图分类号:** O631.3<sup>+</sup>3; TQ317.6 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2012)06-0010-03

## Study of Atmospheric Environmental Severity Using Polymers

JIE Gan-xin, WANG Jun, ZHANG Xiao-dong, PENG Jian

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

**Abstract:** Accurate evaluating and describing environmental severity is an important guarantee of material selection and service life improvement. At present, study on environment corrosion grade by standard metal is fully and mature, but study on environmental severity using polymer material is quite rare. So, it is a benefit attempts to quantitatively classifying the environmental severity by using polymer's degradation model. The result showed that, the severity of Qionghai is close to Lasha, and all are about 1.2 times of Guangzhou.

**Key words:** environmental severity; polymer material; degradation model; natural exposure test

材料在环境中的腐蚀(老化)程度随环境介质和环境因素的不同存在很大差别, 准确评价和描述环境的腐蚀(老化)行为是产品正确选材和提高产品使用寿命的重要保证<sup>[1-4]</sup>。对于大气环境腐蚀性的分类分级, 许多国家在20世纪就已开展了相关研

究, 如利用低碳钢、铝、铜和高纯锌等标准金属的大气腐蚀试验结果对不同地区的大气腐蚀性进行排序, 或者直接对环境因素进行检测, 然后根据各种因素的权重计算大气腐蚀性。根据这些基础数据可以绘制出大气腐蚀图, 直观比较不同地区的大气

收稿日期: 2012-08-08

作者简介: 揭敢新(1967—), 男, 研究员级高级工程师, 主要从事材料环境技术研究工作。

腐蚀情况。大气环境腐蚀性分类分级的技术日趋成熟,并形成了相应的标准和方法,如ISO 9223, JIS Z 2383等。

影响高分子材料老化的环境因素与影响金属材料腐蚀的环境因素差异较大,大气腐蚀性分类分级方法显然并不适用于高分子材料。利用高分子材料的老化来评价大气环境严酷度的研究还不多见,文中对两种典型高分子材料老化过程中的拉伸性能变化规律进行拟合,利用老化模型来定量评价大气环境的严酷度等级。

## 1 试验

### 1.1 主要原料及设备

主要原料及设备有:聚苯乙烯(PS)143E,扬子巴斯夫苯乙烯系列有限公司;聚碳酸酯(PC)141R-111,沙伯基础工业公司(原美国GE);万能材料试验机,H25K-S,美国锡莱-亚特拉斯公司;太阳光谱仪,HR-2000+型,美国Ocean Optics公司。

### 1.2 塑料自然暴露试验

将PS,PC树脂注塑成ISO标准样条,依据GB/T 3681—2000《塑料大气暴露试验方法》开展自然大气无背板暴晒试验,暴晒角为南向45°。PS样条每月取样1次,PC样条每3个月取样1次,每次取拉伸样条各5根。

### 1.3 性能测试与表征

按GB/T 2918—1998《塑料试样状态调节和试验的标准环境要求》,在23℃下对暴晒试验后的样条进行48h的状态调节,然后根据GB/T 1040.2—2006,用SDL Atlas公司生产的H25K-S型万能电子试验机测试塑料样条的拉伸性能。PS拉伸速率为1mm/min,PC拉伸速率为30mm/min。每组5个试样均需测试,结果取算术平均值。

拉伸强度保持率按式(1)进行计算。

$$E = P_1 / P_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: $E$ 为样条拉伸强度保持率,%; $P_1$ 为暴晒试验后的样条拉伸强度,MPa; $P_0$ 为原始试样的拉伸强度,MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS与PC的拉伸性能变化

PS,PC在不同大气试验站的自然暴晒试验过程拉伸性能变化曲线分别如图1、图2所示。高分子样条在自然暴晒试验过程中,性能变化主要受太阳光(辐照)、热(温度)以及水(湿度)的综合影响。因此,尽管4个典型气候试验站的气候类型截然不同,年平均温度、年平均相对湿度、年平均辐照量等数据(见表1)相差较大,但它们对材料性能的综合影响结果却可能比较接近,如图1、图2中PS,PC在琼海、拉萨的性能变化趋势比较接近。

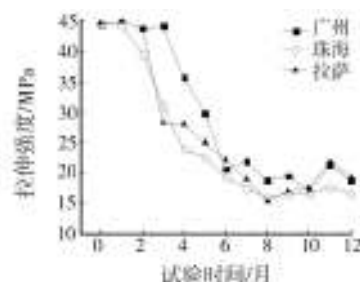


图1 自然暴晒试验过程中PS拉伸性能的变化

Fig. 1 Changing of PS tensile strength during weathering in different stations

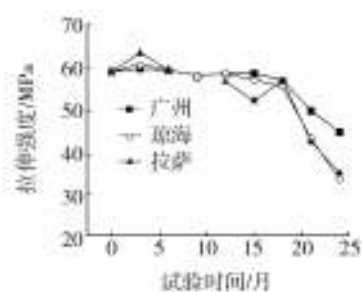


图2 自然暴晒试验过程中PC拉伸性能的变化

Fig. 2 Changing of PC tensile strength during weathering in different stations

### 2.2 PS与PC老化的主要影响因素

PS,PC在自然环境中的老化主要受太阳辐照影响。高分子吸收特定波长的光量子后,分子链断裂产生自由基。PS老化最敏感的波长为318.5nm,在

表1 我国部分典型试验站的环境特征

Table 1 Environmental parameters of typical natural exposure test stations

试验站名称	地理位置			
	年平均温度/℃	年平均降雨量/mm	年平均相对湿度/%	年平均辐照总量/(MJ·m <sup>-2</sup> )
广州	22.4	1492.0	79.0	4590.00
琼海	27.4	2134.0	87.0	5190.49
拉萨	7.5	444.8	46.0	7600.00

受到阳光照射时,主链上与苯环连接的—CH脱氢形成自由基,然后引发系列反应。PC老化最敏感的波长为280.5~305 nm和330~360 nm。在强辐照条件下,PC同时发生光氧化反应和氟利斯重排反应;辐照较弱时,主要发生氟利斯重排反应。

在较高的温度下,分子链的活性增加,相互之间

的反应速率增加,降解速度加快。温度每升高10℃,降解速率大约增加1倍。

自然条件下,水对PS,PC的化学结构变化影响不大,但会对其物理状态产生影响,进而影响力学性能的变化。

### 2.3 PS与PC的老化模型

对PS,PC的拉伸强度保持率数据进行拟合,可以建立如下的老化模型:

$$y=y_0+a(1-e^{-bt}) \quad (2)$$

式中:y为聚苯乙烯的拉伸强度保持率;y<sub>0</sub>,a,b为常数;t为老化时间。

PS,PC在各大气试验站拉伸强度保持率的回归曲线与拟合方程分别如图3、图4所示。除拉萨地区的拟合优度略小于0.90之外,其余地区的拟合优度均高于0.90,说明曲线拟合程度较好。

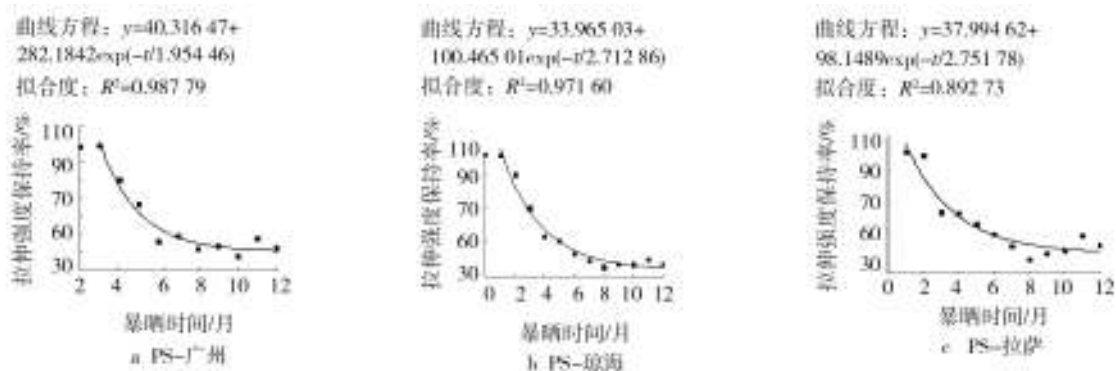


图3 PS在各大气试验站的拉伸强度保持率拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of tensile strength changing of PS in different test stations

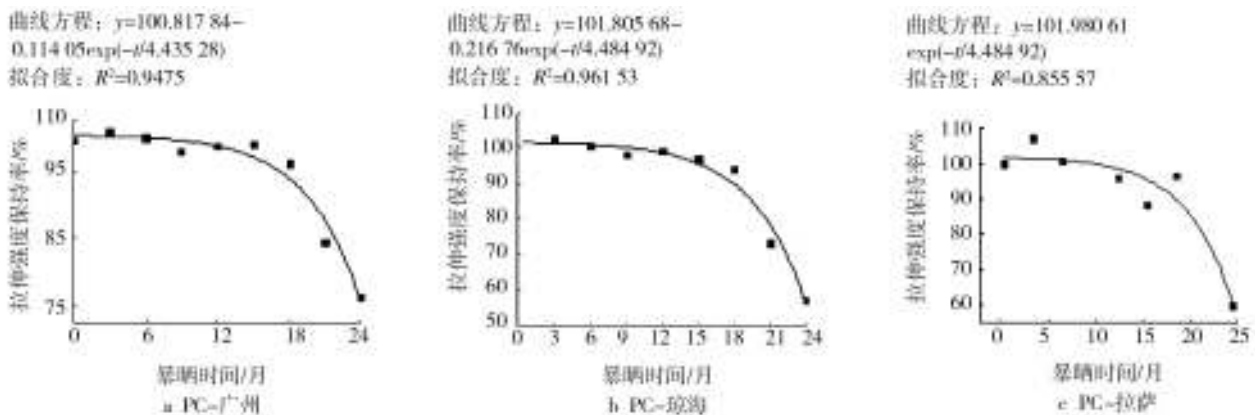


图4 PC在各大气试验站的拉伸强度保持率拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve of tensile strength changing of PC in different test stations

(下转第35页)

金属的溶解和阴极氧的还原,体现出缝隙腐蚀的特征。氧浓差腐蚀电池的“自催化效应”是腐蚀扩展的主要动力,腐蚀沿着垂直于边界或边缘的方向扩展。

5) 电子金属材料腐蚀扩展阶段。在印制板缝隙腐蚀的主行为下,由于Cl<sup>-</sup>等强穿透性离子的存在,涂层下电子金属材料出现明显的点蚀行为。

6) 元器件芯腔内腐蚀阶段。当盐雾气氛进入元器件腔体内部,内引线与外引线或封装壳体构成腐蚀原电池是元器件内部腐蚀扩展的主要动力。

7) 在海洋大气环境和盐雾试验条件下,印制板的腐蚀损伤特征具有一定的相似性,即腐蚀首先从通孔、引线、焊点或元器件边缘处诱发,并沿着各边界或边缘呈点状随机分布,表现出缝隙腐蚀的特征。

参考文献:

[1] GJB 150.11—1986, 军用设备环境试验方法——盐雾试验[S].  
 [2] 杨德钧,沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003.  
 [3] 张安康. 半导体器件可靠性与失效分析[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 1986.  
 [4] 徐爱斌,郑廷圭. PCB的腐蚀失效及其分析[J]. 可靠性物理与失效分析技术, 2005(2): 28—30.  
 [5] 杜迎. 盐雾腐蚀对不同封装形式集成电路性能的影响[J]. 电子与封装, 2006, 6(2): 24—27.  
 [6] 杜迎,朱卫良. 盐雾对集成电路性能的影响[J]. 半导体技术, 2004, 29(5): 55—56, 58.  
 [7] 房爱存,解光胜. 微弧氧化技术在铝、镁及其合金海洋环境防腐中的应用[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 54—57.

(上接第12页)

2.4 典型地区的气候严酷度比较

对PS,PC的老化模型进行深入分析,可以看出b的绝对值越大,拉伸强度保持率越小。因此,可以尝试试把b的绝对值定义为大气环境严酷度,即其值越大,表明气候越严酷,材料性能下降越快。PS,PC老化模型在广州、琼海、拉萨3个大气试验站b的绝对值见表2。

表2 PS与PC在各大气试验站b的绝对值

Table 2 Absolute value of b for PS and PC in different test stations

高分子材料名称	广州	琼海	拉萨
PS	1.954 46	2.712 86	2.751 78
PC	4.435 28	4.484 92	4.801 45

从表2的数据可以看出,PS,PC在广州b的绝对值均为最小,说明当地气候最为温和。若定义广州地区的b值为1,即气候严酷度为1,则其余各地区相对于广州地区的气候严酷度和平均严酷度见表3。

对于高分子而言,拉萨和琼海的气候严酷度接近且比较严酷,约为广州的1.2倍左右。这也充分说明,辐照是引起高分子材料老化的主要因素,但温度和相对湿度的影响同样不容忽视。

表3 各大气试验站的相对严酷度

Table 3 Relative severity of different test stations

	广州	琼海	拉萨
PS	1	1.39	1.41
PC	1	1.01	1.08
平均	1	1.20	1.25

3 结论

对高分子材料在各地的性能变化数据进行拟合,得到高分子材料的性能老化模型。将模型中常数的绝对值作为气候严酷度的表征指标,可以定量地对各地的大气环境严酷度进行比较。琼海与拉萨气候严酷度接近,约为广州的1.2倍左右。

参考文献:

[1] WYPYCH George. Handbook of Material Weathering[C]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004: 259—263. (余不详)  
 [2] 胡行俊. 高分子材料光氧化[J]. 合成材料老化与应用, 1987, 16(4): 36—41.  
 [3] 孙世彧,李高原. 高分子材料的气候老化实验技术[J]. 塑料工业, 2006, 34(9): 36—39.  
 [4] 易平,何建新,杨秀清,等. 3种高分子材料自然环境多角度暴露对比试验[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 18—20.