

文章编号:1002-1124(2010)04-0021-04

由聚乙烯罩袋的氙灯老化测试 推算其自然气候曝露性能

逢钧仪

(青岛科技大学,山东 青岛 266042)

摘要:利用平板式氙灯试验箱,对低密度聚乙烯(LDPE)吹塑罩袋进行氙灯老化测试,发现有关低密度聚乙烯罩袋在抗光老化性能方面的一些规律。结合最小偏差原理等统计学方法,由低密度聚乙烯罩袋的较短时间的氙灯老化测试数据即可推算其在户外一年自然气候曝露的性能。该方法置信度高,且方便、快捷,可作为推算高分子聚合材料在户外抗老化性能的理论依据。应用于塑料配方的筛选,可降低长期人工老化的成本、结果再现性好。

关键词:聚乙烯罩袋;加速倍率;氙灯老化测试;自然气候曝露;辐照量

中图分类号:TQ325.1

文献标识码:A

**Natural aging performance extrapolation of polyethylene covers through
its xenon-arc lamp aging test figures**

PANG Jun-yi

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Blow molded Low density polyethylene(LDPE) cover is Xenon-arc lamp aging tested by the use of Panel Xenon Test Chamber, and some orders on polyethylene cover aging performance has been found accordingly. The natural aging outdoor performance of LDPE cover across the year can be credibly extrapolated by short-term Xenon-arc lamp aging test figures when combining least-square analysis statistic method. The method is much quicker and more continent, and is the theoretical basis of outdoor aging performance extrapolation of polymers. It could not only reduce the long-term aging test cost, but also improve the reproducibility when being used for plastic formula filtering.

Key words: polyethylene cover; acceleration rate; xenon-arc lamp aging test; natural aging; radiant

随着聚乙烯罩袋在国际货运及仓储中应用的普及,其在使用过程中遇到的老化问题引起了越来越多用户及生产厂家的重视。为满足使用需要,通常客户要求罩袋在户外自然条件下曝露12个月后仍能保持一定的牢固强度,在通常外力作用下不会轻易破裂。《国际海运危险货物规则》^[1]也明确地要求柔性大宗包装应足以抵抗由于紫外线等而造成的自然气候曝露。

户外曝露的聚乙烯性能的变差是由于太阳光中的短波辐射引起的,通过遮盖和屏蔽可以有效防止聚乙烯对太阳能的吸收。为了防止或降低光氧化作用,可在聚乙烯中添加具有蔽光作

用的稳定剂,如炭黑或紫外线吸收剂。但通常厂家很难确定添加多少量的炭黑或紫外线吸收剂就能符合客户的要求。市场上具有遮盖和屏蔽作用的炭黑或紫外线吸收剂的价格一般在几万元一吨,且种类繁多。就添加何种添加剂,添加比例多少到能达到客户要求,仍然缺乏一套行之有效的办法。

寻找行之有效的人工加速老化测试与计算方法对聚乙烯罩袋的耐老化性能的评估势在必行。

1 聚乙烯老化机理

由于本身分子结构和聚合物中所含微量杂质等内因,以及受大气环境和成型加工条件等外因的影响,聚乙烯会发生光氧化。这种老化反应按自由基键式的反应机理进行,其结果会导致以聚乙烯发生降解反应为主的、不可逆的化学反应,从而使

收稿日期:2010-02-26

作者简介:逢钧仪(1979-),女,山东人,青岛科技大学高分子科学与工程学院硕士研究生,工程师,主要从事高分子材料性能的测试与研究。

其性能减弱,甚至失去使用价值。聚乙烯受太阳光中的紫外线照射作用和空气中氧的作用,其分子中的羰基含量会增加,并发生光氧老化。这种光氧老化通常是在常温下进行的,结果可使聚乙烯分子解聚,并生成一部分支链体型结构。

2 老化测试的分类

老化测试主要分为两大类:自然气候曝露与人工加速老化测试。自然气候曝露是将聚乙烯产品直接置于自然环境中经受各种气候因素的综合作用,观测其性能随时间变化。自然气候曝露的缺点是:曝露试验场有严格的条件限制、周期长、结果再现性差,不同年份、不同地区气候条件的差异可导致测试结果的不可比性,难以满足日益增长的应用需要;人工加速老化测试强化了自然气候中能引起老化的重要因素,试验条件可控,测试结果再现性强,且缩短了测试周期。国际标准化组织(ISO)主要推荐使用碳弧灯、荧光紫外灯、氙弧灯3种光源进行人工加速老化。

太阳辐射光谱中,大约50%的能量在可见光区,7%在紫外光区,43%在红外光区。太阳光在照射到地球表面的过程中,经过大气阻挡,到达地面的太阳辐射能量会比大气上界小。紫外光、可见光和红外线在真空中的波长范围分别是:6~400,400~770nm、770nm~0.3m。紫外光区又分为UV-A、UV-B和UV-C。其中,UV-A的波长范围为315~400nm,UV-B的波长范围为280~315nm,UV-C为波长小于280nm的辐照。

荧光紫外灯发射的紫外线能量较自然日光有所增加,同时还带有在地球表面测量时自然日光中没有的辐射能量,而这部分能量会引起非自然的破坏。虽然荧光紫外灯的加速倍率高,但荧光紫外灯固有的缺陷会导致得出不可靠的结果。因此,荧光紫外灯对白然日光的模拟性较差。

碳弧灯光谱能量分布也较接近于太阳光,但在370~390nm的波长范围内紫外线集中加强,模拟性不及氙灯。在加速倍率方面,碳弧灯介于氙灯及紫外灯之间。

氙弧灯发出的光谱能量最接近完整的太阳光谱,包括紫外线(UV)、可见光和红外线(IR)。氙弧灯在1000~1200nm近红外区存在很强的辐射峰,产生大量热。因此,需要选择合适的冷却装置将这部分能量带走。一般水冷式的冷却效果优于风

冷式。

3 氙灯老化测试与拉伸测试

试验采用平板式氙灯试验箱、日光Q型过滤器。试验箱顶部安装有多多个水冷氙灯管,过滤器置于灯管下部。试验箱顶部和侧部均装有反射系统以增强辐照度的均匀性。测试样品安放在灯管下方的样品托盘上。托盘略微小角度倾斜,以方便使水行走。为获得准确的、重复性好的测试结果,试验箱带有控制光线强度(辐照度)、黑标温度和相对湿度的控制系统。光强的改变会影响材料损坏的速度,而光谱能量分布的改变则会影响材料的降解速度和类型。

测试标准采用ISO 4892-2氙弧灯老化测试方法A中最常用的第1个循环,控制波长在340nm的辐照度为 $0.51 \pm 0.02 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。每120min为一个循环,其中:干燥102min,喷淋18min。干燥时对温度和相对湿度进行控制:黑标温度 $65 \pm 3^\circ\text{C}$ 、测试室环境温度 $38 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $50 \pm 10\%$ 。

辐照度(辐照强度)Irradiance,是指单位时间单位面积上所接受的某波长或某波长通带内的辐射能量,用 E 表示,单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。辐照量Radiant,是指辐照度的时间积分,用 H 表示,单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。辐照度与辐照量的换算关系如式1所示:

$$H = E \times 3.6 t \quad (1)$$

式中 H : 辐照量, $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$; E : 辐照度, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$; 3.6: 换算常数; t : 光照时间, h 。

采用日光Q型过滤器时,340nm处辐照度的设定值为 $0.51 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由表1可知,300~800nm波长范围内,与该辐照强度对应的单位时间(h)辐照量为 $2120.4 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

表1 辐照度设定值与辐照量的换算关系

Tab.1 Conversion of irradiance set value and irradiation

辐照度设定值/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	0.51 @ 340 nm
300~400nm间辐照度/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	60
300~800nm间辐照度/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	589
300~800nm间每小时辐照量/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	2120.4

氙灯老化测试总计持续1000h,其中,每隔250h根据ISO527⁽⁴⁾塑料抗拉性能的测定标准测试试样分别在横向和纵向的拉伸强度及断裂伸长率,并计算拉伸强度保持率。拉伸测试的拉伸速率 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,夹具间距50mm,试样宽度25mm。

4 测试结果

在整个 1000h 氙灯老化测试过程中,聚乙烯试样的拉伸强度保持率和断裂伸长率随时间的增加而降低,如图 1、2 所示。

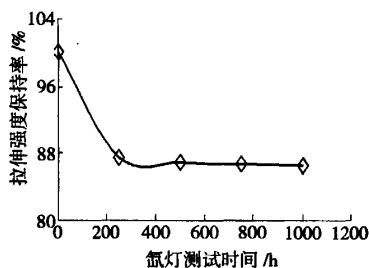


图 1 聚乙烯试样拉伸强度保持率随氙灯测试时间变化图
Fig.1 Maintaining rate of stretching intensity of polyethylene sample verified with test time of xenon-arc

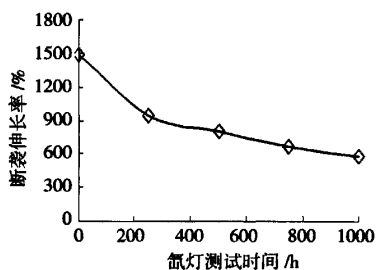


图 2 聚乙烯试样断裂伸长率随氙灯测试时间的变化
Fig.2 Elongation at break of polyethylene sample verified with test time of xenon-arc

对氙灯老化测试时间取对数并作图,分别得到氙灯测试时间的对数与拉伸强度保持率和断裂伸长率随时间关系线,如图 3、4 所示。

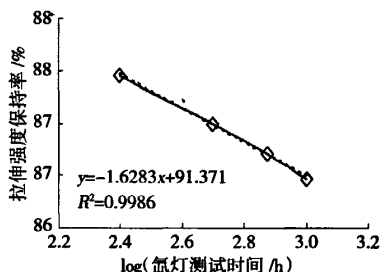


图 3 聚乙烯试样拉伸强度保持率随氙灯测试时间对数的关系线
Fig.3 Logarithmic relation of maintaining rate of stretching intensity of polyethylene sample with test time of xenon-arc

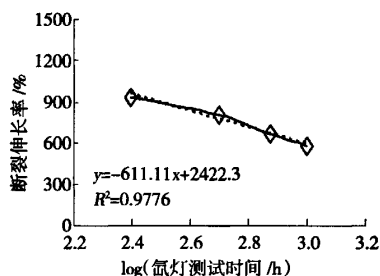


图 4 聚乙烯试样断裂伸长率随氙灯测试时间对数的关系线
Fig.4 Logarithmic relation of elongation at break of polyethylene sample with test time of xenon-arc

由图 3、4 可以看出,拉伸强度保持率和断裂伸长率与时间的对数均呈线性关系,线性相关系数均为 0.97 以上。根据良好的线性关系,可以由该组试样 1000h 氙灯老化测试数据推测 1000h 以后的拉伸强度保持率和断裂伸长率。

5 氙灯老化与自然气候曝露的相关性

自然气候曝露受客观条件的约束和影响比较大,例如:曝露试验场应选择受试产品实际使用环境条件下建立;场地应平坦、空旷、不积水、草高不应超过 0.3m;曝露场附近无工厂烟囱和能散发大量腐蚀性化学气体的设施,避免局部严重污染的影响。自然气候曝露的结果还会随投试季节的不同而改变。但这种影响会随曝露时间的延长而减少。

为了将实验室得到的氙灯老化测试数据用于推测自然气候曝露,需要确定各地区、不同气候状况下的太阳辐射量,以及氙灯老化测试与实际使用环境自然气候曝露的相关性。控制氙灯老化辐射总量与自然曝露辐射总量相当需要考虑其实际使用环境的辐射强度。例如,如果塑料制品的产地位于中国山东省,而使用地在中国广东省,则在山东进行的自然气候曝露结果不能被直接应用于广东省,需要根据产品的实际使用环境进行换算与推算;如果在中国生产的塑料制品出口到美国,那就需要结合美国当地的情况来对人工老化测试结果进行合理的换算与推算。

按接受太阳能辐射量的大小,中国大致上可分为五类地区,美国大致可分为四类地区。对应中国一、二、三、四、五类地区的典型城市分别是:拉萨、山西北部、山东、广东、四川。对应美国 A、B、C、D 类地区的典型城市分别是:菲尼克斯、里弗塞德、达拉斯、斯兰克顿。中国和美国各类地区全年平均辐照

量以及与自然气候曝露一年相当的氙灯老化小时数分别见表 2、3 所示,以 ISO 4892-2 氙灯老化方法 A 第 1 个循环为基础。

表 2 中国太阳能辐射量地区分类及与一年自然气候曝露相当的氙灯老化小时数

Tab.2 Categories of sunshine radioactive region in China and comparative xenon-arc aging hours exposed under natural conditions

中国地区	全年平均辐照量 /MJ·m ⁻²	与自然气候曝露一年相 当的氙灯老化小时数/h
一类地区	7535	2210.32
二类地区	6280	1842.18
三类地区	5440	1595.77
四类地区	4605	1350.83
五类地区	3770	1105.90

表 3 美国太阳能辐射量地区分类及与一年自然气候曝露相当的氙灯老化小时数

Tab.3 Categories of sunshine radioactive region in American and comparative xenon-arc aging hours exposed under natural conditions

美国地区	全年平均辐照量 /MJ·m ⁻²	与自然气候曝露一年相 当的氙灯老化小时数/h
A 类地区	7227	2119.97
B 类地区	5913	1734.52
C 类地区	4599	1349.07
D 类地区	3285	963.62

ISO 4892-2 方法 A 第 1 个循环的氙灯老化测试(对应 300~800 nm 间的辐照强度为 589 W·m⁻²),其加倍速率分别是中国第一、二、三、四、五类地区自然气候曝露的 4.01,4.78,5.52,6.54,8.02 倍;是美国 A,B,C,D 类地区自然气候曝露的 4.13,5.05,6.49,9.09 倍。简单地说,在实验室中根据 ISO 4892-2 方法 A 第 1 个循环进行 1000h 的氙灯老化测试,相当于山东省(表 2 中的三类地区)5520h 的自然气候曝露,或广东省(表 2 中的四类地区)6540h 的自然气候曝露。

6 聚乙烯罩袋长期抗老化性能的推算

在已知短时间范围(不足 3 个月,即 900h)氙灯

老化测试数据的情况下,若实验室氙灯老化测试时间大于等于在产品实际使用地区与自然气候曝露一年相当的氙灯老化小时数的 60%,且实验室测试时间的对数与拉伸强度保持率和断裂伸长率的线性相关性大于 0.95,就可以推算出聚乙烯产品在自然气候曝露一年的性能。

7 结语

全球每年因塑料产品老化造成的产品褪色、失光、氧化、开裂、粉化和强度下降,从而导致的直接或间接经济损失高达数亿美元。通过氙灯老化测试,结合各地太阳辐射的年平均辐照量,采用统计学方法,可以在相对较短的时间内推算出相当于自然气候曝露一年的聚乙烯制品的性能,有效地防止了生产及长时间测试或自然气候曝露的浪费。人工老化测试时间长、费用高。以氙灯老化测试为例,滤光器使用 4000h 就应报废,外滤光罩使用 2000h 后应报废,而内滤光罩只能用 400h。本文提出的方法可以将实验室相对时间较短的测试结果迅速地应用于实际使用当中,快速地得到置信度高的结果,可大大节省了测试费用,并明显提高从产品的设计开发到试制、量产的效率。以美国达拉斯市为代表的美国太阳能辐射 C 类地区,只需要 810h 就可以推测出相当于一年的(8760h)的材料性能;以美国斯兰克顿市为代表的美国太阳能辐射 D 类地区,只需要 579h 就可以推测出相当于一年的材料性能。

参考文献

- [1] 国际海事组织.大连交通危险货物咨询中心译.国际海运危险货物规则[M].2008,34.
- [2] Patrick J. Brennan. Artificial Weathering Test-Xeon Test Chamber[J]. Instrument and Test Equipment, 2005, (2): 88-89.
- [3] ISO copyright office. Xenon-arc lamps[S]. ISO 4892-2 (E) Plastics Methods of exposure to laboratory light sources, 2006, (2): 1-10.
- [4] ISO copyright office. ISO 527, Plastics-Determination of tensile properties[S]. 2009, (1): 1-12.