聚乙烯中炭黑含量不同测试方法的探讨

摘要　采用GB13021《聚乙烯管材和管体炭黑含量测定（热失重法）》和热重分析仪两种方法测定聚乙烯中炭黑含量。对两种方法的测定结果进行了比较，结果表面，两种方法均有良好的重复性和准确度，测定结果基本一致，采用不同方法得到的测定结果间可以互相参考

关键词　GB13021，热重分析依法，炭黑含量

Carbon black content in polyethylene was determined by two methods of GB13021, polyethylene pipe and tube carbon black content determination (thermal gravimetric method) and thermo gravimetric analyzer. Compared with the measurement results of the two methods of the surface, the two methods have good repeatability and accuracy. The measurement results are basically the same, the determination results obtained by different methods can reference each other
Key words GB13021, thermal gravimetric analysis, carbon black content

近年来，聚乙烯管材已成为继PVC之后，世界消费量第二大的塑料管道品种，广泛应用于给水、农业灌溉、燃气输送、排污、油田、化工、通讯等领域。无添加剂的聚乙烯耐气候老化和日光曝晒性能很差，因而实际使用时都会添加炭黑［1］。炭黑能使材料具有足够的抗紫外老化能力，当炭黑含量为2.0%～3.0%时可确保有效地防止紫外线的影响［2］。由于炭黑含量大小对聚乙烯管材具有重要的影响，许多标准都对聚乙烯中的炭黑含量作了规定，为了研发生产和销售的目的，炭黑含量是聚乙烯管材必须进行检测的指标。目前管道用塑料中炭黑含量的测试方法主要执行GB13021－1991［3］。使用热重分析仪是现在常用的热分析手段，用来测量高聚物的成分极为方便，常用标准是ASTME1131－2008［4］，热重分析仪也可以用于测定聚乙烯中的炭黑含量。目前这两种方法并存，不同实验室间经常采用不同的方法测试，存在炭黑含量分析结果无法直接比较的问题。笔者用以上两种方法测定同批聚乙烯粒料中的炭黑含量，对不同测试方法的优缺点、测量重复性以及两种方法测试结果的一致性进行了探讨，对炭黑含量测试方法的选择提供了参考。1实验部分

1.1 主要仪器与材料

炭黑含量分析仪：HS-TH-3500 型，上海和晟仪器科技有限公司；机械分析天平：精度 0.0001g，上海天平仪器厂；热重分析仪：STA449C 型；德国耐驰公司；电子天平：M2P 型，德国赛多利斯公司；聚乙烯：市售。

1.2 实验方法

1.2.1GB13021 法

称取试样质量 m1(1±0.05)g 置于样品舟中，将样品舟放入炭黑含量分析仪中，调氮气流量 130mL / min，在氮气保护下升温至 600℃，恒温裂解 30min，取出后放入干燥器冷却至室温，称量质量 m2，转换成氧气，再放入炉中 950℃灼烧 10min，取出放入干燥器冷却至室温，称量质量 m3。炭黑含量 c(%)

按式(1)计算。

$$c = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \qquad (1)$$

1.2.2 热重分析仪法

称取试样质量(10±0.05)mg 放入样品架上，合上加热炉，设置升温程序，氮气气氛下室温升至 550℃，转换成氧气，在氧气气氛下升温至 750℃，计算机自动采集升温过程中样品质量变化。

2 结果与讨论

2.1 测量结果比较

按照 1.2.1 测定聚乙烯中炭黑的含量，测定结果见表 1。

表 1　测试炭黑含量重复性试验结果　　%

测试方法	测试结果	平均值 $\bar{x}$	标准偏差 S	相对标准偏差 s
GB13021–1991	3.00,2.79,2.84,2.92,2.89,2.98,2.89,2.92	2.90	0.069	2.38
热重分析仪法	3.02,2.94,2.99,2.99,2.86,2.82,2.82,2.85	2.91	0.085	2.92

按照 1.2.2 测定聚乙烯样品的热重曲线(见图 1)。根据曲线上各步失重的百分数可以判断样品分解机理及各组分的含量。随着温度升高，聚乙烯发生裂解，持续到 550℃质量恒定，因为炭黑在高纯氮气中不发生反应，此时切换气体，通入氧气，使炭黑反应至完全，试样质量再次恒定。从 550℃切换氧气到 650℃质量稳定时发生的质量减少就是聚乙烯中的炭黑含

量。650℃质量稳定后剩余物质为聚乙烯中的灰分。聚乙烯样品中碳黑含量的测定结果列于表 1。

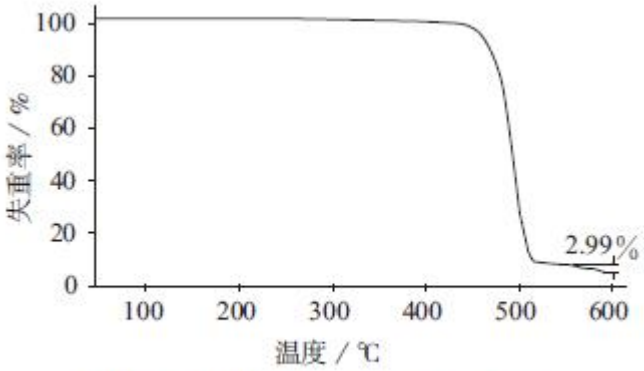

图 1　典型的热重曲线炭黑含量分析图

从测试结果看，两种测试方法的相对标准偏差均小于 3%，说明两种方法均具有较好的重复性，其中热重分析仪法的相对标准偏差比 GB13021 的相对标准偏差略大，这跟热重分析仪法样品量少、样品不均匀有关。两种方法测试结果的一致性可以采用以下方法进行［5］：假设两种测试方法的测试结果分别为 x11，x12…x1n，平均值为 x1，标准偏差为 S1；x21，x22…x2n，平均值为 x2，标准偏差为 S2。若把 xx12-看作随机变量，则根据方差的基本法则有：

$$S_{(\bar{x}_1-\bar{x}_2)}=\sqrt{\left(\frac{S_1}{\sqrt{n_1}}\right)^2+\left(\frac{S_2}{\sqrt{n_2}}\right)^2} \qquad (2)$$

故若 xx2S12(x1x2)-G-则认为两组数据是一致的。将表 1 中的数据代入公式可以计算出：xx0.8212-=，2S(x1-x2)=0.83，计算结果表明两组数据一致。两种方法测试的结果具有一致性，可以用来相互比对。

2.2 热重分析仪法准确度

热重分析仪在分析过程中自动记录样品实时质量，人为因素小，热失重量的准确度可以用标准 CaC204 来验证。CaC204·H20 随着温度升高会发生以下 3 步化学反应：

CaC204·H20(固)=CaC204(固)+H20(气)(3)CaC204(固)=CaC03(固)+C0(气)(4)CaC03(固)=CaO(固)+C02(气)(5)在每步反应中都有气体放出，从而固体出现失重现象，根据化学反应方程和分子量就可以计算出每步化学反应的理论失重量。CaC204·H20 的每步化学反应都可以反映在热失重曲线上，用热重分析仪得到的 CaC204·H20 失重量和理论值列于表 2。

表 2　一水草酸钙验证热重分析仪准确性结果

化学反应步骤	反应温度/℃	理论值失重量/%	热重分析仪测量值/%	相对偏差/%
第 1 步	100~200	12.3	11.4	7.3
第 2 步	400~530	19.2	19.4	1.0
第 3 步	550~750	30.1	30.5	1.3

从表 2 可以看出热重分析仪在 550～750℃内的测量相对偏差为 1.3%，测量准确度高。热重分析仪法和 GB13021 方法测量炭黑含量的结果可靠。热重分析仪法快捷方便，但是测量相对标准偏差比 GB13021 测试方法的要大，原因是进行热重分析时所用样品量只有 10mg，如果样品中的炭黑分布不均匀，用热重分析仪测聚乙烯中的炭黑含量时就会增大测试标准偏差。建议用热重分析法分析炭黑含量时尽量从多个聚乙烯颗粒上取样并且适当增加样品量。

3 结语

从实验过程及分析结果可以看出炭黑含量分析的两种不同方法具有以下特点：（1）两种测试方法均可用来测定聚乙烯中的炭

黑含量，测定结果基本一致，具有可比性。（2）GB13021 法测炭黑含量试验重复性好，但是用到炭黑分析仪，实验过程中需要冷却和 3 次称量，操作较热重分析仪复杂。（3）热重分析法操作方便、快捷，结果直观，但是由于所用样品量小，测试结果标准偏差较大，测试中容易出现异常值，应该从多个颗粒上取样，尽可能增加样品量，测试次数至少 2 次，当出现两次偏差较大时，增加测试次数。