

聚乙烯白色护套料的耐久性研究^{*}

蔡国军¹ 倪忠斌¹ 薛花娟² 赵 军² 刘礼华² 陈明清¹

(1. 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏法尔胜集团公司, 江阴 214433)

摘要 将超高分子量聚乙烯与双峰聚乙烯以7:3的质量比进行共混改性, 并加入1.5份钛白粉、0.5份抗氧剂和0.5份光稳定剂, 制得耐紫外线辐照性能、耐热老化性能和耐环境应力开裂性能优异的护套料。该护套料试样在强紫外线辐照1000 h后, 其断裂伸长率保留率仍在50%以上, 耐环境应力开裂时间大于1500 h。通过扫描电子显微镜和衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪研究了试样表面的微观结构与化学结构的变化, 发现其老化过程复杂, 自制的护套料有较好的耐久性。

关键词 超高分子量聚乙烯 双峰聚乙烯 共混改性 耐久性

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种线性结构的热塑性工程塑料, 具有优异的耐冲击性、耐磨损性、耐化学药品性、耐低温性和耐应力开裂性能等^[1-5], 由于其分子量大, 分子间缠绕点多, 虽具有好的耐光氧老化性能, 但在一般的加工温度下其粘度高、加工困难。但随着UHMWPE近熔点挤出技术的发展^[6-7], 将其应用于护套料中成为可能。吕晓雷等^[8]将UHMWPE与高密度聚乙烯(HDPE)进行共混改性, 得到了耐紫外线辐照性能优良的护套料, 但其尚存在熔体流动速率偏低的缺点, 加工性能有待于进一步提高。双峰聚乙烯(BPE)由于其分子量呈双峰分布, 使其具有优异的加工性能和较好的耐环境应力开裂性能^[9-12]。因此笔者采用BPE来替代HDPE, 将UHMWPE和BPE进行共混改性, 得到耐紫外线辐照和耐环境应力开裂性能优异的基体材料, 可用于耐久性要求高的大型桥梁缆索护套。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BPE: FB2310, 北欧化学工业公司;

UHMWPE: MII, 北京东方石油化工有限公司助剂二厂;

钛白粉: R104, 杜邦钛白科技有限公司;

抗氧剂、光稳定剂: 瑞士Ciba化学公司。

1.2 主要仪器、设备

双辊炼塑机: SK-160B型, 上海市橡胶机械厂;
平板硫化机: 50T型, 江苏省江阴市文林化工机械厂;

310 nm紫外灯: 涿州蓝天光源设备公司;

电子万能试验机: KD111-5型, 深圳市凯强利试验仪器有限公司;

老化试验箱: 401A型, 上海实验仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-3000N型, 日本Hitachi公司;

衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FT-IR)仪: NICOLET NEXUS 470型, 美国Thermo Electron公司;

耐环境应力开裂试验机: XGY-100型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

将BPE和UHMWPE按一定的配比, 在双辊炼塑机上进行共混, 并加入一定量的加工助剂和钛白粉。用平板硫化机进行压板, 200℃预热10 min, 10 MPa热压10 min, 然后在相同的压力下冷压10 min制得样板。将样板制成1 mm厚的哑铃型试样和耐环境应力开裂试验用标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试, 拉伸速度50 mm/min;

SEM测试: 将被紫外线辐照后的试样切割成5 mm×5 mm×1 mm, 真空镀金, 用SEM观察其形貌;

用ATR-FTIR测定被紫外线辐照试样表面的结构变化, 扫描次数为64次;

热老化实验: 测试温度为100℃, 试验周期为一周;

耐环境应力开裂性能按GB/T 1842-1999测试。

2 结果与讨论

2.1 基料对比对耐紫外辐照性能的影响

图1为辐照时间与不同配比基料断裂伸长率的

^{*} 国家十一五科技支撑计划项目(2007BAE15B02)

收稿日期: 2010-01-04

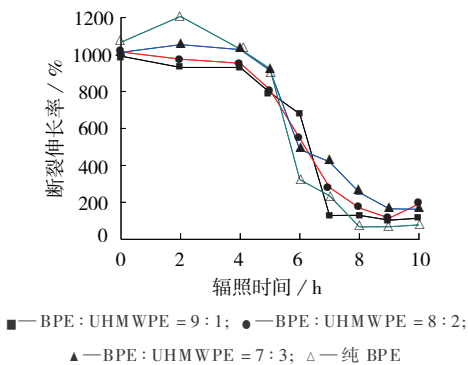


图 1 紫外线辐照时间与不同配比基料的断裂伸长率的关系图

关系图。从图 1 可知,随着 UHMWPE 用量的增加,在紫外线辐照 6 h 后,基料的耐紫外线辐照性能逐渐提高,这与 UHMWPE 分子链间的缠绕点较多有关,由于其分子链缠绕得较紧密,因而发生分子断链比较困难,表现出较好的耐紫外辐照性能。但当 UHMWPE 的质量分数超过 30% 时,共混体系的熔体流动速率接近于零,且在双辊炼塑机上难以塑化;升高温度共混体系的塑化性能虽能得到提高,但物料明显发黄,说明已经发生部分热老化,故选取 BPE 与 UHMWPE 的质量比为 7:3 作为基料比较合适。

2.2 护套料试样的耐热老化性能

在 BPE 与 UHMWPE 质量比为 7:3 的基料中分别加入不同份数的钛白粉、0.5 份的抗氧剂、0.5 份光稳定剂,得到护套料,考察护套料试样的耐热老化性能,结果见图 2。

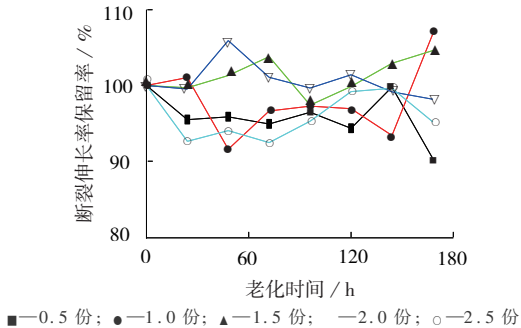


图 2 钛白粉用量对护套料耐热老化的影响

由图 2 可知,试样在老化试验箱中老化一周,其断裂伸长率保留率的变化在(±15%)以内,符合 GB/T 18365-2001 的要求。在热老化过程中,热老化降解和热氧交联是同时发生,因此二者是一对竞争反应,故其断裂伸长率有一定的波动,在测定范围内未发现钛白粉用量对热老化性能有明显的影

2.3 钛白粉用量对护套料试样耐紫外线辐照性能的影响

图 3 和图 4 分别为不同钛白粉用量护套料试样

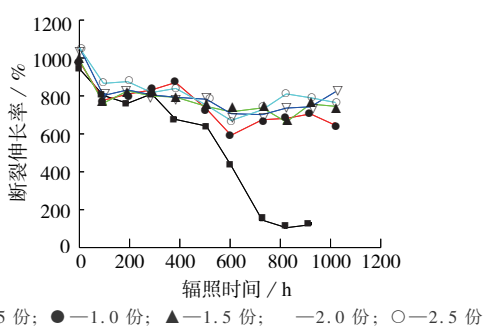


图 3 不同用量钛白粉护套料试样的断裂伸长率与辐照时间的关系

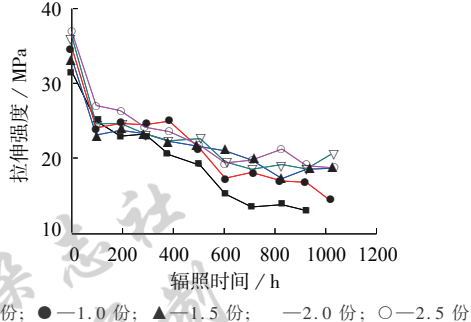
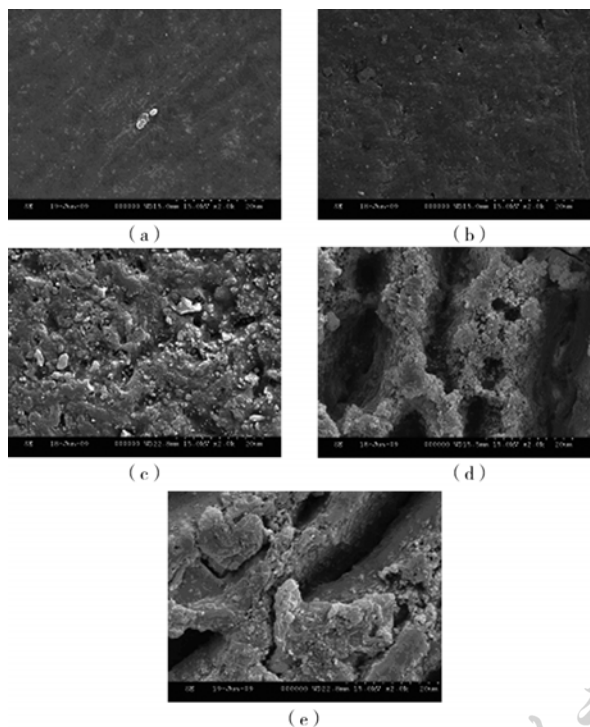


图 4 不同用量钛白粉护套料试样的拉伸强度与辐照时间的关系

的断裂伸长率、拉伸强度与辐照时间的关系图。从图 3 可以看出,当钛白粉用量大于等于 1.0 份时,护套料试样在紫外线辐照 1 000 h 后其断裂伸长率仍保持在 600% 以上,即断裂伸长保留率在 50% 以上。说明所选用的钛白粉起到了较好的紫外线屏蔽作用。从图 4 可以看出,随着紫外线辐照时间的延长,护套料试样在初始阶段的拉伸强度有明显的下降,超过 200 h 后下降趋势变缓;从图 4 还可以看出,随着钛白粉用量的增加,护套料试样的拉伸强度有所增加,当钛白粉用量大于等于 1.5 份时,紫外线辐照 1 000 h 后试样的拉伸强度仍保持在 50% 以上。这说明护套料试样的耐紫外线辐照性能随钛白粉用量的增加而增加。但钛白粉用量的增加会增加聚乙烯(PE)分子间的距离,从而减弱分子间的作用力,容易受外力及活化介质的作用而发生环境应力开裂,因此,综合考虑护套料的耐环境应力开裂性能和耐紫外线辐照性能,钛白粉的用量为 1.5 份较为合适。

2.4 护套料试样的微观结构

图 5 示出紫外线辐照前后护套料试样表面的 SEM 照片。从图 5 可以发现,辐照前试样表面比较光滑,随着辐照时间的增加,试样表面逐渐劣化,当辐照时间超过 72 h 后,试样表面形成了较小碎片并发生脱落,同时断链形成的部分小分子可能发物理重排,进行二次结晶,导致应力的产生,使表面由光滑到产生少许孔洞,再到具有较多孔洞,最后孔洞



a—辐照前; b—辐照 24 h; c—辐照 72 h;
d—辐照 360 h; e—辐照 520 h

图5 紫外线辐照前后试样表面的SEM照片($\times 2000$)

连接在一起形成更大的裂痕。裂痕的大小与氧气的扩散速率有直接关系,裂痕孔洞越多,氧气扩散速率越快,进一步引起自动光氧化速率的加快和裂痕程度的加深。这些直观的裂痕是导致护套料试样力学性能下降的直接原因。

2.5 护套料试样的化学结构变化

PE的光氧化反应具有一定的复杂性,反应过程中首先生成过氧化物,进而分解产生羰基,形成羰基化合物,引发诺里什反应。

图6为不同光老化时间下试样表面的ATR-FTIR谱图。

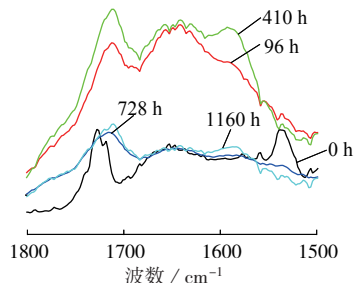


图6 不同光老化时间下试样表面的ATR-FTIR谱图

由图6可以发现,试样在 $1800 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 之间的特征吸收峰较宽,这也说明光氧化过程较复杂,它可能是 γ 内酯、酯、酮和羧酸的羰基吸收峰的复

合。其吸收强度并不随辐照时间的增加而简单的增强,在辐照410 h之前,随着时间的延长,羰基的吸收强度不断增加,这个过程中羰基不断积累,表明氧化程度增加,这与图3和图4的结果相符。但在辐照728 h时羰基的吸收强度又明显下降,1160 h时的吸收强度又有所上升。这可能是因为在老化过程中,由于外部环境因素的影响,部分含羰基的分子碎片发生脱落,从而导致露出PE本体,所以出现羰基吸收强度下降,而后PE继续被氧化而出现羰基吸收强度上升的现象,根据SEM观察到的试样表面形貌,也可得到相同的推论。

2.6 护套料试样的耐环境应力开裂性能

BPE和UHMWPE本身都具有良好的耐环境应力开裂性能,将二者共混后进行耐环境应力开裂性能测试,发现经1500 h的测试,试样没有任何变化,表明耐环境应力开裂时间至少大于1500 h,因此该护套料同样具有优异的耐环境应力开裂性能。

3 结论

(1) 将UHMWPE与BPE进行共混,可以提高护套料的耐紫外线辐照性能。

(2) 钛白粉可明显提高护套料试样的耐久性,在高功率紫外灯照射下,其耐紫外线辐照能力在1000 h以上。

(3) 当钛白粉的用量为1.5份时,护套料的耐环境应力开裂时间大于1500 h。

参考文献

- [1] 刘盟,肖利群,叶淑英,等.无机填料改性超高分子量聚乙烯性能研究[J].工程塑料应用,2009,37(4):23-26.
- [2] 黄安平,朱博超,贾军纪,等.超高分子量聚乙烯改性研究[J].甘肃石油和化工,2007,21(2):20-28.
- [3] 刘英,刘萍,陈成泗,等.超高分子量聚乙烯的特性及应用进展[J].国外塑料,2005,23(11):26-40.
- [4] Fouad H, Mourad A H I, Barton D C. Effect of pre-heat treatment on the static and dynamic thermo-mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Polymer Testing, 2005, 24(5):549-556.
- [5] O'Neill P, Birkinshaw C, Leahy J J, et al. The distribution of oxidation products in irradiated ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49(2):239-244.
- [6] 黄学祥,韩勇,严为群,等.UHMWPE的近熔点挤出技术及制品性能与应用[J].工程塑料应用,2006,34(11):45-49.
- [7] 吴丹,方立明,曹贤武,等.超高分子量聚乙烯加工中的亚稳性现象研究[J].工程塑料应用,2009,37(2):32-36.
- [8] 吕晓雷,倪忠斌,薛花娟,等.桥梁缆索PE护套的抗紫外老化性能研究[J].中国塑料,2009,23(6):60-64.

- [9] Andersson L H U, Gustafsson B, Hjertberg T. Cross-linking of bi-modal polyethylene[J]. Polymer, 2004, 45 (8) : 2 577 - 2 585.
- [10] 田义龙,严永昌.双峰聚乙烯护套料在电缆中的应用研究[J].电线电缆,2002(5) : 37 - 40.

- [11] 崔小明,李明.双峰聚乙烯的生产技术及市场前景[J].国外塑料,2006,24(10) : 40 - 46.
- [12] 宋玉春.双峰聚乙烯的研究进展[J].石化技术与应用,2002,20(1) : 43 - 45.

DURABILITY RESEARCH OF WHITE POLYETHYLENE JACKET IN BRIDGE CABLE

Cai Guojun¹, Ni Zhongbin¹, Xue HuaJuan², Zhao Jun², Liu Lihua², Chen Mingqing¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Fasten Group Corporation, Jiangyin 214433, China)

ABSTRACT Jacket material of ultraviolet radiation resistance, heat aging resistance and environmental stress cracking resistance was made by ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) blended with bimodal polyethylene (BPE), 7 3 by weight and adding 1.5 copies of titanium and 0.5 copies of antioxidants and light stabilizer. Its breaking elongation retention rate was still more than 50% under strong ultraviolet radiation for 1 000 h, its environmental stress cracking resistance (F_{50}) was greater than 1 500 h. The micro-structure changes and chemical-structure changes of the sample surface were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR - FTIR) . The results indicated that the aging process was complex and the self-made jacket material had good durability.

KEYWORDS ultra high molecular weight polyethylene, bimodal polyethylene, blending modification, durability

巴斯夫宣布在上海建立新聚氨酯生产基地

巴斯夫公司宣布,2010年初将在上海建立一个新的聚氨酯 Cellasto 生产基地,为不断增长的中国汽车市场提供服务,预计年产量可以满足 500 万辆汽车的需求。上海将成为巴斯夫公司在亚洲生产、开发车用聚氨酯缓冲块的第三个基地。据了解,巴斯夫在全球有 6 家 Cellasto 生产基地,每年生产约 1.6 亿个聚氨酯缓冲块,全世界约有 90% 的汽车制造商使用巴斯夫生产的聚氨酯缓冲块,每生产两辆汽车,就有一辆使用 Cellasto 缓冲块。(慧聪)

茂名乙烯公司汽车燃油箱专用料取得阶段性成功

日前,茂名乙烯公司新产品汽车燃油箱专用料 HXB4505M 在生产应用上取得阶段性成功。该油箱样品在国家汽车质量检测中心通过了质量检测,质量达到国家标准。

近年来,塑料燃油箱凭着加工性能好、安全性强、生产成本低等优势,在汽车上的使用越来越普遍,欧美国家已超过 90% 的汽车使用塑料燃油箱,我国市场需求更是随着汽车产业的发展而猛增。但由于高密度聚乙烯作为汽车燃油箱主要专用料,进入汽车企业的门槛极高,汽车企业尤其是国外汽车企业对塑料燃油箱的安全性能要求严格,目前我国汽车燃油箱专用料市场由进口料垄断。

2007 年,中国石化总部指令茂名石化化工分部高密度聚乙烯装置开发生产汽车燃油箱专用料 HXB4505M,并开展市场推广应用,以替代进口料。

2009 年 4 月,全密度车间职工克服了缺乏同规模装置生产的经验数据、挤压机负荷受限等困难,精心操作,成功生产 HXB4505M 共 1 100 t。(色母粒)

Bac2 公司 ElectroPhen 燃料电池材料获欧洲专利

Bac2 公司(英国南安普敦)于 2009 年 3 月 22 日宣布,其 ElectroPhen 导电聚合物材料已获得欧洲材料专利。目

前,该材料专利的适用范围涵盖德国、法国、西班牙、意大利和英国。而日本、加拿大、美国、韩国、印度和中国等国对该材料专利的使用权正在申请中。

ElectroPhen 与其它酚类聚合物的不同之处在于 ElectroPhen 树脂中的水分被移除,取而代之的是能与树脂相容的溶剂,这就大大帮助催化剂发挥它的双重功效,一方面起到催化树脂聚合的作用,一方面能传输积极的导电性能。

ElectroPhen 的原始材料比其它聚合物的导电性能高 10 亿倍,并且制造商们可以通过为该材料添加其它成分(如石墨、金属粉末、增塑剂和增强剂等),将其广泛应用于其它领域。同时,Bac2 公司还开发了一种拖延聚合进程的隐性酸催化剂 CSR10。它能帮助预聚合物混合物在发生聚合反应之前被运输甚至被储存多达数月,从而大大提高了生产过程的灵活性,并有效降低因此带来的成本。ElectroPhen 固有的导电性使其成为燃料电池和其它能源存储设备的理想选择,将用于射频放大和静电保护,以及对加热元件和散热片的生产。(复材在线)

微型塑料棒成为隐形斗篷材料首选

据英国卫报报道,目前,德国最新研制出一种隐形材料,虽然该材料仅能使物体在红外线范围内隐形,但它为隐蔽车辆、高等级安全设施和难看建筑物提供了一种新途径。

德国卡尔斯鲁厄科技学会使用一种叫做“径直激光平版刻录”技术建立了由微型塑料棒构成隐形材料片,这些微型塑料棒之间的间隔仅有 1 mm 的千分之一,能够改变物体的折射率,并改变光的变化。研究人员将一片隐形材料覆盖在一个带有突起的金片上,使用红外照相机观测发生的变化。当隐形斗篷覆盖在上面时,它改变了金片突起周围的光线速度,从而使金片变得平坦。这个实验相当于在地毯下隐藏什么物体,并且使地毯一起消失。目前,这项最新研究报告发表在 2010 年 3 月 18 日出版的《科学》杂志上。(慧聪)