

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.028

高分子材料热老化方法研究及应用进展^{*}

夏晋程, 张炜, 叶纯麟, 李志

(上海化工研究院, 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

摘要: 介绍了高分子材料热老化的研究现状, 例举了几种工程材料的热老化机理研究及取得的一些成果, 以及研究材料热老化的数理统计方法, 展望了热老化研究的发展趋势。

关键词: 热老化; 应用; 数理统计

中图分类号: TQ 322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0125-04

Progress on Research and Application of Thermal Aging for Polymer Material

Xia Jincheng, Zhang Wei, Ye Chunlin, Li Zhi

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis Materials, Shanghai 200062, China)

Abstract: The research status of the thermal aging for polymer materials was introduced, and the thermal aging mechanism, research progress and mathematical statistics methods of several engineering materials were cited. The develop trend on thermal aging was expected.

Keywords: thermal aging; application; mathematical statistics

目前, 全世界高分子材料业每年合成规模已超过钢铁业的年产量(按体积算), 高分子材料制品具有质轻、耐腐蚀、耐磨损等独特的性能。近年来, 随着电子电气、信息技术、航空航天、海洋工程等高端科技的进步, 高分子材料被广泛地应用于上述诸多行业中。随着在材料结构、功能、性能方面的改性技术研发, “以塑代钢”已成为高分子制造业的发展趋势^[1]。材料的性能是其价值的重要体现, 在一定影响因素作用下, 其表面或物理化学性质和力学性能发生改变, 最终丧失工作的能力。在材料领域, 这种失效往往发生在储存和使用过程中, 被称为老化^[2]。

高分子材料在老化过程中发生降解, 断链成小分子, 导致材料各类性能指标下降, 许多装置设备因此丧失使用性能, 造成经济和资源的损失。此外, 许多老化材料对环境造成严重污染, 这给高分子材料的研发与应用带来局限性^[3]。

研究高分子材料的老化性能可用来评估其产品在不同应用环境下的耐久性。高分子材料老化的种类繁多复杂, 如热老化、光氧老化、接触水老化等^[4]。其中热老化主要是温度升高从而促进材料本身进一步化学反应的结果, 是老化研究体系中的主要方向, 热老化机理见图1^[5]。笔者介绍了高分子材料热老化的研究进展及对应的数理统计研究方法。

1 热老化研究方法

1.1 传统老化法

传统材料的热老化大多通过烘箱老化法进行研究^[6]。

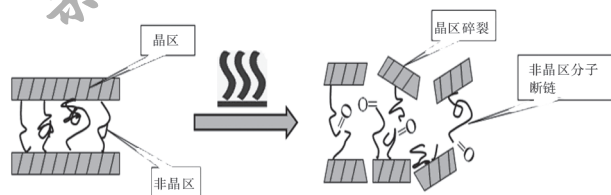


图1 材料热老化机理

P. Gijsman 等^[7]采用热老化箱方法研究了尼龙(PA)46和PA66的高温分解, 并发现了145℃下PA46比PA66的耐热氧老化性能好的原因是由于外界氧更难通过PA46表面并向内部扩散。但传统老化法耗时较长, 效率较低。因此国外对传统研究方法进行改进, 将多种表征方法与传统烘箱法相结合^[3]。

1.2 热老化的表征方法及发展趋势

国内外有许多技术能反映材料热老化的程度, 可借助用来评估材料经热老化后的化学性能、物理力学性能的变化, 以及老化降解的百分比, 主要的分类及方法如图2所示。

对经老化实验后的材料通过一些手段, 分析其表面形态、降解程度、理化性能变化, 并在此基础上进行结构分析, 归纳其老化过程, 探讨老化机理, 从而为热老化法的实际

^{*} 上海市科学技术委员会科研计划项目(14DZ0500302)

联系人: 夏晋程, 工程硕士, 主要研究方向为超高分子量聚乙烯成型加工及性能

收稿日期: 2015-11-12

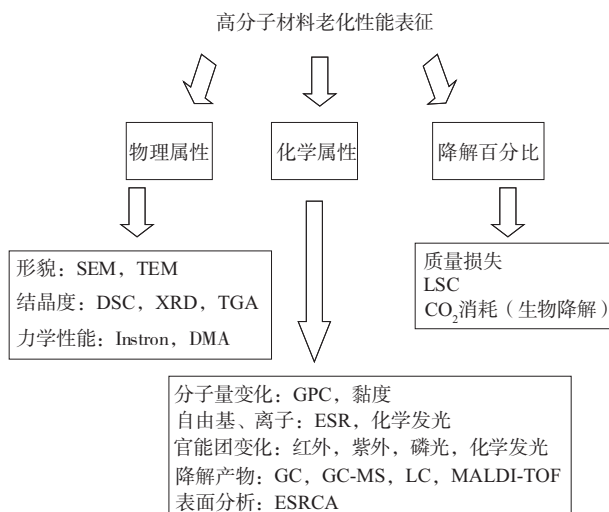


图2 材料老化相关表征技术

应用提供有价值的信息。

其中,热重分析(TGA)法利用自动记录热天平可以把试验在匀速升温情况下的质量变化准确记录下来^[7],在不同升温速率下可以给出比较可靠的老化机理方面的信息,有利于深入研究真实的老化动力学参数^[8]。B. Andric等^[9]采用TGA法检测聚氯乙烯(PVC)的热老化来研究其反应活化能,用热重点斜法构建老化模型。

分子量法作为一种较前沿的表征方法,通过研究老化过程中分子量分布的变化曲线,用分子量(特性黏数)作为预测的物理量,进行老化系数的计算,在此基础上对材料的使用寿命进行预测。金荣福等^[10]在研究植入模压成型的超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)体内的老化情况时,用分子量法和萃取法测定了分子量及其在体内的降解情况。PE-UHMW的分子量随植入老化程度增大明显下降。

电性能的检测也是一种分析热老化程度的表征方法。李富平等^[11]通过比较聚碳酸酯(PC)薄膜和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜材料在90,110,130℃下的热变压器油中老化300 d后的工频击穿电压和局部放电起始电压的变化,分析了两种材料的老化规律。结果表明PC薄膜的电性能更佳。不仅为未来油浸式变压器选择绝缘材料提供了参考依据,也表明利用耐电性能变化监测样品老化过程的方法可行性。

气相色谱质谱联用(GC-MS)也是一种比较前沿的表征技术,在老化检测中主要用于检测降解产物,能依靠保留时间以及质谱特有的碎片分析进行准确的物质定性。A. Colin等^[12]综合利用GC-MS等技术研究有机硅改性丙烯酸聚氨酯/氨基硅烷涂层的老化降解机理。结果表明,降解发生于丙烯酸酯基的叔碳上及酯和酰胺 α 位上的不稳定氢原子所在的位置。其中,酸酐和酰胺等氧化产物在固相中,内酯硅

氧烷等挥发性产物在气相中。利用GC-MS可分析出涂层的老化程度。

近年来,利用微观结构研究热老化的技术更加成熟。W. Jong-II等^[13]在研究汽车保险杠涂层材料时,将聚丙烯(PP)共混物经射频氩等离子体表面改性,观察其老化特性。通过原子力显微镜(AFM)观察到处理后的PP共混物在老化过程中,其环形表面逐渐形成局部凹陷,导致润湿性的提高;通过扫描电子显微镜(SEM)观察PP共混物在改性前后的表面形貌,发现改性后PP共混物的润湿性和界面粘合性增强,更适合作为汽车保险杠涂层材料。

2 热老化法的应用及数理统计方法

2.1 塑料老化机理研究

在塑料领域,研究热老化机理有助于分析塑料热老化的影响因素以及目前所存在的问题,减缓材料的老化。

C. Schwarzingen等^[14]将不同类型的聚乙烯(PE)热辅助水解,通过加速老化分析其老化机理。利用GC-MS和红外光谱分析发现,降解产物为氧化烯烃、氧化烷烃和羧酸。这些产物可作为PE老化的标记物。用分子体积排除色谱发现,氧化沿PE的聚合链随机进行。

K. Grabmayer等^[15]使用烘箱老化法,研究制样厚度对塑料热老化的影响。将聚丙烯(PP)无规共聚物添加抗氧化剂后,制成50,200,500 μm 和2 mm四种厚度的试片,置于135℃热空气烘箱老化。利用拉伸试验、差示扫描量热法和高效液相色谱法对老化后的PP进行性能评估发现,50 μm 厚试片的脆化时间仅有2 mm厚试片的50%~65%。结果表明,PP试样厚度越薄,抗氧化剂从表面到整体的流失非常迅速,而对于厚的试样,氧化剂的损失扩散到表面的速度相对缓慢。较厚的试样表现出较长的脆化时间。

塑料在高温下成型加工的热老化机理研究也是一大难题。王婧等^[16]在不同温度下对聚乙烯醇(PVAL)薄膜进行四次熔融挤出,通过比较每次挤出对应的加工参数及样条外观特性上的差异,借助红外、紫外光谱和热重分析手段,探讨了PVAL在熔融加工中的热老化及热降解机理。研究发现,将实验温度控制在210℃以下进行挤出,能解决因热老化、热降解而导致的熔融加工困难、材料物理力学性能明显降低的问题。

此外,建立模型对机理研究也非常关键。I. Ahmad等^[17]采用反应动力学方案建立数学模型,研究PE/粘土纳米复合材料在热老化过程中的抗氧化反应,包括自由基引发和传播反应,抗氧化稳定反应和自由基的终止反应。在模型中,烷基自由基迅速氧化。而粘土作为催化剂,引起氢过氧化物分解以及烷基自由基的再生,造成聚乙烯纳米复合材料的快速消耗。抗氧化剂有助于终止聚合物自由基反应和快速消

耗的积累效应。而模型预测与实验结果相一致,有效提高了机理研究效率。

采用惰性成型环境是一种较为创新的控制老化技术。尹兴昌^[18]在 PA66、PP 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 注射成型过程的全程或部分阶段使用氩气氛围,以降低熔融物料周围氧气的浓度,从而考察惰性注射环境对热塑性塑料老化的影响。结果显示,惰性注射环境可以降低分子降解程度,提高制件的断裂伸长率和屈服强度,而且还可以提高 PA66 加速老化后的黏数。不同阶段使用氩气的结果显示,在惰性气体下干燥原材料是一个可行、方便而又相对有效的降低塑料老化的方法。

2.2 塑料合金的开发

目前许多应用广泛的塑料合金材料都有非常好的热老化性能,如常用的 PC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 合金^[19],通过将 PC 和 ABS 混炼制备,使 ABS 提高了耐老化性,可应用于汽车内外饰、商务设备机壳和内置部件等多个领域;如有“塑料之王”美称的聚四氟乙烯 (PTFE)^[20],其耐老化性非常优异,作为塑料添加剂制备塑料合金广泛用于机械、电子、化工等领域。

D. ROY 等^[21]试验了不同配比的 PP 与三元乙丙橡胶 (EPDM) 配方,通过交联及混炼工艺制备试样,考察老化前后拉伸性能及电性能变化。发现交联后材料的断裂伸长率随着 EPDM 组分含量的增加而递增^[22]。随老化温度增大,对应交联共混物的拉伸强度和断裂伸长率明显下降。此外,通过电性能检测发现,介电常数在 24 h 热老化前后变化不大;随着 EPDM 组分含量增加,材料的体积电阻下降幅度逐渐减缓。

李鑫等^[23]通过 PP 与马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH)、马来酸酐接枝 ABS(ABS-g-MAH) 共混,研究合金的力学性能和热稳定性能。热重分析显示,随着 ABS-g-MAH 含量的增加,失重 5% 时的温度和最大失重速率温度略有升高,说明 ABS-g-MAH 的加入在一定程度上提高了共混体系的耐老化性。

李华等^[24]对海军舰炮弹药用碳布增强环氧树脂 (EP) 复合材料力学性能进行热老化研究,用回归分析方法预测复合材料的热老化寿命。结果显示,在温度 110、120、130、140℃热空气条件下老化 2000 h,后,复合材料的各项力学性能总体呈缓慢下降趋势,并在整个试验过程中存在性能升高,说明材料耐老化性优异。通过数理统计分析,将 90% 作为材料失效判据点,计算出碳布增强 EP 复合材料常温贮存条件下贮存寿命为 20 a。

童晓梅等^[25]PP 与竹纤维 (BF) 共混制备 PP/BF 复合材料并进行水热老化研究,通过红外光谱、SEM 和 TGA 等

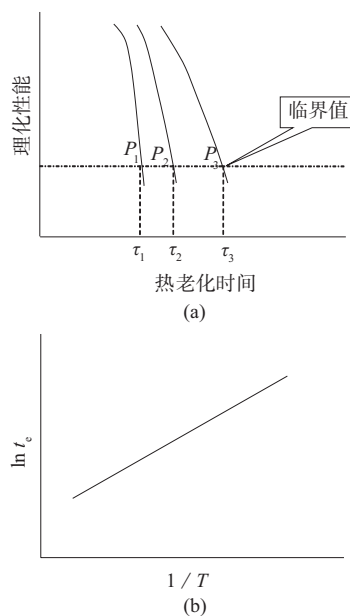
对水热老化后复合材料的化学结构、表面形态、热稳定性等进行了表征和测试。结果表明,水热老化导致 PP/BF 复合材料的羰基数目有所增加,吸水率增大,且对复合材料断面形貌造成不同程度的破坏,但对其热稳定性影响不大。随着老化时间的延长,PP/BF 复合材料的力学性能出现不同程度的下降。通过实验,得出 PP/BF 复合材料最优化力学性能对应的 BF 条件为粒径 0.125 mm(120 目)、含量为 20%、碱处理溶液浓度为 7%。

在塑料合金领域综合应用热老化分析,开阔了合金材料在诸多领域的应用,加强了材料的市场竞争力。

2.3 数理统计方法

在实验开展前,可通过多因素均匀设计,研究各种主要影响因素对材料老化的单独作用及因素之间的交互作用,分析影响高分子材料老化的最显著因素^[26]。

由于老化寿命的测量有较大的分散性,且根据 Dakin 公式^[27],材料的使用寿命 (t_c) 与绝对温度 T 的倒数呈线性关系,因此必须采用回归分析方法。将材料在不同老化温度下的性能建立变化曲线,如图 3 所示,利用外推法可获得使用寿命 t_c 的值,同时,借助方差分析和统计检验等常用数理统计方法,可以计算数据的均值和标准偏差,判断老化数据的离散性,从而准确归纳材料的老化规律。



a—不同温度 ($P_1 > P_2 > P_3$) 下材料性能随老化时间变化曲线;

b—热老化寿命与老化温度关系曲线

图 3 不同热老化时间与老化温度下高分子材料的理化特性

3 结语

热老化性能在诸多塑料产品研发及技术发展等方面起到非常重要的作用。合理利用数理统计方法能有效设计方案,结合丰富的表征手段,能反映材料在各场合应用的情况。

在今后新材料的发展过程中,将数学模型建立方法与实验研究相结合,并有效预测材料的使用寿命等指标,必将成为研发工作的重点。随着老化研究的推广,将会为未来的材料市场打下良好的基础。

参考文献

- [1] 李影,等. 工程塑料应用,2014,43(6):79-82.
Li Ying, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 43 (6):79-82.
- [2] 张龚敏,等. 合成材料老化与应用,2014,43(1):74-78.
Zhang Gongmin, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(1):74-78.
- [3] 李华. 工程塑料应用,2014,42(7):87-89.
Li Hua. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7):87-89.
- [4] 赵苑,等. 合成材料老化与应用. 2014,43(2):64-73.
Zhao Yuan, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(2):64-73.
- [5] 云南省化工研究所分析研究室. 云南化工技术,1979(1):43-53.
Yunnan Research Institute of Chemical Engineering. Yunnan Chemical Technology, 1979(1):43-53.
- [6] 高岩磊,等. 河北化工,2008,31(1):29-31.
Gao Yanlei, et al. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2008, 31(1):29-31.
- [7] Gijsman P, et al. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49(1):121.
- [8] 张凯,等. 化学推进剂与高分子材料,2004,2(6):44-48.
Zhang Kai, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2004, 2(6):44-48.
- [9] Andricic B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(3):2 158.
- [10] 金荣福. 生物医学工程杂志,1988,5(2):81.
Jin Rongfu. Journal of Biomedical Engineering, 1988, 5(2):81.
- [11] 李富平,等. 绝缘材料,2015,41(8):20-24.
Li Fuping, et al. Insulating Material, 2015, 41(8):20-24.
- [12] Colin A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 114(8):115-124.
- [13] Jong-Il W, et al. Macromolecular Research, 2009, 17(11):886-893.
- [14] Schwarzingner C, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113(5):315-32.
- [15] Grabmayer K, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 111(1):185-193.
- [16] 王婧,等. 北京化工大学学报,2005,32(2):68-71.
Wang Jing, et al. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2005, 32(2):68-71.
- [17] Ahmad I, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110(11):318-335.
- [18] 尹兴昌. 注塑加工中热塑性塑料老化特性和结晶行为的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2005.
Yin Xingchang. Study on aging properties and crystallization behavior of thermoplastic in plastic injection molding[D]. Qingdao:Qingdao University of Science & Technology, 2005.
- [19] 周健,等. 工程塑料应用,2014,42(9):25-29.
Zhou Jian, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):25-29.
- [20] 吴兴彬,等. 工程塑料应用,2014,42(2):74-77.
Wu Xingbing, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):74-77.
- [21] Roy D,等. 橡胶参考资料,1990, (11):45-48.
Roy D, et al. Rubber Reference Material, 1990, (11):45-48.
- [22] Deepak Srivastava, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2000, 283(1):81-87.
- [23] 李鑫,等. 塑料科技,2014,42(9):52-54.
Li Xin, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(9):52-54.
- [24] 李华,等. 工程塑料应用,2015,43(1):105-107.
Li Hua, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(1):105-107.
- [25] 童晓梅,等. 塑料科技,2015,43(4):43-47.
Tong Xiaomei, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43 (4):43-47.
- [26] 潘丽军,等. 试验设计与数据处理[M]. 南京:东南大学出版社, 2008:165-190.
Pan Lijun, et al. Experiment design and data processing[M]. Nanjing:Southeast University Press, 2008:165-190.
- [27] 林复. 机械工程师,1979(1):29-39.
Lin Fu. Mechanical Engineer, 1979(1):29-39.

Rollprint 公司推出可替代聚丙烯腈的 COC

Rollprint 公司专注于为医疗保健和消费品等行业提供包装材料,日前推出可取代 Barex® 聚丙烯腈树脂的 TOPAS® 环烯烃共聚物(COC)。随着英力士关闭其在俄亥俄州的 Barex® 工厂, Rollprint 认识到苛刻医疗应用中低吸附性和渗透性的重要,便与 TOPAS 先进高分子材料公司合作,采用 TOPAS® 环烯烃共聚物作为 Barex® 聚丙烯腈树脂的替代品。

“COC 可填补 Barex® 聚丙烯腈树脂的空白,为已经商业化生产的创新医疗保健应用提供高耐化学性和密封性的材

料”, Rollprint 市场与销售部副总裁 Dwane Hahn 表示。

Rollprint 已与 TOPAS 紧密合作,研发可应用于挤出涂层和多层共挤应用、需要高度耐化学性的 COC。例如, Rollprint 在其应用于软包装的透明阻隔膜 ClearFoil® 中加入 COC 作为防潮层。ClearFoil® 采用铝或硅涂层聚酯使薄膜达到阻隔氧气和湿气的极限。Rollprint 还开发了透皮贴剂的包装,在多层结构中使用 COC,以实现高耐化学性。

TOPAS COC 可采用常见的热塑性加工工艺如注塑和挤出吹塑等进行熔融加工。
(雅氏橡塑网)