

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.018

DSC 加速老化试验方法在 PP 寿命估算中的应用^{*}

孟鑫, 石靖, 裘志浩, 辛忠

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学产品工程系, 上海 200237)

摘要: 利用差示扫描量热(DSC)加速老化试验方法,以不同温度下测得的氧化诱导时间(OIT)为基础,建立温度-寿命相关的阿伦尼乌斯方程,并以此对不同温度下聚丙烯的寿命进行快速估算。结果表明,其估算结果有效,是筛选抗氧剂配方的一种较好的方法。

关键词: 差示扫描量热; 氧化诱导时间; 聚丙烯

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0074-03

Life Predication of Polypropylene Using Accelerated Aging Method Based Differential Scanning Calorimetry

Meng Xin, Shi Jin, Qiu Zhihao, Xin Zhong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering and Production Engineering Department in School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : Arrhenius equation which showed the relationship between the oxidation induction time(OIT) and the aging temperature was established based on OIT measured under different temperature by using differential scanning calorimetry (DSC) accelerated aging test method, and the OIT of polypropylene at different temperature was quickly estimated by using Arrhenius equation. The results showed that the estimates based on Arrhenius equation was effective, which was a good method for screening antioxidant formula.

Keywords : differential scanning calorimetry ; oxidation induction time ; polypropylene

聚丙烯(PP)分子中存在大量的叔碳氢,在贮存和使用过程中很容易与氧发生反应而生成小分子的PP、含有双键的分子以及带有含氧基团的分子,从而导致其宏观力学性能丧失,最终失去使用价值。为保证不同制品具有一定的使用寿命,需要在制品中添加一定量的抗氧剂。因此,通过寿命比较对不同类型的抗氧剂进行筛选以及对添加有抗氧剂的PP制品进行寿命估算就成为PP抗氧化研究领域非常重要的一个方面。

不同抗氧剂的耐久性通常可通过差示扫描量热(DSC)加速老化试验、热烘箱老化试验和自然老化试验等3种方法所测得的氧化诱导时间(OIT,通常称为使用寿命)来进行比较^[1]。但由于热烘箱老化试验和自然老化试验耗时较长,远不能满足抗氧剂前期配方筛选的时间要求,并且自然老化受天气变化影响严重,亦不容易得到具有重现性的结果。随着热分析技术和机械加工技术的不断成熟和发展,DSC设备对温度的控制和对气体流速的控制越来越精准,为采用DSC进行材料的加速老化试验创

造了统一良好的条件,避免了试验环境对实验结果重现性的影响,可清晰表征抗氧剂本身对材料寿命的影响,成为抗氧剂快速筛选的有效方法^[2]。此外,由于不同抗氧剂的热稳定性不同,其有效浓度随不同温度会有所变化,利用DSC所测的单一温度下OIT进行抗氧剂耐久性能的比较,会受到样品挥发所引起的浓度变化的严重影响,有时会得到错误的结论^[3],因此,以不同温度下DSC所测的OIT为基础,对其他温度的使用寿命进行估算,对于消除抗氧剂热稳定性的影响具有重要意义。因此,笔者主要采用DSC对实验室自制抗氧剂A以及工业化通用的抗氧剂B225所稳定的PP进行3个不同温度下OIT的测试,然后以此为基础建立阿伦尼乌斯方程,并对其他温度下的寿命进行估算,比较两种抗氧剂不同温度下的耐久性,从而探究采用DSC加速老化方法进行快速抗氧剂配方筛选的可行性。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(20806023)

联系人: 孟鑫,从事抗氧剂的合成及复配应用研究

收稿日期: 2012-03-22

1 实验部分

1.1 原材料

PP:F401,熔体流动速率 2.2 g/(10 min),扬子石油化工股份有限公司;

抗氧化剂 A:自制;

抗氧化剂 B225:BASF 公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机:LX09-1001 型,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机:SJSH-20 型,螺杆直径 30 mm,长径比为 20,南京杰恩特塑料机械有限公司;

DSC 仪:Diamond 型,美国 PerkinElmer 公司。

1.3 试样制备

按 PP 质量的 0.1% 称取适量的抗氧化剂 A 和 B225,与 PP 在高速混合机中以 500 r/min 的速度高速混合 2 min,在双螺杆挤出机上挤出,主机螺杆和喂料螺杆转速均为 150 r/min,最后将所得 PP 粒料在空气中充分干燥,备用。

1.4 测试与表征

OIT 按 ASTM-3895 测试,取挤出的 PP 粒料用刀片切成薄片,准确称取 2.5 mg 置于 DSC 用铝质样品池中(仪器温度和热焓用标准金属钢进行校准),并盖上打有 3 个小孔的样品盖,用压片机压紧皿盖,进行测试。在氮气保护条件下分别以 20℃/min 的速率升温至 190,200 和 210℃,恒温 5 min,切换成氧气,开始计时,至产生明显的氧化放热,以氧化放热曲线偏离基线 1 W/g 位置的时间作为 OIT。

2 结果与讨论

2.1 添加不同抗氧化剂的 PP 在不同温度下的 OIT 比较

为避免抗氧化剂与 PP 混合不均匀所造成的抗氧化剂浓度差异对 OIT 测试结果的影响,将 2 个样品分别在 190,200,210℃ 下连续测试 3 次,以 3 次测试的平均值作为某温度下的 OIT。表 1 即为不同温度下连续 3 次测试得到的 OIT 的平均值。

表 1 PP/抗氧化剂 A、PP/抗氧化剂 B225 的 OIT

温度/℃	PP/抗氧化剂 A	PP/抗氧化剂 B225
190	64.2	48.0
200	23.5	23.4
210	7.9	8.7

由表 1 可知,在 190℃ 下,PP/抗氧化剂 A 的 OIT 明显优越于 PP/抗氧化剂 B225,200℃ 下两者相当,而当温度提高到 210℃ 时,PP/抗氧化剂 A 的 OIT 略差于 PP/抗氧化剂 B225。由此推断,随着温度的升高,

抗氧化剂 A 的耐久性能较 B225 差,这可能与抗氧化剂 A 较差的热稳定性密切相关。

2.2 采用阿伦尼乌斯方程对添加不同抗氧化剂的 PP 进行不同温度下 OIT 的估算

对于化学反应而言,反应速率随反应温度的升高而上升。对于 PP、聚乙烯材料而言,其自氧化反应速率随着温度升高而下降,寿命随着老化温度的提高而缩短,在合适的温度范围内老化温度与其温度下的 OIT 存在如下关系:

$$K(T) = Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

由(1)式可得:

$$\ln t_i = a + b/T_i \quad (2)$$

式中 t_i 为不同温度下的 OIT, T_i 为老化温度的绝对温度。所以,可以通过快速测试几个较高温度的 OIT,做出 $\ln t_i$ 与 $1/T_i$ 的线性关系图,通过方程的线性关系推测不同使用温度下的寿命。因此,可以通过外推法求出试样在某一温度下的性能达到指定老化程度所需要的时间^[4]。以表 1 中的数据为依据,按照式(2)进行数据处理,得到图 1 和图 2 所示的拟合曲线:

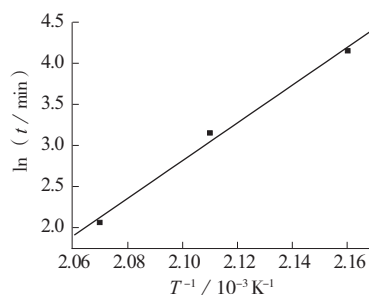


图 1 PP/抗氧化剂 A 的 $\ln t-1/T$ 线性关联图

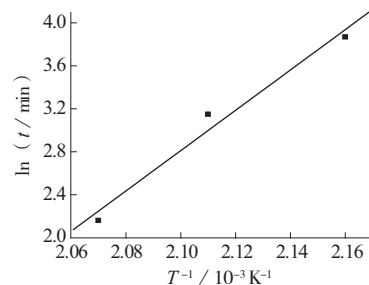


图 2 PP-B225 的 $\ln t-1/T$ 线性关联图

由图 1、图 2 可知,对于 PP/抗氧化剂 A 和 PP/抗氧化剂 B225 两者而言,其温度和 OIT 的对数之间存在良好的线性关系,其拟合方程分别见式(3)、式(4)。可以利用式(3)、式(4)分别对两种抗氧化剂所稳定的 PP 进行不同温度下的寿命估算。

$$\ln t = -45.67 + 23\,090.2/T \quad (3)$$

$$\ln t = -36.69 + 18\,811.5/T \quad (4)$$

2.3 寿命估算方法的验证

利用式3、式4对PP在185℃下的寿命进行估算和实际测试,并进行比较以确定寿命估算方法的有效性,结果见表2。

表2 PP样品预测寿命与实际寿命的对比(185℃)

材料	计算寿命/min	实际寿命/min
PP/抗氧剂A	106.6	101.0
PP/抗氧剂B225	74.7	72.0

由表2可知,由阿伦尼乌斯方程计算得到的PP的寿命和实际测得的寿命很接近,因此可以通过式3、式4进行不同温度下PP使用寿命的估算和比较。对于耐热的PP制品而言,其希望的使用温度为90~110℃,因此采用式3、式4分别在90、110℃下对PP/抗氧剂A、PP/抗氧剂B225进行寿命计算,并采用安全系数5[即在式(3)、式(4)所计算的数值基础上除以5],对其进行寿命估算,结果如表3所示。由表3可知,实验室自制抗氧剂A相对于商用抗氧剂B225在较低温度下具有良好的耐久性优势。

碳纤维行业:应用领域广泛,需求快速爆发

自20世纪70年代,碳纤维在航天航空领域应用以来,其应用潜力日益受到各国高度重视。随着碳纤维原丝工艺的逐渐成熟,干喷湿纺和射频法新工艺正逐步取代传统的干法和湿法纺丝,碳纤维品质的提升节节攀升、价格显著下降,极大的拓展了高性能碳纤维的应用领域。在碳纤维品质提升与价格下降的双推动下,能源工业领域的应用将进一步深化其发展。

2010年在能源和工业用途的碳纤维需求总量已占到聚丙烯腈基碳纤维(PAN-CF)总需求量的50%以上,预计到2019年能源和工业领域的需求可望提高至75%,并长期推动碳纤维需求的急速前行。根据测算,由于风电叶片、压力容器、汽车等行业的需求快速释放,能源和工业领域的碳纤维需求将从2011年的2.96万t增长至2019年为10.5万t,复合年均增长率高达17%。

碳纤维增强复合材料(CFRP)在风电叶片领域快速渗透,成为碳纤维最大需求领域。风能是一种可以长期利用的可再生自然资源。目前,风电技术已很成熟,风力发电设备的关键部件—叶片,现多使用玻璃纤维增强复合材料(GFRP)制造,但是GFRP难于满足叶片尺寸加大对刚性的要求。CFRP在叶片上的应用,无疑将促进风能发电产业的发展。风力发电机超过3MW、叶片长度超过40m时,在叶片制造时采用CFRP已成必然的选择。在大尺寸叶片生产中,由于材料用量、运输和安装成本等的下降,CFRP叶片的成本反而比GFRP叶片低。另外,利用碳纤维的导电性能,通过特殊的结构设计,可有效的避免雷击对叶片造成的损伤。目前,就GFRP叶片的模量和强度来说,其临界长度大约是60m,而CFRP的比强度是GFRP的2倍,比模量约是

表3 通常使用温度下PP样品的寿命估算结果

材料	90℃	110℃
PP/抗氧剂A	72个月	10个月
PP/抗氧剂B225	6个月	1个月

3 结论

以不同温度下DSC测试所得到的OIT数据为基础,利用阿伦尼乌斯方程建立材料的使用温度和寿命之间的相关性,并验证了寿命计算方法的准确性。因此,采用DSC加速老化的方法对PP的抗氧剂配方进行评价和筛选不失为一种快速有效的方法,有望获得广泛应用。

参考文献

- [1] 张瑾. 聚烯烃氧化诱导期的测试[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2000, 24(6): 113-117.
- [2] 吴三硕. 塑料的老化[M]. 北京: 国防工业出版社, 1977.
- [3] 徐伟新. 氧化诱导期法评价聚烯烃原材料的热稳定性[J]. 物理化学学报, 1999, 15(4): 313-318.
- [4] 董宝钧, 张立军, 高海, 等. 差示扫描量热法测量聚烯烃的氧化诱导期[D]. 大庆: 大庆化工研究中心, 2003.

GFRP的3倍,采用CFRP叶片能有效增加临界长度。CFRP叶片大容量风机已成为主导趋势。

风电叶片一直是PAN-CF的一大市场,2010年以来,全球风电产业发展明显减速,而我国的风电产业已失去国家的扶持和补贴,在激烈竞争的环境下,风电企业将更多地考虑经营成本和风险。从风电投资、风电场运营维护成本和发电量等综合考虑,长期来看,将有利于叶片的大型化和碳纤维化。2011年全球风电装机增速有所下滑,但是预计2019年全球将生产2.7万台风机及8.2万片叶片,其中CFRP叶片将占全部叶片材料的7%左右,即需求量接近6.4万t/a。2010,2019年风电所需碳纤维量分别为9990t,64190t,年复合增长率达到23%。

另外,CFRP在压缩天然气(CNG)瓶储存领域的增长动能极大。由于CNG汽车的逐渐推广,CNG气瓶将具有十分广阔的前景。CNG在2010年的需求量为1480t,估计到2019年有望增至11470t,将增长8倍,约占碳纤维总量的10%,年复合增长率27.4%。(中聚网)

欧盟计划禁止使用免费一次性塑料袋

据《欧洲侨报》报道,欧盟日前就在全欧盟范围内禁止使用免费一次性塑料袋方面又前进了一步,将审议要求购物者付费使用一次性塑料袋的相关建议,或于2年内立法。

近日欧洲委员会在一份有关塑料包装的绿皮书里重点提出该项举措。根据报告,欧盟成员国公民平均每人每年使用500个购物袋,绝大部分情况下只用过一次便扔掉。2008年,欧洲共生产340万t塑料袋,其中仅有6%为回收再利用。

在欧盟范围内,爱尔兰从2002年就开始对塑料袋征税。意大利作为欧洲最大的塑料袋消费国,也于去年1月1日起禁止使用聚乙烯塑料购物袋。(工程塑料网)