

聚丙烯非织造布光老化性能的评价方法

王向钦 漆东岳 杨欣卉

聚丙烯非织造布按耐用性能分为耐久性非织造布（如服饰用、土木建筑用）和环保可降解性非织造布（如环保型购物袋、农用非织造布地膜等）^[1,2]。聚丙烯非织造布在使用过程中发生的老化主要由太阳光中的紫外线辐射所引起，对聚丙烯非织造布光老化性能的宏观评价方法有自然老化试验法和人工模拟老化实验法，微观分析方法有特性粘度法、差示扫描量热法、红外光谱法等，本文将对聚丙烯非织造布光老化的反应机理及其宏观和微观评价方法进行讨论。

1 聚丙烯光老化反应机理

自上世纪 80 年代开始，众多学者对聚丙烯的耐老化性能进行了广泛而深入的研究，发现聚丙烯的老化主要与大分子链上大量存在的叔碳原子有关^[3,4]，由于叔碳原子具有较强的失电子能力，在有氧的情况下仅需很小的能量就可以使 C—H 键断裂，形成活泼的叔碳自由基，在受到与聚丙烯中化学键键能相对应的紫外光能量的作用后^[5]，引起分子链各种反应发生，如链增长、链断裂等^[4]，最后表现为聚丙烯材料的变色、强度下降、表面龟裂等老化现象。

太阳光中部分波长的紫外光能量与聚丙烯分子中某些化学键键能十分接近，所以聚丙烯中的相应化学键可以吸收紫外线能量，导致化学键的断裂，从而引发光老化^[3,6]。部分太阳光紫外线能量与聚丙烯中典型化学键键能的对应关系见下表。

Gardette 等对聚丙烯光老化的反应机理作了总结^[4]，其反应机理为：活泼的叔碳原子在吸收了紫外光能量后，与空气中的 O₂ 发生氧化反应生成过氧化物，然后继续在紫外光能量的作用下进一步发生链增长、链断裂、链终止以及形成支链等反应，最后表现为宏观上的老化行为；不论聚丙烯光老化向什么方向进行，其最终产物中均有羰基的存在，所以很多研究人员采用羰基指数来表征聚丙烯光老化程度^[2,7,8]。这些研究成果为如何评价与衡量聚丙烯非织造布的光老化性能提供了一种新的思路，即通过各种手段分析光老化过程中的微观变化评价其光老化性能，现代化的分析仪器可提供更加稳定可靠的数据，使评价结果更加准确可靠。

2 聚丙烯非织造布光老化性能的宏观评价方法

聚丙烯非织造布光老化性能的现有宏观测试评价方法和标准主要分为自然老化和人工加速老化两种方式。

2.1 自然老化

自然老化评价方法是把样品在室外自然条件下暴露规定的时间，利用自然环境条件，包括日光、昼夜温差、雨水以及空气等对其进行老化试验，评价其光学性能、机械性能及其他相关性能的变化。自然老化试验接近于材料的实际使用情况，获得的耐候性能比较可靠。

上世纪美国、苏联、日本以及欧洲发达国家都先后建立了高分子材料曝晒场，我国也在上世纪 60 年代初于广州和海南岛等地建立了曝晒场，用于研究高分子材料的耐候性能试验^[6,9]。目前，我国聚丙烯非织造布的自然老化性能测试标准主要采用 GB/T 3681—2011《塑料 自然日光气候老化、玻璃过滤后日光气候老化和菲涅耳镜加速日光气候老化的暴露试验方法》^[10]，标准中有三种环境条件，可以根据实际的使用情况选择实验条件，有一定的针对性，但具有太多的不稳定因素，如气候变化、地理位置差异等，且时间较长。

由于自然老化试验中的自然环境条件是不可控的，试验的重现性和一致性很难保证，所以这种方法多用在特殊用途的特定产品上，且通常在其对应的实际使用地点附近进行测试，如大型工程项目使用的耐久性土工布、特定环境使用的可降解型非织造布等。

2.2 人工加速老化

人工加速老化评价方法是采用实验室光源（氙弧灯、荧光紫外灯或开放式碳弧灯模拟材料使用

条件,使样品在可控的温湿度条件下暴露规定时间后,评价其光学性能、机械性能及其他相关性能的变化。

现在我国聚丙烯非织造布的人工加速老化性能测试标准主要有 GB/T 16422《塑料 实验室光源暴露试验方法》系列标准^[11-14]即等同采用 ISO 4892《Plastics--Methods of exposure to laboratory light sources》^[15]系列标准。标准以“加速”和“强化”为特点,标准总则中明确说明试验的结果仅能够用于某一环境下暴露材料相对耐久性的比较,不能用于判定相同材料在不同环境下的相对耐久性,故测试其光老化性能时通常根据产品使用者的要求设定实验条件与试验周期,并采用与对照样品的性能进行对比的方式对产品性能进行衡量。GB/T 16422 系列标准中包括了氙弧灯、荧光紫外灯以及开放式碳弧灯加速老化三种试验方法,可以模拟多种使用条件下的光照条件,且条件可控、时间更短、重现性和一致性更为可靠,适用于大多数产品。

自然老化和人工加速老化评价方法各有优缺点:自然老化试验更加接近实际使用情况,对于特定用途的产品光老化性能评价较为可靠;人工加速老化试验条件可控,可以实现在不同时间对多种产品的光老化性能进行对比,结果具有较好的重现性和再现性。由于试验条件不同,对同一样品的自然老化结果和人工加速老化结果不具有可比性。

3 聚丙烯非织造布光老化性能的微观评价方法

非织造布光老化性能的宏观变化与材料的微观结构变化密切相关,如相对分子质量的变化和新官能团的产生,都会最终表现为其物理性能的变化,光老化的微观结构变化可通过特性粘度、差示扫描量热(DSC)曲线、红外光谱等方式来评价。

3.1 特性粘度

特性粘度与高分子的相对分子质量存在定量关系,可以作为相对分子质量的量度,与非织造布的强度等物理性质线性相关,可以用于表征聚丙烯非织造布的光老化程度。杨旭东^[16]的研究表明,无论是在自然老化还是人工加速老化条件下,聚丙烯非织造布的断裂强度和特性粘度均有相同的变化规律。杨旭东等人还采用特性粘度保持率作为光老化程度的指标,建立了基于累积紫外辐射能的寿命预测方程。

采用特性粘度来表征聚丙烯材料的光老化性能,可以减少因测试聚丙烯非织造材料宏观性能时所产生的随机误差。

3.2 差示扫描量热法

采用差示扫描量热法(DSC)可以分析出高聚物的熔点和结晶情况,熔点的高低反应了材料熔融的难易程度,与材料的相对分子质量有关,而相同条件下得出的 DSC 结晶曲线的变化可以反映出结晶情况的变化,这些都可以从一定程度上反映出聚丙烯非织造布光老化的程度。解昊^[17]采用 DSC 研究了聚丙烯非织造布在自然老化和人工加速老化过程中熔融温度和结晶情况的变化,发现自然老化时随时间变化,熔融温度几乎不变,结晶度和结晶速率逐渐提高;而人工老化过程中熔融温度不断降低,结晶度温度也不断下降。

差示扫描量热法可用于分析光老化过程材料的结晶情况、相对分子质量等微观性能的变化,对于分析聚丙烯非织造布的光老化机理十分重要。

3.3 红外光谱法

聚丙烯高分子材料在光老化过程中必然会形成新的基团,而红外光谱可以分析出新生成的基团以及分子结构变化等,由于不论聚丙烯光老化向什么方向进行均有羰基产生,可以通过计算羰基指数来表征聚丙烯光老化程度,同时根据所产生羰基吸收峰的不同还可以研究聚丙烯的光老化机理,现在红外光谱分析已经成为研究聚丙烯材料光老化过程与机理最为重要的手段之一。

张晓东^[18]等通过红外光谱分析研究了几种耐候性聚丙烯的耐候性能,发现用羰基基团生成量的方法可以比较不同产品间的耐候性能;李宁等^[2]采用红外光谱分析对比了两种不同 PP 材料光老化进程的不同。这些研究成果为我们提供了新的思路,即采用更为直接的羰基指数来表征聚丙烯光老化的程度。王华全等^[19]采用红外光谱分析研究了聚丙烯材料光老化的诱导期,发现在光老化开始后的一阶段内,材料本身已经发生老化生成了新的基团,但宏观性能没有变化,这表明宏观性能具有一定的迟滞性,不适合用于机理研究。杨旭东等^[7,16]通过红外光谱分析发现,在辐照强度不

同、辐照量相同的情况下，聚丙烯光老化的产物是不同的，他的研究表明人工加速老化过程中并非辐照强度越大越好，应将辐照强度控制在一定的范围内，使其光老化过程更接近自然老化，得出的测试结果才更接近真实。

4 聚丙烯非织造布的寿命预测研究

由于自然老化试验周期较长，人们希望通过建立人工加速老化和自然老化之间的对应关系，来预测聚丙烯非织造布在自然使用条件下的寿命，几十年来许多研究者进行了大量研究，但目前还没有形成一个可以广泛应用的预测模式。

虽然目前的标准中明确说明不推荐使用“加速因子”，但这方面的研究并没有停滞。最初的研究采用时间为表征指标^[9]，即自然老化和人工加速老化某一性能达到一定预设值时所需的时间之比；在此基础上又出现了日照时间变换系数的方法，即在某一性能达到一定预设值时，日照小时数（除去夜间）与人工加速老化的光照小时数之比；随着研究的深入，发现引起聚丙烯材料光老化的是阳光中 290~400nm 波段的紫外线^[5]，于是出现了“能量等值”原理，即认为当吸收的紫外辐射能量相等时，聚丙烯的光老化程度是一致的^[20]。这些方法都基于一种思想：分子中化学键的断裂和产生都与吸收的能量有关，当吸收的能量相同时，发生的变化也应该是一致的。这种思想在上世纪 90 年代以前占据了主流，但却忽略了一个重要的问题，即能量的强度过时光老化反应可能发生改变。

随着研究的深入，“能量等值”原理开始受到质疑：Philippart^[21]发现紫外辐射强对聚丙烯的光老化过程会产生影响，杨旭东等^[7,16]采用 UVA-351F40 紫外荧光灯进行试验，发现当辐照强度不超过一定值（162.58W/m²）时，聚丙烯非织造布人工加速老化与自然老化产物的羰基特征峰位置几乎一致，而超过后则有明显区别；解昊^[17]的研究则表明，自然老化过程中产生大量的羟基（—OH），而人工老化没有，并认为这是水分的作用。这些研究均表明，人工加速老化不应单纯从“加速”和“强化”考虑，也不应仅考虑聚丙烯非织造布宏观性能的变化是否相同，应该尽量选择合适的实验条件，使人工加速老化的微观过程更接近自然老化，这样“能量等值”原理才能真正适用。

5 结论

随着可降解型聚丙烯非织造布的出现，如何对其光老化性能进行全面的评价变得十分重要，而目前的标准已经难以满足市场需求，因此从聚丙烯光老化的机理入手，更为全面地模拟自然老化过程，使老化过程中微观性能的变化更接近自然老化，研发出可快速有效预测产品寿命的测试方法和评价标准将成为未来的方向。

参考文献

- [1] 金鹏,夏志政,王道航,等. 环保可降解聚丙烯纤维及制品[J]. 现代纺织技术, 2007(2): 43-44.
- [2] 李宁,袁志磊,陆维民,等. 短周期非织造材料光降解性能及评价方法[J]. 上海纺织科技, 2014 (7): 53-56.
- [3] 刘法谦,刘保成,李荣勋,等. 耐候聚丙烯老化性能的研究[J]. 中国塑料, 2002 (5): 49-53.
- [4] Gardette J,Sinturel C,Lemaire J. Photooxidation of Fire Retarded Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(3): 411-417.
- [5] 吴茂英. 塑料降解与稳定化(IV):光降解与光稳定(上)[J]. 塑料助剂, 2010 (6): 51-55.
- [6] 周大纲,谢鹤成. 塑料老化与防老化技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [7] 杨旭东,邱文灿,丁辛,等. 紫外线辐射强度对聚丙烯长丝光氧老化的影响[J]. 纺织学报, 2009(8): 8-12.
- [8] 胡行俊.聚丙烯的光氧老化研究[J]. 塑料助剂, 2002 (6): 27-29.
- [9] 化学工业部合成材料老化研究所编. 高分子材料老化与防老化[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979.
- [10] GB/T 3681.塑料 自然日光气候老化、玻璃过滤后日光气候老化和菲涅耳镜加速日光气候老化的暴露试验方法[S]. 中国: 中国国家标准化管理委员会, 2011.
- [11] GB/T 16422.2. 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 2 部分: 氙弧灯[S].中国: 中国国家标准化管理委员会, 2011.

管理委员会，2014.

[12] GB/T 16422.1. 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 1 部分：总则[S].中国：中国国家标准化管理委员会，2006.

[13] GB T 16422.4. 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 4 部分：开放式碳弧灯[S].中国：中国国家标准化管理委员会，2014.

[14] GB/T 16422.3. 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 3 部分：荧光紫外灯[S].中国：中国国家标准化管理委员会，2014.

[15] ISO 4892. Plastics-Methods of exposure to laboratory light sources[S].Switzerland: ISO, 2007.

[16] 杨旭东. 聚丙烯土工织物的使用寿命预测[D].上海：东华大学, 2005.

[17] 解昊. 聚丙烯无纺布的光老化与降解[D].广州：华南理工大学, 2012.

[18] 张晓东,王俊,江鲁,等. 耐候聚丙烯老化行为的研究[J]. 汽车工艺与材料, 2012 (12): 9-11, 17.

[19] 王全华,付中玉,朱金唐. 紫外光对聚丙烯纤维结构和拉伸强度的影响 [J]. 北京服装学院学报, 2006 (1): 12-19.

[20] 李旭祥,王宏明. 高分子材料老化预测新方法[J]. 合成材料老化与应用, 1994 (2): 11-13.

[21] Philippart J ,Sinturel C, Arnaud R, et al. Influence of the Exposure Parameters on the Mechanism of Photooxidation of Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(2): 213-225.

来源：《产业用纺织品》

声明：以上内容部分来源于网络，如不慎侵害您的相关权益请留言告知，我们会尽快删除。

上海罗中科技发展有限公司

地址：上海市江场西路 299 弄中铁中环 4 号楼 906B

Tel: +86-21-61485255 Fax: +86-21-61485258

E-mail: office@roachelab.com www.roachelab.com

RoacheLab
TEST EQUIPMENT SOLUTIONS

