

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.020

一种改性聚乙烯材料贮存使用寿命分析

李华

(海军驻西安弹药专业军事代表室,西安 710043)

摘要:通过湿热加速老化试验,研究了湿热环境(温度50℃、湿度95%)对一种改性聚乙烯(PE)材料力学性能的影响。结果表明,随试验时间的延长,改性PE材料的拉伸强度和弯曲强度总体呈增加趋势,缺口冲击强度总体呈下降趋势。然后以缺口冲击强度作为评价指标,通过统计分析的方法,预测该改性PE材料在湿热环境下的贮存使用寿命为1 a,取老化试验湿热环境与自然贮存环境(温度25℃、湿度50%)的相关系数为20,可得改性PE材料在常温环境下的贮存使用寿命至少为20 a,达到设计要求15 a以上的规定。

关键词:聚乙烯;湿热加速老化;贮存使用寿命

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0087-03

Storage Life Analysis of a Modified Polyethylene Material

Li Hua

(Navy in Xi'an Ammunition Speciality Military Representative Office, Xi'an 710043, China)

Abstract: The influences of hydrothermal environment (the temperature is 50℃ and the humidity is 95%) on the mechanical properties of a modified polyethylene material were studied by the accelerated hydrothermal aging test. The results show that with the increase of test time, the tensile and bending strength of the material increase on the whole but the notched impact strength decreases overall. Then taking the notched impact strength as evaluating indicator, the storage life of the material in the hydrothermal environment was obtained via the statistical analysis method and it is 1 a. On this basis, the correlation coefficient between the hydrothermal environment and natural storage environment (the temperature is 25℃ and the humidity is 50%) was taken as 20, so the storage life of the material in normal temperature environment is at least 20 a, which meets the design requirement of that the storage life is above 15 a.

Keywords: polyethylene; accelerated hydrothermal aging; storage life

聚乙烯(PE)分子为长链线型结构或短支链结构,为典型的结晶聚合物,由于其具有化学稳定性好、耐低温性能优良等特点,常用于军工领域。

作为军用材料其贮存使用寿命得到较大关注,其一般要求在常温环境下的贮存使用寿命为15 a,而评价PE材料的贮存使用寿命通常使用老化试验^[1]。老化试验是用于评价和研究材料在一定环境下的耐老化性能和老化规律的一种手段^[2-5]。老化试验的方法很多,但一般可分为两类:一类是自然老化试验方法^[6-7];另一类是人工老化试验方法,湿热老化就是人工老化中的一种。在湿热老化试验中,湿热环境对材料性能的影响主要有温度变化产生热应力损伤;吸湿结晶化产生裂纹扩展、基体降解等^[8-9]。为此,笔者通过湿热加速老化法分析了某改性PE材料力学性能随时间的变化趋势,并进一步推导出其预期贮存使用寿命。

1 实验部分

1.1 主要原材料

改性PE材料:自制。

1.2 主要仪器及设备

注塑机:HTEF90W1型,宁波海天塑机集团有限公司;

万能材料试验机:SHIMADZU AGS-J型,日本岛津制作所;

冲击试验机:XJJ-5型,承德试验机有限责任公司;

高低温交变湿热系统:VC37034型,德国富奇公司。

1.3 试样制备

将改性PE粒料在110℃下干燥12 h,使用注

联系人:李华,高级工程师,主要研究方向为海军舰炮弹药

收稿日期:2014-05-08

塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,测试速率为 5 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,测试速率为 5 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试,摆锤能量为 2 J;

湿热加速老化试验按 GB/T 2000-2003 测试,试验温度 50℃、试验湿度 95%。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1~图 3 为改性 PE 材料在温度 50℃、湿度 95% 的湿热条件下,其拉伸、弯曲强度及缺口冲击强度随试验时间变化的情况。

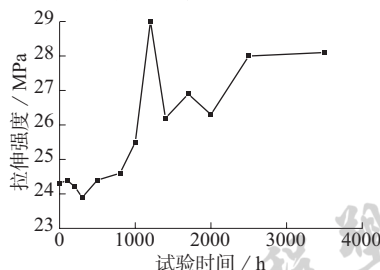


图 1 湿热条件下改性 PE 材料拉伸强度随试验时间的变化

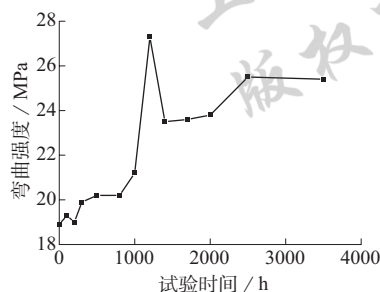


图 2 湿热条件下改性 PE 材料弯曲强度随试验时间的变化

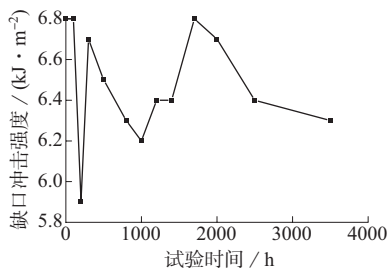


图 3 湿热条件下改性 PE 材料缺口冲击强度随试验时间的变化

由图 1~图 3 可以看出,该种改性 PE 材料随试验时间的变长,其拉伸强度、弯曲强度总体上呈增加的趋势,而缺口冲击强度总体上呈下降趋势。这是因为在湿热老化过程中往往会同时伴有降解和交联这两类不可逆的化学反应,在温度 50℃、湿度 95% 的湿热条件下,PE 的交联占优势,随着试验时间延

长,改性 PE 材料的交联度逐渐提高,从而导致拉伸强度和弯曲强度呈上升趋势,而缺口冲击强度呈下降趋势。

2.2 贮存使用寿命预测分析

根据改性 PE 材料的力学性能变化规律,选取材料的缺口冲击强度作为评价和预测寿命的性能指标。剔除测量中的异常数据,采用统计分析的方法,将改性 PE 的缺口冲击强度设为 Y ,老化时间设为 X ,然后对两者进行回归分析,得到置信度为 90% 的回归方程,如式 (1) 所示。

$$Y=6.7-1.8 \times 10^{-4} X \quad (1)$$

通常选取材料未老化时的缺口冲击强度的 75% 来作为材料的失效判据点,即改性 PE 材料的缺口冲击强度失效判据点为 5.1 kJ/m^2 。将改性 PE 的失效判据点带入上述回归方程,可得该种改性 PE 材料在试验条件下 (温度 50℃、湿度 95%) 的贮存寿命为 1 a。

根据相关资料和经验可得,对于塑料材料而言,通常湿热环境 (温度 50℃、湿度 95%) 与自然贮存环境 (温度 25℃、湿度 50%) 的相关系数在 20~36 之间,在这里取相关系数的最低值,从而可得改性 PE 材料在常温环境下的贮存使用寿命至少为 20 a,达到设计要求 15 a 以上的规定。

3 结论

(1) 在温度 50℃、湿度 95% 的湿热条件下,随试验时间的变长,改性 PE 材料的拉伸强度、弯曲强度总体上呈增加的趋势,而缺口冲击强度总体上呈下降趋势。

(2) 选取材料的缺口冲击强度作为评价和预测贮存使用寿命的性能指标,取湿热环境 (温度 50℃、湿度 95%) 与自然贮存环境 (温度 25℃、湿度 50%) 的相关系数为 20,可得改性 PE 材料在常温环境下的贮存使用寿命至少为 20 a,达到设计要求 15 a 以上的规定。

参考文献

- [1] 陈雨玲,伍玉娇,蒙日亮,等. PP/PA6/APP/OMMT 复合材料的湿热老化性能研究[J]. 工程塑料应用,2010,38(10):68-72.
Chen Yuling, Wu Yujiao, Meng Riliang. Hydrothermal aging of PP/PA6/APP/OMMT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010,38(10):68-72.
- [2] 过梅丽,肇研,许风和,等. 先进聚合物基复合材料的老化研究—I. 热氧老化[J]. 航空学报,2000,21(z1):62-65.
Guo Meili, Zhao Yan, Xu Fenghe, et al. Study of aging of advanced polymer matrix composites I. Thermooxidizing aging[J]. Acta

- Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(z1):62-65.
- [3] Wang J Z, Parvatareddy H, Chang T. Physical aging behavior of high-performance composites[J]. Composites Science and Technology, 1995, 54(4):405-415.
- [4] Pasficha A. Effect of physical aging and variable stress history on the strain response of polymeric composites[J]. Composites Science and Technology, 1997, 57:1 271-1 279.
- [5] 叶宏军, 詹美珍, 古尼耶夫, 等. T300 / 4211 复合材料的使用寿命评估 [J]. 材料工程, 1995(10):3-5.
- Ye Hongjun, Zhan Meizhen, Gunyaev N N, et al. In-service durability prediction of T300 / 4211 composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1995(10):3-5.
- [6] 田晶, 田开漠, 陈光烈. 碳复合材料壳体老化性能 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2001(6):33-36.
- Tian Jing, Tian Kaimo, Chen Guanglie. Aging property of carbon composite shell[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2001(6):33-36.
- [7] 肇研, 梁朝虎. 聚合物基复合材料自然老化寿命预测方法 [J]. 航空材料学报, 2001(2):55-58.
- Zhao Yan, Liang Chaohu. The estimating method of atmospheric aging age on polymer matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2001(2):55-58.
- [8] 郭宝春, 傅伟文, 贾德民, 等. 湿热老化对氰酸酯树脂 / 酚醛环氧树脂共混物结构与性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(3):6-9.
- Guo Baochun, Fu Weiwen, Jia Demin, et al. Effects of hydrothermal ageing on structures and properties of cyanate/epoxy novolac blends[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(3):6-9.
- [9] 杨育农, 胡行俊, 龚浏澄. 塑料老化与防老化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007:28-29.
- Yang Yulong, Hu Xingjun, Gong Liucheng. Plastics aging and its anti-aging technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007:28-29.

2014 年 6 月份塑料市场点评

表 1 示出 2014 年 6 月份国内塑料市场涨跌榜。

表 1 2014 年 6 月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元 · t ⁻¹)	月末价格 / (元 · t ⁻¹)	涨跌幅 / %
薄膜级 PE-LD	12 050	12 600	4.56
拉丝级 PP	11 400	11 500	0.88
注塑级 PP	11 500	11 700	1.74
通用塑料 注塑级 PE-HD	11 700	12 700	8.55
拉丝级 PE-HD	12 500	12 700	1.60
薄膜级 PE-LLD	11 850	11 950	0.84
电石法 5 型 PVC	6 064	6 060	-0.07
ABS	14 200	14 150	-0.35
PS	12 050	12 100	0.41
PA66	22 750	22 700	-0.22
PMMA CM205	16 450	16 400	-0.3
工程塑料 PA6	17 900	18 100	1.12
PC1100	17 425	17 350	-0.43
POM M90	9 550	9 550	0
PET	8 625	9 500	10.14

1 PVC

6 月份国内 PVC 生产企业检修陆续结束, 供应恢复而需求无明显改观, 加之月初原料电石价格下调等一系列利空打压, PVC 生产企业持续降价出货, 市场经销商报价也跟随走软。到 6 月中旬, 伊拉克事件导致原油走高, 大宗商品跟随上行, 受此联动, 加之 PVC 生产企业低价出货较为顺畅, 库存得到有效转移, 同时为缓解生产成本压力, 开始陆续取消优惠或适当提价出货, 市场经销商报价也跟随坚挺。虽有贸易商试探调涨报价, 但缺乏有效的需求支撑, 高价出货阻力较大, 成交价格难有明显提升, 且此僵持盘整行情一直持续到月底。

2 聚烯烃

本月国内聚烯烃市场价格上涨明显, 临近月底行情高位

回调, 幅度有限。月初受期货市场连续拉涨影响, 现货市场参与者信心十足, 对于实盘报价连续高报, 加之石化库存依旧维持较低水平, 市场支撑明显。目前来看, 市场不乏利空因素影响, 6 月份通常为下游需求淡季, 根据卓创资讯对于聚烯烃下游 11 个行业来看, 整体开工较为理想的为塑编、单丝制品, 开工率维持在 70%~80%, 而其它如中空、注塑和双向拉伸聚丙烯薄膜行业开工率维持在 55% 左右, 管材、农膜等行业开工率低于 40%。下游需求减弱影响原料流通速率, 行情月底下滑主要原因也正是在于下游需求的疲软, 实际成交阻力较大。

3 PET

6 月份, 在国内 PTA 企业限产保价政策下, 价格一路走高。截至今日, 华东 PTA 现货涨 710 元 /t, 涨幅 10.73%, 乙二醇当月上涨 300 元 /t, 涨幅 4.2%。成本面大幅走高, 尽管聚酯瓶片下游跟进缓慢, 但面临行业严重亏损的情况, 国内聚酯瓶片企业纷纷选择减产提价。据统计, 目前国内瓶片开工率为 62.04%, 较月初下滑 11.5%。但瓶片价格快速上涨过程中, 下游买家跟进并不多, 鲜有中大单成交听闻, 市场处于有价无市的僵持上行状态。截至月底, 华东地区水瓶料厂家意向出货提至 9 700 元 /t (自提), 较月初上涨 1 000 元 /t, 涨幅 11.49%。

(卓创资讯)

超韧玻纤增强聚碳酸酯面世

为了解决玻纤增强聚碳酸酯复合材料韧性不足的先天性难题, 弥补超薄电子产品外壳容易脆断的劣势, 亚太国际企业 (香港) 有限公司日前开发了超韧玻纤增强聚碳酸酯复合材料。据介绍, 该材料收缩率低, 尺寸稳定性好, 刚性好, 且具有很好的韧性, 可根据客户需求调节阻燃性, 无卤阻燃等级可达到 UL 94 V-0 级, 主要应用于手机外壳、中框支架、平板电脑外壳、LED 模组胶框等方面。

(慧聪塑料网)