

知识介绍

有机高分子材料使用寿命预测方法

孙彦红, 易传斌, 皮红*, 郭少云

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要:有机高分子材料在使用过程中, 因受各种环境因素的作用, 材料的性能会出现衰变、劣化, 乃至完全丧失使用性能的老化现象, 老化伴随了材料的整个生产和使用过程。为保证材料的使用安全, 人们对有机高分子材料在自然环境中的使用寿命展开了大量的研究工作。本文整理和归纳了近几十年来有机高分子材料使用寿命的预测方法, 对由于新检测技术的出现而发展起来的新的预测方法进行了总结和评述, 列出了高分子材料寿命预测的常用标准, 同时还就该领域的研究趋势进行了展望。

关键词:高分子材料; 寿命预测; 老化

引言

有机高分子材料广泛地应用于国民生产生活的各个领域, 研究高分子材料的使用寿命不仅可以节约成本, 降低原料和能源的损耗, 更能有效地避免安全隐患, 保障人民生产生活的安全, 因此具有重大的经济意义和社会意义。此外, 通过对材料使用寿命的研究, 可以促进对高分子材料的老化机理的认识, 掌握材料结构变化的客观规律, 从而正确采取各种稳定化措施, 延长其使用寿命, 同时促进新材料新方法的研究和发展。总之, 无论从理论还是实践角度, 对高分子材料的使用寿命的深入研究都十分重要。

近几十年来, 人们在该领域开展了大量的研究工作^[1~40], 取得了许多令人瞩目的成绩, 本文在分析整理的基础上, 分别从传统方法和新的手段两个方面对高分子材料寿命预测的方法进行了总结和评述, 给出了高分子材料寿命评判的行业标准, 并对该领域的研究趋势进行了展望。

1 高分子材料寿命预测传统方法及改进

1.1 自然老化和人工气候老化相关性的研究

这类方法是把高分子材料同时曝露于各种人工加速老化和自然老化环境, 测得达到性能终止指标的试验时间, 或者选取引起高分子材料光化学降解反应的光能量来考虑, 找出两者之间的相关方程, 并用相关方程评价材料的性能和预测材料的寿命^[7~11]。例如, 胡行俊^[12]通过半硬和硬聚氯乙烯材料(RPVC)户内外气候老化力学性能数据, 分析了室内环境与地区条件对材料气候老化行为的影响, 探索了材料人工加速老化与广州户外自然大气老化的相关性, 求取了 RPVC 材料缺口冲击强度保留率的线性回归方程, 并推算了材料的户外老化寿命。需要指出的是, 这种方法虽然直观但受试验条件的影响大, 而且由于高分子材料的自然老化性能分散性大, 老化试验需投放大量试件和较长的试验周期, 费时费力, 结果的推广受诸多因素制约。

1.2 耐候性预测经验方程式法

由于气候老化的复杂性, 研究者针对气候老化提出了一些经验关系式, 将热、辐照、氧气、水等老化因素对高分子材料老化速率的影响以影响系数的形式表现出来。通过测定各种因素的变化及相应材料性

收稿: 2011-03-24; 修回: 2011-05-13;

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50533080);

*联系人: 皮红, 女, 博士, 副教授, 主要从事聚烯烃结构及性能研究, E-mail: ph@scu.edu.cn.

能的变化,方程中的影响系数就能确定,然后将影响系数值及新的曝露条件代入方程,可以得到高分子材料在其他曝露条件下的老化速率^[13,14]。但这种关系式较为复杂,而且具有经验性质,不能反映曝露条件与高分子材料性能变化之间真正的一一对应关系。

1.3 加速老化试验预测法

基于反应机理和反应速度的方法:上世纪 80 年代, Gillen 和 Clough 由理想的降解机理推得聚乙烯使用寿命对辐照剂量率的动力学关系曲线,假定辐照剂量率为 0 时,聚乙烯使用寿命趋于无穷。但 Colin 等^[15,16]指出高分子材料含不稳定物质如氢过氧化物,即使辐照剂量率为 0,其使用寿命也不可能达到无穷,因此他们把 PE 使用寿命对辐照剂量率的曲线作了调整划分为三个区间:(1)热氧老化主导区,这个区间辐照剂量率很低,降解主要是由于高分子材料合成与加工中引入的不稳定物质引起的,PE 在这个区间老化,常温下寿命可达 20 年之久;(2)辐照氧化主导区,高分子材料在这个区间老化时,在氢过氧化物分解之前就已经脆化,辐照分解是脆化的主要原因;(3)以及辐照-热氧化主导区。Colin 等基于自由基链氧化机理给出了一个预测聚乙烯室温辐照下使用寿命的动力学模型,并得到比较满意的预测结果。Pinel 等^[17]考虑到热、辐照的综合效应,将高分子材料性能随时间变化的动力学关系式作了调整,把反应速度常数看作热反应速度常数和辐照反应速度常数的加和,成功描述了有机高分子材料物理性能对时间、温度和辐照剂量率的变化行为。

添加剂损失方法: Malík^[18]通过添加剂损失的理论模型对含有受阻胺光稳定剂的 LDPE 和 PP 进行寿命预测。添加剂损失的理论模型为: $\alpha = (M^\infty - M_s) / M^\infty$,其中, M^∞ 为聚合物中添加剂的初始值, M_s 为 t 时刻添加剂的值。规定材料的失效标准为: $\alpha_c = M_c / M^\infty$,其中 M_c 为临界稳定剂浓度,即当稳定剂浓度低于此值时,材料性能急剧降低以至失效。当 α_c 达某一规定值(例如 0.1)时,所用时间即为材料的寿命。通过引进临界稳定剂浓度,利用此模型得到的寿命预测结果与自然老化测试得到的结果基本吻合。

外推法:这种方法是在一系列不同加速老化条件下,将高分子材料性能指标随老化时间的下降程度以老化动力学关系式或图解形式表示,然后找到性能指标对加速条件的拓展关系式,通过这些拓展关系式可以预测特定条件下材料的使用性能。外推方法的关键步骤是拓展关系式的正确运用。常用拓展关系式有阿伦尼乌斯关系式,时温转换模型等。Brown^[19]在《耐久性测试的预测技术和模型》中简单明确的讲述了这些拓展关系式的运用条件和方法。

随机过程模型方法:高分子材料老化引起的性能下降量是与老化时间有关的随机变量,有机高分子材料的失效时间也是随机的,因此高分子材料的使用寿命预测适宜用统计方法处理老化实验结果。上世纪 80 年代末到 90 年代初,石拓等^[20,21]用随机过程的方法得到了描述加速老化过程的数学模型,求出老化过程的寿命分布函数,并把上述理论应用于高分子材料热氧加速老化,在较短老化时间内准确地得到老化动力学参数和老化寿命。

1.4 传统寿命预测方法的改进

随机过程模型方法的改进:随着计算机技术的发展,环境试验和计算机模拟相结合,统计方法处理老化结果进行寿命预测有了新的发展。Guseva^[22]在飞机涂层的寿命预测中将使用寿命-环境应力拓展关系式如阿伦尼乌斯方程与使用寿命的概率分布函数(威布尔分布)相结合,给出了具有三种影响材料使用寿命因素(温度、UV 以及烟雾剂)的威布尔分布数学模型,并利用此模型预测了与光泽度耗损相关的使用寿命,得到的实验结果证实了模型的可靠性。

外推法中拓展关系式的改进:在外推法中,由于拓展关系式都假定不同加速条件下有机高分子材料降解反应的活化能不变,这与实际情况不符合,例如多数阿雷尼乌斯曲线并不呈直线。为解决这一问题研究者对拓展关系式作了改进:

Gillen^[23]提供了一种处理阿伦尼乌斯曲线弯曲的简单方法:假定材料在一系列温度下的降解反应由两种竞争反应决定,则可以找到一个转折温度,也即活化能转折点,将阿雷尼乌斯曲线分成两个单独的部分,较低温度范围内的活化能也较低,并在此温度区间保持不变。基于此, Gillen 等^[24]作了多种有机高分子材料的寿命预测,得到较好的预测性能变化的结果。然而 Kahlen^[25]在研究聚碳酸酯(PC)薄膜在空气

和水中不同温度下的老化时,用转折温度原理预测较低温度下 PC 薄膜的使用寿命,得到的结果却有较大的偏差。

Freitag 等^[26]在对土木工程新材料进行寿命预测时提出了用神经网络模型替代阿伦尼乌斯模型,对加速老化结果进行可靠拓展。神经网络方法直接从实验数据提取信息,有高度灵活性和通用性,对问题自适应。该方法是利用有限的人工加速老化实验结果来实现对多种实际使用环境下材料的老化寿命的预测,同时也可对统计规律不明显的试验数据进行处理。这一概念在工程中得到广泛应用,例如用于材料模型的参数验证,加工过程模拟和预测,机构控制的演算,材料疲劳寿命预测等^[27,28]。谢红梅和黄伟^[29]针对塑料老化过程,利用人工神经网络方法建立了自然老化力学性能时间序列的预测模型。通过对 LDPE 拉伸强度和断裂伸长率进行的预测计算表明,本模型具有很好的预测精度,可满足工程的需要。

2 预测有机高分子材料寿命的新手段

2.1 通过老化诱导期内的微弱变化预测使用寿命

研究有机高分子材料的降解需要一种可灵敏检测材料变化的技术,特别是对老化呈现诱导期行为材料,通过检测其在诱导期内的微弱变化预测使用寿命,而不需将材料老化至完全失效。基于这种观点发展的新技术有:

(1)超敏感氧化速率测试:假定不同温度下,材料的氧化速率与其他性能变化之间的关系相似,则通过氧化速率的测试,可以预测材料机械性能的变化^[30,31],这种方法要求氧化速率与机械性能变化之间的关系是已知的,使用不方便。一种替代超敏感氧化速率的方法是检测老化过程中抗氧剂的水平,抗氧剂的消耗等温或动态氧化诱导时间分析检测。Eric 和 David^[32]利用抗氧剂的消耗和热氧降解的引发,并通过阿伦尼乌斯关系式对实验数据拟合从而得到不同温度下聚乙烯 100 蓝色水管的使用寿命。

(2)化学发光方法:化学发光方法(CL)是另一种量化诱导期变化的比较常见的方法。这种方法的理论基础是化学发光(CL)与氢过氧化物的量成正比,而氢过氧化物是聚烯烃降解中的重要中间产物。Celina 和 Gillen 等^[33]将化学发光作为 HTPB 弹性体热老化的检测手段,量化降解水平并预测其使用寿命。等温耗损实验结果说明,测量起始化学发光速率是记录材料热老化起始阶段性能结构变化的最灵敏和有效的手段。

2.2 累积破坏与宏观性能结合法

累计破坏理论指材料失效是破坏随时间或各种破坏因素累积的结果。基于这一理论,Stuart^[34~36]提出了预测有机高分子材料涂层复合材料使用寿命的框架,将物理变化如光泽度和使用性能如断裂强度相联系。这样,可以用非破坏性的测试研究材料组成随老化时间的变化。Chaitanya 等^[37]利用累计破坏理论预测有机高分子复合材料的使用寿命:假定材料破坏是各种破坏因素的累积效应,通过一系列加速老化测试数据的统计数学处理,模拟材料在自然条件下的使用寿命。

2.3 耗损方法

Gillen^[38,39]用耗损方法研究有机高分子材料不同温度下的使用寿命:首先假定在给定温度范围内有机高分子材料的降解可以用时温等效模型模拟,并假设两温度下老化指标对时间的依赖关系成倍变化,则低温下老化一段时间的材料,放到高温下继续老化,所得性能对时间的动力学关系式,可以通过时温转换模型,获得低温下性能变化的拓展曲线。

2.4 挥发性产物用于聚合物材料的寿命预测

聚合物降解过程中伴随挥发性产物的产生,通过建立挥发物的产生和聚合物降解之间的联系,可以用特定的挥发性产物预测材料使用寿命。Hakkarainen 等^[40]将二元酸的产生和质量损失联系,从而将二元酸作为预测聚乙烯和聚醋酸乙烯酯热氧化降解程度的指标,用于研究高分子材料的使用寿命。

3 高分子材料寿命评判标准

对于高分子材料实际使用过程中的寿命预测方法,目前已经建立了一系列的标准,其中常用的标准

如下:

IEEE Std 101-1987^[41]具体阐述了统计分析在热加速老化寿命测试中的应用。ASTM G169^[42]是统计分析方法处理气候老化试验数据的指导准则,具有普适性,包涵了老化实验设计、统计及老化术语以及统计方法。而 ASTM G166^[43]则介绍了在处理使用寿命中较为有用的一些统计分析方法,并重点举例介绍了威布尔分布模型。ISO 2578^[44]给出了塑料长期热作用下温度-时间极限值的测定,该方法比较直观,处理数据也比较容易,因此得到广泛的应用。ISO 11346^[45](对应 GB/T 20028^[46])是橡胶材料寿命评判的主要标准,它包含了橡胶老化实验的设计、性能指标的选取以及寿命预测方法的详细阐述。

4 高分子材料寿命预测的研究趋势

迄今为止,针对有机高分子材料的使用寿命已经建立了诸多的经验公式和理论模型,但突出的问题是现有的各类模型和关系式缺乏对各类环境条件和材质的普适性,使用较为复杂,所得寿命预测结果的可靠性有待进一步验证。本文在对寿命预测方法整理的基础上发现,神经网络模型是一种值得期许的方法,因为该方法寻找性能指标对加速条件的拓展关系式,并与统计方法结合处理加速老化试验结果,有高度灵活性和通用性,对问题自适应,用较少的实验数据得到较为可靠的寿命预测结果。另外,采用无损检测技术研究高分子材料降解,结合老化机理和累计破坏理论从而找到微观机理和宏观性能的联系,建立动力学模型,也是预测高分子材料使用寿命的新趋势。

参考文献:

- [1] 刘昌银. 合成材料老化与应用, 1992, (004): 45~57.
- [2] Jacques L F E. Prog Polym Sci, 2000, 25(9): 1337~1362.
- [3] Brunner S, Richner P, Müller U, Guseva O. Polym Test, 2005, 24(1): 25~31.
- [4] 李旭祥, 王宏明. 老化与应用, 1994, (002): 11~13.
- [5] Maxwell R, Chinn S, Gee R, Balazs B, Lacevic N, Herberg J, Gjersing E, Patel M, Wheeler H, Wilson M. Polymer durability and radiation effects. ACS Symp Series, 2008; 2~15.
- [6] Pickett J E, Sargent J R, Blaydes H A, Babbie N. Polym Degrad Stab, 2009, 94(7): 1085~1091.
- [7] Perrin F X, Merlatti C, Aragon E, Margaillan A. Prog Org Coat, 2009, 64(4): 466~473.
- [8] 叶苑 chen, 乔致雯, 郭锦华. 合成材料老化与应用, 1992, (004): 1~6.
- [9] 栗晓飞, 张琦, 项民. 北京航空航天大学学报, 2010, 35(7): 867~870.
- [10] Merlatti C, Perrin F, Aragon E, Margaillan A. Polym Degrad Stab, 2008, 93(5): 896~903.
- [11] Rajakumar K, Sarasvathy V, Thamarai Chelvan A, Chitra R, Vijayakumar C. J Polym Environ, 2009, 17(3): 191~202.
- [12] 胡行俊. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(001): 45~48.
- [13] 马文杰. 合成材料老化与应用, 1987, 4.
- [14] 杨旭东. 聚丙烯土工织物的使用寿命预测. 东华大学, 2005.
- [15] Khelidj N, Colin X, Audouin L, Verdu J. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 2005, 236(1~4): 88~94.
- [16] Colin X, Monchy-Leroy C, Audouin L, Verdu J. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 2007, 265(1): 251~255.
- [17] Pinel B, Boutaud F. Nucl Instr and Meth in Phys Res B, 1999, 151(1-4): 471~476.
- [18] Malik J, Tuan D, Spirk E. Polym Degrad Stab, 1995, 47(1): 1~8.
- [19] Brown R. Polym Test, 1995, 14(5): 403~414.
- [20] 石拓, 金荣福. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(005): 9~12.
- [21] 石拓, 金荣福. 应用科学报, 1991, 9(004): 335~340.
- [22] Guseva O, Brunner S, Richner P. Polym Degrad Stab, 2003, 82(1): 1~13.
- [23] Celina M, Gillen K, Assink R. Polym Degrad Stab, 2005, 90(3): 395~404.
- [24] Gillen K, Bernstein R, Clough R, Celina M. Polym Degrad Stab, 2006, 91(9): 2146~2156.
- [25] Kahlen S, Wallner G, Lang R. Sol Energy, 2010, 84(5): 755~762.
- [26] Freitag S, Beer M, Graf W, M Kaliske. Comput Struct, 2009, 87(19-20): 1187~1194.
- [27] 张慰, 李晓阳, 姜同敏, 黄龄才. 航空学报, 2009, 30(9): 1691~1696.
- [28] Vassilopoulos A P, Georgopoulos E F, Dionysopoulos V. Int J Fatigue, 2007, 29(1): 20~29.
- [29] 谢红梅, 黄伟. 工程塑料应用, 2001, 29(012): 31~33.

- [30] 邱文灿, 杨旭东, 丁辛, 胡淳. 产业用纺织品, 2009, (010): 6~13.
- [31] 李震环. 中国标准化, 2005, (4): 29~32.
- [32] Hoang E. M., Lowe D. Polym Degrad Stab, 2008, 93(8): 1496~1503.
- [33] Celina M., Trujillo A., Gillen K., Minier L. Polym Degrad Stab, 2006, 91(10): 2365~2374.
- [34] Croll S., Hinderliter B., Liu S. Prog Org Coat, 2006, 55(2): 75~87.
- [35] Croll S., Hinderliter B. J Mater Sci, 2008, 43(20): 6630~6641.
- [36] Croll S., Hinderliter B. J Coat Technol Res, 2007, 4(3): 217~230.
- [37] Shah C. S., Patni M. J., Pandya M. V. Polym Test, 1994, 13(4): 295~322.
- [38] Gillen K., Celina M. Polym Degrad Stab, 2000, 71(1): 15~30.
- [39] Gillen K., Celina M., Bernstein R., Shedd M. Polym Degrad Stab, 2006, 91(12): 3197~3207.
- [40] Hakkarainen M., Albertsson A. Biomacromolecules 2005, 6(2): 775~779.
- [41] IEEE Std 101-1987. IEEE Guide for the Statistical Analysis of Thermal Life Test Data.
- [42] ASTM G169-01. Standard Guide for Application of Basic Statistical Methods to Weathering Tests.
- [43] ASTM G166-00. Standard Guide for Statistical Analysis of Service Life Data.
- [44] ISO 2578-1993. E. Plastics-Determination of Time-temperature limits after Prolonged Exposure to Heat.
- [45] ISO 11346-1997. Lifetime Estimation of Rubber Materials Methods and Instruments.
- [46] GB/T 20028-2005. 硫化橡胶或热塑性橡胶应用阿累尼乌斯图推算寿命和最高使用温度.

Lifetime Prediction for Organic Polymers

SUN Yan-hong, YI Chuan-bin, PI Hong^{*}, GUO Shao-yun^{*}

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Polymers would undergo aging when exposed to weathering conditions. The evaluation of life duration of organic polymers is essential in order to ensure serviceability and reliability over their lifetime. In this paper, lifetime prediction methods for organic polymers in recent decades are summarized. Meanwhile, the development of novel prediction methods owing to the rise of new condition monitoring techniques are introduced and commented. The common used standards are listed. Finally, research trends in this field are forecasted.

Key words: Organic polymers; Lifetime prediction; Aging