

聚丙烯自然和人工气候老化的相互关系*

叶苑桦 乔致雯 杨颜镭**

(化工部合成材料研究院 广州 510665)

摘要:对三种牌号聚丙烯进行了自然和人工气候老化,以断裂伸长率保持率评价为指标,建立了以紫外光辐照能为变量的两种老化之间的相关方程,探索了用人工气候老试验去预报自然气候老化试验的时间。

关键词:聚丙烯、自然气候老化、人工气候老化 相关性

研究塑料在自然和人工气候条件下老化的相互关系具有实际意义,用所建立的方法可以评价材料的性能、预测材料的寿命。这种研究一直受到人们的重视,许多学者、塑料的生产和应用部门都做过许多试验工作。

探索两种气候条件下的相关性是和具体的实验条件有关的,较简单的方法是在两种气候条件下同时进行试验,测得达到性能终止指标的试验时间,找出两者之间的相关方程^(1,2),进一步的研究表明,以老化试验时间来求相关性虽直观但有缺点,宜取引起光化学降解反应的光能量来考虑则较为科学⁽³⁾。近年来人们注意到聚合物的光化学降解反应主要由太阳光中的紫外光所引起,在研究相关性时主要需考虑试样所接受的紫外光辐照能,许多

学者进行了这方面的探索⁽⁴⁻⁷⁾。

在探索相关性的研究中,具体实验条件的选择是很重要的,特别是户外的实验地点的气候条件和人工气候箱的类型及箱内的实验条件,这些都因实验而异。此外准确地测定紫外光能,选定有效的评价指标,都是重要的问题。尚未见有资料报导用紫外光辐照能作为参数来探索聚丙烯的自然和人工气候老化试验的相关性。

本工作以三种牌号聚丙烯为材料,按国家标准制备试样,取断裂伸长率的保持率为评价指标,同时测定和计算两种气候条件下的紫外光辐照能,对四种回归方程进行讨论比较,建立较适用的数学模型,进行探索用人工气候的老化试验去预报自然气候老化试验的时间。

* 国家自然科学基金资助项目

** 参加本课题工作的还有:郭锦华 韩宽定 刘议 王加源 曾漓强

试验部分

1 试验用聚丙烯树脂的牌号和有关资料

表1 试验用的聚丙烯树脂牌号和有关资料

牌 号	应用类型	熔融指数	生 产 厂
1330	耐低温	1.43	北京向阳化工厂
3402	纤维级	2.16	同 上
F401	窄带级	2.41	同 上

2 试样制备

按HG2-1122-77“热塑性塑料试样注射制备方法”标准制备Ⅱ型拉伸试样。

3 试验条件

〈1〉户外自然气候试验

按GB3681-83“塑料自然气候曝露试验方法”，朝南23°11'角度下（广州纬度角），进行曝露试验。

曝露地点：广州田心岗曝露试验场

投试日期：第一批试验：1989年9月

2日

第二批试验：1990年9月

3日

气候条件：

年平均气温：22.1℃（1981年～1991年）

年平均相对湿度：77%（1981年～1991年）

年平均降雨量：1708mm（1981年～1990年）

年平均紫外光辐照能：307.6MJ/m²（1985年～1991年）

（本试验的紫外光辐照能是按试样实际曝露日期进行累计。）

紫外光辐照能测试，采用日本PH-11 M-2AT紫外辐射仪测定。

〈2〉人工气候老化试验

采用美国ATLAS公司Ci65/DMC-4型人工气候箱进行试验。

光源：6500瓦水冷式氙灯。

黑板温度：63±3℃

平均温度：45℃

相对湿度：63±5%

降雨周期：每120分钟连续降雨18分钟。

试样与光源距离：440mm

紫外光辐照度：

第一批试验：32.39W/m²（300～400nm波长范围）

第二批试验：41.07W/m²（300～400nm波长范围）

4 性能测试

按GB1039-79“塑料力学性能试验方法总则”所规定的温度23±2℃、相对湿度65±5%的环境下进行试样的预处理和测试。

断裂伸长率按GB1040-79“塑料拉伸试验方法”标准，用国产XL-250A型拉力机测试，速度为50mm/min。

结果与讨论

1 伸长率变化曲线函数的选择

从断裂伸长率的变化来看，自然气候和人工气候的老化过程中，断裂伸长率保

持率随着试样接受到的紫外光能的增加而逐渐下降,可以考虑用直线或曲线方程来描述。

自然气候条件下引起试样老化的因素较多。对聚丙烯来说,主要是紫外光和温度,因此在描述直线或曲线的方程式中应包含这两个因素。假设断裂伸长率保持率按下式变化:

$$1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = Q_0 + KQ \quad (1)$$

式中 ε_0 为经过某一老化周期后的断裂伸长率

ε_0 为原始断裂伸长率

Q_0 为某一常数

K 为化学反应速率常数

Q 为试样伸长率下降至 ε 时所接受到的紫外光能量。

Q_0 可能为一很小的数值,或者接近零,或者和 Q 相比可忽略不计。从(1)式来看,投试前, $Q=0$,即试样还未在试验中受日光的照射,此时 $\varepsilon = \varepsilon_0$,故(1)式的左端为零,右端也应为零,则(1)式变为 $1 - (\varepsilon / \varepsilon_0) = KQ$ 。关于(1)式的形式,将结合具体试验数据来讨论。

作为老化程度随试样接受的紫外光能的变化更一般的描述,可能为下式:

$$\left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) = KQ^n$$

式中 n 为某一常数,其它代号与(1)式相同。将上式取对数,则为

$$\ln\left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) = \ln K + n \ln Q \quad (2)$$

以上(1)式和(2)式都是同一类

型,表示老化程度的增加随试样所接受的紫外光能量 Q 的变化,而速率常数 K 可表为Arrhenius方程, $K = A_0 \exp(-E/RT)$ 反映光降解反应随温度的变化。此外还可以将断裂伸长率保持率 $\varepsilon / \varepsilon_0$ 表示为温度和紫外光能量的函数

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = A e^{-KQ}$$

式中 A 为某一常数,其它符号如前所述。

将上式取对数变则为线性方程,

$$\ln \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \ln A - KQ \quad (3)$$

(3)式和文献[8]提出的公式类似,所不同的是用 Q 代替了时间,还多了一个常数 A 。我们认为,只要找到了试样在户外和人工气候中接收到的紫外能量之间的关系,则可以按试样季节推算时间,这样可以更合理些,因为不同季节的紫外光能量不一样。

从断裂伸长率保持率出发,还可以提出下式来描述 $\varepsilon / \varepsilon_0$ 随 Q 的变化:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = A' + B \ln Q \quad (4)$$

这式子是Nagatsuka等用过的⁽⁴⁾,所描述的也是断裂伸长率保持率随着试样所接收到的紫外光能量的增加而减少。

2 回归方程的比较

将以上提出的四个方程,用三种牌号聚丙烯试样在自然气候和人工气候的条件下所得的试验数据进行回归分析,求得各个方程的相关系数,如表2所示。

表 2

各方程的相关系数

树脂牌号	1330		3420		F401	
试验方式	自然气候	人工气候	自然气候	人工气候	自然气候	人工气候
〈1〉式	0.999	0.982	0.994	0.967	0.995	0.977
〈2〉式	0.989	0.946	0.999	0.985	0.999	0.999
〈3〉式	-0.913	-0.977	-0.999	-0.981	-0.973	-0.902
〈4〉式	-0.584	-0.949	-0.911	-0.966	-0.999	-0.937

从表 2 的相关系数来看, 以〈1〉式和〈2〉式的相关性较好。将这两个公式的原型方程比较可知, 〈1〉式就是原型方程, 且为直线, 对照图 1 和图 2 来看, 较为一致。〈2〉式的原型方程并非直线, 而是曲线方程, 对照图 1 和图 2 来看, 图中的试验点的分布以直线形式占优势, 故宜采用〈1〉式。另一方面, 〈1〉

式也较为简单, 计算方便。再者从预报值的比较看, 〈2〉式在试验早期和实测值较为一致, 在实验中后期测相差较大, 这是我们所不希望的, 我们恰好要求对中后期的预报要准确些。综上所述, 从我们对〈1〉式和〈2〉式的比较分析可知, 还是取〈1〉式较好。

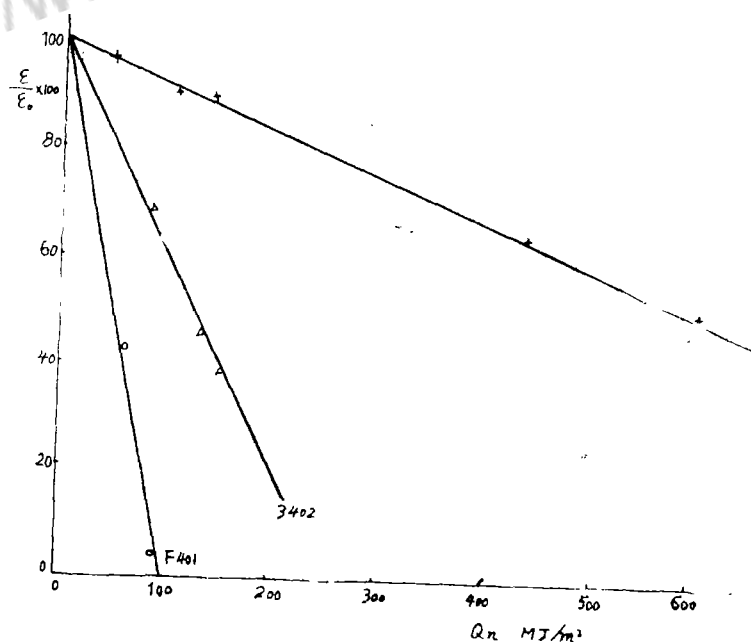


图 1 自然气候条件下聚丙烯试样的断裂伸长率保持率与所接收到的紫外光辐照能的关系

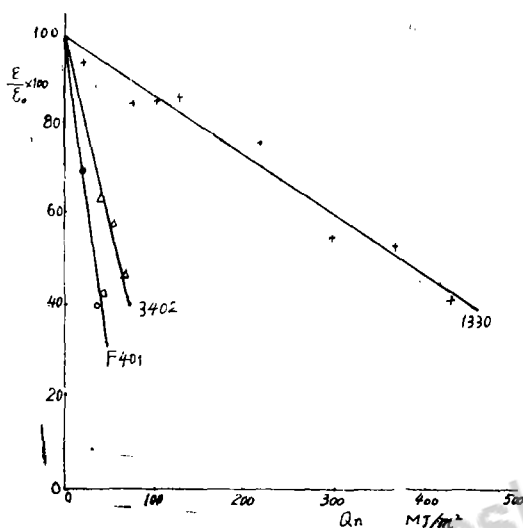


图2 人工气候条件下聚丙烯试样的断裂伸长率保持率与所接收到的紫外光辐照能的关系

〈3〉式和〈4〉式是同一类型,从表2的相关系数比较来看,〈3〉式的相关性比〈4〉式好。另外〈3〉式的同类表示式,即将 Q 换为老化时间,其与实验数据的吻合性,已为文献〔8〕所证实,可以认为是较有实验基础,所以我们宜取而〈3〉式舍弃〈4〉式。

总之我们取〈1〉式和〈3〉式来进行回归分析,通过深入的分析比较,以区分哪一个公式更为适用。对实验数据的分析,不是单纯的数学问题,必须结合具体的实验,结合光化学降解反应和性能的变化来分析。

3 数据分析的前提

我们所讨论的聚丙烯在人工气候和自然气候条件下的老化,应当是同一反应机理主控的老化,人工气候必须模拟而不强化则不能达到快速实验的目的,但若是强调强化而失去模拟性则脱离了自然气候的

条件,使人工气候的应用范围受到限制。模拟和强化是有矛盾的,但又必须统一,就是要根据不同实际实验对象和目的选择实验条件,使得在保持模拟性的前提下去尽可能地强化某些气候因子,特别是光能和温度。

两种气候条件下反应机理的一致性实验点的分布规律直观地初步了解。从图1和图2的实验点的分布来看,大多数都是随着试样接受到的紫外光能 Q 的增加而成直线下降,因而可以初步断定这三种牌号聚丙烯试样在两种气候老化条件下其反应机理是一致的。

4 两种气候条件下试样所接收到的紫外光能的关系

如果在两种气候条件下老化程度相同时,即断裂伸长率保持率相同时则可由〈1〉式推导出下式:

$$Q_n = \frac{Q_{0a} - Q_{0n}}{K_n} + \frac{K_a}{K_n} Q_a \quad (5)$$

式中 Q_n 为达到某一老化程度时试样在自然气候条件下所接收到紫外光能

Q_a 为达到同一老化程度时试样在人工气候条件下所接收到的紫外光能

Q_{0n} 为〈1〉式对自然气候条件使用时的实验常数

Q_{0a} 为〈1〉式对人工气候条件使用时的实验常数

K_n 为自然气候条件下的反应速率常数

K_a 为人工气候条件下的反应速率常数

对〈3〉式可同样推导出下式:

$$Q_n = \frac{I_n (A_a/A_n)}{K_n} + \frac{K_a}{K_n} Q_a \quad (6)$$

式中 A_n 和 A_a 为〈3〉式分别对自然气候和人工气候使用时的实验常数

Q_n 、 Q_a 、 K_n 、 K_a 的意义同〈5〉, 但在两个公式应用时其值不同

〈5〉式和〈6〉式表明的 Q_n 和 Q_a 的关系都是直线关系。图3表示的是相对于老化程度达到20%、30%、40%和50%时所得到的 Q_n 和 Q_a 的关系直线。图4表示的是相对于断裂伸长率保持率达到80%

70%、60%和50%时的 Q_n 和 Q_a 的关系直线。通过回归分析可知两个图中的直线的关系系数几乎等于1。

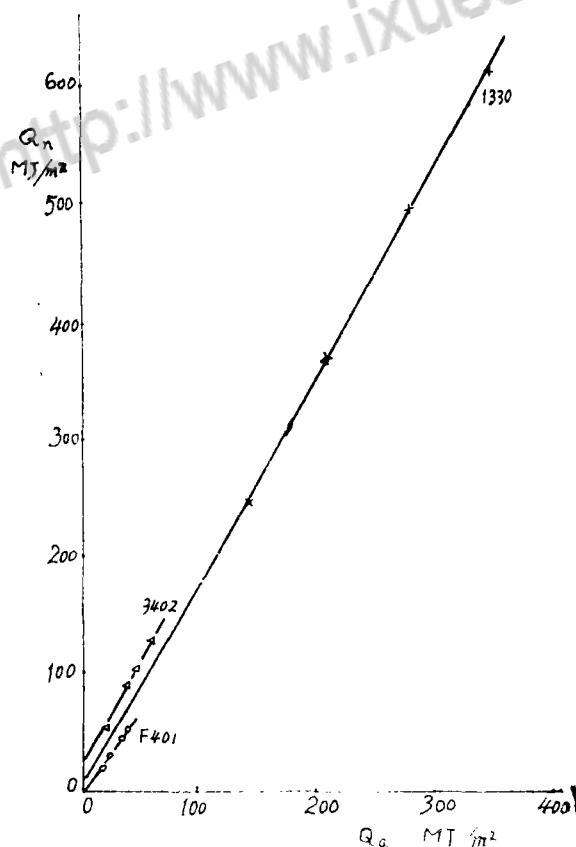


图3 〈1〉式所描述的 Q_n 和 Q_a 的直线关系

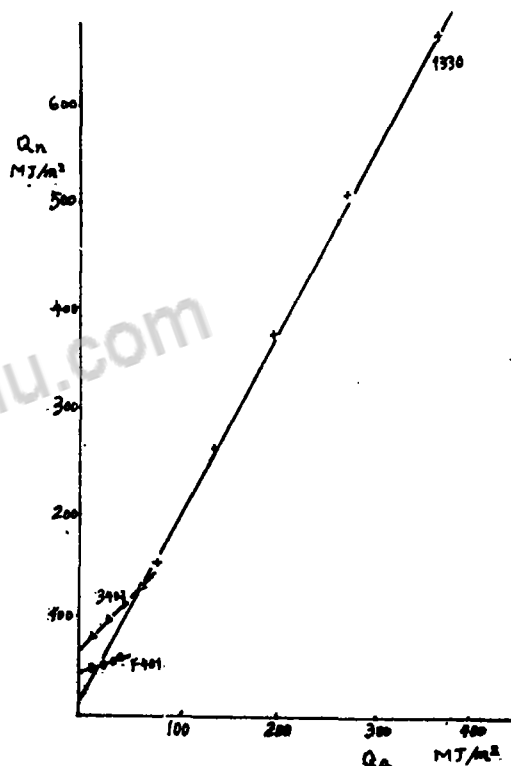


图4 〈3〉式所描述的 Q_n 和 Q_a 的直线关系

从图3可看出, 三条直线较为一致, 都趋向于零, 这表明 Q_a 为零时 Q_n 也近似为零, 即可认为老化前试样尚未接收到足以引起老化的光能量, 或者说试样投试前所接收的光能量可以忽略不计, 这与试验实际较为一致。

从图4可以看出, 三条直线完全不平, 且仅有一条趋向于零, 其余两条明显不趋向于零, 意味着自然气候试验前试样已接收到相当的光能量, 这与实验实际不一致, 实际上试样投试于自然气候老化之前其所接收的光能量是可以忽略不计。

由以上的讨论可知,〈1〉式所描述的情况较〈3〉式更为接近实验实际。

5 关于 Q_n/Q_a 之值(N)

由〈5〉式和〈6〉式分别可推导出下列二式:

$$N = \frac{Q_n}{Q_a} = \frac{Q_{0a} - Q_{0n}}{Q_a K_n} + \frac{K_a}{K_n} \quad \langle 7 \rangle$$

$$N = \frac{Q_n}{Q_a} = \frac{\ln(A_n/A_0)}{-K_n Q_a} + \frac{K_a}{Q_a} \quad \langle 8 \rangle$$

由〈7〉式和〈8〉式可知, N 与 $1/Q_a$ 成线性关系, 且随着 Q_a 的增加而逐渐趋向于 K_a/K_n , 如图 5 和图 6 所示。比较这两个图可知, 〈7〉式所描述三条直线趋向一致, 而〈8〉式描述三条直线趋向较分散。由图 6 看出, F401 的 N 值较为恒定, 约为 1.55 ± 0.02 , 1330 的 N 值也较为恒定, 约为 1.70 ± 0.08 , 而 3402 的 N 值变化范围大一些, 为 $2.21 \sim 2.85$ 。三种试样总的 N 值变化范围为 $1.54 \sim 2.85$ 。若进一步按不同的 $\varepsilon/\varepsilon_0$ 的终止指标来分析则可得出 N 值的不同变化范围, 如表 3 所示。

表 3 N 值的变化范围

$\varepsilon/\varepsilon_0$	N 值的变化范围
80 %	1.57~2.85
70 %	1.55~2.46
60 %	1.54~2.30
50 %	1.54~2.21

由试验所得 N 值可进行预报, 即由人工气候试验的 Q_a 去预报自然气候试验的 Q_n , 进一步可换算出自然气候试验所需的时间。例如某种牌号聚丙烯试样按本试验条件在人工气候条件下当 $\varepsilon/\varepsilon_0$ 到达 50% 时所接受的紫外辐射能 $Q_a = 367 \text{ MJ/m}^2$,

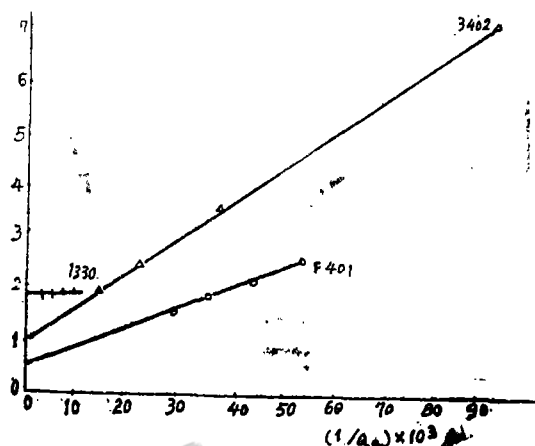


图 5 〈8〉式所描述的 N 和 $1/Q_a$ 的直线关系

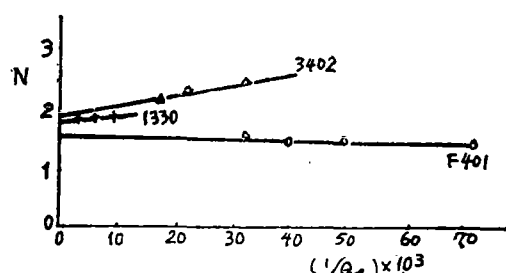


图 6 〈7〉式所描述的 N 和 $1/Q_a$ 的直线关系

按照表 3, 取 N 值的下限值, 其自然气候老化试验则需要紫外辐射能为 565 MJ/m^2 , 而我所曝露试验场的年均紫外光辐射能为 308 MJ/m^2 , 则相应自然气候条件下老化试验的时间为 1.8 年。

由本试验所得的关系可由人工气候试验去预自然气候老化试验的时间, 这是在我们特定的试验条件下所得到的, 也是对三种牌号聚丙烯试样得出的。应用时要特别谨慎对待所选用的人工气候箱及其条件和户外曝露试验条件。

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. [聚丙烯自然和人工气候老化的相互关系](#)
2. [抗氧剂对聚丙烯光稳定性的影响——自然老化和人工老化的相互关系](#)
3. [聚乙烯自然和人工气候老化相互关系的探索](#)
4. [自然气候老化测试及应用](#)
5. [化学建材的自然老化与人工气候老化及其相关性](#)
6. [增强低压聚乙烯的自然老化、人工加速老化及其相互关系](#)
7. [三元乙丙橡胶的人工气候老化](#)
8. [塑料人工气候老化试验](#)
9. [淮河下游地区针叶林多样性格局及其与气候的关系](#)
10. [阿勒泰地区气候-人类活动-环境变化相互关系初探](#)