

聚丙烯在不同气候区域 的大气老化相关性

叶苑榕

(化工部合成材料老化研究所)

摘要: 本文对塑料在户外大气老化过程中受光和热两个因素的作用的情况进行了讨论, 并从化学反应动力学的角度出发, 推导出某物理性能指标达到一定值时的寿命与试验地点的光能量和试验环境温度的关系式, 即寿命方程。利用已知的聚丙烯实验数据, 进行了二元回归分析, 并对所得的回归方程进行了精度分析。用该回归方程可预报所试验塑料在其它地区的寿命。

1. 引言

研究塑料在不同气候区域的大气老化相关性, 有一定的实际意义。利用所存在的相关性, 可以预报塑料在不同气候区的寿命。但是各种塑料性能差别较大, 应当从各类料分别入手来逐步解决这一问题。本文先选定聚烯烃类的聚丙烯作为研究对象来探讨这一问题。

户外的大气环境是比较复杂的, 光、热、氧、雨水、大气里的其它成份等都是整个大气综合作用中的因子, 在考虑地区间的相关性时, 必须抓住对某种塑料起重要作用的因子。在本文中 will 主要考虑光的作用和温度的影响。由于选定的讨论对象是聚丙烯, 这种材料是非极性的, 对湿度的敏感性差, 所以这里先不考虑雨水和湿度的作用, 当然雨水除了增加湿度之外还有其他物理作用和化学作用, 这留待以后再展开讨论。

在不同气候区进行大气老化, 最好要有这些气候区有关光能和环境温度的详细资料。遗憾的是目前除了我所的曝露试验场外, 其他试验点仅有有限的气象资料⁽¹⁾, 如温度仅有年平均温度的记录, 光能亦仅有年平均 0° 角总辐射量, 我们只能以这有限的数据为基础来讨论。

本文所讨论的聚丙烯大气老化数据是李完华等的试验结果⁽²⁾。

本文先从化学反应动力学出发推导光和热作用下的寿命方程, 再进行二元回归分析, 同时进行精度分析, 以便使用该方程来预报其它气候区域的寿命。

2. 有关的数学模型及推导

2.1 有关数学模型

据已发表的文献中, 有几位学者探讨了光和热作用下的大气老化的数学描述。

Davis提出的数学模型⁽³⁾：

$$W = W_0 D e^{-E/RT}$$

式中W为试样重量损失百分比，D为年紫外光剂量，E为光氧化活化能，T为平均绝对温度K，R为气体常数，W₀为试验常数。该方程用于聚甲醛在世界十四个地区的老化，结果吻合很好。

Marechal提出的数学模型⁽⁴⁾：

$$\delta_N = K_0 \exp(-E/RT) \bar{W}_N d_N$$

式中 δ_N 为大气老化程度，K₀为速率常数的指数前因子， $\bar{W}_N$ 为d_N时间内的平均紫外能量，d_N为大气老化时间。对于加速老化可用同样的公式表示，于是可求出人工加速老化和大气老化之间的相关性。该公式用于PVC的老化。

Vincent等提出的数学模型⁽⁶⁾：

$$\log I_{\text{corr}}^{\text{out}} = \log I^{\text{out}} - \frac{2950}{T_m} + 0.40 \log G/d + 10.285$$

式中 $I_{\text{corr}}^{\text{out}}$ 为标准气候下的寿命， I^{out} 为测得的寿命，T_m为日最高温度平均值(K)，G/d为日总辐照度平均值。

以上三个数学模型，实质上是同一形式，只是在选用光能、温度、降解度等方面有些具体化的不同。它们的出发点都应是从化学反应动力学出发，即化学反应的速率是和速率常数（表示为Arrhenius方程）、光能量以及浓度的某个函数成比例。这一出发点是正确的，我们推导时也将这样考虑。

2.2 数学模型的推导

对于塑料的老化，性能下降，可认为是和此性能有关的某一组分在老化过程中的化学反应中减少，由于是在光照下的光化学反应，这种反应应和光能量有关，这些关系可用下式表示：

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot Q f(c) \quad (1)$$

式中：

C——化学反应中的某组分浓度

t——时间

K——反应速率常数

Q——光能量

f(c) 组分浓度C的某一函数。

上式表示浓度C随时间的减少是浓度C的某一函数。

通常速率常数K表示为Arrhenius方程：

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

式中A为频率因子，E为表示活化能，R为普适气体常数，T为绝对温度。

假设反应过程中温度 T 不变,这与实际是不符的,因为材料的户外老化,环境温度会随着季节、时间不同,样品表面的温度除和环境温度有关外,还和样品本身的特性如和样品的颜色有关。此处为了简化,先作不变处理,这样 T 不变则 K 亦不变。为简化也假设 Q 也不变。将(1)式对 t 积分到某一定值 $C\tau$,则有:

$$F(C\tau) = QAe^{-\frac{E}{RT} \cdot \tau + A'}$$

式中 $F(C\tau) = \int_{C_0}^{C\tau} \frac{dc}{f(c)}$, A' 为初始条件所决定的某一常数。

将上式整理可得

$$\tau = \frac{A_0 e^{E/RT}}{Q} \quad (3)$$

$$\text{式中 } A_0 = \frac{F(C\tau) - A'}{A}$$

假设浓度 C 下降到 $C\tau$ 时,相对应的某物理性能 P 下降到 $P\tau$,且有 P 的某一函数 $G(P\tau) = F(C\tau)$,两者均为单值一一对应。

将(3)式取对数则有:

$$\log \tau = \log A_0 + \frac{B}{T} - \log Q \quad (4)$$

$$\text{式中: } B = \frac{E}{2.303R}$$

Q 的取值可能有多种方法,如取总能量,年均辐射能强度、月均辐射能强度、日均辐射能强度、紫外辐射能强度、某一波长范围内的辐射能等,所以 Q 在不同的情况下可能有不同形式,甚至为 Q 的某一函数。此处为简化,取 $Q = Q_0^D$, D 为实验确定的某一常数,将 Q 的表达式代入(4)式,则(4)式变成:

$$\log \tau = \log A_0 + \frac{B}{T} - D \log Q_0 \quad (5)$$

对于这一表达式的应用和验证可以这样来考虑:即 τ 为某一性能指标达到某一定值的时间,例如拉伸强度或相对伸长率的保持率达到70%的时间; T 取户外曝露试验地点的年平均温度; Q 取户外曝露试验地点的太阳年均总辐射量。

3. 数学模型的拟合和讨论

李完华等⁽²⁾在“聚丙烯大气腐蚀试验研究”一文中给出了聚丙烯在万宁、广州、吐鲁番、江津、北京、哈尔滨等六个地区的户外大气老化数据,此处我们仅取拉伸强度的数据来作分析讨论。以上六个地区的年平均温度和年均 0° 角总辐射量的数据均有报导⁽¹⁾。现将有关数据汇集如表1。

表1 聚丙烯的大气老化数据

试验地点	拉伸强度保持率达到70%的时间, τ , 月			年平均温度 T , K	年平均 0° 角总 辐射量 Q , MJ/m ²
	1* 样品	2* 样品	3* 样品		
万宁	22.0	5.0*	29.5	297.2	4664.1
广州	30.0	10.0	44.0	294.9	4590.6
江津	52.0	18.0	72.0	290.9	2611.7
北京	45.2	17.0	60.0	284.9	5094.0
吐鲁番	48.0	13.5	54.0*	287.3	5409.8
哈尔滨	60.0	25.0	70.0	276.5	4411.8

*用图解法求取, 作了修正。

分别将1*、2*、和3*样品的数据代入到方程(5)中进行计算。这是二元回归问题, 按一般方法⁽⁶⁾可分别计算求得三个样品的回归方程如下:

1*样品:

$$\log \tau = -2.74 + \frac{1600}{T} - 0.329 \log Q \quad (6)$$

2*样品:

$$\log \tau = -5.28 + \frac{2400}{T} - 0.529 \log Q \quad (7)$$

3*样品:

$$\log \tau = -0.79 + \frac{1250}{T} - 0.50 \log Q \quad (8)$$

可计算出上述三个回归方程的全相关系数 R 和剩余标准离差 S , 如表2。

表2 回归方程的 R 和 S 值

	全相关系数 R	剩余标准离差 S
回归方程(6)	0.90	0.09
回归方程(7)	0.91	0.13
回归方程(8)	0.87	0.09

由全相关系数来看, 其数值都在0.9左右, 表明所得之回归方程还可以。剩余标准离差可用来衡量回归方程的精度。用求出的回归方程来预报 $\log \tau$ 时, 95%的误差不会超过 $2S$ 的范围。

六个试验地点代表了我国的主要气候类型, 通过以上的回归分析看, 可以利用以上回归方程预报这三种聚丙烯材料在其它地区的寿命, 即拉伸强度保持率达到70%的时间。

4. 结 论

4.1 从化学反应的动力学出发可推导出大气老化的寿命方程, 该方程只考虑试验地点的光能和温度。

4.2 取试验地点的年平均温度和太阳年均总辐射量为自变量, 对三种聚丙烯在六个地区的大气老化数据进行二元回归分析, 所得的回归方程是合理的。

4.3 可用所得的回归方程预报被试材料在其它气候区域的寿命。

参 考 文 献

- 1、胡行俊, 老化与应用, 1991 (1), 2.
- 2、李完华、陈宗藩、高敏芝, 老化与应用1991 (2), 23.
- 3、Polymer Degradation and Stability, 1981 (3), 187.
- 4、Symposium "The weathering of plastics and Rubber" Plastics and Rubber Institute, London, 1976.
- 5、The effect of temperature and radiation intensity on the weathering resistance of HDPE. J.A.J.M.Vineent, J.M.A.Jansen and J.J.H.Nijsten. Paper presented at the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers. LVZERN, June, 2—4, 1982.
- 6、常用数理统计方法, 中国科学院数学研究所统计组编, 科学出版社, 1979, P100

聚氨脂发泡材料喷涂用的聚氯乙烯

《Europ. Plast. News》15 (12), 41

英国工业粘合剂有限公司 (Chesham), 开发了一种聚氯乙烯喷涂材料, 使用这种材料能够对大多数发泡材料 (除聚苯乙烯外) 提供一种抗渗透的, 坚韧而又柔软的表皮。牌号为MS 2654的产品主要用途是用来作为聚氨酯发泡材料的涂敷物。

黑色聚氯乙烯喷涂材料能密封发泡材料的表面, 从而形成能够抵抗腐蚀性介质

的物理防护层, 还能防止尘埃和脏物的入侵, 而且不会影响发泡材料原有的弹性。

工业粘合剂有限公司宣称MS 2654具有优良的喷涂特性, 使用经济, 并且能迅速干燥, 因而发泡板材经喷涂后即可堆叠, 不会有粘结的危险, 而且用MS 2654产品进行喷涂干燥后不会引起发泡材料收缩变形。

(杨逊转)

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. [聚碳酸酯不同气候区域大气老化相关性研究](#)
2. [大气与气候专题复习指导](#)
3. [产地环境因素对有机大米生长的影响分析](#)
4. [五千年后穿着皮衣上火星](#)
5. [不同纬度HDPE大气老化](#)
6. [不同晶型聚丙烯的光老化行为](#)
7. [工程塑料在温热气候下大气老化](#)
8. [数值天气预报和气候预测的可预报性问题\(英文\)](#)
9. [塑料大气老化与人工氙灯老化相关性试验](#)
10. [聚丙烯在不同气候区域的大气老化相关性](#)