

聚碳酸酯不同气候区域大气老化相关性研究

王清海 张广玉 张孝兰 王湘明 李 晖

(第五三研究所, 济南)

内容提要 本文研究了西德PC(Bayer公司产品)在我国四个典型气候区域的大气老化冲击强度衰减特性,从化学反应动力学角度出发,推导出材料户外使用寿命与所在地环境条件(光能量Q和环境温度T等)的关系,即寿命方程: $\log\tau = \log A_0 + B/T - D \log Q$ 利用西德PC冲击强度寿命值和四地区的气象数据,对方程进行线性回归分析,求出了方程参数和复相关系数。最后得到的方程是: $\log\tau = 0.1625 + 806.48/T - 0.488 \log Q$ 利用该方程可以预报西德PC在其他地区的寿命。

关键词 聚碳酸酯 寿命方程 线性回归

1 引言

高分子材料在大气中经受光、热等因素的影响,物理机械性能发生变化,当性能下降到一定值时,材料无法满足使用要求,即达到寿命终点。不同气候区域,光、热等作用强度不同,寿命值亦不同,能否建立一方程,将大气中光、热等因素与材料的寿命联系起来,从而根据已知的气象数据,计算材料的寿命呢?

Davis^[1]提出如下数学模型:

$W = W_0 D \exp(-E/RT)$ (W为试样重量损失百分率;D为年紫外光剂量;E为光氧活化能;T为环境温度;W₀为试验常数) 对POM在十四个地区的老化进行了尝试,取得了满意的结果。

Marechal^[2]提出的数学模型:

$\delta_N = K_0 \exp(-E/RT) \bar{W}_N d_N$ (δ_N 是大气老化程度; \bar{W}_N 为d_N时间内的平均紫外光能量;d_N为大气老化时间) 用于PVC的老化取得了成功。

Vincent^[3]提出了如下数学模型:

$\log I_{\text{Corr}}^{\text{out}} = \log I^{\text{out}} - 2950/T_m + 0.40G/d + 10.285$ ($I_{\text{Corr}}^{\text{out}}$ 为标准气候条件下的寿命; I^{out} 为测得的寿命; T_m 为日最高温度平均值;G/d为日照总辐射度平均值)

以上三个模型,实质上是同一形式,只是在选用光能、温度、降解等方面有些具体化的不同。它们都是从化学反应动力学角度出发,即反应速率是和速率常数、光能量以及浓度的某个函数成正比,进行数学运算推导出来的。我们也按这一出发点推导数学模型。

2 数学模型的推导

对于高分子材料的大气老化,性能下降,可以认为是和此有关的某一组份在老化过程中浓度减少。大气老化的主要因素是光和热,对于极性分子,雨水和湿度也有影响,在此,我们先仅考虑光和热的影响。根据化学反应动力学,有:

$$-\frac{dc}{dt} = KQ^D f(c) \dots (1)$$

Q是光能量,D是关于Q的一方程参数,f(c)是组份浓度c的某一函数,K是速率常数。

$$K = Ae^{-E/RT} \dots (2)$$

将(2)代入(1)得:

$$-\frac{dc}{dt} = AQ^D f(c) e^{-E/RT} \dots (3)$$

在我们的讨论中,Q、T均取年平均值,因此,可以认为是不变的,将(3)式整理并积分得:

$$\int_{c_0}^c -\frac{dc}{f(c)} = AQ^D e^{-E/RT} t + A' \dots (4)$$

当组份浓度下降到C₁时,相应的物理机械性能下降到P₁,且达到材料的寿命终点,因此,材料的寿命为:

$$\tau = \frac{\int_{c_0}^{c_1} -\frac{dc}{f(c)} - A'}{AQ^D} e^{-E/RT} = \frac{A_0 e^{E/RT}}{Q^D} \dots (5)$$

收稿日期:1991-06-05

$$A_0 = \frac{\int_{c_0}^{\tau} \frac{dc}{f(c)} - A'}{A}$$

(5)式两边取对数,即得到大气老化寿命方程:

$$\log \tau = \log A_0 + B/T - D \log Q \dots\dots(6)$$

$$B = E/2.303R$$

表1 西德PC四地区暴晒五年冲击强度变化

暴晒时间(月)	0	3	5	7	9	12	18	24	30	36	48	60
海南	13.0	13.3	14.0	13.6	0.80	0.16	0.18	0.17	0.15	0.06	0.07	0.06
江津	13.0	13.4	13.5	13.9	14.0	12.4	4.9	0.11	0.16	0.12	0.11	0.13
济南	13.0	13.3	13.9	13.7	13.8	13.8	0.37	0.22	0.17	0.19	0.14	0.15
碾子山	13.0	13.3	13.4	13.7	13.7	12.7	13.8	0.17	0.21	0.09	0.13	0.11

根据表1,我们做出了四地区冲击强度随时间的变化曲线。见图1。

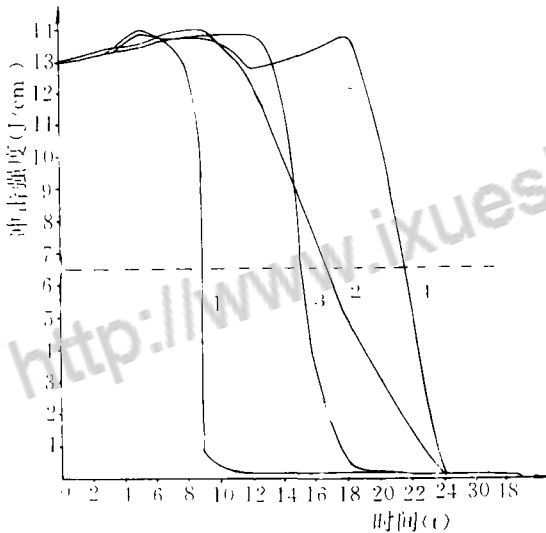


图1 西德PC四地区户外暴晒冲击强度变化
①海南 ②江津 ③济南 ④碾子山

由表1和图1可看出:西德PC户外暴晒一定的时间,冲击强度在短时间内快速衰减。这一特点为我们较准确地确定寿命提供了便利。因为确定寿命必须首先确定寿终指标。而寿终指标的确定若不经实际调查难免有盲目性,由此而得到的寿命将随这一指标选择的好坏而变化。而对于西德PC,冲击强度在很短的时间内衰减,寿终指标选择上的误差不会对其寿命产生较大的影响。

我们选择冲击强度衰减到50%作为寿终指标,作图求出四地区寿命。

我们整理四个试验站1976~1989年的气象数据,得到各地区的年均温度和年均太阳总辐射,连同

3 试验及结果

我们对西德PC在我国四个典型气候区(海南、江津、济南、碾子山)进行了五年(60个月)的暴晒试验,按有关标准方法^{[4]~[6]}取样、测冲击强度,结果列入表1

四地区的寿命一起,汇总到表2中。

表2 西德PC大气老化数据

试验地点	户外老化寿命(月)	年均温度 T(K)	年均总辐射 Q(MJ/m ²)
海南	8.9	297.6	8516.25
江津	16.6	291.3	3127.78
济南	15.2	287.5	4868.82
碾子山	21.6	277.0	3659.55

以四地区的寿命和气象数据为依据,对方程进行线性回归分析^[7](拟合过程从略),得到方程拟合参数:

$$\log A_0 = 0.1625$$

$$B = 806.48$$

$$D = 0.488$$

$$\text{复相关系数 } R = 0.9986$$

因此得到的寿命方程为:

$$\log \tau = 0.1625 + 806.48/T - 0.488 \log Q$$

由于选择四个典型气候区域的数据对方程进行拟合,因此所得到的方程将适合于我国大部分地区。

利用该方程重新计算四地区的寿命并与试验值对比,结果列入表3。

表3 四地区寿命试验值与计算值的对比

暴晒地区	寿命试验值(月)	寿命计算值(月)
海南	8.9	9.0
江津	16.6	16.8
济南	15.2	14.7
碾子山	21.6	21.6

由表3的结果对比和复相关系数来看,我们得到的方程的准确度还是不错的。

4 讨论

4.1 拟合结果的统计检验

由于进行方程拟合的仅有四组数据,仅从R值

的大小及寿命计算值与试验值的对比而判定方程的好坏未免缺乏统计上的理论依据,由统计理论⁽⁷⁾可知,R 的大小还与方程中自变量的个数 m 和观测组数 n 有关,当 n 相对于 m 不是很大时,常有较大的 R ,特别当 $n=m+1$ 时,即使 m 个自变量与因变量毫不相干,亦必然有 $R=1$ 。一般认为 n 应为 m 的 5~10 倍。为了进一步检验计算结果,我们选择一个比 R 更为合理的指标:

$$F = \frac{U/m}{Q/(n-m-1)}$$

U 为回归平方和, Q 为残差平方和。

由此可得 R 与 F 的关系:

$$R = \sqrt{\frac{mF}{(n-m-1) + mF}}$$

利用该式可回答 R 值应为多大才算有显著的回归效果。

选择显著水平 $\alpha=0.1$ 查表得:

$F_{0.1}=49.50$ 便可算出 R 的临界值:

$$R_{\alpha} = \sqrt{\frac{mF_{\alpha}}{(n-m-1) + mF_{\alpha}}} = 0.9950$$

就是说在这种情况下, R 至少应为 0.9950 才算有显著回归效果。我们计算的 $R=0.9986$,大于 R_{α} ,因此,我们的拟合具有统计上的依据。

4.2 湿度的作用

在推导数学模型时,我们仅考虑到光和热两个因素对寿命的影响。实际上,对于聚碳酸酯这种极性分子,湿度对其降解亦有影响。若将湿度的作用考虑进去,则应有:

$$-\frac{dc}{dt} = KQ^p RH^E f(c)$$

RH 为相对湿度, E 为相对湿度的参数,经整理得到如下寿命方程:

$$\log \tau = \log A_0 + B/T - D \log Q - E \log RH$$

只是由于该方程中有三个自变量(T 、 Q 、 RH),而我们仅有四个地区的数据,这样得到的寿命方程在理论上不具备普遍性,无法推广到其它地区,无实际意义。且得到的方程因 R 必定为 1 而无法对其进行统计检验。今后的工作中应增加试样的投放地点,开展这方面的工作研究。

5 结论

利用西德聚碳酸酯四地区的试验数据对其户外寿命方程进行拟合,得到 $\log \tau = 0.1625 + 806.48/T - 0.488 \log Q$ 该方程可应用到我国大部分地区。

应该用统计假设对方程进行检验,以确保方程拟合具有显著性。

本文所介绍的方法具有推广应用的价值,关键在于要有足够的试验数据(包括足够的试样投放地点和每一投放地点有足够的取样点)。

参 考 文 献

- 1 Davis Polymer Degradation and Stability, 1981(3): 187
- 2 Marechal Symposium "The weathering of Plastics and rubber" Plastics and Rubber Institute, London, 1976.
- 3 J. A. J. M. Vincent The effect of temperature and radiation intensity on the weathering resistance of HDPE. Paper Presented at the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers. LVZERN, June 1982; 2-4
- 4 ISO 4607-1978(E) "塑料自然老化暴晒方法"
- 5 ASTM D1435-75R₉E "塑料户外老化试验方法"
- 6 GB1043-79 "塑料筒支梁冲击试验方法"
- 7 概率统计计算. 中国科学院计算中心概率统计组编著. 1979; 105-112

PC OUT—DOOR AGEING RELATIONSHIP RESEARCH IN DIFFERENT TYPICAL CLIMATES

Wang Qinghai Zhang Guangyu Zhang Xiaolan Wang Xiangming Li hui

(Institute 53, Jinan)

SYNOPSIS In this paper, We research the impact strength characteristic property of PC in four typical climates in our country. Using the chemical dynamic theory, we derivate the correlation between out—door lifetime of a material and the environmental factors of the areas where the material is used. The equation of the lifetime is: $\log \tau = \log A + B/T - D \log Q$. We analyze the data of PC and the climatic data of the four areas, and we get the parameters of the equation. Then the equation can be represented as:

$$\log \tau = 0.1625 + 806.48/T - 0.488 \log Q$$

With the equation, we can predict the out—door lifetime of PC in other areas.

KEYWORDS polycarbonate equation of lifetime linear regression

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. 航空聚碳酸酯老化研究进展](#)
- [2. 聚碳酸酯不同气候区域大气老化相关性研究](#)
- [3. 聚碳酸酯在我国典型大气环境下的老化行为研究](#)
- [4. 低密度聚乙烯大气老化与人工气候加速老化对比试验研究](#)
- [5. 不同纬度HDPE大气老化](#)
- [6. 聚碳酸酯在沸水中的老化研究](#)
- [7. 工程塑料在温热气候下大气老化](#)
- [8. 聚碳酸酯老化行为研究进展](#)
- [9. 聚碳酸酯自然老化行为研究](#)
- [10. 聚丙烯在不同气候区域的大气老化相关性](#)