

doi : 10.3969 / j.issn.1001-3539.2014.11.018

滚塑级 PE-LLD 和化学溶液的相容性测试

温原¹, 国朝聘², 郭强¹, 邓正勇¹, 胡孟君¹

(1. 浙江瑞堂塑料科技有限公司, 浙江慈溪 315323; 2. 湖北航天长征装备有限公司, 湖北孝感 432000)

摘要:按照 GB/T 22410-2008 中的方法, 测试了 20 多种常见的化学溶液和滚塑级线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 的相容性, 结果表明, 不同的化学溶液对 PE-LLD 的影响不同; 同一化学溶液对不同测试项目的影响没有明显的规律; 苯类和蒽烯类化学溶液不能使用滚塑级 PE-LLD 生产的容器盛装。

关键词: 滚塑级; 线型低密度聚乙烯; 相容性; 化学溶液; 容器

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0085-04

Compatibility Test of Rotomolding Grade PE-LLD and Chemical Solutions

Wen Yuan¹, Guo Chaopin², Guo Qiang¹, Deng Zhengyong¹, Hu Mengjun¹

(1. Zhejiang Rotoun Plastic Technology Co. Ltd., Cixi 315323, China; 2. Hubei Space Long March Equipment Co. Ltd., Xiaogan 432000, China)

Abstract : According to GB / T 22410-2008, the compatibility of more than 20 types common chemical solutions and rotomolding grade linear low density polyethylene(PE-LLD) were tested. The test results indicate that the effects of different chemical solutions on rotomolding grade PE-LLD is inconsistent, the effects of same chemical solutions on different test items have no obvious rule, benzene and pinene chemical solutions cannot be stored in container which are made from rotomolding grade PE-LLD.

Keywords : rotomolding grade ; linear low density polyethylene ; compatibility ; chemical solution ; container

使用线型低密度聚乙烯 (PE-LLD), 通过滚塑成型工艺加工储罐、防腐设备等容器类产品在我国已经获得广泛应用。但是, 滚塑容器中能盛装什么类型的化学溶液, 至今并无十分明确的研究报告和试验数据。宣育熙等^[1]指出, 目前用于商业化的数据来源于《腐蚀数据与选材手册》, 而该手册中明确表述^[2]: “表中数据绝大部分来自长期生产实际经验, 仅有少数新材料由于缺乏长期经验, 而采用了少量试验数据”。

在国际上, 较为权威的是 ADR / RID 《关于危险货物道路国际运输的欧洲协议 / 国际铁路运输危险货物规则》, 其 RID / ADR 6.1 和 6.2 中规定了聚乙烯 (PE) 材质的容器可运输的化学物质清单。这一清单中明确规定了适用的 PE 为高密度聚乙烯 (PE-HD)、交联 PE 和 PE-LLD, 其中 PE-LLD 应满足熔体流动速率范围为 5 ~ 10 g / (10 min) (190℃, 2.16 kg, 下同), 密度范围为 0.927~0.937 g / cm³。

滚塑成型工艺大都使用 PE-LLD 进行生产。PE-LLD 通常的性能范围是: 熔体流动速率为 1 ~ 7 g / (10 min), 密度为 0.918 ~ 0.939 g / cm³, 其中大部分用于制作容器的 PE-LLD 的熔体流动速率为

2 ~ 5 g / (10 min)。常见的滚塑容器用 PE-LLD 的性能见表 1。

表 1 常见的滚塑容器用 PE-LLD 的性能

生产厂家及牌号	熔体流动速率 / [g · (10 min) ⁻¹]	密度 / (g · cm ⁻³)
韩国湖石 UR644	5	0.936
泰国暹罗 M3204RU	4	0.932
泰国暹罗 M9001RW	3.2	0.939
中石化 DFDA7042	2	0.921

从表 1 可知, 滚塑行业经常使用的 PE-LLD 并不能完全满足 RID / ADR 6.1 和 6.2 的选材要求, 这导致 RID / ADR 6.1 和 6.2 对常见的滚塑容器用 PE-LLD 而言并不完全适用。

尽快进行相关试验, 得到滚塑级 PE-LLD 的相容性数据已经成为当务之急, 这对我国滚塑容器产业的发展有着极大的促进作用, 对我国滚塑行业的健康发展也有着重要意义。

笔者按照 GB/T 22410-2008 的方法, 测试了 20 多种常见的化学溶液和滚塑级 PE-LLD 的相容

联系人: 温原, 中塑协滚塑专委会副秘书长, 中塑协专家委员会
会员, 长期从事滚塑专用料的研究

收稿日期: 2014-08-25

性。其中抗吸收性测试通过质量增加率来表征,抗降解性根据断裂拉伸应变的减少率来表征。对于滚塑的大型容器,材料的拉伸强度特性和尺寸变化特性都是重要的影响因素,笔者按照 GB/T 22410-2008 的测试方法,在抗吸收性中增加了尺寸变化率测试,在抗降解性中增加了拉伸强度变化率测试。

欧洲标准 EN 13575-2012 中,要求滚塑容器应按照 ISO 23667-2007 标准进行相容性测试,该标准的测试方法及测试内容和 GB/T 22410-2008 相同,要求的标准值见表 2。笔者以该要求作为实验结果的参照值进行比较。

表 2 EN13575-2012 相容性测试要求

测试内容	要求值
抗吸收性	质量增加率 $\leq 10\%$
抗降解性	断裂拉伸应变减少率 $\leq 50\%$

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-LLD: 920P, 密度为 0.938 g/cm^3 , 熔体流动速率为 3 g/(10 min) , 浙江瑞堂塑料科技有限公司;

26 种化学溶液: 市售或自制。

1.2 主要仪器与设备

滚塑机: BF1000 型, 杭州本凡机械有限公司;

电热鼓风烘箱: DHG-101-1A 型, 上海沪越仪器设备厂;

电子分析天平: FA1104B 型, 上海越平分析仪器有限公司;

万能拉力试验机: WDT-W-20KN 型, 承德精密试验机有限公司;

数显游标卡尺: Y150-0.01 型, 哈尔滨量具刀具集团有限公司。

1.3 试样制备

使用滚塑机, 将 PE-LLD 在温度为 260°C 、时间为 25 min 的工艺条件下滚塑出平面制品, 使用压片机裁剪成拉伸实验 5A 型试样, 再在温度为 23°C 、相对湿度为 50% 下存放 48 h 进行状态调节。

将试样完全浸泡在待测化学溶液中并密封, 在温度为 $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的热风烘箱内存放, 抗吸收性实验存放 28 d 、抗降解性实验存放 21 d 后取出处理, 待测。

1.4 检验方法

拉伸强度和断裂拉伸应变按照 GB/T 1040.2-2006 进行测试, 拉伸速度为 2 mm/min 。

尺寸变化率: 使用精度为 0.01 mm 的游标卡尺

进行测量, 计算尺寸变化率。

质量增加率: 使用精度为 0.0001 g 的电子分析天平进行测量, 计算质量增加率。

2 结果和讨论

2.1 化学溶液种类对 PE-LLD 质量的影响

化学溶液种类对 PE-LLD 质量的影响如表 3 所示。

表 3 化学溶液种类对 PE-LLD 质量的影响 %

化学溶液种类	质量增加率	化学溶液种类	质量增加率
甲苯	11.22	5% 乙酸	0.02
松节油	10.27	甲醇	0.01
正庚烷	6.51	乳酸	0.00
异辛烷	4.01	碳酸钠	0.00
乙酸乙酯	2.10	98% 硫酸	0.00
油酸	1.24	氯化钠	-0.01
铬酸	0.55	30% 硫酸	-0.02
70% 硝酸	0.14	40% 氢氧化钠	-0.02
氢氟酸	0.09	30% 过氧化氢	-0.11
40% 硝酸	0.06	10% 硝酸	-0.11
99.5% 乙酸	0.03	50% 乙醇	-0.15
次氯酸钠	0.02	柠檬酸	-0.40
过氧化氢	0.02	25% 氨水	-0.62

从表 3 可以看出, 不同化学溶液对滚塑级 PE-LLD 质量的影响是不同的。

对于苯类 (如甲苯)、萜烯类 (如松节油)、烷烃类 (如正庚烷和异辛烷) 和酯类 (如乙酸乙酯) 等化学溶液, 会引起滚塑级 PE-LLD 的溶胀现象, 其中苯类和萜烯类化学溶液使 PE-LLD 的质量增加率大于 10% , 超出 EN13575-2012 的要求, 说明滚塑级 PE-LLD 不适合盛装该类化学溶液。

对于不同浓度的氧化性酸 (如硝酸、硫酸), 高浓度氧化性酸使 PE-LLD 的质量增加率大于低浓度的酸, 说明随着酸的氧化性的增强, 滚塑级 PE-LLD 的吸收性也随之增加。

对部分无机酸碱 (如氨水、柠檬酸等) 和强氧化剂 (如双氧水), 会引起滚塑级 PE-LLD 的质量的减少, 但目前尚不清楚其机理。

另外, 乙醇会引起滚塑级 PE-LLD 质量的减少, 这需要进一步地进行深入验证和讨论。目前市场上存在使用滚塑 PE-LLD 容器盛装白酒的现象, 这一问题会不会造成对白酒的污染?

弱有机酸 (如油酸、乙酸、乳酸)、部分无机酸 (如铬酸、氢氟酸)、盐类 (如次氯酸钠、氯化钠、碳酸钙)、强碱 (如氢氧化钠) 和甲醇对滚塑级 PE-LLD 质量的影响较小。

2.2 化学溶液种类对 PE-LLD 尺寸的影响

化学溶液种类对 PE-LLD 尺寸的影响如表 4 所

示。

表 4 化学溶液种类对 PE-LLD 尺寸的影响 %

化学溶液种类	尺寸变化率	化学溶液种类	尺寸变化率
正庚烷	2.51	松节油	-0.03
甲苯	2.02	10% 硝酸	-0.06
5% 乙酸	1.82	25% 氨水	-0.17
过氧化氢	1.06	乙酸乙酯	-0.17
铬酸	1.03	异辛烷	-1.18
70% 硝酸	1.00	柠檬酸	-2.22
40% 硝酸	0.82	30% 过氧化氢	-2.52
氢氟酸	0.81	碳酸钠	-2.53
油酸	0.53	40% 氢氧化钠	-3.12
99.5% 乙酸	0.34	30% 硫酸	-3.70
50% 乙醇	0.09	98% 硫酸	-4.71
甲醇	0.00	氯化钠	-4.87
次氯酸钠	0.00	乳酸	-5.13

从表 4 可知,不同的化学溶液对滚塑级 PE-LLD 尺寸的影响也是不同的。

对于正庚烷、甲苯,由于其对 PE-LLD 的溶胀作用,会导致 PE-LLD 的尺寸变大,而松节油、乙酸乙酯和异辛烷较为反常,反而使 PE-LLD 的尺寸减小,似乎有其它的机理,有待进一步研究。

在测试的化学溶液中,对 PE-LLD 质量影响较小,而使 PE-LLD 尺寸增加的有乙酸、过氧化氢、铬酸、硝酸、氢氟酸、油酸和乙醇。使 PE-LLD 尺寸减少的有乳酸、氯化钠、硫酸、氢氧化钠、碳酸钠和氨水。甲醇和次氯酸钠对 PE-LLD 的尺寸无影响。

由于滚塑容器是单面接触预盛装液体,如果预盛装液体对 PE-LLD 的尺寸有明显影响,不论是使 PE-LLD 的尺寸变大还是减小,均势必引起滚塑容器产生内应力。文献 [3] 认为,滚塑容器在使用过程中发生破裂,其主要原因之一就是容器本身内应力导致的。因此,预盛装液体对滚塑容器尺寸的影响应该作为相关人员重要的考虑因素纳入设计过程。遗憾的是,至今尚无任何文献和标准对这一问题进行描述。

分析表 3 和表 4 的数据可知,PE-LLD 的质量变化和尺寸变化的相关性系数 R^2 仅为 0.07。说明不同的化学溶液对 PE-LLD 存在多种影响机理,不能仅仅用溶胀一言概之,也不能用扩散理论简单处理。这和现有文献的论断有所不同^[4]。

从表 3 和表 4 可看出,在实验使用的大部分化学溶液的作用下,PE-LLD 的质量变化远远不如尺寸变化敏感,大部分化学溶液使 PE-LLD 的质量变化很小,但却使其尺寸变化很大,国内目前没有文献对这一现象进行过描述和说明,值得进一步研究。由于滚塑容器尺寸变化会造成内应力的产生,对滚

塑容器更具有现实意义,因此,现有国家标准中没有考虑化学溶液对其尺寸的影响,是一大隐患。

2.3 化学溶液种类对 PE-LLD 拉伸强度的影响

化学溶液种类对 PE-LLD 拉伸强度的影响如表 5 所示。

表 5 化学溶液种类对 PE-LLD 拉伸强度的影响 %

化学溶液种类	拉伸强度变化率	化学溶液种类	拉伸强度变化率
松节油	-21.02	氢氟酸	-5.73
异辛烷	-18.47	乙酸乙酯	-5.73
30% 过氧化氢	-14.01	碳酸钠	-5.73
10% 硝酸	-12.74	油酸	-5.10
40% 硝酸	-10.83	5% 乙酸	-4.46
过氧化氢	-10.19	99.5% 乙酸	-4.46
氯化钠	-9.55	40% 氢氧化钠	-4.46
甲苯	-8.92	铬酸	-3.82
25% 氨水	-7.64	甲醇	-3.18
正庚烷	-7.64	98% 硫酸	-3.18
50% 乙醇	-7.64	次氯酸钠	-3.18
30% 硫酸	-7.64	柠檬酸	-1.91
70% 硝酸	-6.05	乳酸	0.00

从表 5 可知,除乳酸外,其它化学溶液均会造成滚塑级 PE-LLD 的拉伸强度不同程度的下降。

对于不同浓度的氧化性酸硝酸和硫酸,低浓度的氧化性酸对滚塑级 PE-LLD 的影响较高浓度氧化性酸大,这一规律和 2.1 节中氧化性酸对 PE-LLD 质量的影响正好相反。

2.4 化学溶液种类对 PE-LLD 断裂拉伸应变减少率的影响

化学溶液种类对 PE-LLD 断裂拉伸应变的影响如表 6 所示。

表 6 化学溶液种类对 PE-LLD 断裂拉伸应变的影响 %

化学溶液种类	断裂拉伸应变减少率	化学溶液种类	断裂拉伸应变减少率
氢氟酸	48.28	10% 硝酸	6.90
70% 硝酸	44.83	正庚烷	6.90
40% 氢氧化钠	17.24	50% 乙醇	6.90
40% 硝酸	10.34	碳酸钠	6.90
氯化钠	10.34	99.5% 乙酸	6.90
甲苯	10.34	过氧化氢	3.45
25% 氨水	10.34	5% 乙酸	3.45
乙酸乙酯	10.34	30% 硫酸	0.00
甲醇	10.34	油酸	0.00
98% 硫酸	10.34	铬酸	0.00
乳酸	10.34	柠檬酸	0.00
松节油	6.90	异辛烷	-3.45
30% 过氧化氢	6.90	次氯酸钠	-6.90

从表 6 可知,大部分化学溶液均会造成滚塑级 PE-LLD 的断裂拉伸应变减少,但减少率均在标准要求值(见表 1)内。

对于强氧化性酸,如氢氟酸和 70% 的硝酸而

言,减少率基本接近于标准要求值,有较大风险。部分低浓度酸(如30%硫酸、油酸、铬酸、柠檬酸)对断裂拉伸应变没有影响。

异辛烷和次氯酸钠会引起 PE-LLD 的断裂拉伸应变增加。

对于甲苯、松节油、异辛烷等能造成 PE-LLD 溶胀作用的化学溶液,其对 PE-LLD 断裂拉伸应变的影响较小,可能是这些物质在 PE-LLD 中起到了一定的增塑和润滑作用。

分析表 5 和表 6 的数据可知,化学溶液对滚塑级 PE-LLD 拉伸强度和断裂拉伸应变的影响仍然没有太大的相关性($R^2=0.24$)。部分化学溶液对 PE-LLD 的断裂拉伸应变的影响较小,但对其拉伸强度影响较大。在加工滚塑容器时,材料的拉伸强度是检验产品设计壁厚最主要的参数之一,预盛装溶液对材料拉伸强度的影响,会造成滚塑容器既定的保险系数降低,增加产品的风险。

3 结论

(1) 不同化学溶液对滚塑级 PE-LLD 的相容性影响不同。

(2) 同一化学溶液对 PE-LLD 质量、拉伸强度、

尺寸、断裂拉伸应变 4 个指标的影响没有对应关系。

(3) 苯类和蒽烯类溶液使 PE-LLD 质量的变化率超标,不能使用滚塑级 PE-LLD 生产的容器盛装该类溶液。

参考文献

- [1] 宣育熙,宣育鑫.双轴线旋转成型新工艺在防腐蚀领域的应用[J].全面腐蚀控制,2002(2):12-14.
Xuan Yuxi, Xuan Yuxin. The Application of Hyperbol Production Technology in Anticorrosion Field[J]. Total Corrosion Control, 2002(2):12-14.
- [2] 左景伊,左禹.腐蚀数据与选材手册[M].北京:化学工业出版社,1995.
Zuo Jingyi, Zuo Yu. Manual of corrosion data and material selection [M].Beijing:Chemical Industry Press, 1995.
- [3] 王树江.盐酸罐体车洒漏原因分析[J].工业安全与环保,2012,(10):60-62.
Wang Shujiang. Analysis of leakage reasons of hydrochloric acid tank car[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2012(10):60-62.
- [4] 从文.浅述塑料聚合物的防腐蚀理论与实践[J].有机氟工业,2003(3):13-19.
Cong Wen. Brief introduction on anti-corrosion theory and practice of plastic polymer[J].Organofluorine Industry, 2003(3):13-19.

未来 10 年全球塑料管道需求将呈两位数增长

美国 Pipeline Plastics 公司副总裁在第 17 届芝加哥全球塑料管道会议上称,未来 10 年,各国塑料管道行业有望迎来发展高峰期。随着全球销售业绩的不断走好,2014~2024 年期间该行业将以两位数的速度增长。至 2024 年,全球塑料管道市值有望突破 5 000 亿美元大关。

页岩气革命引爆的原材料开发热潮、区域市场的快速扩张以及生产技术的创新和突破都将是推动全球塑料管道行业稳健发展的利好因素。

凭借其自身优异的性能,塑料管道已成为铜、钢铁、混凝土等材料在建筑领域中理想的替代物。

当前我国塑料管道行业是增速最快的行业之一,已成为全球最大的塑料管道市场之一,吸引着众多业内人士及投资者的目光。

数据显示,2013 年我国是全球最大的塑料管道消费及生产国。与此同时,随着建筑行业的强劲复苏,未来几年美国塑料管道行业也将会迎来黄金期。此外,东欧及亚洲其它国家塑料管道市场的走势也十分可期。

除建筑领域外,各国水利设施的不断完善也将会进一步推高全球塑料管道的市场需求。为防止洪涝灾害,一些创新型塑料管道解决方案正被应用于水循环治理之中。

塑料用途的多样性以及人类智慧的无穷性使塑料管道的应用范围不断扩大。为在激烈的市场竞争中脱颖而出,全

球塑料管道生产商们每年都会投入大量资金增强其应用性能。(工程塑料网)

杜邦新型发泡剂获美国环境保护署批准认可

美国环境保护署(EPA)最近批准通过了杜邦新型发泡剂:氟化物 Formacel 1100。保护署批准通过了重大新型替代品计划(SNAP),允许将该化合物作为发泡剂使用。

杜邦应用化学及氟产品总裁表示,杜邦继续支持全球抗暖化行动,并可持续发展低全球变暖潜能值(GWP)商业化方案,减少温室气体排放量。

Formacel 1100 顺应调节和可持续发展需求,提供了创新产品,这不仅将降低 GWP,还能提高能源效率并进一步削弱气候变化影响。

SNAP 计划旨在发掘鉴别消耗臭氧层化合物的替代品。

Formacel 1100 是为满足聚氨酯泡沫客户诉求,寻求非燃性、高效、低 GWP 的方案,并促进聚氨酯泡沫保温更环保。

杜邦还称,该发泡剂拥有良好的绝热性能,有助于降低能耗、减少温室气体排放量。

早前杜邦就公开宣布计划 2014 年年底生产小量 Formacel 1100,并于 2016 年年中开启全规模生产。

与聚氨酯绝缘硬泡使用的氢氟碳化物(HFCs)相比,Formacel 1100 能帮助客户降低超过 99% 的 GWP,并最终取代氢氟碳化物。(工程塑料网)