

聚乙烯塑料在西沙自然环境中 光老化行为研究

Photo Degradation Behavior of Media Density Polythene
Under Xisha (Paracel) Islands Environment

卢琳, 石宇野, 高瑾, 李晓刚

(北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

LU Lin, SHI Yur ye, GAO Jin, LI Xiaogang

(Corrosion and Protection Center, University of Science
and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 在西沙大气环境中对中密度聚乙烯(MDPE)进行一年的曝晒实验,以研究其在极端气候环境下的老化特征及规律。运用扫描电镜、分光光度计、拉伸实验等手段对老化前后MDPE的表观性能及力学性能进行表征,并用红外吸收光谱对其结构变化进行分析。运用主成分分析方法进行数据处理,并提出在西沙环境下聚乙烯材料老化性能的综合评价指标。结果表明,在西沙大气环境中,随曝晒时间增加,MDPE表面色差增加,硬度增加,光泽度减小,同时拉伸强度、断裂伸长率保留率下降。MDPE老化评价指标 Z 较好的综合了各个指标的共性,从整体上看西沙地区MDPE的老化行为与时间呈阶梯状增长趋势。

关键词: 聚乙烯; 光老化; 西沙环境; 羰基; 主成分分析

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0045-05

Abstract: The exposure test of media density polythene (MDPE) was carried out for different time periods up to one year in Xisha (Paracel) Islands. The changes of appearance, morphology, mechanical properties and chemical structures were monitored by spectrophotometer, glossmeter, microscope, computer-controlled tensile testing, hardness measurements and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The results showed that during the aging period, the color abbreviation and hardness increased, while the gloss, the retention of tensile strength and that of elongation at break decreased. The aging evaluation parameter Z was postulated, which can present the common of those tested properties well, which showed a stepwise increasing tendency of aging rate with the extending of exposure time.

Key words: polythene; photo degradation; Xisha (Paracel) Islands environment; carbonyl group; principal component analysis

聚乙烯(PE)是中国通用合成树脂中应用最广泛的品种,产量约占塑料总产量的1/4,主要用来制造薄膜、容器、管道、单丝、电线电缆、日用品等,并可作为电视、雷达等的高频绝缘材料。由于聚乙烯在加工、贮存和使用过程中常受到光、热、氧、臭氧、工业有害气体、微生物等外界环境因素的作用而发生老化失效,因此研究聚乙烯材料在不同实际使用环境中的老化行为及其演变规律,可以为评估聚乙烯材料的服役寿命提供重要依据^[1]。

到目前为止,国内外对不同种类的聚乙烯材料的老化行为已作了比较深入的研究,对于其老化机理,也有了一定的认识^[2-5]。但是,对于在严酷环境条件下

(如高热高湿地区)PE的抗老化性能研究目前仍鲜有报道。西沙群岛位于中国海南岛东南海域,地处热带,靠近赤道,常年高温高湿,平均气温为27.0℃,平均相对湿度为82%RH,且日照时间长,月辐照总时长在150~280h之间,这种严苛的自然环境恰好为高分子材料的老化提供了天然的加速场所。为此,本研究在西沙群岛对聚乙烯塑料进行自然大气环境加速老化实验,并研究了其在高温高湿环境中的老化特征及其规律。在此基础上,运用主成分分析方法对性能数据进行处理,最终提出在西沙环境下聚乙烯材料老化性能的综合评价指标,这对聚乙烯材料在同纬度地区的应用和高性能聚乙烯材料的设计和开发具有重要的参考价值。

1 实验

1.1 实验样品

选用晨光化工研究院提供的中密度聚乙烯(MDPE)材料,按照国家标准加工成三种试样,即用于拉伸性能测试的拉伸试样(GB/T 1040—92),用于弯曲强度测试的长方形弯曲试样(GB/T 9431—2000及ISO 2818),和用于表观性能测试的色板。其中长方形条状弯曲试的具体尺寸为 $(80 \pm 2) \text{ mm} \times (10.0 \pm 0.2) \text{ mm} \times (4.0 \pm 0.2) \text{ mm}$,色板尺寸为 $70 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。

1.2 高分子老化实验方法

本实验采用直接曝晒方式,将试样置于户外试样架,试样与水平面倾角为 45° 。实验地点为西沙永兴岛,实验日期为2007年10月至2008年10月,实验周期为1个月、2个月、3个月、6个月、9个月、12个月,实验结束后对试样的表观性能、力学性能以及结构变化进行测试。

1.3 高分子材料性能分析方法

1.3.1 表观性能

(1) 宏观形貌表征

聚乙烯老化后的外观检查依据GB/T 15596—1995所规定的步骤对比色板进行肉眼观察,并用数码相机在不小于300万像素下拍摄未清洗前的照片,并记录。

(2) 扫描电镜微观形貌表征

采用JSM 6480 LV型X射线扫描电子显微镜(日本JEOL公司)对老化前后试样表面的微观形貌进行观察。

(3) 色差分析

色差分析使用Color Eye XTH系列分光光度计(美国, GretagMacbeth)参照GB/T 3979—1997和GB/T 7921—1997对经过不同周期老化的色板进行测量。每块色板在测试区范围内至少取三个不同点测量,以三个点平均值作为最终的色差值。

(4) 光泽度

采用XGP60°镜向光泽度计(天津信通达科技有限公司)依据GB/T 8807—1988对老化不同周期后的色板进行光泽度测量,并计算失光率。

(5) 硬度实验

硬度的测量参照GB9342—88所规定的步骤进行,使用TH210邵氏D型硬度计(北京时代之峰科技有限公司)对每个周期的试样检测5个点,取其平均值作为最终的硬度值。

1.3.2 力学性能

力学性能是检验塑料老化性能的重要指标,包括弯曲强度、拉伸强度、断裂伸长率等。

(1) 拉伸实验

实验采用WDS型万能力学实验机,其拉伸速度设定为 50 mm/min ;预加载荷为 50 N ,对经不同周期老化的试样进行拉伸强度及断裂伸长率的测试。断裂伸长率按下式计算:

$$\varepsilon = \frac{G - G_0}{G_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: ε 为断裂伸长率(%); G_0 为试样原始标距(mm); G 为试样断裂时标线间距离(mm)。

(2) 弯曲实验

实验依据GB/T 9341—1988所确定的步骤进行。测试时,统一以暴露面朝上作为受压面,设定实验速率为 5.0 mm/min ,预加载荷为 5 N 。实验记录的结果为试样所承受的弯曲负荷。弯曲强度按下式计算,弯曲强度取三位有效数字:

$$\sigma = \frac{3P \cdot L}{2b \cdot h^2} \quad (2)$$

式中: σ 为弯曲强度(MPa); P 为试样所承受的弯曲负荷(N); L 为跨度(mm); b 为试样宽度(mm); h 为试样厚度(mm)。

1.3.3 结构表征

应用红外吸收光谱分析室外自然加速老化的试样,以获得老化对聚乙烯分子结构的影响。红外光谱分析仪器为TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪。

1.4 主成分分析

由于描述聚乙烯老化性能的指标较多,且指标之间具有一定的相关性,因此所得的实验数据在一定程度上反映的信息有所重复。利用主成分分析可以将这一问题简化,即通过降维找到几个综合因子来代表原来众多的变量,使这些综合因子既能反映原来的变量信息,而且彼此之间不相关^[6]。本工作采用主成分分析法对聚乙烯在西沙自然大气环境中的老化行为进行评价,并利用所得的老化性能综合评价价值对聚乙烯材料的自然加速老化过程进行表征。

2 实验结果与讨论

2.1 MDPE 表观特征

通过对不同周期的MDPE外观形貌(见图1)进行观察和比较,得到其随室外曝露周期的延长外观形貌的变化规律。

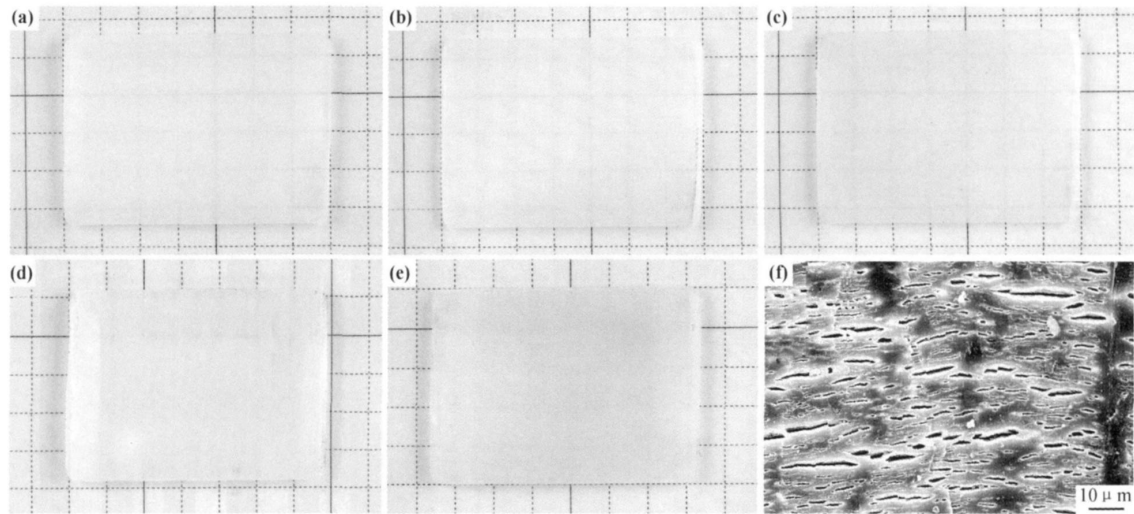


图 1 MDPE 塑料在西沙室外自然大气暴晒站老化后的表现形貌

(a) 原始态试样; (b) 老化 1 个月; (c) 老化 3 个月; (d) 老化 6 个月; (e) 老化 12 个月宏观形貌; (f) 老化 12 个月试样微观形貌

Fig. 1 Surface morphology of MDPE exposed in Xisha Island (a) original sample; (b) one month exposure;

(c) three month exposure; (d) six month exposure; (e) 12 month exposure;

(f) SEM photograph of surface morphology for the sample of 12 month exposure

观察图 1 的形貌照片可以发现, 原始试样的透明度相对较好, 可以清晰地看到试样下面衬底的网格。随室外曝晒时间的延长, 试样的透明度明显降低, 从第 6 个月起, 透过试样所观察到的网格变得非常模糊, 到曝晒 12 月后试样已基本掩盖住下面衬底的网格。由此可知, 由于试样受到光老化的作用, 结构发生了变化, 导致其透明度降低。由于透过的网格清晰程度变化与试样对光的吸收与反射有关, 可用失光度来进行量化表征, 结果如图 2 所示。总体看来, 随着老化时间的延长, MDPE 的失光率呈台阶状上升。特别是在第 1~ 3 个月间和第 6~ 9 个月间, 失光速度明显加快。到第 12 个月时, MDPE 光泽度下降了约 73%, 仅为 7. 2, 基本上无光泽。

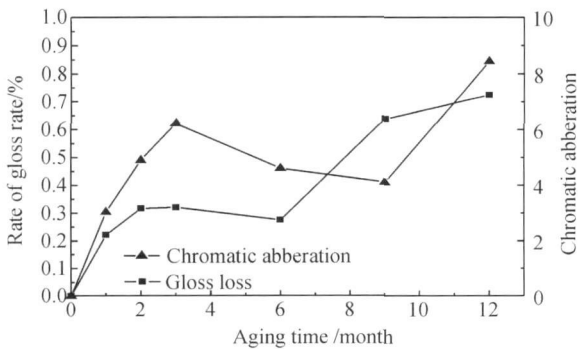


图 2 在西沙大气环境中 MDPE 失光率、色差与老化时间的关系

Fig. 2 Change of the rate of gloss loss, chromatic aberration of MDPE with extended aging time under the environment of Xisha Islands

从颜色变化看, 3 个月与 1 个月试样相比颜色变深, 6 个月和 12 个月的试样颜色差异较大, 12 个月的试样颜色明显变深, 这与图 2 中色差测量的结果相一致。从图中可以看出, 1~ 3 个月和 9~ 12 月是色差变化较大的两个阶段。其原因可能是 MDPE 受光照影响, 从表面开始老化, 因此初期色差变化明显。随着曝晒时间的延长, 老化过程逐渐从表面深入到试样内部, 使其内部结构发生变化, 但这种变化无法用表面色差的改变来表示, 因此, 曝晒 3~ 6 月间试样表面色差变化不大。可以推测, 到第 9 个月时, 试样内部经过较长时间的光氧化作用, 结构的变化进一步影响到试样表观的形貌, 使其表面老化程度加剧, 因此色差发生显著变化。这可以从老化 12 个月后色板表面的微观形貌中(图 1(f))得到证实。图中色板表面布满了裂纹和小孔, 且裂纹顺着同一个方向排布, 这是由内部结构的交联断裂造成的表面开裂。对比色差和光泽度这两个老化特征变化, 就会发现色差的变化滞后于失光度的变化, 即从第 9 个月起, 其色差值再次显著增加, 而失光度从第 6 个月就发生了快速的生长。色差变化表现出的滞后可能是由于色差更多地反映的是试样表面层的变化, 当内部变化最终反映到表面层时就造成了时间上的滞后效应。而试样失光率反映的是光线经过试样内部的吸收、折射后所显现的反射光的变化, 因此可以较为同步地反映 MDPE 的整体老化程度。

另外, 根据测试结果(图 3)可以看出 MDPE 材料硬度在前 3 个月内有比较大的上升, 随后缓慢上升直

至老化 12 个月时硬度达到最大值。

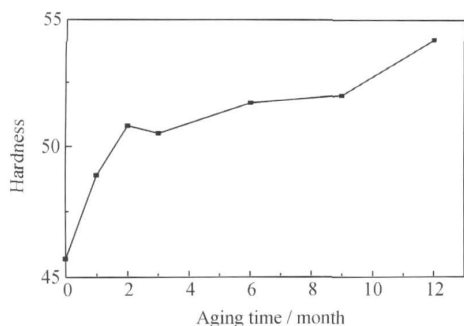


图 3 在西沙大气环境中 MDPE 硬度随老化时间变化

Fig. 3 Relationship between aging time and the hardness of MDPE under the environment of Xisha Island

2.2 MDPE 力学性能

力学性能检测是评价高分子材料老化程度的重要方法。对于聚乙烯材料来说, 拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度是评价其耐老化性能优劣的主要特征指标。

2.2.1 拉伸强度

在万能力学实验机上对拉伸样进行测试, 获得老化不同时间后试样的拉伸强度, 为了更清晰的比较拉伸强度变化的趋势, 使用拉伸强度保留率来表示。图 4 中是聚乙烯塑料在西沙自然大气环境中曝晒后其拉伸强度保留率、断裂伸长率与老化时间的关系。

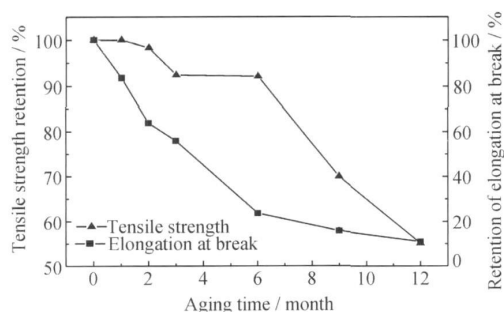


图 4 西沙自然大气环境中 MDPE 拉伸强度保留率、断裂伸长率保留率与老化时间的关系

Fig. 4 Change of the retention of tensile strength and that of elongation at break of MDPE with extended aging time under the environment of Xisha Islands

从图 4 可知, 经历 12 个月的西沙室外老化后, MDPE 在前六个月拉伸强度变化不大, 强度仅降低不到 10%, 而在老化 6 个月以后至 12 个月期间, 拉伸强度发生显著下降, 到达 12 个月时拉伸强度保留率约为原始试样的一半。这与 MDPE 受到光加速老化后其内部结构经过缓慢量变到质变的过程有关, 因此造成

了性能上的突变。

2.2.2 断裂伸长率

从图 4 中分析断裂伸长率的变化趋势可知, MDPE 材料随室外老化时间的增加断裂伸长率从老化一开始下降趋势便十分明显, 直到老化 6 个月后, 下降速度变缓, 但断裂伸长率仍随老化时间延长而继续降低, MDPE 在老化 12 个月后断裂伸长率基本降至一极限值。对照拉伸强度的变化曲线, 可以发现, 前 6 个月拉伸强度变化不大, 但断裂伸长率急速下降, 这说明材料经老化后相对韧性变小, 对强度性质影响不大, 但对断裂伸长率影响很大。当老化 6 个月后, 聚乙烯塑料韧性继续缓慢减小, 其塑性也随之降低, 造成拉伸强度显现出下降趋势。

2.2.3 弯曲实验

弯曲强度也是检测塑料老化性能的重要指标。由于老化时间相对不长, 聚乙烯材料表现出比较稳定的韧性, 受老化时间影响较小, 其弯曲强度值变化不大, 如图 5 所示。

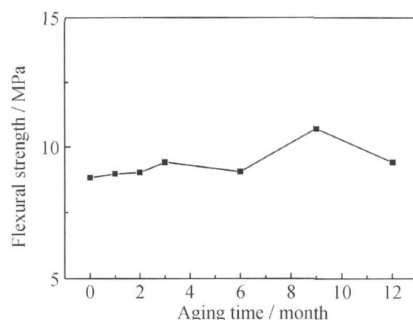


图 5 在西沙自然大气环境中聚乙烯塑料弯曲强度与老化时间的关系

Fig. 5 Relationship between aging time and the flexural strength of MDPE under the environment of Xisha Island

2.3 MDPE 红外光谱分析

据研究聚乙烯在大气中的老化主要是光氧化作用所致, 其代表性特征为羰基峰的增强。为了更清晰的对比在高温高湿环境中不同老化周期对 MDPE 结构的影响, 截取红外光谱中 (图 6(a)) 羰基峰附近的红外光谱图进行比较 (图 6(b))。从中可以看出, 1716cm^{-1} 附近羰基特征吸收峰强度随老化时间延长明显增大, 说明西沙室外老化过程中发生了光致氧化反应, 羰基团增多, 且随着老化加剧, 羰基峰由 1733cm^{-1} 向 1716cm^{-1} 偏移, 这可能是由于氧化产物中醛类产物减少而酮类产物增多^[7]。另外, 从图 6(a) 中还发现从老化第 6 个月起, 在 1179cm^{-1} 附近出现了一个新的吸收峰, 这个峰是 CH_3 的变形振动峰, 说明 MDPE 老化后

内部有支链产生。由上述分析结果可以说明 MDPE 材料在老化过程中发生了光氧化反应, 有支链产生, 因

此宏观上导致 MDPE 机械强度的减弱, 表现为力学性能的下降^[1, 2]。

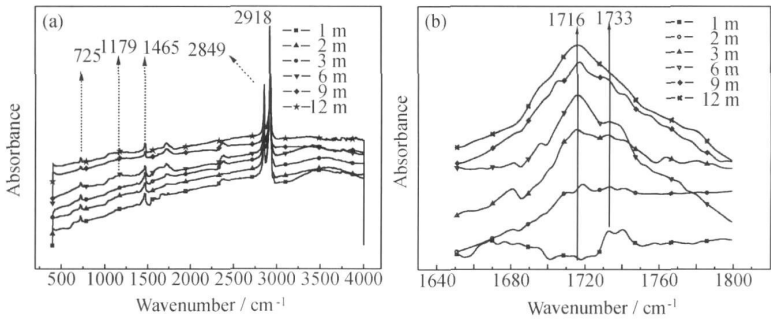


图 6 西沙大气环境中经不同周期曝晒后 MDPE 红外吸收光谱图(a) 和羰基峰附近的红外光谱图(b)
Fig. 6 Infrared absorption spectra of MDPE after different period exposure under the environment of Xisha Island(a) and the infrared absorption spectra of carbonyl group (b)

2.4 MDPE 老化主成分分析

主成分分析是把多个指标的内容用少数几个综合指标来表达的一种统计分析方法。在 MDPE 老化行为的研究中, 为了清晰简洁的描述其老化过程, 避免多个指标表征造成的相互干扰, 将前面提到的多个性能特征数据进行主成分分析, 寻求综合因子进行来评价 MDPE 在西沙的老化行为^[8, 9]。

根据主成分分析方法^[6], 从被测的 MDPE 六个性能指标中最终提取出两个主成分, 这两个主成分可以概括所有性能信息的 92% 以上。这两个主成分可以用所测的六种性能的线性组合来表示, 如式(3), (4)所示, 其中 X_1 —色差, X_2 —光泽, X_3 —硬度, X_4 —拉伸强度, X_5 —断裂伸长率, X_6 —弯曲强度。

$$Y_1 = 0.381283X_1 - 0.44404X_2 + 0.440188X_3 - 0.42138X_4 - 0.4405X_5 - 0.303451X_6 \tag{3}$$

$$Y_2 = -0.53593X_1 - 0.09436X_2 - 0.25324X_3 - 0.4038X_4 - 0.0334X_5 + 0.79812X_6 \tag{4}$$

式中 $X_i (i=1 \dots 6)$ 为标准化后的数值。

以特征值 λ 的贡献率为权数, 计算每个样本的综合评价价值, 将式(3)和式(4)代入式(5), 可得到每个样本(即每个周期)综合评价值的表达式。

$$Z = \frac{\lambda_1}{\sum_{i=1}^6 \lambda_i} Y_1 + \frac{\lambda_2}{\sum_{i=1}^6 \lambda_i} Y_2 = 0.791Y_1 + 0.136Y_2 \tag{5}$$

若以 Z 为纵坐标, 曝晒时间 t 为横坐标, 即可绘制聚乙烯在西沙自然环境中随曝晒时间延长而变化的老化曲线, 如图 7 所示。从图中可以看出, 总体来说聚乙烯的老化综合评价价值 Z 随时间延长而增大, 据此对照前述各项性能分析结果可知, Z 值愈大, 材料老化加

剧, 同时发现在不同时间段 MDPE 表现出不同的老化速度。在老化初期(1~3个月) Z 值增加较快, 说明在自然曝晒开始后聚乙烯老化进程较快; 3~6个月过程中, Z 值相对稳定; 6~9个月间, Z 值迅速增加, 老化加速; 9个月, Z 值增加趋势平缓。参照前面提到的各项性能指标变化规律, 可以看出不同性能的变化趋势略有不同, 这是由于随老化时间的增加, 指标之间存在一个滞后效应。 Z 值较好的综合各个指标的共性, 比如在第 1~3个月和 6~9个月, 几乎所有指标的变化速度都较快。因此, 从整体上来看西沙地区 MDPE 的老化行为与时间并不是一个线性增加的关系, 而是一个渐进的新陈代谢过程。这种变化的原因有二, 一是太阳紫外线都是由外部转入, 所以材料老化从表层开始, 朝阳面先于蔽荫面, 逐渐遍及整个材料; 二是太阳辐射的紫外线的能量与西沙地区一日中的时间、季节以及地区的大气状况等因素有很大关系。比如曝晒

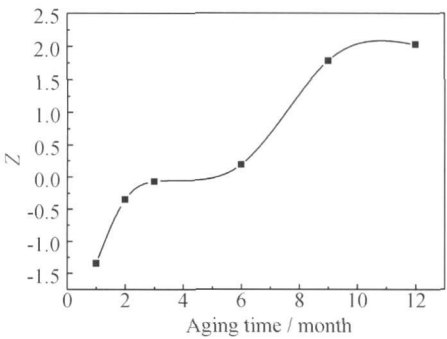


图 7 西沙环境中 MDPE 老化性能综合评价价值与曝晒时间的关系

Fig. 7 Relationship between aging evaluation parameter Z and aging time under the environment of Xisha Islands

(2) 随着铬铁加入增多, Fe-Ti-V-Cr-C 合金涂层的显微硬度也会随之提高。铬铁加入达到 15% 时, S4 涂层出现粗大莱氏体, 会导致涂层开裂。

(3) 相比母材, S1, S2, S3 涂层耐磨性有较大提高, 其中, S3 涂层硬度和耐磨性最好, 在相同实验条件下, 其磨损量仅约为母材的 1/7, 且涂层的磨损形貌为浅的犁沟, 其磨损机制主要为显微切削和局部的撕裂脱落。

参考文献

- [1] 黄凤晓, 陈莉, 刘喜明, 等. 多道激光熔覆铁基合金的组织 and 性能[J]. 热加工工艺, 2007, 36(2-3): 57-60.
- [2] WANG X H, HAN F, LIU X M, et al. Microstructure and wear properties of the Fe-Ti-V-Mo-C hardfacing alloy[J]. Wear, 2008, 265(5-6): 583-589.
- [3] WANG J, WANG Y S, DING Y C. Reaction synthesis of Fe-(Ti, V)-C composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 197(1-3): 54-58.
- [4] 肖逸锋, 陈愚, 龚建勋, 等. Fe-Cr-C 系药芯焊丝耐磨堆焊层的组织和性能[J]. 热加工工艺, 2008, 37(11): 1-3.

- [5] 赵冠琳. 激光熔覆原位反应生成 TiC-VC 增强铁基熔覆层的研究[D]. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2008.
- [6] 刘智恩. 材料科学基础[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2004: 150-155.
- [7] 白川. 铸铁同质焊材 TIG 焊接头组织与性能[J]. 铸造技术, 2009, 30(10): 1338-1340.
- [8] 杜宝帅, 李清明, 王新洪, 等. 激光熔覆原位自生 TiC-VC 颗粒增强 Fe 基金属陶瓷涂层[J]. 焊接学报, 2007, 28(4): 65-68.
- [9] 杜宝帅. 激光熔覆原位合成陶瓷相增强 Fe 基熔覆层研究[D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2009.
- [10] 赫庆坤, 王勇, 赵伟民, 等. 激光熔覆 TiC-Ni-Mo 涂层界面组织与磨损性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(1): 77-80.
- [11] 龚建勋, 肖逸锋, 张清辉, 等. Fe-Cr-V 耐磨堆焊合金[J]. 焊接学报, 2008, 29(7): 73-76.

基金项目: 山东省科技攻关计划项目(06GG3203009)

收稿日期: 2010-01-08; 修订日期: 2010-11-20

作者简介: 王晓荣(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面强化技术的研究, 联系地址: 山东大学材料学院新材料焊接研究中心(250061), E-mail: xiaorong.1985@163.com

(上接第 49 页)

的第 6 个月开始, 西沙地区进入一年中的雨季, 同时光照时数和辐射强度都达到一年中的最大值, 因此光的化学分解作用将随照射强度和时间的增加而增大, 这在很大程度上解释了第 6~9 个月间 Z 值的快速增加。

3 结论

(1) 在西沙自然大气环境中曝晒一年后发现, 随曝晒时间增加 MDPE 塑料不仅表面色差增加, 光泽度减小, 而且表现出拉伸强度、断裂伸长率下降和硬度增加的趋势, 但弯曲强度变化不大。

(2) 红外吸收光谱分析结果表明, MDPE 材料自然大气环境中老化的主要原因是由于光氧化引起的羰基增加和支链生成造成的。

(3) 采用主成分分析技术可以综合评价 MDPE 的老化性能, 其综合评价值 Z 的变化可以反映 MDPE 的老化过程和速度, 与实测结果具有很好的一致性, 即 MDPE 的老化行为是一个非线性的渐进过程。

参考文献

- [1] 张立基. 聚乙烯薄膜的光氧化及影响因素[J]. 石化技术与应用, 2000, 18(4): 191-194.

- [2] 付敏, 郭宝星. 聚乙烯材料热及光氧老化的研究进展[J]. 四川化工, 2004, 7(6): 25-27.
- [3] 何光耀. 聚合物光稳定化进展[J]. 合成材料老化与应用, 1998, (2): 36-51.
- [4] 胡行俊. 合成材料的大气老化[J]. 合成材料老化与应用, 2005, 34(3): 41-44.
- [5] 朱福海. 高分子材料光降解和光稳定[J]. 合成材料老化与应用, 1999, (1): 24-26.
- [6] 陆元泓. 数理统计方法[M]. 南京: 华东理工大学出版社, 2005. 234-235.
- [7] 沈德言. 红外光谱法在聚合物研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 316-318.
- [8] ZHAO Q L, LI X G, GAO J, et al. Degradation evaluation of ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber in artificial weathering environment by principal component analysis[J]. Materials Letter, 2009, 63(1): 116-117.
- [9] ZHAO Q L, LI X G, GAO J, et al. Evaluation of ethylene propylene diene monomer (EPDM) aging in UV/condensation environment by principal component analysis (PCA)[J]. Materials Letter, 2009, 63(20): 1647-1649.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助(51001012)

收稿日期: 2010-01-18; 修订日期: 2010-12-05

作者简介: 卢琳(1977—), 女, 讲师, 在读博士生, 研究方向为材料自然环境腐蚀与防护, 联系地址: 北京科技大学腐蚀与防护中心(100083), E-mail: lulin315@yahoo.com.cn