



# 丙纶老化研究的差热分析法

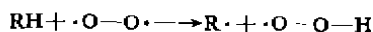
张文敏 董吉溪 潘世炎

(安徽师范大学化学系, 芜湖市 241000)

通过对照找出丙纶老化现象在差热分析图谱上的反映,特征是二个吸热峰的位置前移,峰高和面积减少;后峰呈现锯齿状;而且放热峰消失,用此方法还研究了温度、紫外光和酸碱介质等外界条件对丙纶老化的影响。

## 引言

丙纶(聚丙烯)丝抗拉强度高、透明、耐腐蚀、电绝缘性能好,是生产和生活中常用的高分子材料。但是由于其大分子链上含有甲基和叔碳原子,容易被氧化<sup>(1)</sup>。因为阳光中的紫外光能使丙纶分子处于激发态,长期与空气中的氧接触,丙纶被激发的 C—H 键被氧化发生如下反应<sup>(2)</sup>:



这种氧化过程若在光照和温度剧变的条件下将被加速,结果导致聚合物的主链断裂,并使丙纶老化变质。丙纶的这种易老化性质使其应用范围受到一些限制,因而研究丙纶的老化机理和防老化措施具有实际意义。

差热分析(DTA)是一种常用的热分析方法,在聚合物的分析研究中已有广泛的应用。但是用这种方法来研究丙纶丝的老化现象尚未见到报导。通过对照实验我们找出了丙纶老化现象在差热分析图上的反映,也研究了温度、紫外光、酸碱等环境因素对丙纶老化的影响,为进一步探索防老化的方法创造了条件。

## 实验部分

实验用丙纶丝为市售商品,实验前将其用蒸馏水洗净、凉干、剪成2~3mm长的碎段(不能研磨);为了减少试样内部的热梯度,每次只用10~20mg试样,紧紧地压在试样容器中;升温速度为5~10°C/min;使用仪器为上海天平仪

器厂生产的COR-1型差动热分析仪;老化箱为台湾产专用老化箱。

## 结果与讨论

### 一、丙纶丝老化在差热分析图上的反映

图1为正常丙纶丝的差热分析图。

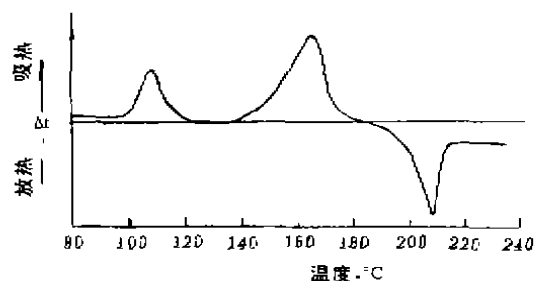


图1 丙纶丝差热分析图(空气中,5°C/min)

从图中可以看到三个峰,这是聚烯烃类常见的三类峰。在105~115°C间有一吸热峰,对应的温度为玻璃化转变温度;在150~170°C间也有一个吸热峰,峰面积较大,为丙纶的熔化峰,其位置由丙纶的熔点决定;在210°C附近有一个放热峰,确切地说,此峰应当是聚合物降解和氧化综合作用的结果,若是在惰性气氛中,聚合物的分解是一个吸热反应,但是在空气中由于氧化反应的叠加,使分解反应变得复杂,氧化过程放出较多的热,致使总的热效应变为放热,而出现放热峰。

图2为老化丙纶丝的差热分析图。

老化丙纶丝取自户外长期使用的缆绳上,其外观已微发黄,质地变脆,轻轻一拉即断,具有典型的老化特征<sup>(3)</sup>。与图1明显不同的是两个

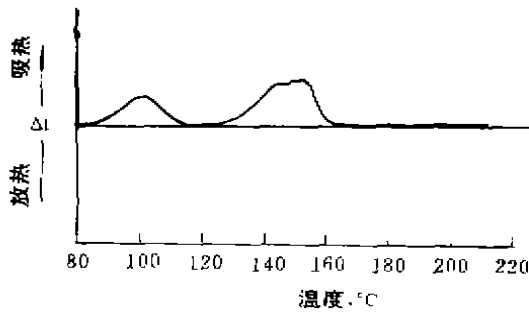


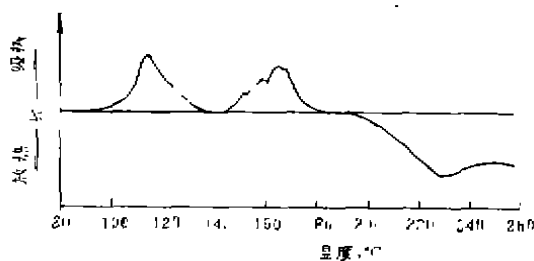
图2 老化丙纶丝差热分析图

吸热峰温度都有提前,前者在90~110°C,后者在145~160°C;而且峰高和面积都减少,表明在相变过程中老化丙纶丝的热熔改变较小,特别是后者出现了锯齿状,分裂为几个小峰,这反映了高聚物在老化过程中断链形成较小分子的信息;更为重要的特征是210°C附近的放热峰消失,这表明它在老化过程中已氧化降解,以致不能再被氧化了。

## 二、外界条件对老化的影响

### 1. 紫外光的作用

将丙纶丝放在紫外光照射仪中照射36小时后再做差热分析,结果示于图3。

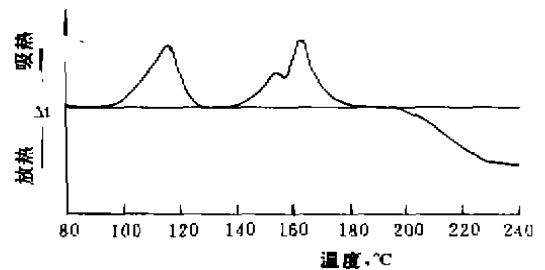
图3 紫外光照射36小时的丙纶丝 DTA 图  
(空气, 10°C/min)

可以看出140~160°C区间的熔化峰高度明显降低,峰面积减小且分裂为几个小峰;210°C附近原有的放热峰也变得很小。可见紫外光照射是促使丙纶老化的一个重要原因。由于阳光中含有丰富的紫外光,所以丙纶丝在户外长期使用,若没有相应措施,老化是很容易发生的。

### 2. 丙纶丝的热氧化

将丙纶丝放入专用老化箱在-10°C条件

下,紧接着60°C条件下各处理2小时,其拉伸强度有所减小,差热分析结果于图4。

图4 老化箱-10°C两小时后的丙纶丝 DTA 图  
(空气, 10°C/min)

与老化丙纶丝相似,熔化峰变小且分裂为几个小峰,氧化峰消失,说明热氧化也是促使丙纶变质的重要原因。

### 3. 酸碱的影响

为了探讨酸、碱对丙纶丝老化的影响,我们在40°C恒温条件下分别用40%的硝酸和10%的氢氧化钠溶液浸泡丙纶丝3~4天,结果外观无明显变化;拉伸强度未减小;差热分析图谱未见明显的老化特征。

## 结 论

高聚物的老化是一个非常缓慢的过程,从外观上感知老化现象一般需要几年的时间,因此,用外观的方法研究老化问题是不可靠的。使用测定拉伸强度的方法研究老化现象虽然直观可靠,但是也没有本文介绍的方法灵敏,而且差热分析图还为进一步探索老化机理提供了线索。可以预期本方法在防老化问题的研究中也一定会有用处。

## 参 考 文 献

1. 林尚安,《高分子化学》,科学出版社,1982年4月第一版,546页
2. 潘祖仁,《高分子化学》,化学工业出版社,1980年7月第一版
3. [英]M. I. 波普, [荷]M. D. 尤德著,王世华、杨红征译《差热分析 DTA 技术及其应用指导》,北京师范大学出版社,1982年10月第一版

(本文收到日期,1989年4月7日)

(下转第53页)