

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.018

典型大气环境对低密度聚乙烯老化严酷度评价方法^{*}

张三平, 安江峰, 郑鹏华, 潘莹

(武汉材料保护研究所, 武汉 430030)

摘要: 为评价典型大气环境对低密度聚乙烯 (PE-LD) 材料的老化严酷度, 选取我国武汉、漠河、拉萨、万宁地区进行 PE-LD 大气环境自然老化试验, 对曝晒 3 个月、6 个月、12 个月、18 个月后的 PE-LD 试样进行力学性能、黄色指数、光泽度与红外光谱测试与分析。结果表明, PE-LD 试样表面的红外羰基峰强度随老化时间延长出现饱和极大值, 各地区出现极大值的老化时间因环境因素不同而不同, 可用红外羰基峰强度变化来评价环境对 PE-LD 的老化严酷度; 各地区对 PE-LD 的老化严酷度从大到小依次是万宁、武汉、拉萨、漠河。

关键词: PE-LD; 自然老化; 力学性能; 全反射红外光谱

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0089-05

Evaluation Method about Aging of Low Density Polyethylene in Typical Atmospheric Environment

Zhang Sanping, An Jiangfeng, Zheng Penghua, Pan Yin

(Wuhan Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China)

Abstract: To establish an evaluation method about the aging of low density polyethylene (PE-LD) in typical atmospheric environment, the variations of mechanical property, yellowness index, glossiness properties and ATR-FTIR of PE-LD specimens after aging for 3, 6, 12, 18 months in wuhan, mohe, lhasa, wanning area's atmospheric environment were investigated and analyzed. The results indicate that the intensity of carbonyl group infrared spectrogram of PE-LD specimens surface will increase to a maximum and not change obviously with the aging time go on. At test sites, the aging time point is different because of the different environmental factors, the intensity of carbonyl absorption band can be used to evaluate the aging of PE-LD in atmospheric environment. From most to least, the aging severity of PE-LD is wanning, wuhan, lhasa and mohe.

Keywords: PE-LD; natural ageing; mechanical property; ATR-FTIR

低密度聚乙烯 (PE-LD) 是合成树脂中应用广泛的品种之一, 由于具有低生产成本、良好的力学性能以及耐候、耐生物降解性能而被广泛应用于制造容器、管道、单丝、薄膜、电线电缆、日用品等^[1]。PE-LD 暴露于自然气候中, 受环境因素, 如辐射、热、氧、水等的综合作用, 会发生老化破坏, 引起各种性能的劣化。国内外学者采用多种方法对不同环境下的 PE-LD 及其制品的老化机理、老化规律进行了分析^[1-8], 但是目前大气环境对 PE-LD 材料的老化严酷度还没有进行过评价。

笔者选取武汉、漠河、万宁、拉萨进行户外老化试验, 对曝晒不同时间的 PE-LD 试样进行力学性能、黄色指数、光泽度与衰减全反射傅里叶红外光谱 (ATR-FTIR) 测试, 优选我国典型气候环境对 PE-LD 材料老化严酷度的评价方法。

1 实验方法

1.1 原材料

PE-LD: LD100AC, 粒料, 燕山石化公司。

1.2 仪器及设备

注塑机: UA120A 型, 广东伊之密精密机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6503 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

色差计: CR-10 型, 柯尼卡美能达 (中国) 有限公司;

多角度光泽度仪: HP-380 型, 汉普光电科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: VERTEX70 型, 德国布鲁克公司。

1.3 试样制备

依据标准 GB/T 17037.1-1997 将 PE-LD 粒料注射成型制备试样, 注塑温度 190℃, 模温 40℃, 注塑压力 70 MPa, 保压压力 15 MPa, 保压时间 10 s。

^{*} 国家自然科学基金重点项目 (51133009)

联系人: 张三平, 研究员, 主要从事材料腐蚀、老化与防护研究

收稿日期: 2014-12-19

1.4 自然老化试验

选取我国典型气候类型的武汉、漠河、万宁、拉萨大气曝露试验站,依据 GB/T 3681-2011 进行 PE-LD 试样自然老化试验,试样无背板,曝晒面正南向,与水平面成 45° 角。2012 年 11 月投样,老化 3 个月、6 个月、12 个月、18 个月 after 取样,室内干燥避光室温条件下储存试样作为未老化试样。各试验场大气环境因素数据如表 1 所示。

表 1 试验站气候环境

项目	武汉	漠河	拉萨	万宁
气候类型	北亚热带湿润城市大气	北温带亚干旱大气	高原亚干旱大气	北热带湿润海洋大气
年辐照总量 / $(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2})$	3 601	3 968	7 600	4 964
年降水总量 / mm	1 457	486.4	444.8	2 361
平均相对湿度 / %	61	64	46	86
年平均温度 / $^\circ\text{C}$	17.3	-5.5	4.5	24.2

1.5 性能测试

(1) 力学性能。

拉伸性能依据 GB/T 1040.2-2006 测试,速度设定为 20 mm/min ;弯曲性能依据 GB/T 9341-2008 测试,速度设定为 2 mm/min 。

(2) 黄色指数与光泽度。

黄色指数依据 HG/T 3862-2006 用反射法测试, $\text{D65}/10^\circ$ 光源,为防止外界光线的影响,测试在黑罩内进行;光泽度依据 GB/T 8807-1988 测试。

(3) 红外光谱分析。

采用 FTIR 仪进行衰减全反射红外光谱 (ATR-FTIR) 分析。

2 结果与讨论

2.1 不同环境下 PE-LD 老化后力学性能变化分析

PE-LD 试样在不同气候环境下老化后力学性能变化如图 1 所示。由图 1 可知,自然老化 12 个月内拉伸强度保持平稳或略有下降,弯曲强度先下降后上升,12 个月后拉伸强度和弯曲强度快速下降;自然老化 18 个月内在万宁和武汉地区断裂伸长率持续下降,在漠河和拉萨地区保持平稳或略有下降。主要是由于在大气曝露期间 PE-LD 内部存在着交联和降解这一对竞争反应,曝晒前期聚合物分子之间产生轻微交联反应占据主导地位,宏观力学性能上升或保持平稳,曝晒后期降解反应占据主导地位,PE-LD 试样力学性能劣化明显。经 18 个月的自然环境老化后,试样拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率在万宁地区北热带湿润海洋大气环境中下降最为明显。

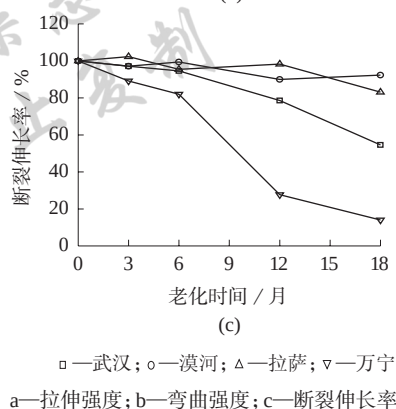
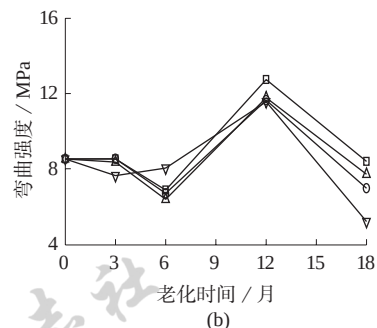
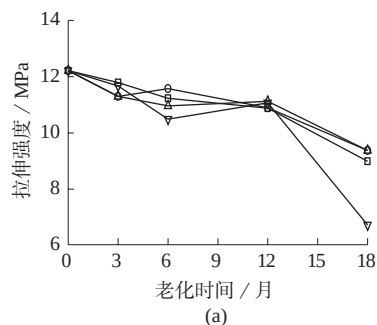


图 1 PE-LD 在不同地区力学性能随老化时间的变化

2.2 不同环境下 PE-LD 老化后黄色指数与光泽度变化分析

图 2 是 PE-LD 试样在不同大气环境下老化期间其黄色指数与光泽度随曝晒时间的关系。老化过程中,在万宁和武汉地区,黄色指数在曝晒前 6 个月内快速升高,6~12 个月内保持平稳,12 个月后又快速升高;而在漠河和拉萨地区曝晒 0~6 个月、12~18 个月内黄色指数上升速度小于武汉和万宁地区。光泽度在曝晒 0~6 个月快速下降,6~18 个月保持不变或略有上升。PE-LD 在万宁与武汉地区老化较拉萨与漠河地区更严重。

2.3 不同环境下 PE-LD 老化后红外光谱分析

采用 ATR-FTIR 技术定性或定量地检测聚乙烯链中羰基基团的变化可以评估曝露环境对聚乙烯材料老化的影响程度^[9-10]。测试发现,未老化的 PE-LD 红外光谱图中主要出现四个尖峰: 2920 cm^{-1}

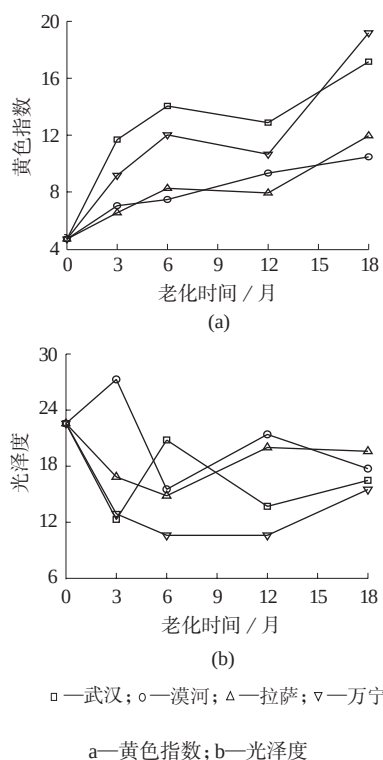


图2 PE-LD在不同地区黄色指数、光泽度随老化时间的变化和 2850 cm^{-1} 处是亚甲基伸缩振动吸收峰;在 1464 cm^{-1} 和 719 cm^{-1} 处是亚甲基扭曲变形振动吸收峰。PE在老化过程中生成脂肪酮,羰基含量随老化时间的增加而增加。在老化的PE-LD中有两种以上的羰基基团存在,分别对应于 1740 cm^{-1} 和 1717 cm^{-1} 附近^[11],如图3所示。这两个基团的出现与老化时间的长短有关:随着老化时间的增加, 1740 cm^{-1} 处的峰向低波数移动,并且变得越来越弱;而 1717 cm^{-1} 处的峰则随老化时间的增加而变强。由图3可知,PE-LD试样在武汉、万宁地区曝晒12个月后 1717 cm^{-1} 处的羰基峰不再明显增加,老化主要向内深扩展;而在漠河、拉萨地区曝晒12个月后 1717 cm^{-1} 处的羰基峰强度继续增强,试样表面老化仍在加剧。

图4示出PE-LD老化不同时间后ATR-FTIR的差异。图3、图4显示,PE-LD在四个地区老化后其红外特征基团峰强均表现出很好的相似性,随曝晒时间增加,LD-PE试样表面羰基基团峰强持续增强,在武汉与万宁地区老化12个月峰强达到极大值,12~18个月老化期间羰基峰强度不再明显变化;而在拉萨与漠河地区,PE-LD试样表面羰基基团峰强在老化18个月内持续增强。这说明PE-LD在高温高湿的万宁地区老化最为严酷,其次是在武汉地

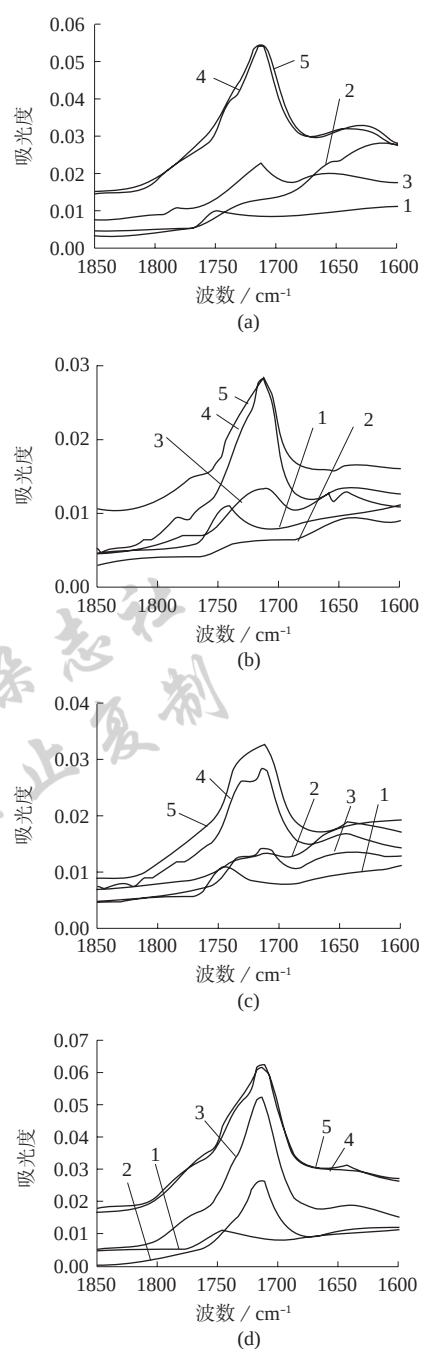
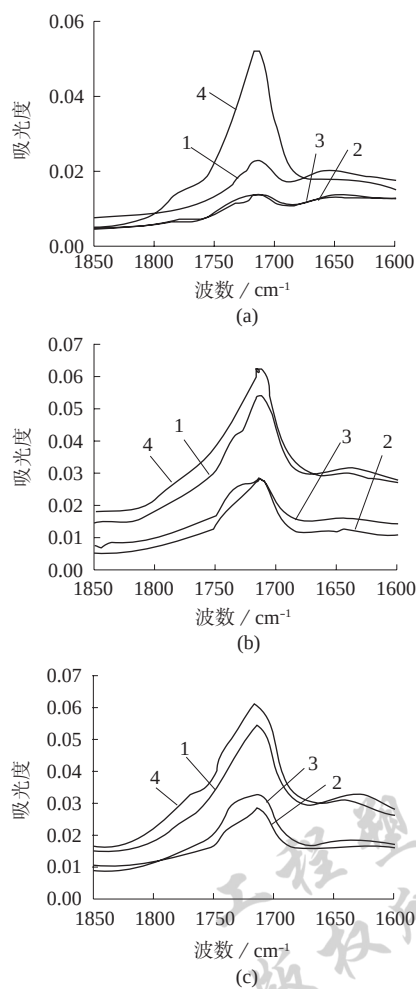


图3 PE-LD在不同地区ATR-FTIR随老化时间的变化(羰基吸收峰)区;虽然拉萨年辐照总量更高,但是PE-LD在拉萨地区老化只略严酷于漠河地区,PE-LD在大气环境自然老化主要受热氧老化与水的影响。

所有地区PE-LD试样均在于 1464 cm^{-1} 和 719 cm^{-1} 处出现吸收峰,曝晒12个月后,两处均出现双峰,如图5所示。这表明PE-LD试样在老化12个月后结晶度升高。



1—武汉; 2—漠河; 3—拉萨; 4—万宁
a—6个月; b—12个月; c—18个月

图4 PE-LD 老化不同时间后 ATR-FTIR 的差异 (羰基吸收峰)

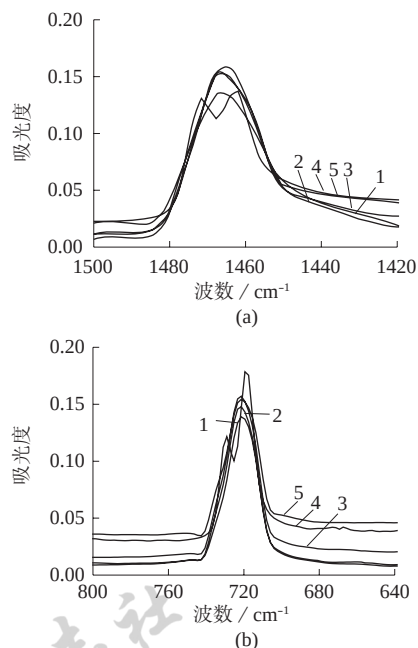
2.4 外观形貌分析

选择老化较为严重的万宁地区试样进行外观形貌分析,结果见图6。PE-LD 试样在曝晒12个月后表面产生大量裂纹,这主要是在PE-LD 老化过程中,氧不溶于聚合物的结晶相中,因此光降解仅局限于无定形区中,而无定形相中的链断裂后,链结构会发生调整^[12]。在老化12个月后,断裂后的聚乙烯链发生重排,提高了结晶度,而结晶度的提高会使聚合物表面产生裂纹,裂纹有助于空气中的水和氧更深入地侵入试样而加速老化过程,晶体间断链及表面裂纹的应力集中一起可促使裂纹增长增多、加深,从而导致PE-LD 脆化,力学性能显著降低。

3 结论

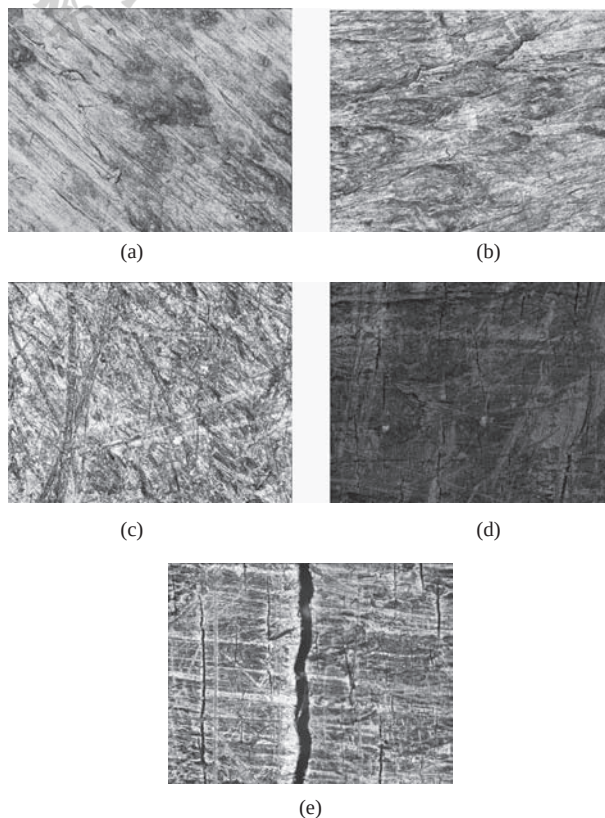
(1) PE-LD 在不同地区老化严酷性不同,其严酷度从大到小依次是:万宁、武汉、拉萨、漠河。

(2) 在18个月自然老化过程中,不同地区 PE-LD



1—0个月; 2—3个月; 3—6个月; 4—12个月; 5—18个月

图5 PE-LD 在万宁地区 ATR-FTIR 随老化时间的变化 (亚甲基扭曲变形振动吸收峰)



a—0个月; b—3个月; c—6个月; d—12个月; e—18个月

图6 PE-LD 在万宁地区老化不同时间后表面微观形貌
试样表面红外特征光谱表现出相似性,羰基峰强持续增加至最大而后不再增加。各地区最大羰基峰强

出现时间不一,可用羰基峰强来评价不同大气环境对 PE-LD 的老化严酷度。

参考文献

- [1] Amin R M, Sreekumar P A, et al. Natural weather ageing of the low-density polyethylene:Effect of polystarch N[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(2):1 122-1 127.
- [2] 王俊,彭坚. 老化试验中 PE-HD 的结构与力学性能研究 [J]. 中国塑料, 2005, 19(1):44-47.
Wang Jun, Peng Jian. Study on structure and mechanical properties of PE-HD during the aging test[J]. China Plastics, 2005, 19(1):44-47.
- [3] 卢琳,石宇野. 聚乙烯塑料在西沙自然环境中光老化行为研究 [J]. 材料工程, 2011(3):45-49.
Lu Lin, Shi Yuyue. Photo degradation behavior of media density polythene under xisha (paracel) islands environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(3):45-49.
- [4] 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.
- [5] 姚培培,李琛. 加速紫外老化对聚乙烯薄膜力学性能的影响 [J]. 塑料科技, 2013, 41(5):66-70.
Yao Peipei, Li Chen. Effect of accelerated ultraviolet aging on mechanical properties of polyethylene film[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(5):66-70.
- [6] Klemens G, Gernot M. Accelerated aging of polyethylene materials at high oxygen pressure characterized by photoluminescence spectroscopy and established aging characterization methods[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109:40-49.
- [7] Elanmugilan M, Sreekumar P A. Aging of low-density polyethylene in natural weather, underground soil aging and sea water:Effect of a starch-based prodegradant additive[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(11):2 389-2 397.
- [8] Kwang S K, Chang M R, Chan S P, et al. Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Polymer, 2003(44):6 287-6 295.
- [9] Gulmine J V, Akcelrud L. FTIR characterization of aged XLPE[J]. Polymer Testing, 2006, 25(7):932-942.
- [10] Murray K A, Kennedy J E, Mc Evoy B, et al. The effects of high energy electron beam irradiation in air on accelerated aging and on the structure property relationships of low density polyethylene[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 207:64-74.
- [11] 易新文,赵斌元. LLDPE/LDPE 薄膜老化程度的表征方法 [J]. 材料科学与工程, 2002, 20(2):203-204.
Yi Xinwen, Zhao Binyuan. Method of characterize the weathering extent of LLDPE / LDPE thin film[J]. Materials Science and Technology, 2002, 20(2):203-204.
- [12] 王俊,彭坚. HDPE 老化试验后的微观结构分析与机械性能对比 [C]. 第三届中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会论文集, 2004.
Wang Jun, Peng Jian. Comparison micro-structure analysis of HDPE with its mechanical properties after nature exposing and artificial acceleration[C]. The Proceedings of the 3rd Sino-American Academic Symposium on Environment Corrosion and Degradation Tests of Materials, 2004.

TORZEN Marathon™ 技术为注射成型制造商带来解决方案

为满足汽车行业发动机对材料热老化性能不断增长的需求,英威达工程塑料实现了 TORZEN Marathon™ 技术的进一步演化。英威达该项技术正在申请专利,能为产品成型制造商和汽车主机厂提供尼龙 66 聚合物。该聚合物具有长久的热老化特性,同时拥有良好的强度、更出色的加工性能和优秀的耐水解性。

“对于持续暴露在酷热条件下的应用, TORZEN Marathon™ 技术是一项理想解决方案。”英威达工程塑料全球产品营销经理 Romeo De Castro 说道:“对汽车和电子电气市场来说,我们该项技术拥有的一流抗热性和较低的熔体黏度帮客户实现了双赢。”

较之传统的尼龙 66 热稳定技术, TORZEN Marathon™ 改性聚合物提升了热老化性能,同时延续了尼龙 66 的韧性、耐磨性、耐热性和抗化学药品腐蚀性。经过认证的第三方实验室测试发现, TORZEN Marathon™ 树脂在 190℃ 温度下连

续使用长达 3 000 h 后,仍具有 50% 以上的拉伸性能。该树脂还能持续 1 000 h 承受高达 230℃ 的峰值温度。

除了持久的抗热老化性能外, TORZEN Marathon™ 树脂与传统尼龙 66 相比还具有加工方面的优势。这些优势包括较低的熔体黏度和更短的成型周期,并同时保持了与传统耐热级别尼龙 66 类似的收缩率和耐水解性。凭借这些产品特性,产品成型制造商能获得进一步的产品整合设计,有助于降低成本,并减轻汽车质量。

英威达 TORZEN Marathon™ 技术还加强了其阻燃产品规格的性能,包括在热老化后更好的力学性能保持率和低熔体黏度(相对于传统尼龙 66),同时还保持了 V-0 阻燃特性(厚度为 0.4 ~ 3.0 mm)。

De Castro 补充道:“凭借这项新技术,我们的技术团队和应用研发工程师积极与客户合作,帮助客户创造出新的突破性技术,从而推动业务发展。日益灵活的部件设计使电子电气和汽车市场受益良多,例如帮助原始设备制造商满足即将出台的 CAFE 汽车耗能标准。” (英威达)