

无规共聚聚丙烯(PP-R)管材高温内壁性能研究变化

王百提^{1,2} 王建文²

1 中财招商投资集团有限公司,浙江杭州,310051;

2 浙江中财管道科技股份有限公司,浙江绍兴,312500;

摘要:以3种聚丙烯(ppr)管材专用料(国产一,国产二,进口一)为研究对象,在95 °C下进行水浴22h试验,通过傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、氧化诱导仪、差示扫描量热仪和静液压试验机研究了其耐热氧老化性能、内壁颜色变化行为。结果表明:实验评估显示,在95 °C水浴中老化22小时后,国产二其结晶度和氧化诱导时间(OIT)的变化率均保持在较低水平,这证明了国产二即使在相对极端的热条件下也能够维持其结构完整性和化学稳定性。因此,该材料适合作为制造温度敏感型产品以及长期承受高温环境的组件的选择。

关键词:聚丙烯;耐热氧老化性能;内壁颜色变化;PPR管材专用料

DOI: 10.69979/3029-2727.25.03.062

1 前言

1.1 研究背景与意义

聚丙烯(PPR, Polypropylene Random Copolymer)管材因其优良的物理和化学性能、良好的加工性和经济性,在现代建筑给排水系统、供暖系统以及工业管道等领域得到了广泛应用。然而,随着应用环境的复杂化和使用要求的提高,对于长期处于高温条件下的应用场景,如热水输送系统,PPR管材的老化问题逐渐成为影响其使用寿命和安全性的关键因素。因此,深入研究PPR管材在高温条件下的老化行为及其对材料性能的影响,不仅有助于揭示材料内部结构变化的机理,还能为优化生产工艺、改进产品设计提供科学依据,进而保障工程的安全可靠运行。

1.2 研究目的与主要内容

本研究旨在填补上述空白,选取三种常见的PPR管材专用料——国产一、国产二和进口一作为研究对象,在95 °C水浴条件下进行为期22小时的老化试验。通过傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、氧化诱导时间测试仪和静液压试验机等先进仪器设备,从分子水平到宏观力学性能等多个层面系统分析了这些材料在高温水浴条件下的老化行为,研究结果将为理解PPR管材在实际使用过程中的老化机制提供新的视角,并为进一步改善其耐热氧老化性能提出建设性意见。此外,本研究还将对比不同品牌PPR管材专用料之间的差异,为市场选择和质量评估提供参考标准,促进我国PPR管材行业的健康发展和技术进步。

2 试验部分

2.1 主要原料

PPR管材专用料,国产一,国产二,进口一,均为市售

2.2 主要仪器设备

傅立叶变换红外光谱仪(ISO),赛默飞世尔科技公司;差示扫描量热仪(DSC25)美国TA;静液压试验机(XQS-D),承德精密试验机有限公司。

2.3 试验过程

选择了三种PPR管材专用料(国产一、国产二、进口一),制备成统一尺寸的试样并进行清洗和干燥处理后,首先在不同压力条件下测试以确定压力是否为引起内壁颜色变化的主要原因。实验中设置了三个压力等级:1.2MPa、1.4MPa和1.6MPa,在每个压力条件下将试样置于设定为95 °C ± 0.5 °C的恒温水浴锅中浸泡22小时。通过傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、氧化诱导仪、差示扫描量热仪(DSC)以及静液压试验机对老化前后试样的化学键变化、氧化程度进行全面分析,并观察内壁颜色变化。为进一步探究温度是否为主要影响因素,接下来并计划在同一压力条件下(例如1.4MPa),调整水浴温度至不同水平,如20 °C、60 °C、85 °C和100 °C,再次进行22小时的老化试验。通过对不同温度下试样的FT-IR光谱、氧化诱导时间、DSC热流曲线以及静液压试验机的压力和时间的变化,系统评估温度对PPR管材内壁颜色和性能的影响。预期这一系列实验将有助于揭示温度在PPR管材老化过程中的作用机制,为优化材料和应用提供科学依据。

2.4 测试与表征

傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析:

使用ATR(衰减全反射)附件进行测量,记录4000

cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 范围内的红外光谱图。比较特征峰的位置和强度变化，以评估材料内部化学键的变化。

差示扫描量热仪(DSC)测量：

将样品放入DSC仪器中，在氮气保护下以一定的升温速率(如 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)扫描，记录并分析热流曲线，提取熔点、玻璃化转变温度等关键热转变参数。

静液压试验机测定：

将试样安装于静液压试验机中，施加恒定的内压直至试样失效，记录破裂压力和时间，同时观察内壁颜色变化情况。

3 结果与讨论

3.1 压力的影响

针对国产一、国产二和进口一三种PPR管材专用料生产的白色管材，在 95°C 条件下进行了22小时的高温液压试验。实验中设置了三个不同的内压等级：1.2MPa、1.4MPa和1.6MPa，以探究压力变化对管材性能的影响：

1. 国产一、国产二和进口一三种PPR管材专用料生产的白色管材， 95°C 22h 1.4MPa

高温液压试验后，自来水内壁和蒸馏水内壁均发黄。

表1 1.4MPa下国产一、国产二和进口一液压前后管材内壁颜色对比

材料类型	初始状态	压力条件	浸泡水类型	颜色变化	颜色变化程度描述
国产一原料	液压前	无	无	白色	无
	液压后	1.4MPa	自来水	黄色	较明显
	液压后	1.4MPa	蒸馏水	微黄色	不明显
	液压后	1.4MPa	蒸馏水	微黄色	不明显
国产二原料	液压前	无	无	白色	无
	液压后	1.4MPa	自来水	微黄色	不明显
	液压后	1.4MPa	自来水	微黄色	不明显

2. 国产一、国产二和进口一三种PPR管材专用料生产的白色管材， 95°C 22h 1.2MPa 高温液压试验后，自来水和蒸馏水内部均发黄，且自来水较蒸馏水更黄；国产二 dn20白色管材， 95°C 22 h 1.2MPa 高温液压试验后未明显发黄。液压试验前后内壁红外管能团分析，饱和烷基、长链烷基能团含量增加。

表2 1.2MPa下国产一与国产二液压前后管材内壁颜色对比图

材料类型	初始状态	压力条件	浸泡水类型	颜色变化	颜色变化程度描述
国产一原料	液压前	无	无	白色	无
	液压后	1.2MPa	自来水	黄色	较明显
	液压后	1.2MPa	蒸馏水	微黄色	不明显
国产二	液压前	无	无	白色	无

原料	液压后	1.2MPa	自来水	微黄色	不明显

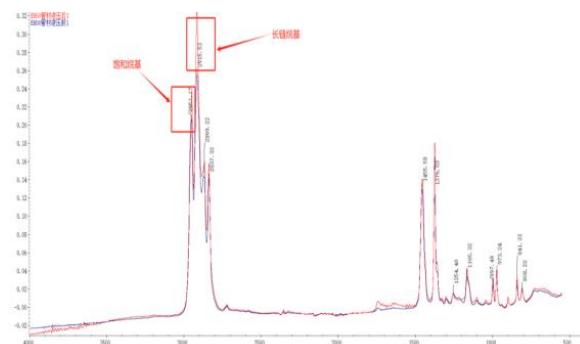


图1 国产一管材液压前后红外对比图

3. 国产一、国产二和进口一两种PPR管材专用料生产的白色管材， 95°C 22h 1.6MPa 高温液压试验后，自来水和蒸馏水内壁均发微黄色，但颜色比1.2MPa时淡。

表3 1.6MPa下国产一与国产二液压前后管材内壁颜色对比图

材料类型	初始状态	压力条件	浸泡水类型	颜色变化	颜色变化程度描述
国产一原料	液压前	无	无	白色	无
	液压后	1.6MPa	自来水	黄色	较明显
	液压后	1.6MPa	蒸馏水	微黄色	不明显
国产二原料	液压前	无	无	白色	无
	液压后	1.6MPa	自来水	微黄色	不明显

实验结果显示，在 95°C 、22小时条件下，国产一和国产二两种PPR管材专用料生产的白色管材在1.4MPa和1.2MPa的高温液压试验后，内壁均出现发黄现象，且自来水中的管材比蒸馏水中的更黄；而在1.6MPa条件下，内壁也发微黄色但较1.2MPa时颜色更淡。根据实验数据来看PPR管材内壁的颜色变化与压力未成正比例关系；并未随着压力的增大，管材内壁的颜色越深。PPR管材在 95°C ，1.2MPa、1.4MPa和1.6MPa不同压力试验22h，其中1.2MPa压力时最黄，1.4MPa和1.6MPa接近。

3.2 温度的影响

对国产一生产dn20规格白色管材和国产二生产dn20规格白色管材，进行不同温度 95°C 、 80°C 、 60°C 、 20°C ，22h高温液压试验（压力全部1.4MPa）；

表4 同一压力不同温度下国产一与国产二液压前后管材内壁颜色对比图

材料类型	浸泡前	20°C液压后	60°C液压后	80°C液压后	95°C液压后
国产一原料	白色	白色	白色	白色	白色
国产二原料	白色	白色	白色	白色	淡黄色

1) 国产一生产的白色管材, 蒸馏水和自来水进行液压测试, 95 °C 22h 液压后内壁相当, 且发黄程度也接近; 80 °C 22h 液压后内壁有开始发黄迹象但不是很明显, 60 °C 和 20 °C 22h 液压后内壁未出现发黄; 说明温度对管材内壁发黄有影响。

2) 国产二, 95 °C 22h 液压后内壁轻微发黄; 其余温度未出现发黄。

3.3 色母粒的影响

为了进一步探究管材内壁发黄现象的原因, 本研究选取了两种不同牌号的 PPR 色母, 并在三个不同生产基地进行了高温液压测试。具体来说, 将色母一和色母二分别放置于国产二管材内部, 在 95 °C 条件下进行 22 小时的高温液压测试, 压力设定为 1.4MPa。

表 5 不同色母牌号在 95 °C 条件下进行 22 小时的高温液压

样品名称	实验条件	颜色变化(自来水)
色母一	95°C、22h 液压后(自来水)	液体保持透明状态
色母二	95°C、22h 液压后(自来水)	液体保持透明状态

实验结果显示, 在 95 °C、22 小时的高温液压测试条件下, 所有原料颗粒和水均未出现发黄现象^[1-2]。这些结果表明, 尽管在相同的高温液压条件下, PPR 管材内壁出现了明显的发黄现象, 但色母材料本身及其所处的水环境并未表现出类似的变色行为^[3]。这说明, 管材内壁发黄的原因可能不在于色母材料, 而更可能是由于管材材料本身的特性或其他因素(如原料的添加剂等)在高温条件下的变化所导致^[4-5]。

3.4 时间的影响

将国产一、国产二、进口一三种原料生产的白色管材, 在 95 °C 的高温水箱中进行浸泡实验。实验过程中, 每天定时取出样品对其内壁现象进行观察并记录颜色变化情况。观测结果为: 国产一原料生产的管材在浸泡至第四天时, 内壁出现微黄现象; 第七天时明显变黄; 国产二和进口一原料生产的管材, 在整个七天的测试周期内未出现明显偏黄。

表 6 国产二、国产一和进口一在 95 °C 的高温水箱中进行浸泡 7 天

管材内壁颜色

时间(天)	原料一	原料二	进口一
浸泡前	白色	白色	白色
第一天	白色	白色	白色
第二天	白色	白色	白色
第三天	白色	白色	白色
第四天	微黄色	白色	白色
第五天	微黄色	白色	白色

第六天	微黄色	白色	白色
第七天	黄色	白色	白色

4 结论

PPR 管材的内壁发黄和老化性能与使用环境的温度、时间及原料品质有关。具体发现如下:

抗氧化性能: 国产二和进口一在高温下的抗氧化表现优于国产一。

压力影响: 对于国产一, 在 95 °C 相同温度下, 不同压力(1.2MPa、1.4MPa、1.6MPa)对管材内壁发黄的影响不成正比; 1.2MPa 时最黄, 而 1.4MPa 和 1.6MPa 接近。

温度影响: 在同一压力(1.4MPa), 随着温度升高(20 °C、60 °C、80 °C、95 °C), 管材内壁发黄程度增加, 其中 95 °C 最为明显。

长期浸泡测试显示, 以国产一原料生产的管材在 95 °C 环境下第四天开始出现微黄, 至第七天显著变黄, 而国产二原料和进口一原料则在整个七天周期内未见明显变化。

5 结语

本研究系统地评估了三种 PPR 管材专用料在 95 °C 水浴条件下的高温老化行为与内壁颜色变化规律。通过 FT-IR、OIT 和静液压等手段的综合表征, 明确了材料在高温、不同压力、时间等环境因素作用下的物理化学变化趋势。结果表明, 国产二原料在高温老化后的结构稳定性和抗氧化性能优于国产一, 表现出更优良的耐热氧老化能力与内壁颜色稳定性, 适合用于长期承压的热水输送系统。相比之下, 国产一原料在短期内即表现出明显的内壁发黄现象, 提示其在实际应用中需要加强抗氧化体系的设计与材料改性。

未来工作可进一步结合微观形貌、添加剂迁移行为以及长期性能预测模型, 开展更具针对性的材料改性与寿命评估研究, 以全面提升 PPR 管材在高温工况下的应用可靠性。

参考文献

- [1] 丘丽萍, 张明强, 宋磊, 等. PPR 管材专用树脂的结构与加工性能[J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(2): 63-65.
- [2] 张宁, 张爱娟, 张博. 旋转流变仪在聚乙烯表征中的应用[J]. 齐鲁石油化工, 2020, 48(4): 316-319.
- [3] 马丽. 聚丙烯流变性能的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2023, 35(1): 44-47.
- [4] 王潇梦, 尹晓刚, 刘卫, 等. PP-R 管材专用料抗低温性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2): 20-24.
- [5] 李富士. 刚韧平衡的高抗冲聚丙烯复合材料的设计与制备[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2022: 61-83.