

尼龙餐厨具在热氧条件下的老化行为研究

孙梦捷*, 李洁君, 杨建平, 袁琳嫣, 刘峻

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要: 目的 对尼龙餐厨具样品进行差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)原位热氧加速老化行为研究, 分析老化温度和老化时间对样品熔点和热稳定性能的影响。**方法** 采用傅立叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)探究老化温度和老化时间与样品分子结构变化之间的关系。**结果** 在模拟使用温度 100~260 °C 范围内, 随着 DSC 热氧老化温度的上升, 样品的短期老化作用不明显。在模拟极限使用温度 240 °C 条件下, 样品的老化以氧化作用为主, 且随热氧老化时间的延长, 样品分子链的支化和断链程度加剧, 同时伴随着交联现象, 总体氧化稳定性变差。**结论** 在极限使用温度 240 °C 条件下, 当热氧老化时间短于 30 min 时, 市售尼龙餐厨具具有良好的耐热氧稳定性, 但若热氧老化时间在延长至 60 min 以上时, 其内在结构可能因热氧老化作用发生变化且产生酮等氧化产物, 存在安全风险。

关键词: 尼龙餐厨具; 差示扫描量热法; 热氧条件; 加速老化

Study on aging behavior of nylon tableware under hot-oxygen condition

SUN Meng-Jie*, LI Jie-Jun, YANG Jian-Ping, YUAN Lin-Yan, LIU Jun

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: Objective To study the accelerated aging behavior of nylon tablewares by differential scanning calorimetry (DSC) in situ hot-oxygen and analyze the effects of aging temperature and aging time on the melting point and thermal stability of samples. **Methods** The relationship between aging temperature and aging time and molecular structure changes of samples was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). **Results** The short-term aging effect of the sample was not obvious with the increase of DSC thermal oxygen aging temperature in the range of simulated use temperature of 100-260 °C. Under the condition of the extreme use temperature of 240 °C, the aging effect of the sample was dominated by oxidation, and with the prolongation of the hot-oxygen aging time, the branching and chain scission degrees of the sample molecular chain were intensified. The overall oxidation stability got worse, with the cross-linking phenomenon. **Conclusion** When the thermal oxygen aging time is less than 30 min, the commercial nylon tablewares have good heat-resistant and oxygen stability under the condition of the extreme service temperature of 240 °C. However, if the thermal oxygen aging time is extended to more than 60 min, its internal structure may change due to thermal oxygen aging and produce ketone and other oxidation products, which has a safety risk.

KEY WORDS: nylon tableware; differential scanning calorimetry; hot-oxygen condition; accelerated aging

基金项目: 上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)

Fund: Supported by Shanghai Science and Technology Commission R & D Public Service Platform Construction Project (14DZ2293000)

*通讯作者: 孙梦捷, 工程师, 主要研究方向为材质分析。E-mail: smj870905@126.com

*Corresponding author: SUN Meng-Jie, Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China. E-mail: smj870905@126.com

1 引言

近年来出现的尼龙勺、铲等尼龙餐厨具由于耐高温及轻便的优点,逐步进入百姓厨房。尼龙餐厨具的主体材质为尼龙 66(PA66)树脂及玻璃纤维,由于良好的拉伸、压缩、耐溶剂及耐热性能,PA66 广泛应用于电子电器、汽车及食品接触产品等领域^[1]。通过玻璃纤维的改性,PA66 的力学性能和耐温性等方面有不同于普通 PA66 的特性。然而,由于尼龙餐厨具的实际使用环境较为复杂,高温烹饪的温度高达约 200~300 °C,很容易在外部环境中发生热氧老化现象,从而影响其使用性能并存在潜在的食品安全风险,因此开展尼龙餐厨具老化研究就显得很有必要^[2-4]。

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)、热重分析法(thermogravimetric analyzer, TGA)等热分析方法是常用的老化研究手段^[5-7]。其中, DSC 能对绝大多数材料的热力学变化过程进行表征,已被广泛应用于石油化工、高分子材料及医药等领域^[8-10]。利用 DSC,可获得相转变、熔点、氧化诱导时间(oxidation induction time, OIT)^[11]等热力学信息,并可以以此对样品的老化性能进行快速评估。此外,基于 DSC 的老化研究能有效控制老化过程中的升温速率、恒温时间及老化气氛,从而得到稳定且重复性好的老化实验结果。

本研究选取市售尼龙餐厨具样品,开展基于 DSC 的原位加速老化实验。采用 DSC 对经老化实验的样品进行熔点和氧化诱导温度的分析,采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)对经老化实验的样品进行定性分析,从而明确老化规律,快速评估尼龙餐厨具在高温条件下的使用性能,为安全使用尼龙餐厨具提供参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

Q2000 差示扫描量热仪(美国 TA 公司); Frontier 傅里叶变换红外光谱仪、Pyris 1 热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司); ML204 电子天平(瑞士 METTLER TOLEDO 公司);市售尼龙餐厨具 3 款,分别记为样品 A、样品 B 和样品 C,均为锅铲且购自正规超市。

2.2 实验方法

2.2.1 样品制备

将尼龙餐厨具可能接触食品部分切碎成统一大小的粒状,然后称取(5.0±0.1) mg 作为试样。

2.2.2 老化实验

不同编号样品的老化条件不同,如编号为 A-100C-10M 的样品,其老化条件为升温速率 20 °C/min,在氮气气氛下升温至 100 °C 后切换为氧气气氛,恒温

10 min,随后在氮气气氛下以 20 °C/min 的速率降温至 40 °C,其余类同。未经老化的样品 A 记为 A-0C。

2.2.3 DSC 测试

在氮气气氛下以 20 °C/min 的速率从 40 °C 升温至 300 °C,在氧气气氛下以 20 °C/min 的速率从 300 °C 升温至 350 °C,在氮气气氛下以 20 °C/min 的速率从 350 °C 降温至 40 °C。

2.2.4 FTIR 测试

采用衰减全反射附件(attenuated total reflectance, ATR)对样品化学结构进行分析。反射晶体 ZnSe,扫描次数 4 次,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围 4000~650 cm⁻¹。

2.2.5 TGA 测试

在氮气气氛下于 30 °C 恒温 5 min,以 40 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 600 °C。

2.2.6 数据处理

采用 TA Universal Analysis 及 Origin 软件对样品 DSC 及红外数据进行处理。

3 结果与分析

3.1 老化温度对样品结构的影响

采用 DSC 对样品 A 进行不同老化温度的原位老化处理,老化时间为 10 min,老化温度为 100~260 °C,分别记为 A-0C~A-260C-10M。对经老化处理的样品进行红外光谱分析,得到的谱图如图 1 所示。代表尼龙的特征峰如下,酰胺 I 区: 1640 cm⁻¹(C=O 伸缩振动);酰胺 II 区: 1560 cm⁻¹(N-H 变角振动);酰胺 III 区: 1282~1260 cm⁻¹(C-N 伸缩振动); 3300 cm⁻¹(N-H 伸缩振动); 2900 cm⁻¹(CH₂ 伸缩振动); 1460 cm⁻¹(CH₂ 变角振动)。高分子树脂受到热氧等复合老化作用的影响,氧化情况加剧^[12,13],其氧化产物主要包括羧酸、酮以及酯等,在红外光谱中集中体现在 1635 cm⁻¹ 附近代表断链程度的特征吸收峰及 1700~1800 cm⁻¹ 附近代表羰基的特征吸收峰^[14-17],包括 1700 cm⁻¹ 附近的羧酸羰基伸缩振动,1713 cm⁻¹ 附近的酮羰基伸缩振动,1732 cm⁻¹ 附近的酯羰基和醛羰基伸缩振动以及 1780 cm⁻¹ 附近的 γ -内酯羰基伸缩振动。从图 1 中可以发现,当老化时间较短时,随着热老化温度的升高,样品红外光谱 1600~1800 cm⁻¹ 范围内均未出现代表氧化作用的特征峰,且与未经热氧老化处理样品相比出峰情况基本未变化,说明在短时间热氧老化条件下,样品的老化作用不明显。

3.2 老化时间对样品结构的影响

图 2 和 3 分别为样品 A-0C 的熔融和热重曲线图,从图 2 中可以看出,样品的外推熔融起始温度和分解起始温度在 250 和 470 °C 左右,分解残留物含量为 2%,推测可能为玻璃纤维。本研究选取 240 °C 为样品的模拟极限使用温度,对模拟极限使用温度条件下不同老化时间对样品结构的影响进行分析。

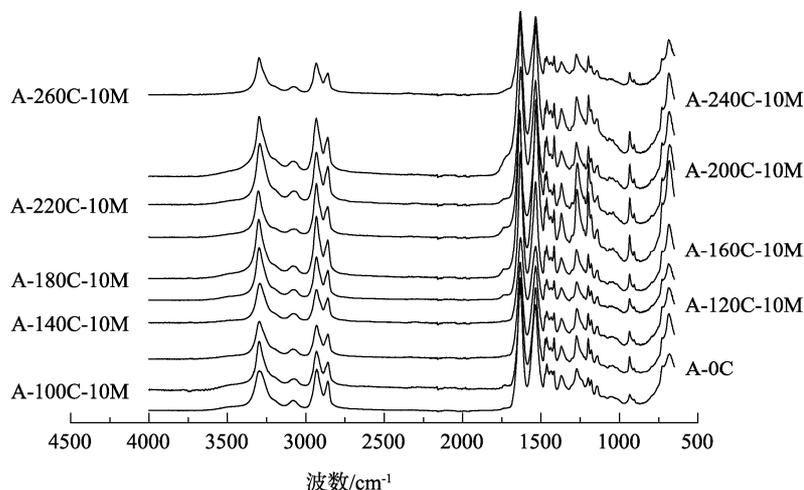


图 1 经不同热老化温度处理样品 A 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrums of sample A under different thermal aging temperature treatments

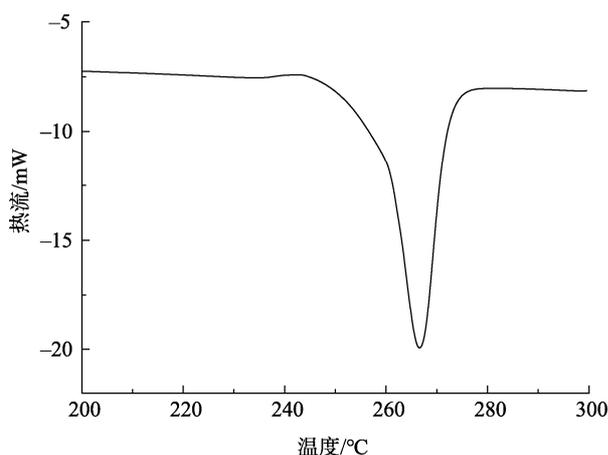


图 2 未经热老化处理样品 A 的熔融曲线

Fig.2 Melting curve of sample A without thermal aging treatments

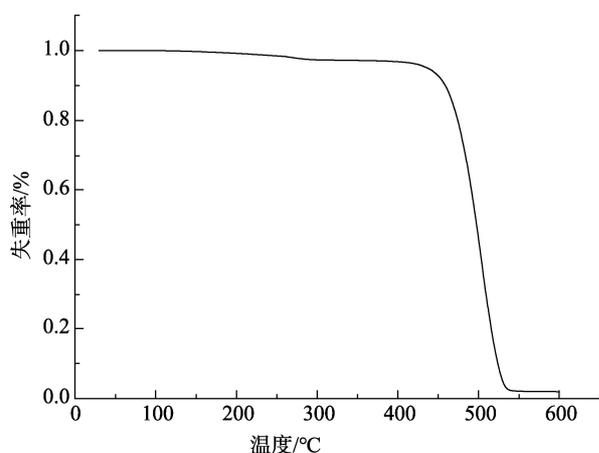


图 3 未经热老化处理样品 A 的热重曲线

Fig.3 TGA curve of sample A without thermal aging treatments

采用 DSC 对样品 A 进行不同老化时间的原位老化处理, 采用极限老化温度 240 °C, 老化时间为 10~120 min,

分别记为 A-0C~A-240C-120M。对经老化处理的样品进行红外光谱分析, 得到的谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 当热氧老化时间短于 30 min 时, 样品的红外光谱图未产生明显变化, 说明尼龙餐厨具能耐短时间的热氧老化作用; 随着热氧老化时间延长至 60 min 以上时, 935 cm^{-1} 处 PA66 的特征吸收峰^[18]减弱消失, 同时 1000~1500 cm^{-1} 谱带处的尖锐特征峰转变为馒头峰, 这可能是伴随老化温度升高在 1100 和 1375 cm^{-1} 处分别出现了代表 C-OH 伸缩振动及支化现象的特征峰^[19], 且随老化时间的延长馒头峰逐渐变强; 样品在 1713 cm^{-1} 处出现了代表酮羰基的肩峰, 说明在高温长时间热氧处理条件下, 样品发生了老化作用且氧化产物为酮羰基, 同时 3800~3050 cm^{-1} 谱带处代表羟基基团的尖瘦峰转变成了宽胖馒头峰, 这可能是由于在氧化反应过程中形成了氢过氧化物^[20]。有文献表明^[21], 氢键的吸电子作用可以降低 N—H 键和 C=O 键的电子云密度, 从而导致较低的键合力系数并降低振动频率, 最终获得更强和更宽的吸收峰值, 强宽特征峰的出现表明了可能在热氧老化过程中氢键链填充逐渐有序化。

3.3 老化时间对样品热性能的影响

图 5 为经不同热老化时间处理样品 A 的熔融曲线, 采用 TA Universal Analysis 软件对样品的熔融曲线进行分析, 得到不同热老化时间样品各热性能参数变化趋势, 结果如表 1 所示, 其中熔融峰起始点温度和终止点温度分别代表短分子链和长分子链相关信息, 熔融温度升高则代表相关分子链增多, 熔融温度降低则代表相关分子链减少^[12]。从表 1 可以看出, 经热老化处理后, 样品外推熔融起始温度、熔融峰温总体均呈下降趋势, 说明样品分子链的支化和断链程度加剧, 短分子链减少, 样品的氧化稳定性整体变差; 随热老化时间延长, 外推熔融终止温度减少不明显, 总体趋于稳定, 说明较长的老化时间对长分子链的作用较复杂,

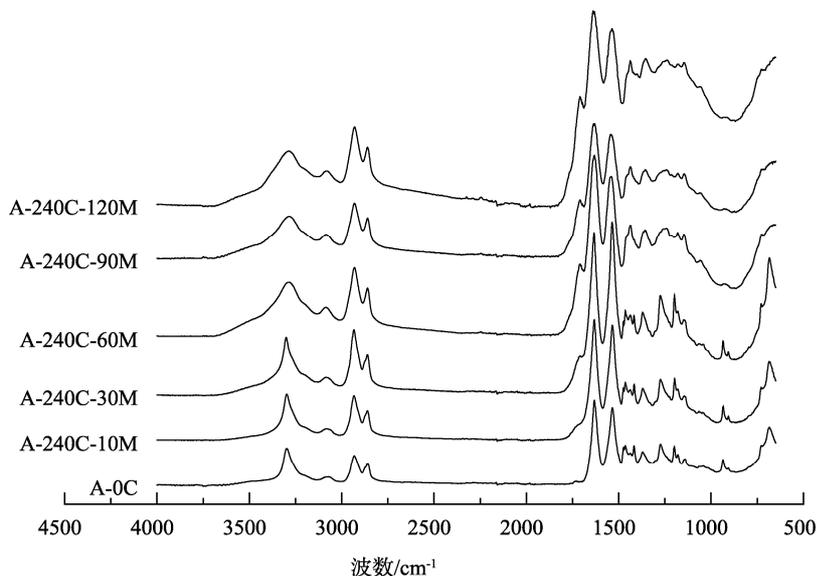


图 4 经不同热老化时间处理样品 A 的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrums of sample A under different thermal aging time treatments

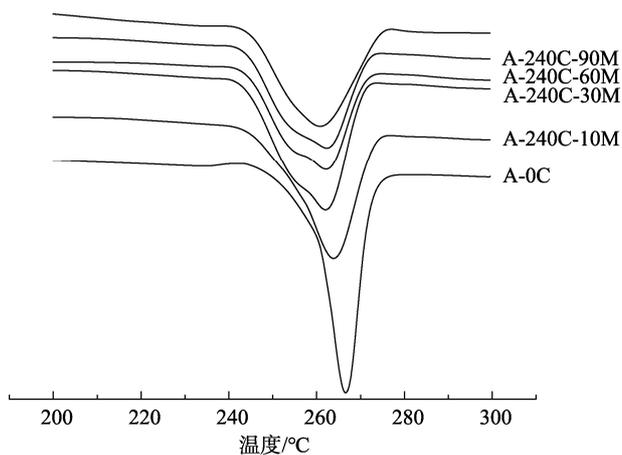


图 5 经不同热老化时间处理样品 A 的熔融曲线

Fig.5 Melting curves of sample A treated under different thermal aging time treatments

长分子链可能同时发生了断裂、支化和交联等现象,导致长分子链减少不明显。

3.4 样品 B 和 C 的老化结果

图 6 为市售尼龙餐厨具原样 A、B 和 C 和经 240C-60M 热老化处理样品的红外光谱图。从图中可以看出,尼龙餐厨具的主体材质均为 PA66;经 240C-60M 热老化处理后,样品 B 和 C 的红外谱图均呈现出了与样品 A 相同的变化情况,证明该老化处理条件对验证尼龙餐厨具老化行为的普适性。

4 结论

本研究采用 DSC 原位加速热老化法对市售尼龙餐厨具样品进行了不同条件的热氧老化处理。结果发现,当热氧老化时间较短时,随着热氧老化温度的升高,样品的热老化作用不明显;老化温度 240 °C 时,当热氧老化时间在延长至 60 min 以上时,样品的热老化作用逐渐加剧,分子链可能同时发生了断裂、支化和交联等现象,氧化稳定性总体变差,且可能产生酮等氧化产物,从而存在安全风险,在实际使用时应给予注意。

表 1 经不同热老化时间处理样品 A 的 DSC 分析结果

Table 1 DSC analysis results of sample A under different thermal aging time treatments

样品	外推熔融起始温度/°C	熔融峰温/°C	外推熔融终止温度/°C
A-0C	254	267	275
A-240C-10M	245	264	275
A-240C-30M	243	262	273
A-240C-60M	243	262	273
A-240C-90M	243	262	274
A-240C-120M	244	260	274

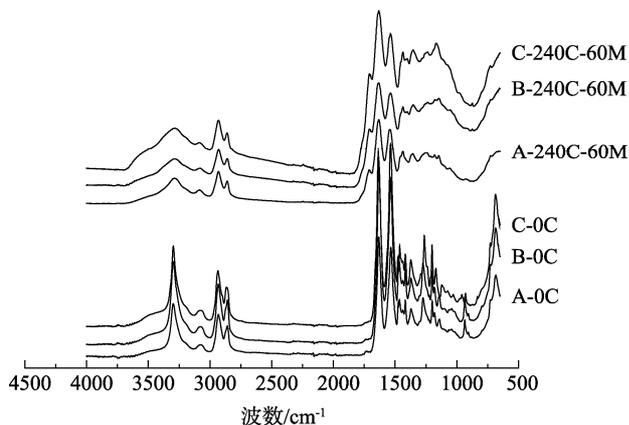


图 6 原样及经 240C-60M 热老化处理样品红外光谱图
Fig.6 Infrared spectrums of original samples and samples under 240C-60M thermal aging treatments

参考文献

- 王义亮. 耐高温尼龙的抗老化研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
Wang YL. Research on anti-aging of high temperature resistant nylon [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2013.
- 林新. 炒菜时怎样减少油烟的危害[J]. 福建农业, 2012, (12): 38-39.
Lin X. How to reduce the harm of cooking fumes during cooking [J]. Fujian Agric, 2012, (12): 38-39.
- 李兰艳, 李光吉, 李超, 等. 尼龙 6 在热氧老化中的性能与结构变化[J]. 塑料科技, 2009, 37(12): 36-41.
Li LY, Li GJ, Li C, *et al.* Performance and structural changes of nylon 6 during thermal oxygen aging [J]. Plast Technol, 2009, 37(12): 36-41.
- 蔡琤, 易国斌, 陈旭东. 尼龙老化机理研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(4): 42-47.
Cai C, Yi GB, Chen XD. Research progress of nylon aging mechanism [J]. Synth Mater Aging Appl, 2013, 42(4): 42-47.
- Camacho W, Karlsson S. Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof [J]. Polym Degrad Stab, 2002, (78): 385-391.
- Wang K, Addiego F, Bahlouli N, *et al.* Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends [J]. Polym Degrad Stab, 2012, (97): 1475-1484.
- 高建国, 李洋, 张辉珍, 等. 聚丙烯餐盒热分解动力学及使用次数评估[J]. 食品工业, 2017, 38(4): 226-228.
Gao JG, Li Y, Zhang HZ, *et al.* Thermal decomposition kinetics and evaluation of the number of uses of polypropylene lunch boxes [J]. Food Ind, 2017, 38(4): 226-228.
- 孟鑫, 石靖, 裘志浩, 等. DSC 加速老化试验方法在 PP 寿命估算中的应用[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(5): 74-76.
Meng X, Shi J, Qiu ZH, *et al.* Application of DSC accelerated aging test method in PP life estimation [J]. Eng Plast Appl, 2012, 40(5): 74-76.
- 牛夏梦, 池海涛, 刘伟丽, 等. 差示扫描量热法和调制差示扫描量热法测定聚乳酸热学性质比较[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(7): 808-810.
Niu XM, Chi HT, Liu WL, *et al.* Comparison of differential scanning calorimetry and modulated differential scanning calorimetry for the determination of polylactic acid thermal properties [J]. Phys Tesing Chem Anal Part B, 2017, 53(7): 808-810.
- 李承花, 张奕, 左琴华, 等. 差式扫描量热仪的原理与应用[J]. 分析仪器, 2015, (4): 88-94.
Li CH, Zhang Y, Zuo QH, *et al.* Principle and application of differential scanning calorimeter [J]. Anal Instrum, 2015, (4): 88-94.
- 苗小培, 武鹏, 者东梅, 等. 聚烯烃氧化诱导时间的测试方法[J]. 石油化工, 2018, 47(3): 295-301.
Miao XP, Wu P, Zhe DM, *et al.* Test method of polyolefin oxidation induction time [J]. Petrochem Ind, 2018, 47(3): 295-301.
- 李洋, 李培耀, 郭兵, 等. 聚丙烯热氧加速老化评估和使用寿命的研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(11): 93-96.
Li Y, Li PY, Guo B, *et al.* Evaluation of polypropylene thermal oxygen accelerated aging and service life [J]. Plast Ind, 2015, 43(11): 93-96.
- 高建国, 李洋, 刘洋, 等. PET 热分解机理及热分解寿命方程研究[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(6): 25-28, 58.
Gao JG, Li Y, Liu Y, *et al.* Research on thermal decomposition mechanism and thermal decomposition life equation of PET [J]. Synth Mater Aging Appl, 2016, 45(6): 25-28, 58.
- Pérez CJ, Failla MD, Carella JM. Advantageous use of SSA technique to observe effects of thickness, antioxidant and oxygen in gamma irradiated low density polyethylene [J]. Thermochim Acta, 2012, (538): 67-74.
- 邹国享, 李雄杰, 赵彩霞, 等. ATR-FTIR 法研究聚丙烯热氧降解过程中羰基含量变化[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(6): 62-67.
Zou GX, Li XJ, Zhao CX, *et al.* ATR-FTIR method to study the change of carbonyl content during thermal oxygen degradation of polypropylene [J]. J Changzhou Univ (Nat Sci Ed), 2016, 28(6): 62-67.
- Grabmayer K, Beißmann S, Wallner GM, *et al.* Characterization of the influence of specimen thickness on the aging behavior of a polypropylene based model compound [J]. Polym Degrad Stab, 2015, (111): 185-193.
- Jelle BP, Nilsen TN. Comparison of accelerated climate ageing methods of polymer building materials by attenuated total reflectance Fourier transform infrared radiation spectroscopy [J]. Constr Build Mater, 2011, 25(4): 2122-2132.
- 朱吴兰. 红外光谱法鉴别不同种类的聚酰胺[J]. 塑料, 2009, 38(3): 114-117.
Zhu WL. Identification of different types of polyamides by infrared spectroscopy [J]. Plastic, 2009, 38(3): 114-117.
- 代军, 晏华, 郭骏骏. 低密度聚乙烯 DSC 原位加速热老化特性研究[J]. 功能材料, 2016, 47(7): 7085-7091.
Dai J, Yan H, Guo JJ. In-situ accelerated thermal aging characteristics of low-density polyethylene DSC [J]. Funct Mater, 2016, 47(7): 7085-7091.
- 代军, 晏华, 郭骏骏, 等. 低密度聚乙烯热氧老化行为及老化动力学[J]. 塑料, 2017, 46(1): 121-124, 128.
Dai J, Yan H, Guo JJ, *et al.* Thermal oxygen aging behavior and aging kinetics of low density polyethylene [J]. Plast, 2017, 46(1): 121-124, 128.
- Czamecki MA, Wu PY, Siesler HW. Rotational isomerism of butanols: Infrared, near-infrared and DFT study [J]. Chem Phys Lett, 1998, 283(5-6): 326-332.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



孙梦捷, 工程师, 主要研究方向为材质分析。

E-mail: smj870905@126.com