

·学科进展与展望·

开展西部环境中高分子材料快速老化失效问题的研究

甘复兴 林安

(武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

[摘要] 高分子材料在西部严酷环境下普遍存在快速老化的现象。开展西部典型环境中高分子材料快速老化失效问题的研究,是材料科技可持续发展和西部大开发国家目标的共同需求。我国对高分子材料老化失效的研究,比国外晚起步几十年,存在着很大差距,核心问题是缺乏稳定、精干、高水平的研究团队。开展此项研究必须突出重点、分工协作、长期坚持。应科学、精心地选择代表性高分子材料和不同的西部典型环境,采用户外曝晒实验和室内模拟加速实验相结合、宏观力学性能检测和微观结构分析相结合、实验研究与量子化学计算相结合的研究方法,在积累基础老化数据的基础上,着力探索高分子材料在西部典型环境中快速老化的规律、机理和主要环境影响因素。

[关键词] 高分子材料, 西部环境, 快速老化

1 研究意义与必要性

三大合成高分子材料(塑料、合成橡胶、合成纤维)的世界年产量已高达1.8亿吨^[1],与钢铁、木材、水泥一起构成现代社会中的四大基础材料,是农业、工业、能源、交通运输、信息产业乃至宇宙空间和海洋开发等国民经济各领域不可缺少的主要材料。

高分子材料在自然环境中的老化失效,严重影响了其在服役过程中的性能和寿命,使各类工程设施及设备过早受到损坏,带来巨大的经济损失。据美国有关资料显示:约30%的预期寿命60年的武器装备仅仅使用了25年后其高分子材料就开始老化^[2];长期作业于高空环境下的预警机等飞行器由于受高寒气候的影响,其关键高分子涂层的老化现象更为严重。

随着西部大开发不断深入开展,各类高分子材料大量使用在各项设施的建设中,如“西气东输”中部分使用的大型高分子管材及内外涂层、节水灌溉工程中大量使用的高分子管材和薄膜、防沙治沙和道路建设中大量应用的土工合成材料,及其他日用高分子材料等。

在科技部和国家自然科学基金委员会的支持下,全国材料自然环境腐蚀网站对西部地区高分子材料老化状况进行了初步调查。从目前的调研结果来看,高分子材料在西部严酷环境下普遍存在快速老化的现象,平均使用寿命比东部地区短一半。在青海格尔木地区以及西藏拉萨地区,塑料编织袋、尼龙绳使用半年,就已经丧失了大部分力学性能;西部地区的有机涂层很快粉化、变色,老化特征十分显著;在新疆塔里木盆地,有的汽车方向盘在使用一年后,就因开裂而不得不更换;在新疆石河子地区,建设兵团各团场使用的节水灌溉管材及高分子薄膜3个月左右就严重老化、降解,造成土壤污染、土地板结,致使粮食和经济作物产量下降^[3]。

西部典型环境的严酷性主要表现在太阳紫外线辐射强、高寒及昼夜温差大、气候异常干燥、地面和空气中盐分高以及风沙天气频繁等方面。这诸多因素对高分子材料加速老化有何贡献?何者为主?作用机理是什么?如何提高其对严酷环境的耐老化性?这些问题必须给予科学的回答。

由于历史地理原因,以前基本没有开展西部地区高分子材料的环境腐蚀和老化研究,数据缺乏,机

本文于2005年6月20日收到。

理不明,不能有效地为西部建设用材提供科学依据。因此,开展西部典型环境中高分子材料快速老化失效的机理与防护研究,是材料科技可持续发展和西部大开发国家目标的共同需求,尽快填补我国在这一研究领域的空白,不仅对丰富和发展高分子材料老化理论,而且对国防和西部建设都具有重大意义。

2 国内外研究现状

国外关于高分子老化研究起步早,手段先进,机理研究比较深入,有的达到了分子水平。美国 ATLAS 公司在费力克斯、迈阿密的大气曝晒场长期进行高分子材料的室内外加速老化试验,其曝晒设备(如聚光曝晒架和黑箱曝晒箱)十分先进、标准很完善。日本^[4]用 WE-SH-2C 紫外碳弧灯型老化实验箱对 85 种漆层进行实验,得到 200 h 人工加速老化相当于东京自然老化一年的结论。许多研究者花费了大量的精力集中于室内外老化试验相关关系的研究,取得了较大的成果,但目前仍存在很大的争议,主要表现为:(1) 材料的老化机理比较模糊,没有统一论;采用的研究手段比较单一,目前主要从试样外观结构的变化来表征其老化性能,如何通过材料的微观结构和理化性质的变化来反映其在大气中的老化历程,争议较大;(2) 关于人工老化的光源,迄今为止在国际上尚未能取得完全一致的意见,对模拟性较好、为西欧国家所积极推荐的氙灯光源,美国和日本等国仍持异议;(3) 室内加速实验难于准确模拟户外曝晒结果,如户外试验常见的粉化、开裂现象,实验室内则很难出现。关于地区环境老化的定量研究较少,高根由充^[5]用聚乙烯模板、聚碳酸酯作为参照基准试样,在户外阳光(札幌、铈子、宫古岛)和室内人工紫外光下进行暴露试验,通过红外光谱测量方法测量聚乙烯板的表面羰基变化量、聚碳酸酯的吸光度作为参变依据定量分析室内外曝晒老化因素的对应关系,从而确定地区的环境老化强度。

国内从上世纪 70 年代开始了对高分子材料的自然环境老化腐蚀研究和物理老化研究。广州高分子材料老化研究所在广州、海南岛等地区,对塑料、橡胶、部分有机涂料进行了老化研究。胡行俊^[6]通过半硬和硬聚氯乙烯材料(RPVC)户内外气候老化力学性能数据,分析了室内外环境与地区条件对材料气候老化行为的影响,探索了材料人工光加速老化与广州户外自然大气老化的相关性,并推算了材料的户外老化寿命。武汉材料保护研究所在 20 世纪 80 年代后期,研制开发多因素老化加速试验仪,

并对室内条件下加速老化与海南岛地区的曝晒试验对应分析,用 XPS 方法分析丙烯酸、醇酸树脂涂料表面官能团的变化,找出对应的相关性。武汉大学与武汉材料保护研究所合作研究了 7 大类 57 种高分子涂层在三峡地区水、气环境中的老化行为和规律,为三峡工程金属结构保护提供了依据。林安等综合运用交流阻抗测试技术、渗水率测试技术及能谱仪等方法研究了有机涂层的耐蚀性能,探讨了涂层的耐蚀机理^[7,8]。中国科学院化学研究所则以高分子链的堆砌方式及链单元间的相互作用为出发点,系统研究了高分子的玻璃化转变、物理老化与凝聚缠结等现象,从分子水平上阐明了非晶态聚合物材料的物理老化等重要现象。

我国对高分子材料老化失效的研究,比国外晚起步几十年,还存在着很大差距。主要表现为:研究手段比较单一,仪器设备比较落后;研究内容比较单薄,老化行为和规律研究较多,微观机理研究较少,老化规律研究中单一因素研究较多,而多因素研究较少;研究结果比较分散,并存在较大争议,不能对工程建设提供可靠的参考资料;在东部较发达地区老化规律的研究较多,而在西部地区环境老化研究较少,“十五”前全国环境腐蚀网站工作主要集中在东部地区,西部除有少数土壤腐蚀站点外,高分子自然环境老化研究基本处于空白;研究队伍整体老化并逐渐萎缩,需要更新和充实。核心问题是缺乏稳定、精干、高水平的研究团队。

3 研究目标与内容

该项研究总的目标是,认识代表性高分子材料在西部典型环境中快速老化的规律和机理,积累主要高分子材料在西部环境中的老化基础数据,提出若干防止高分子快速老化的方法,为西部经济建设和国防建设提供选材用材依据。需要解决的基本科学问题是西部环境中高分子材料快速老化的普遍性、主要环境影响因子及快速老化机理。

根据上述研究目标,提出现阶段急需开展的几项研究内容:

(1) 高分子材料在西部典型环境下的老化行为和规律研究

开展西部典型环境(沙漠、高海拔、高寒、盐湖等)和东部典型环境(城市、平原、海洋)中不同大气条件下的主要高分子材料(工程塑料、合成纤维、橡胶密封材料、高分子基复合材料等)老化特性的比较研究,总结快速老化规律,积累基础数据。

(2) 西部主要环境因子对高分子材料老化过程的影响研究

开展实验室条件下人工模拟老化研究,不断改善试验条件,找出最佳模拟环境;以标准模块老化后的典型参数定量分析自然环境和实验室模拟环境的老化因素值,对比室内加速老化的加速因子、相关系数以及不同环境老化因子的差异性,研究模拟的等效性;着重于紫外光、温差、湿度、盐分、臭氧等因素对材料老化性能的影响规律研究,既要进行单因子模拟加速实验,又要进行多因素模拟加速实验,找出其单一作用机制及协同综合效应,得到经验方程。

(3) 高分子材料快速老化过程的微观机制研究

通过高分子材料表面状况、理化性能、微观结构的变化,综合研究其在大气中的老化历程,探讨老化失效机理。要进行老化降解产物的现场检测(自由基、小分子产物等分析)和老化反应历程的推断,建立老化动力学方程。要开展量子化学计算与老化敏感结构预测研究。

(4) 高分子材料在西部典型环境下的老化评价技术标准与寿命预测模型研究

在积累老化数据的基础上,逐渐建立高分子材料在西部环境下的老化评价技术标准体系,为老化试验、材料和工程设计提供依据和规范。根据老化动力学方程和环境因子影响经验方程,适当选择和简化参量(包括环境参量和结构参量),建立老化寿命预测数学模型,并进行计算与验证。

(5) 高分子材料的耐老化技术与开发

以添加剂为重点,研究改善高分子材料抗老化性的途径和防护方法。考察溶剂和助剂包括增塑剂、交联剂、抗老化剂等的组分、浓度对高分子材料抗老化性的影响规律,探讨纳米添加剂改善高分子材料抗老化性的可能性。同时,开展抗老化的高分子材料的分子设计和抗老化复合技术的研究。在此基础上,开发适应西部环境的耐老化高性能高分子新材料及其复合材料。

4 研究思路和方法

根据以往的经验,我们认为开展西部环境中高分子材料加速老化失效问题研究,应科学、精心地选择代表性高分子材料和不同的西部典型环境,采用户外曝晒实验和室内模拟加速实验相结合、宏观力学性能检测和微观结构分析相结合、实验研究与量子化学计算相结合的研究方法,在积累基础老化数据的基础上,着力探索高分子材料在西部典型环境

中快速老化的规律、机理和主要环境影响因素。基于这一思路,该研究中可考虑采用如下方法:

(1) 户外曝晒试验

曝晒地点应选择西部有代表性环境,包括拉萨(高原季风气候)、敦煌(高原沙漠大气)五道梁(高原寒冷)、青海湖区(高原盐湖)等。曝晒试样应包括市售商品材料和特制的模型材料。各种曝晒试验方法、实验周期、检测方法应严格按国家标准或参照有关国家或国际标准进行,同时也要考虑某些特殊曝晒试样和方法。

(2) 室内加速老化试验

自然环境的模拟要针对典型环境的特点,确定主要模拟环境因子(短紫外辐射、温差、湿度等),采用可行的技术手段加以实现,尽量缩小模拟环境与实际环境的本质差异,提高相关度。对户外曝晒试验与室内加速实验的相关性,环境因子与老化速率的相关性进行评价,确定老化的主要环境影响因子,对老化行为进行量化预测。

(3) 材料老化机理的微观检测

可采用表面电子能谱(XPS)、核磁共振(NMR)、显微红外等方法对高分子老化的起因(自由基产生)、过程(自由基转移、断链)、结果(小分子)等微观过程进行研究。并与高分子的宏观机械力学性能变化相联系,探讨微观变化与宏观破坏的因果性。

(4) 材料量子化学计算

利用量子化学理论进行材料分子结构的计算,推测老化敏感部位(构筑单元、表面、量子点),预测材料老化后的分子结构。

参 考 文 献

- [1] 徐僖. 高分子材料科学研究动向及发展展望. 新材料产业, 2003, 3: 12—17.
- [2] Agarwala V S. Aircraft corrosion and aging: Problems and controls. 15th ICC, Granada: 1—15.
- [3] 徐僖. 对开发用于西部地区农业现代化的高性能高分子材料的思考. 塑料, 2002, 31(1): 13—16.
- [4] 国家建材总局玻璃钢技术交流组. 玻璃钢老化和防老化. 1976: 48—49.
- [5] 高根由充. 高分子材料の耐侯性评价用リアアシソス用料について. 防锈管理, 2001, 4: 17—21.
- [6] 胡行俊. 硬聚氯乙烯气候老化行为规律研究. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 45—48.
- [7] 林安, 杨丽霞. 有机涂层渗水率及膜下腐蚀关系的研究. 材料保护, 2001, 34(10): 28—30.
- [8] 林安, 杨丽霞. 玻璃鳞片含量对环氧类重防蚀涂层抗蚀性能的影响. 材料保护, 2002, 35(12): 13—15.

(下转 338 页)

(5) 海洋渔场环境改良工程:涉及的工程技术包括导流、防波堤、拦鱼、过鱼、人工上升流、海底改良等工程以及人工鱼礁、人工产卵场的研究与开发。

这项增养殖并举的综合技术具有重要的经济和生态学意义。

THE BASIC RESEARCH AND THE KEY POINTS OF MARICULTURAL BIO-RESOURCES

Wang Qingyin

(*Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071*)

Abstract The exploitation and utilization of marine biological resources are the central tasks of blue-agriculture, while mariculture is the dominant industry in marine economy development. In the early period of new millennium, the emphasis of marine bio-resource researches in China should be placed on highly efficient utilization and environmental friendly sustainable development, making great efforts to promote China to stride over from a big mariculture country to a mighty mariculture country in the world, harmonically combining the exploitation and utilization of marine bio-resources and those of marine gene resources, and opening up a new prospects characterized by environmental-friendly and sustainable utilization of marine bio-resources. This paper deals with the present research status, developmental strategy and objectives, and important research aspects of genetic improvement and new variety breeding, vaccination and disease control of maricultural organisms, technologies used for eco-environmental assessment and healthy cultivation, and protected maricultures. Suggestions were also presented on basic sciences and its key points of above mentioned research fields.

Key words mariculture, bio-resources, basic research, key points

(上接 333 页)

A SUGGESTION ABOUT THE RESEARCH FOR THE FAST AGING OF POLYMER MATERIALS IN THE NATURAL ENVIRONMENT OF WESTERN CHINA

Gan Fuxing Lin An

(*School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079*)

Abstract The fast aging of polymer materials in the natural environment of western China is a popular phenomena. In this paper a suggestion about the research for this phenomena was proposed including the significance, objective, content and methods of the research.

Key words polymer materials, natural environment of western China, fast aging