

聚碳酸酯用于不同干热环境老化试验的相关性评价^{*}

揭敢新¹, 郭燕芬¹, 陶友季^{1, **}, 何刚², 张晓东¹, 胡利芬¹,
刘鑫¹, 王俊¹, 冯皓¹, 钟艺强¹

(1. 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, 广东 广州 510663;

2. 新疆吐鲁番自然环境试验研究中心, 新疆 吐鲁番 838000)

摘要: 对聚苯乙烯 (PS)、聚碳酸酯 (PC)、聚乙烯 (PE)、共聚聚丙烯 (PP1) 和均聚聚丙烯 (PP2) 这 5 种常见高分子材料开展模拟干热环境条件的人工加速老化试验, 发现 PC 的色差在老化过程中同时具备稳定及显著的环境响应性, 且与辐照量成线性关系; 不同温度的人工加速老化试验证明 PC 的色差及黄色指数具有相对稳定的环境响应性。不同湿度的人工加速老化试验表明, PC 对湿度敏感, 不推荐作为湿热环境相关性的评价材料。基于 PC 的色差性能, 对模拟干热环境的人工加速老化试验方法及自然干热环境 (吐鲁番) 的相关性进行了探讨。分析结果显示, 二者具有良好的相关性, 加速因子约为 12.75。

关键词: 聚碳酸酯; 干热; 老化试验; 相关性; 评价

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5770.2014.01.015

中图分类号: TQ323.4⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1005-5770 (2014) 01-0059-05

Correlation Evaluation of Polycarbonate Applied to Different Dry-hot Weathering Tests

JIE Gan-xin¹, GUO Yan-fen¹, TAO You-ji¹, HE Gang², ZHANG Xiao-dong¹,
HU Li-fen¹, LIU Xin¹, WANG Jun¹, FENG Hao¹, ZHONG Yi-qiang¹

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

2. Xinjiang Turpan natural climate testing and researching center, Tulufan 838000, China)

Abstract: Five common polymer materials including polystyrene (PS), polycarbonate (PC), polyethylene (PE), copolymerization polypropylene (PP1) and homopolymerization polypropylene (PP2) were subjected to artificial accelerated weathering tests simulated dry-hot environment. PC was proposed to evaluate the correlation of different dry-hot weathering tests because its' color shift showed a steady and significant linear relationship with the cumulated UV doses. However, artificial accelerated weathering tests with different relative humidity revealed that PC was not suitable for hot-hot environment due to its sensitivity to humidity. Based on the color shift of PC, the correlation between artificial accelerated weathering method simulated dry-hot environment and natural dry-hot environment (Turpan) was discussed. Result indicated that they showed a nice correlation, and the accelerated factor was about 12.75.

Keywords: Polycarbonate; Dry-hot; Weathering Test; Correlation; Evaluation

参考物质或标准物质的概念, 作为不同体系的衡量标准或评价尺度, 被广泛应用与各个领域。如聚乙烯 (PE) 作为 X 射线荧光光谱仪的校准材料^[1]; 聚乳酸粉末被推为生物降解评估法的标准物质^[2]; 聚苯乙烯 (PS) 被用作不同实验室间试验条件一致性的衡量标准^[3]; 材料生产商希望通过有资质的标准物质 (CRMs) 来确保材料的质检与质控, 基于此,

欧洲委员会^[4]提出了玻璃、PE、聚酯涂料等三种“标尺材料”。因此, 在不同条件下开展试验时, 引进“标尺材料”的概念将为试验结果的比对分析带来很大便利^[5]。

ASTM G156-02 也提供了一些选择与确定老化试验用标尺材料的方法。一般而言, 一种适用于老化试验的高分子标尺材料应满足以下条件: 1) 具有稳

^{*} 国家 973 计划课题 (No. 2012CB724605), 国家自然科学基金重点项目 (51133005)

^{**} 联系人 taoyj@cei1958.com

作者简介: 揭敢新, 男, 教授级高级工程师, 主要从事典型工业产品环境适应性研究与技术服务。

定且显著的环境响应性能,且该性能易于表征;2)性能变化与老化辐照量或老化时长之间具有直接、简单的关系;3)材料简单易得。

本文基于试验结果,选出适用于我国干热环境的高分子标尺材料,并对不同的干热老化试验条件进行对比分析,探讨模拟我国干热环境的人工加速老化试验与我国自然干热(吐鲁番)老化试验的相关性及加速比。

1 实验部分

1.1 实验原料

PS: 158K, 扬子巴斯夫公司; 聚碳酸酯(PC): 141R, 沙特基础工业公司; PE: 5000S, 大庆石化; 共聚聚丙烯(PP1): EPS30R, 茂名石化; 均聚聚丙烯(PP2): N-T30S, 茂名石化。

1.2 人工加速老化试验

采用 ATLAS 材料测试技术有限公司 Ci4000 型氙灯试验箱对上述高分子材料进行人工加速老化试验,具体试验参数见表1。

表1 人工加速老化试验参数

Tab 1 Experimental parameters of the artificial accelerated weathering tests

方法	光源波长/nm	黑板温度/℃	湿度/%
1	340	70	20
2	340	80	20
3	340	90	20
4	340	70	50

1.3 自然老化试验

按照 GB/T 3681—2000《塑料大气暴露试验方法》,在我国吐鲁番干热试验场对 PC 试样进行户外自然老化试验。试样无背板,曝晒面朝南,与地面呈 45°。试验为期 2 年,每 3 个月取样 1 次,进行色差、黄色指数及光泽测试。

1.4 测试与表征

用美国爱色丽公司的 X-Rite 948 型便携式分光色差计,对清洗后的试样曝晒面按照 ISO 7724-2:1984 测量色差,按 GB/T 2409—1980 测量黄色指数,结果各取 3 次测量的算术平均值。

用德国毕克化学有限公司 BYK 4430 微型多角度光泽仪,对清洗后的试样曝晒面按照 GB/T 8807—1988 标准以黑色底板作为背衬,在 60°入射角下测量光泽,结果取 3 次测量的算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同材料光学性能对老化的响应

为寻找适合在干热环境条件下充当标尺材料的高

分子,对 PS、PC、PE、PP1 和 PP2 这 5 种常见高分子材料,按表 1 中的人工加速老化试验方法 2 进行氙灯老化试验,研究上述高分子材料在不同的温度条件下,其光学性能对老化的响应差异。为使分析结果对人工加速老化及户外自然老化均有普适性,同时为了消除采样时间间隔不均匀的影响,如无特殊说明,本文的老化性能变化均以累计 UV 辐照量为衡量指标。图 1 即是在人工加速老化试验方法 2 的条件下,不同高分子材料的色差随累计 UV 辐照量的变化曲线图。对图 1 中的每一条曲线进行线性拟合,得拟合方程与对应的相关系数,列于表 2。

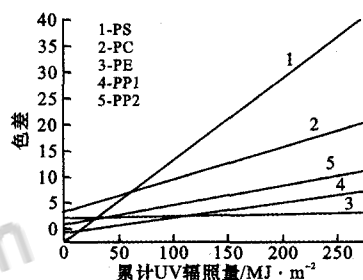


图1 不同高分子材料在人工加速老化试验方法 2 的条件下,色差随试验累计 UV 辐照量的变化

Fig 1 Color shift of different polymer materials with accumulative UV exposure dose subjected to artificial accelerated weathering test 2

表2 不同高分子材料的色差拟合方程及其相关性

Tab 2 The fitted equations and correlation coefficient of color shift for different polymer materials

材料	拟合方程	相关系数 R
PS	$Y = 0.16X - 2.56$	0.992 27
PC	$Y = 0.06X + 3.31$	0.996 79
PE	$Y = 0.004X + 1.97$	0.920 71
PP1	$Y = 0.03X - 0.75$	0.989 58
PP2	$Y = 0.04X + 0.87$	0.950 09

拟合方程的斜率越大,表示该材料的老化行为对干热环境条件的响应越大。由表 2 可知,上述高分子材料的色差对干热环境条件(方法 2)的敏感性由大到小排序为: PS > PC > PP1 > PP2 > PE。可见,PS 和 PC 这两种材料均能在较短的试验时间内且接受较少的辐照量时给出较显著的性能变化信息。但是,PS 的拟合方程相关系数仅为 0.992 27,这说明 PS 的色差并不随辐照量呈线性变化,这从图 1 中可以直观地看到。而 PC 的拟合方程相关系数高达 0.996 79,是上述试验的众多高分子材料中最好的一个。综合性能响应度及线性相关度两方面因素,可知 PC 在上述试

验的高分子材料中最适宜作为干热环境条件下的标尺材料^[6-12]。

2.2 温度对 PC 光学性能的影响

为研究温度的变化对 PC 光学性能的影响, 对 PC 进行不同温度的人工加速老化试验。试验的详细参数如表 1 中方法 1、2、3 所列, 试验温度分别为 70、80、90 °C, 其他参数如光源、试验箱相对湿度等均保持一致。

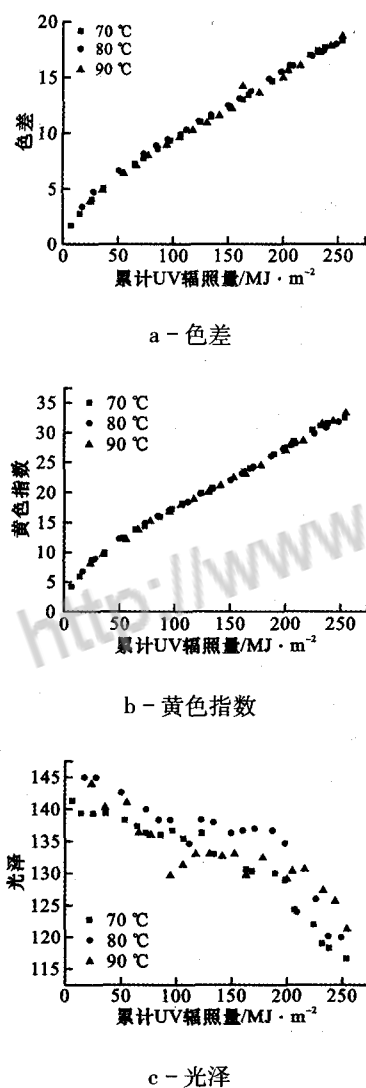


图 2 不同温度下 PC 的光学性能随辐照量的变化曲线图

Fig 2 The changing curves of optical performance with accumulative UV dose under different temperature for PC

经不同温度条件的人工加速老化, PC 的光学性能随累计 UV 辐照量的变化情况如图 2 所示。从图 2a、b 可以看出, PC 的色差及黄色指数在不同条件的人工加速老化试验中均呈线性变化趋势, 再次验证 PC 具有适合作为干热环境条件下的高分子标尺材料的特性; 其次还可以明显看出, PC 不同温度的色差

及黄色指数曲线均几乎重叠, 说明温度的变化对 PC 的光学性能变化影响不大。

但图 2c 所示 PC 的光泽随累计 UV 辐照量的变化规律则显得相对杂乱。这说明 PC 的光泽对环境因素的波动过于敏感, 环境条件的任何改变都将造成巨大的变化, 不具备稳定变化的特性。考虑到户外自然老化的气象条件的波动性、复杂性与不可控性, 以及户外自然老化试验甚至实验室人工加速老化试验的重现性, PC 的光泽性能不推荐作为高分子标尺材料的参考指标^[13-14]。

2.3 湿度对 PC 光学性能的影响

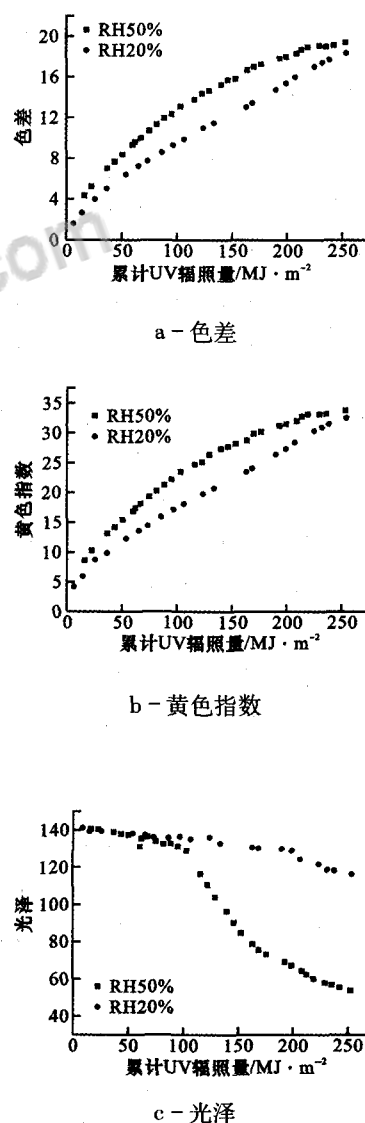


图 3 不同湿度下 PC 的光学性能随辐照量的变化曲线图

Fig 3 The changing curves of optical performance with accumulative UV dose under different relative humidity for PC

为考察湿度的变化对 PC 光学性能的影响, 对 PC 开展不同湿度的人工加速老化试验。试验的详细参数

如表 1 中方法 1 和方法 4 所示, 试验箱相对湿度分别为 20% 和 50%, 其他参数如光源、温度等均相同。

在不同湿度条件下经人工加速老化, PC 的光学性能随着受到的累计 UV 辐照量的变化情况如图 3 所示。从图 3 可见, 试验箱的相对湿度提高, PC 的光学性能变化幅度也随之变大, 敏感的光泽性能变化幅度尤为明显, 说明 PC 对湿度敏感, 湿度的变化对 PC 的光学性能变化有较大影响, 这与温度变化对 PC 的影响大相径庭。

从图 3 还可以看出, 在低相对湿度时 PC 的光学性能随辐照度的变化保持良好的线性关系, 尤其是图 3a、b 所示的色差和黄色指数, 几乎随着 UV 辐照量的累加呈线性递增; 而在高相对湿度时, PC 的光学性能变化趋势不再与累计 UV 辐照量保持线性关系, 尤其是敏感的光泽性能, 从图 3c 可见, 其变化曲线已成倒“S”型。这说明 PC 具备在干热环境条件中作为高分子标尺材料的特性, 但却不具备在高湿度环境中充当高分子标尺材料的普适性。

2.4 干热条件下自然老化与人工加速老化的相关性

由于 PC 试样在干热环境条件下老化, 其光学性能, 尤其是色差、黄色指数与累计 UV 辐照量呈现良好的线性关系, 故选取 PC 作为干热环境的高分子标尺材料, 将其色差性能作为评价人工加速干热环境与自然干热环境之间相关性的指标^[15]。

为评价人工加速老化试验方法 2 与吐鲁番自然老化的相关性与加速性, 以下计算过程如无特殊说明, 均以老化时间作为横坐标。

在吐鲁番干热环境条件下进行户外自然老化试验, 老化时间与对应的色差值见表 3, 将色差对老化时间进行线性拟合, 可得 PC 的色差与老化时间的函数:

$$\Delta E = 0.001\ 06t_T + 4.88 \quad (1)$$

式中, ΔE - 色差; t_T - 老化时间, h。相关系数 $R = 0.983\ 6$, 表示拟合曲线与原始数据的吻合程度, 越接近 1 表示吻合程度越好。

表 3 PC 试样在吐鲁番进行户外自然老化试验的时间及对应的色差值

Tab 3 Duration of test and color shift of PC subjected to outdoor natural weathering test in Turpan

老化时间 t_T/h	2 160	4 320	6 480	8 640	12 960	15 120	17 280
PC 色差	7.64	9.28	10.54	15.37	18.84	19.30	24.32

为保证数据量一致, 随机选取人工加速老化试验方法 2 的老化试验时间 (t_2) 与对应的色差值, 列于

表 4。

表 4 PC 试样在人工加速老化试验方法 2 下进行老化试验时间及对应的色差值

Tab 4 Duration of test and color shift of PC subjected to artificial accelerated weathering test 2

老化时间 t_2/h	294.2	382.2	448.6	798.6	1 045	1 137	1 500
PC 色差	8.14	9.46	10.32	15.53	18.86	19.93	24.17

把表 4 中 PC 在人工加速试验方法 2 的条件下的色差值代入拟合方程 (1), 可得一系列的“相对时间” (t_{2-T}), 然后以 t_{2-T} 对 t_2 作图 (图 4), 所得斜率即可用来评价两种干热环境 (人工加速与吐鲁番) 的相关性。

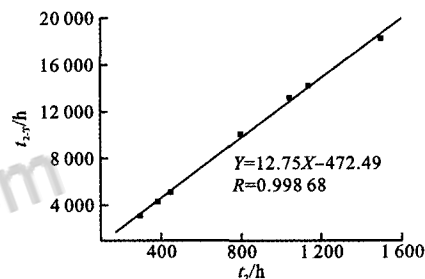


图 4 两种干热环境 (人工加速与吐鲁番) 的相关性

Fig 4 The correlation of two kinds of dry-hot environment (artificial accelerated and Turpan)

图 4 所示的直线斜率为 12.75, 表示人工干热加速老化试验方法 2 与吐鲁番自然干热环境相比的加速因子为 12.75, 即在人工加速试验方法 2 的条件下进行老化试验 150 h, 相当于在吐鲁番进行户外自然老化试验 2.5 个月。从上述分析的相关系数来看, Zhao 等^[16]用相同的方法计算紫外与氙灯试验环境的加速比, 其相关系数为 0.985 6, 而图 4 的相关系数为 0.998 68, 可见模拟干热环境的人工加速老化试验方法 2 与吐鲁番自然干热环境具有良好的相关性, 分析结果能满足用于评价不同干热老化试验方法的相关性要求。

3 结论

通过对 PS、PC、PE、PP1 和 PP2 这 5 种常见高分子材料开展模拟干热环境条件的人工加速老化试验, 试验结果显示, PC 在干热环境条件下的老化行为具有以下规律: 1) 色差性能的环境响应性较高, 且与辐照量成线性关系; 2) 色差与黄色指数性能在干热条件下的老化规律较为稳定; 3) 老化性能对湿度敏感。综上可知 PC 具备在干热环境充当老化试验标尺材料的条件。

基于PC标尺材料,对干热条件下自然老化与人工加速老化的相关性进行了探讨,发现模拟干热环境的人工加速老化试验方法2与吐鲁番自然干热环境具有良好的相关性,加速因子约为12.75。

参 考 文 献

- [1] SWAGTEN J, BOSSUS D, VANWERSCH H. The calibration of XRF polyethylene reference materials with k α -NAA and ICP-AES [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A, 2006, 564: 761-765.
- [2] KUNIOKA M, NINOMIYA F, FUNABASHI M. Biodegradation of poly (lactic acid) powders proposed as the reference test materials for the international standard of biodegradation evaluation methods [J]. Polym Degrad Stab, 2006, 91: 1919-1928.
- [3] NAGAHATA R, SHIMADA K, KISHINE K, et al. Inter-laboratory comparison of average molecular mass and molecular mass distribution of a polystyrene reference material determined by MALDI-TOF mass spectrometry [J]. Int J Mass Spectrom, 2007, 263: 213-221.
- [4] QUEVAUVILLER P H. Certified reference materials for the quality control of inorganic analyses of manufactured products (glass, polymers, paint coatings) [J]. Trends Anal Chem, 2001, 20 (8): 446-456.
- [5] AIMURA Y, WADA N. Reference materials for weathering tests on rubber products [J]. Polym Test, 2006, 25: 166-175.
- [6] BOXHAMMER J. Shorter test times for thermal-and radiation-induced ageing of polymer materials 1: Acceleration by increased irradiance and temperature in artificial weathering tests [J]. Polym Test, 2001, 20: 719-724.
- [7] LARCHÉ J F, BUSSIÈRE P O, GARDETTE J L. Characterisation of accelerated ageing devices for prediction of the service life of acrylic-melamine/urethane thermosets [J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96: 1530-1536.
- [8] 朱坚莺. 化学建材的自然老化与人工气候老化及其相关性 [J]. 化学建材, 2001 (5): 23-25.
- [9] 苗翠霞, 郑慧琴. 农用棚膜人工加速老化试验与大气曝露试验相关性探讨 [J]. 合成材料老化与应用, 2005, 34 (1): 22-25.
- [10] WYPYCH G. 加速老化的相关性与使用寿命预测 [J]. 环境技术, 2001, 19 (4): 23-26.
- [11] GUSEVA O, BRUNNER S, RICHNER P. Service life prediction for aircraft coatings [J]. Polym Degrad Stab, 2003, 82: 1-13.
- [12] REAL L P, GARDETTE J L. Ageing and characterisation of PVC-based compounds utilised for exterior applications in the building construction field 2: Artificial accelerated ageing with xenon light [J]. Polym Test, 2001, 20: 789-794.
- [13] 王晶晶, 董士刚, 叶美琪, 等. 环氧涂层室外暴晒和室内加速老化试验相关性研究 [J]. 表面技术, 2006, 35 (1): 36-39.
- [14] HU J W, LI X G, GAO J, et al. Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments [J]. Prog Org Coat, 2009, 65: 504-509.
- [15] LI X G, GAO J, ZHAO Q L, et al. Correlation between artificial and natural weathering tests on polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene block copolymer [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 110: 3820-3825.
- [16] ZHAO Q L, LI X G, YE Z F. Correlation between UV/condensation and artificial weathering tests on ethylene-propylene-diene monomer rubber [J]. J Fail Anal Preven, 2011, 11 (3): 282-285.

(本文于2013-08-29收到)

东北亚将引领全球PP需求增长

IHS化学公司最新报告显示,全球PP市场正在快速增长,2013~2018年,全球PP需求将以年均5%的速度快速增长。到2018年将达到7160万t。全球新增PP需求主要将在东北亚地区,该地区PP需求已经占到全球总需求的42%。IHS预计,2013~2018年期间,东北亚地区PP需求将以年均6%的速度增长,当前已经占到全球PP市场33%的中国将引导需求增长,预计年均增速将达到6.9%。

该公司首席分析师莫拉莱斯称,中东地区的PP生产商在满足中国强劲增长的需求方面已经占了先机,该地区2008~2012年新增逾400万t/a的PP产能。该地区的生产商还增加了近340万t/a的专用PP产能,包括PDH、歧化和高苛刻度的流化催化裂化装置。中国也没有完全依赖中东地区的进口。2008~2013年,中国新增780万t/a PP产能。IHS预计,未来5年基于新建煤制丙烯产能的支持,中国还将新增1310万t/a的PP产能。中国煤制丙烯的成本非常具有竞争力,可以与当前北美PDH的成本相竞争。中国PP进口需求占其总需求的比例将从当前的约25%降至低于7%。

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. [兰州市公共娱乐场所室内热环境测试与热舒适性评价](#)
2. [聚碳酸酯用于不同干热环境老化试验的相关性评价](#)
3. [国内外暖体假人的研究现状](#)
4. [聚碳酸酯不同气候区域大气老化相关性研究](#)
5. [冬季自然通风对住宅室内空气品质的改善性能评价](#)
6. [数据中心热环境评价指标研究](#)
7. [兰州市某超市夏季室内空气质量及热舒适性研究](#)
8. [室内热环境评价与测量的新标准化方法](#)
9. [浅谈《投资项目可行性研究指南》与《建设项目经济评价方法与参数》的几点不同](#)
10. [三种聚碳酸酯老化试验](#)