

低温黑暗条件下冰箱内胆 HIPS 的臭氧老化性能研究

Age Study on Performance of HIPS Panel as Refrigerator Liner by O₃ Under Low Temperature and Dark Condition

· 王兆波 Zhao-bo Wang, 温立坤 Li-kun Wen

摘要 : 本文研究了低温黑暗环境下冰箱内胆 HIPS (高抗冲聚苯乙烯 high impact polystyrene, 简称 HIPS) 板材的臭氧老化性能, 探讨了臭氧用于冰箱杀菌时 HIPS 材料的耐老化可行性。结果表明, 在 5 及 40mg/m³ 的臭氧浓度下, 对 HIPS 连续熏蒸 30 日, HIPS 板材的老化作用不很显著, 板材的冲击强度与热变形温度仅发生轻微下降, 拉伸强度下降约 10~20%, 断裂伸长率下降约 15~35%; HIPS 的力学性能维持率随板材厚度的增加而提高; HIPS 可在低温低浓度的臭氧环境中使用。

关键词 : HIPS 臭氧 老化

Abstract: The age performance of HIPS by O₃ under low temperature and dark condition is investigated in this paper, the possibility of using O₃ as disinfectant in refrigerator is also researched. The results show that under 5 and 40mg/m³ ozone concentration, after 30 days' aging, the performance of HIPS only change a little. The impact strength and heat distortion temperature decreases slightly, while tensile strength decreases about 10~20% and elongation ratio decreases about 15~35%. The maintaining ratio of mechanics performance increases with increasing of thickness of HIPS panel. HIPS could be used under the condition with low ozone concentration and low temperature.

Keywords: HIPS, ozone, aging

1 前言

在人们生活环境中, 存在着大量致病、致腐有害微生物, 且

而冲压两条凹槽的顶盖振幅最大处仅为 0.0029mm, 该形式的顶盖在减薄为 0.6mm 后振幅最大处为 0.0199mm。从这些数据我们看出, 在大面积连续部分冲压凹槽等结构对改善钣金件的抗振性能十分有效。

4 结论

以顶盖为例, 通过对不同结构型式下顶盖模态分析, 可以得到如下结论:

钣金件的厚度对结构抗振性能的影响非常显著;

钣金件的安装型式对其抗振性能有影响, 但是单纯地增加螺钉孔位数目对改善结构的抗振性能效率不高;

大面积连续部分冲压一些凹槽或者花纹有助于缓解钣金件减薄带来的模态密度增加的压力;

通过多种途径传染给人体, 危害人类健康。其中相当一部分有害细菌是在日常生活用塑料制品的表面存在并繁殖, 且通过接触而传播致病, 本文参考文献^[1]列举了在不同场合使用的塑料制品上的菌种及数量。

冰箱作为食品短期内存贮器具, 冷藏室内瓜果蔬菜和食品的表面易为大肠杆菌、痢疾杆菌、沙门氏菌、黑曲霉菌、青霉菌等所污染, 同时冰箱内壁长时间使用会沾染胃肠炎病毒、沙门氏菌、结核杆菌、肝炎病毒、大肠杆菌等。

臭氧是常用高效、具有强氧化性的杀菌剂, 且以其高效广谱杀菌效果, 已在各领域得以广泛的应用。臭氧可与细菌体内的脂蛋白等作用, 破坏其生存和繁殖, 同时可将异味气体迅速氧化分解, 此外, 还可氧化新鲜蔬菜、水果在冷藏室储存时释放出来的乙烯催熟剂, 延长保鲜期。将臭氧用于冰箱冷藏室的杀菌, 具有良好的前景。但目前国产冰箱的内壁多为高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 所制, 易与臭氧发生老化作用。因此, 臭氧是否能用于冰箱杀菌, 将主要取决于冰箱内壁 HIPS 的耐老化性能是否合格。

本文研究了低温黑暗条件下 HIPS 板材的臭氧老化性能, 探讨臭氧用于冰箱杀菌时, HIPS 材料耐老化方面的可行性。

2 实验部分

2.1 主要原材料

HIPS, 型号 2712, 德国 BASF 公司;
系列厚度 HIPS 板材, 青岛远程板材有限公司;
微型臭氧发生装置, 山东济南恒生电器公司。

2.3 试验设备及仪器

目前市场上销售的空调钣金件设计方案仍然偏于粗放, 不够精细, 有较大的进一步改进的可能性。在钣金件减薄的过程中, 可以考虑在表面冲压凹槽和花纹来保证结构的抗振性能不致下降。

参考文献

- 1 郑兆昌. 机械振动[M]. 北京: 机械工业出版社, 1980
- 2 徐灏, 邱宣怀, 蔡春源等. 机械设计手册(1)[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998
- 3 屈维德. 机械振动手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995
- 4 王众臣, 姜雪洁. 阻尼振动的研究[J]. 青岛建筑工程学院学报. 2000, 21(2): 90-94
- 5 Ansys 用户手册. Ansys 公司技术资料, 2002

Maschinen Nr.1120-303-31-1型板材挤出系统,德国Breyer Gmbh产;

精确万能试验机, H10KS-0282, 英国Hounsfield Test Equipment公司产;

摆锤式冲击试验机, API型, 美国Atlas公司产;

HDV3 Computerized DTUL/CICAT型热变形温度测试仪, 美国Atlas公司产;

国产BCD-210L直冷式电子控温冷藏冷冻箱, 青岛海尔生产。

2.4 测试标准

拉伸性能按GB/T 1040测试, 拉伸速度为10mm/min;

悬臂梁冲击强度按GB/T 1843测试;

热变形温度按GB 1634测试, 升温速率为2 /min;

抗菌检测方法按GB 15981-1995消毒与灭菌效果的评价方法和标准进行;

臭氧浓度按GB/T15437-95环境空气、臭氧的测定(靛蓝二磺酸钠分光光度法)测试。

3 结果与讨论

3.1 臭氧在冰箱冷藏室中的杀菌效果

根据中华人民共和国卫生消毒规范规定, 在有人存在的环境下, 臭氧最高浓度不可超过 $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ 。实验表明, 控制臭氧发生器的释放量, 当冰箱冷藏室在5时正常运行时, 控制起始臭氧浓度分别为 0.12 、 0.18 、 0.20 、 $0.30\text{mg}/\text{m}^3$, 将含有 $0.5 \sim 1.0 \times 10^6$ 个细菌(大肠杆菌和金黄色葡萄球菌)的湿纱布在冷藏室内放置1小时后, 将纱布上残留的细菌用生理盐水冲洗下来, 在 37°C 的恒温恒湿培养箱进行培养并计数, 与空白对照样品比, 杀菌率分别为20%、75%、90%、99%以上。

可见, 就杀菌指标而言, 将臭氧引入冷藏室, 可起到良好的杀菌效果。考虑到臭氧对高分子的老化作用, 必须对冰箱内胆材料HIPS的低温下耐臭氧老化性进行评价。

对于臭氧杀菌型冰箱, 根据杀菌性能要求, 臭氧发生器每天工作一次, 每次5min, 臭氧浓度不高于 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$, 发生器停止工作后, 残留臭氧将逐渐分解, 冰箱设计寿命通常为10年。考虑到加速老化, 本研究在低温黑暗条件下采用的臭氧浓度恒定在 $40\text{mg}/\text{m}^3$, 将系列厚度的HIPS板材放置于冰箱冷藏室内, 板间距15mm, 与臭氧连续接触30天, 实验过程中, 冰箱正常运行且冷藏室内温度为 5°C , 相对湿度为85%。

对于加速臭氧老化后的HIPS板材, 沿板材挤出方向冲裁后, 对性能进行测试。对于冲击性能, 将板材通过层压工艺, 而后加工成样条进行测试。

3.2 臭氧对HIPS板材拉伸强度的老化影响

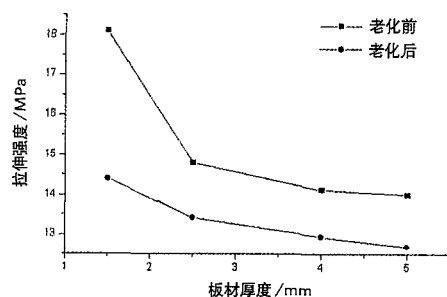


图1 老化前后HIPS板材厚度与拉伸强度的关系

图1为老化前后板材厚度与拉伸强度的关系。图中可见, 老化前后的曲线变化趋势一致。老化后HIPS板材的拉伸强度较老化前下降了10~20%, 且以1.5mm的HIPS板材下降最大, 这是因为板材较薄时, 外界臭氧相对较容易渗入内部, 从而对基体造成较大老化破坏作用; 而对于较厚板材, 臭氧难以渗入板材深层, 从而避免内部基体受老化破坏。图1中还可看出, 板材厚度较薄时, 拉伸强度相对较高, 这可能是因板材挤出成型时的牵引张力对薄板材的取向增强作用更显著的缘故。

3.3 臭氧对HIPS板材冲击强度的老化影响

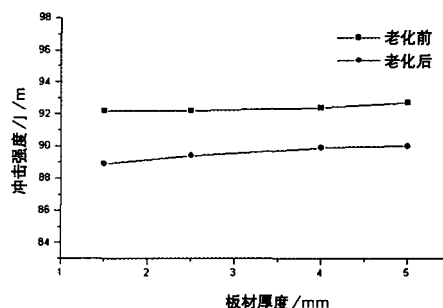


图2 老化前后HIPS板材厚度与冲击强度的关系

图2中可见, 老化后HIPS板材的冲击强度发生轻微变化, 仅下降了5.0%左右; 且薄板材下降稍大些。可见, 实验条件下的臭氧老化对HIPS板材冲击强度的影响甚少。

作为通用塑料之一, HIPS在各行各业得到广泛应用。对于HIPS, 其制备是在聚丁二烯(PB)胶乳溶液中加入苯乙烯单体及引发剂, 而后引发聚合, PS链大多接枝在PB分子上, 产品中存在连续相PS和分散相PB, PB含量一般在8.0%左右。HIPS的冲击强度较均聚PS提高3~5倍, 主要是PB分散相的增韧效果的贡献。HIPS中的PB相因含双键而易发生老化, 且一般较PS对氧化更敏感^[2]。

本实验条件下, HIPS虽经臭氧加速老化, 但冲击强度基本不变。这一方面是因实验温度远低于HIPS的玻璃化转变温度(96左右), HIPS聚集态中的自由体积被冻结, 可供气体扩散运动的空间很少, 导致臭氧很难渗入扩散到板材内部, 仅对表层HIPS产生一定老化作用; 另一方面, 在较低温度下, HIPS中容易发生老化的PB中双键及PS分子链上叔氢活泼性变差, 老化速度减慢, 且因PS为连续相而老化程度相对较大些。从表征HIPS韧性的冲击强度指标的变化, 可认为在HIPS的臭氧老化过程中, 分散相PB基本未参与反应。

结合图1分析及参考文献^[2,3]关于HIPS降解机理的分析, 可认为拉伸强度的降低, 主要是PS链的断链老化而导致的。PS的断链导致在拉伸方向上单位截面上承受应力的分子链数量减少, 并导致拉伸强度及断裂伸长率的下降。

3.4 臭氧对HIPS板材断裂伸长率的影响

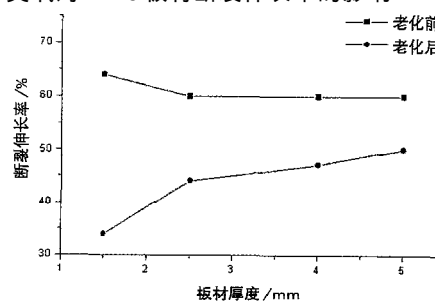


图3 老化前后HIPS板材厚度与断裂伸长率的关系

关于泄漏电流的几点认识与探讨

Some Knowledge and Discussion about Leakage Current

· 张华林 Hua-lin Zhang

摘要：按照国家标准GB4706.1-1998的要求，在家用电器领域取消了绝缘电阻的试验。本文从几个侧面论证了在家电领域使用绝缘电阻参数的局限性及不合理性，指明了用泄漏电流完全替代绝缘电阻在安全测试指标体系中的功能作用是更合理的；探讨性地提出了直流泄漏电流与交流泄漏电流之区分，指出直流泄漏电流与绝缘电阻这一指标的对应关系，探讨性地提出了与交流泄漏电流相对应的绝缘阻抗的概念，举例说明其在家电领域安全测试中的理论作用。

关键词：泄漏电流 绝缘电阻 认识 探讨

Abstract: According to National Standard of GB4706.1-1998, Isolation Resistance test has been canceled in home appliance field. This article tries to explain the limitations and irrationalities of using isolation resistance in home appliance field from some factors and indicates that it is more rational to replace isolation resistance by leakage current test. The article explores the difference between the a.c leakage current and d.c leakage current and finds the interaction between d.

c leakage current and isolation resistance tries to present the concept of isolation impedance of relating a.c leakage current and explains the theoretical functions in safety test by examples.

Keywords: Leakage Current Isolation Resistance Discussion

1 前言

GB4706.1-1998 国家标准《家用和类似用途电器的安全 通用要求》中第16章取消了绝缘电阻试验。这是相对于GB4706.1-92版的一个较大变动。在家用电器安全的通用要求中，绝缘电阻本来是一个比较常用的安全参数，其基本概念“似乎”比较明确，测试方法和测试仪器也比较简便，因此，在人们心中占有比较重要的位置。现在一下子取消了，不少人理解：“绝缘电阻怎么了，为什么失宠了？”虽然我国在1998年发布GB4706.1-1998版时在前言中说明，“并不立即完全取代GB4706.1-92，还需结合具体家用电器的安全特殊要求”标准的修改一道实施。但事隔6年多，今年随着电熨斗、电冰箱、电动机-压缩机类、液体加热器类、空调器类等专用安全标准的实施，GB4706.1-1998版也同时实施。为

与图1及图2相比，图3中的断裂伸长率变化较显著，下降范围在15~35%之间，这表明断裂伸长率对臭氧老化更敏感。断裂伸长率常用来评价材料的韧性，由图3的变化规律可知，提高制品的厚度，可有效提高HIPS板材的耐臭氧老化作用。

3.5 臭氧对HIPS板材热变形温度的影响

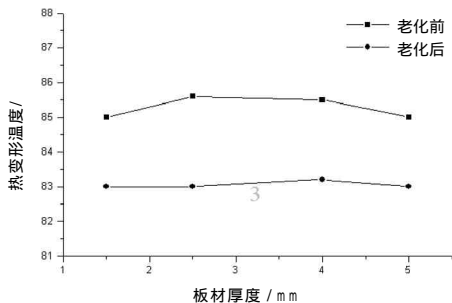


图4 老化前后HIPS板材厚度与热变形温度的关系

图4可见，老化后HIPS板材的热变形温度仅发生稍微下降，降幅在3.0%之内。结合力学性能测试结果可知，HIPS在低温环境下的臭氧老化并不显著，部分HIPS的老化断链，使得HIPS板材的热变形温度仅发生轻微下降，但对性能的影响甚微。

由图1~4可知，经低温臭氧老化的HIPS板材，其性能指标与未老化板材比，降幅不大，老化后性能指标仍符合冰箱内胆的

要求。考虑到实验中HIPS板材的两面同时参与老化，而实际冰箱内胆的内侧与聚氨酯发泡料粘结在一起，只有外侧与空气接触，因此实际冰箱内胆板材的力学性能下降幅度比本实验还应降低很多。

综上所述，在低温黑暗条件经臭氧老化后的HIPS板材，其性能仍符合冰箱的要求。低浓度臭氧可用于冰箱内部的立体杀菌，而不明显损害内胆HIPS的性能。

4 结论

第一，冰箱内部在低浓度臭氧存在条件下，即可达到良好的立体杀菌效果。

第二，低温黑暗条件下的臭氧加速实验表明，老化后HIPS的冲击强度及热变形温度基本不变，拉伸强度及断裂伸长率的下降幅度为10~35%，且随板材厚度的增加而降低。

第三，HIPS板材可用于低温黑暗条件的低浓度臭氧环境中使用。

参考文献

- 1 刘绍强, 塑料抗菌添加剂, 中国塑料橡胶, 1993, 3:90
- 2 周大纲, 谢鹤成编着, 塑料老化及防老化技术, 中国轻工业出版社, p21
- 3 张金柱, 汪信, 陆路德等, 纳米TiO2对HIPS高性能化的改性研究, 南京理工大学学报, 2001, 25(6):634