

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.020

燃气用聚乙烯管材的人工气候加速老化^{*}

申麦茹¹, 铁文安², 丁辉³, 刘晓东¹

(1. 陕西省锅炉压力容器检验所, 西安 710048; 2. 陕西华山胜邦塑胶有限公司, 西安 710043; 3. 陕西省产品质量监督检验研究院, 西安 710048)

摘要:以氙灯作为辐照光源, 对外径分别为 110 mm 和 63 mm 的两种规格聚乙烯燃气管进行了人工气候加速老化试验, 通过测试聚乙烯燃气管试样在不同累积接受能量下的氧化诱导时间、拉伸性能、熔体流动速率 (MFR) 等 3 项重要性能指标的变化, 探讨人工气候加速老化对聚乙烯燃气管物理力学性能的影响规律。结果表明, 在接受能量为 3.5 GJ/m² 时, 聚乙烯燃气管试样表面发生严重老化, 其氧化诱导时间均小于 10 min; 当接受能量达到 4 GJ/m² 时, 试样氧化诱导时间急剧衰减, 均小于 5 min, 其表面几乎完全老化。随着接受能量的增加, 所有试样的拉伸屈服强度和断裂伸长率的变化幅度均较小, 与无色条试样相比, 表面带有黄色色条试样的断裂伸长率发生锐减, 所有试样的 MFR 未发生较大变化。

关键词: 聚乙烯燃气管; 人工气候加速老化; 氧化诱导时间; 拉伸屈服强度; 断裂伸长率; 熔体流动速率

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0104-04

Accelerated Aging of Polyethylene Gas Pipe under Artificial Climate

Shen Mairu¹, Tie Wen'an², Ding Hui³, Liu Xiaodong¹

(1. Shaanxi Province Boiler and Pressure Vessel Inspection Institute, Xi'an 710048, China; 2. Shaanxi Hua Shan Sujiao Co. Ltd., Xi'an 710043, China; 3. Shaanxi Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Xi'an 710048, China)

Abstract: Using xenon lamp as irradiation light source, the accelerated aging tests under artificial climate of two specifications polyethylene gas pipe with 110 mm and 63 mm were done. Through studying the changes of three important performance indexes (oxidation induction time, tensile property and melt flow rate) of polyethylene gas pipe samples under different irradiation energy, the influence law of the accelerated aging under artificial climate on the physical and mechanical properties of polyethylene gas pipe was investigated. The results show that, after receiving the energy of 3.5 GJ/m², the surface aging of all samples are very serious and the oxidation induction times are less than 10 min, after receiving the energy of 4 GJ/m², the oxidation induction times are declined sharply and less than 5 min, the surfaces of all samples are aged almost entirely. With the increase of the energy, the tensile yield strength and elongation at break of all samples are changed little, however, compared with samples without color bars, the elongation at break of samples with yellow bars on surface are dropped markedly, the melt flow rate of all samples remain almost unchanged.

Keywords: polyethylene gas pipe; accelerated aging tests under artificial climate; oxidation induction time; tensile yield strength; elongation at break; melt flow rate

聚乙烯是一种通用高分子材料, 具有使用温度范围宽、无毒、耐磨、耐化学腐蚀、焊接性能好、摩擦系数低、质轻、使用寿命长、对输送物无污染、制备与安装成本低等优良特征, 广泛应用城镇燃气管网中。我国国家标准 GB 15558.1-2015 中规定聚乙烯燃气管道的使用寿命为 50 a。然而聚乙烯燃气管材的贮存、运输、施工以及服役整个过程中不可避免的与外界环境发生相互作用, 受到环境中光照、风、氧、霜、湿气等自然因素的影响, 材料逐渐发生老化, 其物理力学性能逐渐降低, 从而影响燃气管材的使用寿命^[1-8]。

材料的老化试验一般分为自然老化和人工老化两种, 自然老化是将材料暴露在自然条件下来评价和预测其性能变化, 通过自然老化可以得到材料的户外暴晒最直接、可靠的数据, 但其试验周期长, 试验可控性差与重复性差。人工气候老化试验是用人工的方法模拟自然环境, 随着人工老化技术的发展, 人工老化可以很好地模拟环境中光照、湿度、温

^{*} 国家质检总局科技计划项目 (2015QK210)

联系人: 铁文安, 研究员级高级工程师, 主要研究方向为高分子材料及应用

收稿日期: 2017-09-20

度、氧、下雨等因素,可以完全替代自然老化用来评价材料性能变化。人工气候老化试验具有试验周期短、试验可控性高,试验重复性好等特点,广泛应用于材料检测、开发与应用中^[9-14]。国家标准规定聚乙烯燃气管材老化试验能量至少为 3.5 GJ/m^2 ,但在能量点大于 3.5 GJ/m^2 方面未做详细要求,且未对聚乙烯燃气管色条部分进行具体老化说明。笔者系统研究聚乙烯燃气管道在接收能量为 $3.5\sim 7.5 \text{ GJ/m}^2$ 时的老化特征,重点分析聚乙烯燃气管道在不同接收能量点,黑色部分与色条部分的氧化诱导时间、拉伸屈服点、断裂伸长率、熔体流动速率(MFR)等重要物理性能指标变化,为评价和预测聚乙烯燃气管道使用寿命提供有效理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乙烯(PE100)燃气专用混配料:HE3490LS,北欧化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

管材挤出机:LEP45-50型,瑞典Labtech公司;

人工气候加速老化试验箱:CI4000型,美国Atlas公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC214型,德国Netzsch公司;

MFR测试仪:MF20型,美国Instron公司;

电子拉力万能试验机:Model E44型,美国美特斯工业系统公司。

1.3 试样制备

为了保证聚乙烯燃气管的各个性能在人工气候加速老化条件下的变化规律通用性,将原料经管材挤出机制备外径 $\times$ 壁厚分别为 $\text{Ø}110 \text{ mm}\times 6.6 \text{ mm}$ 和 $\text{Ø}63 \text{ mm}\times 3.8 \text{ mm}$ 两种规格的管材。国家标准中规定聚乙烯燃气管材为黑色,管材外壁须均匀分布至少3条黄色色条,笔者在两种规格管材外壁均匀分布4条黄色色条。将制备的管材机械加工成符合GB/T 8804.3-2003中I,II型哑铃试样。试样编号、形状、规格及实物照片如表1和图1所示。其中试样B与试样D为黑色哑铃试样,试样A与试样C为中间平行部分具有黄色色条的哑铃试样。

表1 4种试样编号、形状和规格

试样编号	试样形状	平行部分是否有黄色色条	长度/mm	端部宽度/mm
A	哑铃I型	平行部分有黄色色条	150	20
B	哑铃I型	平行部分无黄色色条	150	20
C	哑铃II型	平行部分有黄色色条	115	25
D	哑铃II型	平行部分无黄色色条	115	25

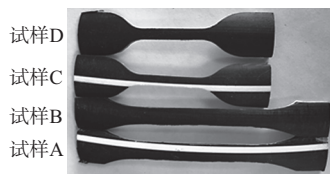


图1 试样A,B,C,D实物图

1.4 人工气候加速老化试验

人工气候急速老化试验以管材试样外壁为老化面,按GB/T 16422.2-2014进行人工气候加速老化试验,以氙灯为辐照光源,辐照波长 340 nm ,辐照度 $0.51 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$,黑标温度 65°C ,试验箱温度 38°C ,相对湿度 50% ,干燥时间 102 min ,喷淋时间 18 min ,内滤光器和外滤光器均为硼硅酸盐玻璃(S型)。试样老化时间与对应的累计接收能量如表2所示,每个能量点结束后,取出试样进行氧化诱导时间、拉伸性能、MFR测试。

表2 试样老化时间及对应累计接收能量

老化时间/h	累计接收能量/ $(\text{GJ} \cdot \text{m}^{-2})$
1 768	3.5
2 020	4.0
2 273	4.5
2 525	5.0
2 778	5.5
3 030	6.0
3 283	6.5
3 535	7.0
3 788	7.5

1.5 性能测试

(1) 氧化诱导时间测试。

采用DSC仪测试不同接受能量下试样的氧化诱导时间。试样质量约 5 mg ,氮气流量 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$,氧气流量 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度 200°C 。试验结果取切换点与氧化曲线最大斜率和基线交点之间的时间为氧化诱导时间。

(2) 拉伸性能测试。

参照GB/T 8804.3-2003,I型试样实验速度 $50 \text{ mm}/\text{min}$,标距间距 50 mm ,II型试样实验速度 $100 \text{ mm}/\text{min}$,标距间距 25 mm 。

(3) MFR测试。

参照GB/T 3682-2000,取经过拉伸测试的试样裁取成小颗粒进行MFR测试,砝码质量 5.0 kg ,试验温度 190°C ,切割间隔时间 120 s 。

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯燃气管老化后的氧化诱导时间

氧化诱导时间常用来表征聚乙烯燃气管材的热稳定性,氧化诱导时间的长短可以直接表征材料的抗氧化性,氧化诱导时间越长,表明聚乙烯燃气管

材热稳定越好。在温度为 200℃ 下,聚乙烯材料暴露在有氧气的气氛中,材料表面不发生氧化而保持的时间即为氧化诱导时间。聚乙烯燃气管在长期服役过程中,受到环境中热、氧、光、臭氧、湿气等因素的影响,管材内部外部发生老化,导致管材承压能力下降,氧化诱导时间可以间接评价聚乙烯燃气管材的使用寿命。

图2为试样 A, B, C, D 的氧化诱导时间随接受能量的变化曲线。从图2可以看出,各个试样在接受能量为 3.5 GJ/m^2 时,其氧化诱导时间均小于 10.0 min,表明聚乙烯燃气管在接受能量为 3.5 GJ/m^2 时,其暴晒面在一定光照、空气、温度、湿度条件下发生严重的降解老化,管材表面的抗氧化能力显著降低。在接受能量 4.0 GJ/m^2 以后,4 种试样的氧化诱导时间均小于 5 min,表明聚乙烯燃气管在接受能量为 4.0 GJ/m^2 后,其暴晒面发生极为严重的氧化老化过程,聚乙烯燃气管表面的抗氧能力几乎为零,管材表面发生严重老化。从图2还可以看出,随着接收能量的增加,4 种试样在接收能量为 3.5 GJ/m^2 以后,其氧化诱导时间都显著降低,当接收能量超过 4 GJ/m^2 后,虽然有所波动,但基本都趋于稳定,呈现一致的规律。

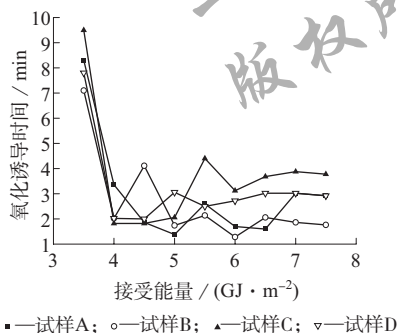


图2 试样 A, B, C, D 的氧化诱导时间随接受能量的变化曲线

2.2 聚乙烯燃气管老化后的拉伸性能

图3为试样 A, B, C, D 的拉伸屈服强度随接受能量的变化曲线。

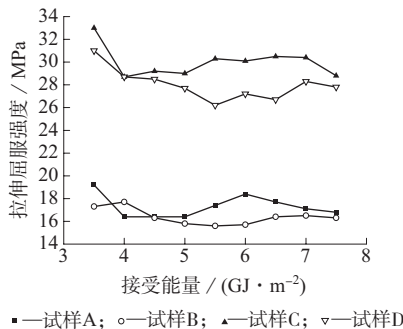


图3 试样 A, B, C, D 的拉伸屈服强度随接受能量的变化曲线

从图3可以看出,随着接受能量的增加,4 种试样老化后的拉伸屈服强度总体上略有下降,但下降幅度基本在 15% 以内,变化幅度较小。这可能是由于试样在暴晒过程中,只有暴晒面发生一定的降解老化,且老化层很薄,对试样在拉伸过程中的屈服点影响较小,因此所有试样的拉伸屈服强度变化趋势基本相似,下降幅度也很小。

图4为试样 A, B, C, D 的断裂伸长率随接受能量的变化曲线。从图4可以看出,随接受能量的增加,4 种试样的断裂伸长率出现一定的波动,但总体上呈略有增加的趋势,且变化幅度也较小。与试样 B 和试样 D 相比,试样 A 和试样 C 的断裂伸长率下降明显,这是因为试样 A 和试样 C 表面具有黄色色条,而黄色色条部分未添加抗老化剂,在老化过程中吸收大量能量,试样在累计接受能量 3.5 GJ/m^2 后,发生严重降解老化,试样在拉伸过程中经过屈服点之后,在黄色色条面上发生应力集中,而过早断裂,造成试样断裂伸长率急剧降低。

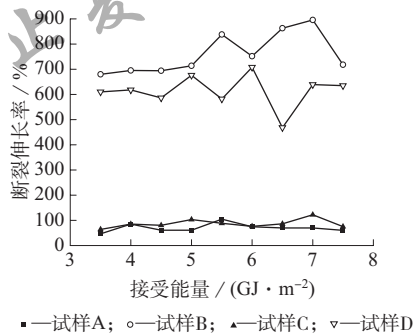


图4 试样 A, B, C, D 的断裂伸长率随接受能量的变化曲线

2.3 聚乙烯燃气管老化后的 MFR

MFR 是树脂在一定温度与压力下,10 min 中从口模流出的质量,MFR 在一定程度上反映树脂熔体流动的难易程度,其大小直接反映树脂的分子量大小及分子量分布。国家标准对聚乙烯燃气管材的 MFR 有一定的要求。一般来说,聚乙烯燃气管的老化会导致材料的分子量及其分布发生变化,从而导致 MFR 发生变化,因此 MFR 的变化也可以作为聚乙烯燃气管老化程度的一个判据。

图5为试样 A, B, C, D 的 MFR 随接受能量的变化曲线。从图5可以看出,随着接受能量增加,4 种试样的 MFR 在老化后只发生微小变化,试样 A 和试样 B 的 MFR 基本保持在 0.74 g/10 min 左右,而试样 C 和试样 D 的 MFR 基本保持在 0.28 g/10 min 左右。这也证明了 4 种试样在老化过程中只有暴晒面发生老化,且老化层的厚度较薄,对管材

整体的分子量大小和分子量分布几乎没有影响,所以4种试样的MFR几乎保持不变。

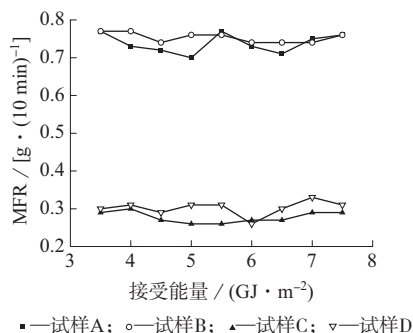


图5 试样A, B, C, D的MFR随接受能量的变化曲线

3 结论

(1) 在接受能量为3.5 GJ/m²时,聚乙烯燃气管4种试样氧化诱导时间均小于10 min,而在接受能量为4 GJ/m²时,试样氧化诱导时间显著降低,均小于5 min,试样表面几乎完全老化。

(2) 随接受能量的增加,总体上4种试样的拉伸屈服强度略有下降,断裂伸长率略有上升,但变化幅度均较小。对于表面有黄色色条的试样,其断裂伸长率显著降低,远远小于表面无黄色色条的试样。

(3) 由于老化层很薄,4种试样经老化后其MFR基本保持不变。

(4) 在人工气候加速老化条件下,不同规格聚乙烯燃气管材的老化具有大致相同的规律性。

参考文献

- [1] Page P, Carrasco F, Surina J, et al. FIRT and DSC study of HDPE structural changes and mechanical prooerties variation when exposed to weathering aging during canadian winter[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(2):153-159.
- [2] Ammala A, Bateman S, Dean K, et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(8):1 015-1 049.
- [3] Celina M, Gillen K T, Assink R A. Accelerated aging and lifetime prediction:Review of non-Arrhenius behaviours due to two competing processes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90:395-404.
- [4] Anna P, Berlalan G, Marosi G, et al. Effect of interface modification on the photo-stability of pimentented polyethylene films[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3):463-466.

- [5] Mueller W, Jakob I. Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79:161-172.
- [6] Mueller W, Buettgenback B, Jakob I, et al. Comparison of the oxidative resistance of various polyolefin geotextiles[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2003, 21(5):289-315.
- [7] 叶苑彬,刘绍基,郭永武,等. 聚合物防老化实用手册 [M]. 北京:北京化学工业出版社,1999:361-393.
Ye Yuanchen, Liu Shaoji, Guo Yongwu, et al. Handbook of polymer anti-aging[M]. Beijing:Beijing Chemical Industry Press, 1999:361-393.
- [8] Hoang E M, Allen N S, Liauw C M, et al. The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethenes.Part1: Long-term thermal oxidation in the solid state[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6):1 356-1 362.
- [9] Visser H A, Bor T C, Wolters M, et al. Lifetime assessment of load-bearing polymer glasses:The influence of physical aging[J].Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(12):1 066-1 081.
- [10] 皮红,陈深情,郭少云.热稳定剂对PVC紫外光老化过程中微观结构及宏观性能演变的影响 [J]. 高分子学报,2010(6):660-665.
Pi Hong, Chen Shenqing, Guo Shaoyun. Microstructure and properties development of thermally stabilized PVC during photoaging[J]. Acta Polymer Sinica, 2010(6):660-665.
- [11] 郭军军,晏华,代军,等. 高密度聚乙烯在拉萨自然环境中老化行为及氧化物生成规律 [J]. 功能材料,2015,46(15):15047-15051.
Guo Junjun, Yan Hua, Dai Jun, et al. Degradation behavior and oxidation products analysis for high density polyethylene during lasa tibet natural aging[J]. Functional Material, 2015, 46(15):15047-15051.
- [12] Gauthier E, Laycock B, Cuoq F J J M, et al. Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo-and thermo-oxidative degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(1):425-435.
- [13] Gulmine J V, Janissek P R, Heise H M, et al. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(3):385-397.
- [14] Lu Lin, Li Xiaogang, Gao Jin. Evaluation of aging behavior of medium density polyethylene in natural environment by principal component analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(1):19-23.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)