

取样位置和自然气候对聚乙烯管材氧化诱导时间的影响

赵森龙, 徐 哲, 夏孝飞, 张增宇, 夏颖毓, 马远恩, 叶念婷, 何华斌

(浙江方圆检测集团股份有限公司, 杭州 310018)

摘 要: 以聚乙烯管材为研究对象, 采用差示扫描量热仪测试了聚乙烯管材的氧化诱导时间, 并研究了取样位置、自然气候作用时间对氧化诱导时间测试结果的影响。结果表明: 未经自然气候作用时, 聚乙烯管材中部、内表面、外表面的氧化诱导时间依次减少; 聚乙烯管材中部的氧化诱导时间随自然气候作用时间变化较小; 外表面经自然气候作用 90 d 后, 以及内表面经自然气候作用 150 d 后, 试样的氧化诱导时间明显缩短, 且外表面的缩短时间更长; 经自然气候作用 240 d 后, 沿聚乙烯管材厚度方向, 距外表面 9 mm 以上或距内表面 6 mm 以上位置的氧化诱导时间更接近原始管材。

关键词: 聚乙烯管材; 氧化诱导时间; 取样位置; 自然气候; 弯曲强度

中图分类号: TB32; TQ317

文献标志码: A

文章编号: 1001-4012(2025)04-0026-04

The influence of sampling location and natural climate on the oxidation induction time of polyethylene pipes

ZHAO Senlong, XU Zhe, XIA Xiaofei, ZHANG Zengyu, XIA Haoyu, MA Yuanen, YE Nianting, HE Huabin

(Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: Taking polyethylene pipes as the research object, the oxidation induction time of polyethylene pipes was tested using a differential scanning calorimeter, and the effects of sampling location and natural climate exposure time on the oxidation induction time test results were studied. The results show that without the influence of natural climate, the oxidation induction time of the middle, inner, and outer surfaces of polyethylene pipes decreased in sequence. The oxidation induction time in the middle of polyethylene pipes varied little with the natural climate. After 90 days of natural climate exposure on the outer surface and 150 days of natural climate exposure on the inner surface, the oxidation induction time of the sample significantly shortened, and the shortening time on the outer surface was longer. After 240 days of natural climate action, the oxidation induction time along the thickness direction of the polyethylene pipe at a distance of more than 9 mm from the outer surface or more than 6 mm from the inner surface was closer to that of the original pipe.

Keywords: polyethylene pipe; oxidation induction time; sampling location; natural climate; bending strength

聚乙烯管材是以聚乙烯树脂为主要原料, 经挤出成型的给水用或燃气用埋地塑料管材。聚乙烯管材具有强度高、耐腐蚀、抗刮伤、耐快速开裂与外力扭曲、清洁卫生、使用寿命长、连接可靠、施工和维修方便等优点^[1]。但聚乙烯塑料在加工、贮存、运输和日常使用中会受到光、热和氧气等因素的影响, 其物理性能变差, 管材的使用寿命缩短。

一般情况下, 高分子材料的热氧老化是由高聚

物在热或氧气的直接作用下产生游离基开始的一系列氧化反应, 而这往往是整个反应过程中较难进行的一步。因此, 材料在热氧老化时会有一段诱导期, 诱导期一旦结束, 自动催化氧化反应阶段就会开始^[2]。氧化诱导时间(OIT)是在常压、高温和氧气气氛下材料开始自动发生催化氧化的时间, 是评价塑料管材抗老化水平的重要参数^[3], 也是表征塑料管材产品质量的核心项目。在加工管材时, 原料混合会出现均匀性差异和挤出成型时受热不同等问题。在贮存、运输和使用管材时, 光、热、氧气对管材不同部位的影响程度不同, 导致管材不同部位的

收稿日期: 2024-03-05

作者简介: 赵森龙(1991—), 男, 工程师, 主要从事塑料管材的检测工作, 269711543@qq.com

氧化诱导时间存在差异。笔者研究了不同取样部位及不同自然气候作用时间对聚乙烯管材氧化诱导时间测试结果的影响,为聚乙烯管材加工工艺的改进及提高氧化诱导时间测定的准确性提供参考。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

聚乙烯管材的公称外径为315 mm,公称壁厚为28.6 mm,实际壁厚约为30 mm。准备8段长度为300 mm的管材试样,在相同的自然环境下(室外无遮挡),固定横向(轴向)放置试样,分别放置30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 d。在对应时间取回试样并制样,制样位置为垂直于地面的顶部。

沿管材壁厚方向,在管材的外表面、内表面及中部取样,取样位置如图1所示。在经过240 d放置的管材上取样,距外表面约3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 mm处和内表面取样位置如图2所示。

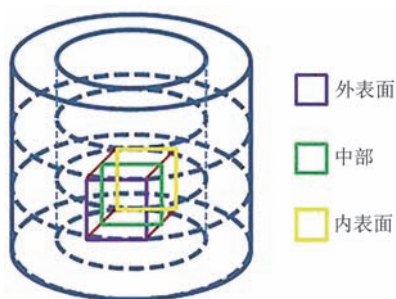


图1 管材外表面、内表面、中部取样位置示意

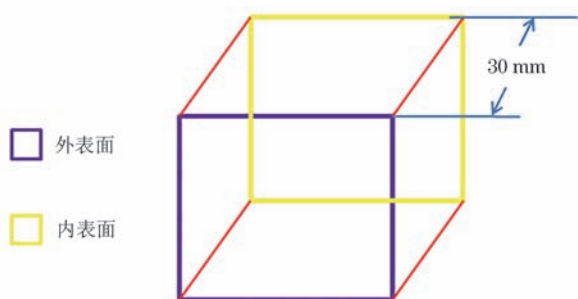


图2 经240 d放置后管材取样位置示意

用刀片切取一定大小(大于打孔器直径)的试样,试样厚度为550~750 μm,其厚度均匀,表面平行、平整、无毛刺、无斑点。然后使用打孔器从片材上冲出一直径略小于坩埚内径的圆片试样。

在未放置、放置90 d、放置240 d的试样外表面处沿管材轴向制备弯曲试样,试样长度为80 mm,厚度为4 mm,宽度为10 mm,保留外表面为原始表面,取样位置如图3所示。采用相同方法制备未放置、放置90 d、放置240 d试样内表面和中部的弯曲试样。

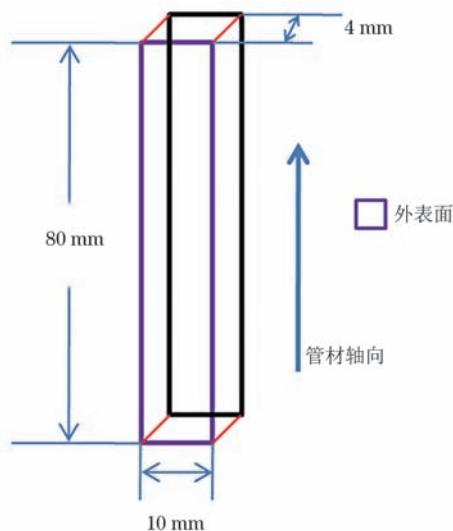


图3 管材外表面弯曲试样取样位置示意

1.2 试验方法

1.2.1 氧化诱导时间

将试样平铺在铝坩埚内,试样有外表面或内表面时原始表面朝上,将参比坩埚和试样坩埚放入仪器对应位置。设置程序为:氧气流速为50 mL/min,氮气流速为50 mL/min;在开始升温前通氮气5 min,然后在氮气气氛中以20 °C/min的速率将温度从室温(25 °C)升至210 °C,在该温度下恒定3 min;然后切换到氧气气氛,继续恒温,直至放热显著变化点出现后至少2 min,终止试验。利用切线分析方法得到氧化诱导时间。

1.2.2 弯曲试验

测量试样具体尺寸,调节试验机支座跨度至64 mm,把试样对称地放在两个支座上,有外表面或内表面时原始表面朝上,在跨度中心处以2 mm/min的速率向下施加作用力,得到最大力并计算弯曲强度,计算方法如式(1)所示。

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

式中: σ_f 为弯曲强度; F 为最大力; L 为跨距; b 为试样宽度; h 为试样厚度。

2 试验结果

2.1 未放置管材取样位置对氧化诱导时间测试结果的影响

图4是未放置管材外表面、内表面和中部位置的氧化诱导时间测试结果。由图4可知:中部、内表面和外表面的氧化诱导时间测试结果依次减小。因为管材在进行测试前经过一段时间的储存以及运输,

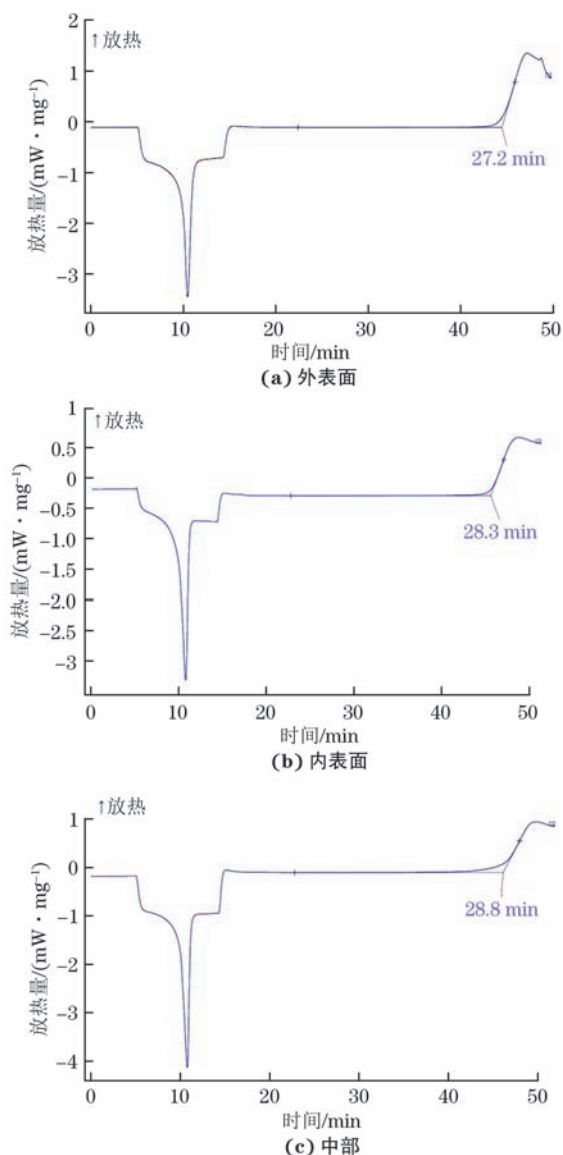


图4 未放置管材不同取样位置的氧化诱导时间测试结果

管材外表面,内表面,中部受光、氧气、热影响程度依次减小,这与试验结果相符。研究^[4-6]表明,在管材生产过程中,聚乙烯熔体外圈挤出流速大于内圈,以及外表面散热比内表面快,导致内表面温度高于外表面,内表面抗氧化剂消耗多于外表面,导致外表面氧化诱导时间大于内表面。但在实际生产过程中,部分厂家在保证氧化诱导时间符合国家标准的前提下,为了使管材更加光滑,会适当提高口模温度,使外圈流速接近于内圈,这会造成外表面抗氧化剂消耗大于内表面,导致外表面氧化诱导时间短于或接近内表面。而管材中部不直接与空气接触,所以抗氧化剂消耗较小,氧化诱导时间相对更长。

2.2 放置时间对氧化诱导时间测试结果的影响

图5为不同放置时间下管材氧化诱导时间的测

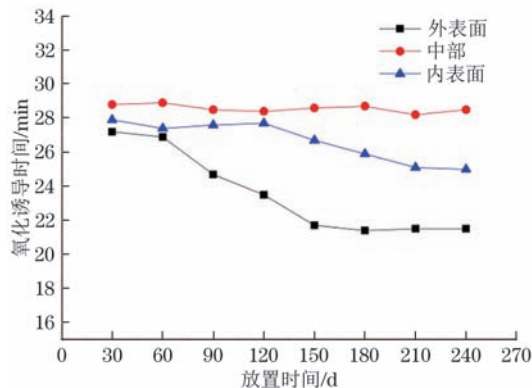


图5 不同放置时间下管材氧化诱导时间的测试结果

试结果。由图5可知:试样中部的氧化诱导时间测试结果随放置时间变化较小,放置240 d后,试样的氧化诱导时间几乎没发生变化,因为管材的壁厚相对较厚,管材中部完全无法接触到氧气,所以几乎没有氧化反应发生;经过一段时间的放置后,试样外表面和内表面的氧化诱导时间都有明显的缩短,因为管材在自然气候中主要发生热氧老化和光氧老化^[7-8],在自然气候中阳光直射以及气温升高,管材表面发生降解和交联反应,产生氢过氧化物,当其累计到一定浓度时,氧化反应快速推进,外表面在放置90 d后,以及内表面在放置150 d后,试样的氧化诱导时间明显缩短,与氧化反应快速推进相对应,阳光中的紫外线会产生光致化学降解作用,导致化学键断裂,380~400 nm波长的光很容易使聚乙烯分子进入激发状态,断链的自由基和处于不稳定的激发态分子极易发生氧化反应;外表面的氧化诱导时间比内表面的氧化诱导时间缩短更快且缩短更早,因为外表面直接接收光照,其温度更高,受紫外线照射范围更广,导致氧化反应更剧烈;在放置90 d后,外表面和内表面的氧化诱导时间曲线趋于平缓,因为材料经过氧化链断反应后,产生了较短的聚合物链,这些分子链重新排列,在聚乙烯表面形成新而有序的晶区,在一定程度上减缓了氧化反应的发生^[9]。

图6为不同放置时间下管材弯曲强度的测试结果。由图6可知:试样中部的弯曲强度随放置时间的变化较小,放置240 d后,试样的弯曲强度几乎没有发生变化;经过一段时间的放置后,外表面和内表面的弯曲强度都有明显的下降,因为聚乙烯管材分子在热氧老化和光氧老化作用下发生断链等反应,反应生成各种含氧官能团,影响了分子链的规整性,从而导致试样的弯曲强度下降,缩短了管材的使用寿命^[10]。

放置90 d后,管材内表面试样的氧化诱导时间未发生明显变化,而弯曲强度有所下降。因为管材

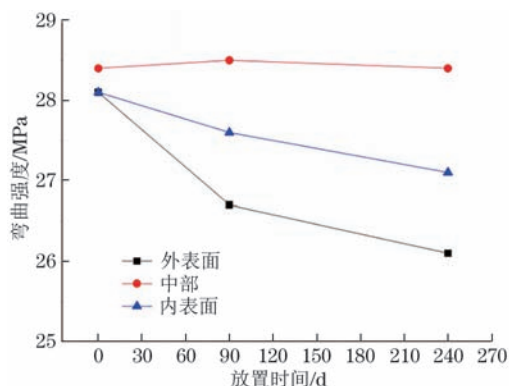


图6 不同放置时间下管材弯曲强度的测试结果

内表面经过90 d的热氧老化和光氧老化,其内部已经发生了降解和断链等一系列反应,导致材料的弯曲强度下降,但反应产生的氢氧化物还不能使氧化反应快速推进,所以其氧化诱导时间变化不大。

2.3 放置240 d后管材取样位置对氧化诱导时间测试结果的影响

放置240 d后不同取样位置管材氧化诱导时间的测试结果如图7所示。由图7可知:外表面和内表面的氧化诱导时间最短,表明其氧化程度最严重;外表面到距外表面9 mm处,以及内表面到距内表面6 mm处的氧化诱导时间也有所缩短,说明这些区域也发生了氧化反应,因为外层分子链的断裂和消耗使内层直接接触光和氧气,从而产生连锁反应,随着反应的进行,产生了新的晶区,以及更内层的聚合物接触的光和氧气无法满足反应条件,所以在距外表面9 mm处到距内表面6 mm处的聚乙烯几乎没有发生氧化,其氧化诱导时间与未放置管材相近。

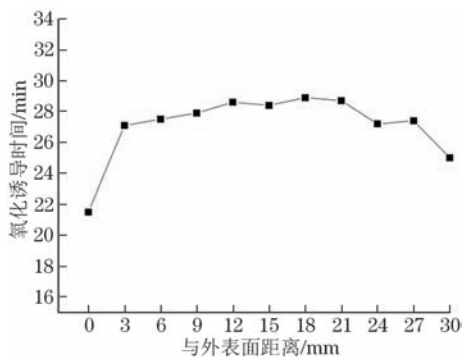


图7 放置240 d后不同取样位置管材氧化诱导时间的测试结果

3 结论

(1) 未经自然气候作用时,聚乙烯管材中部、内表面、外表面的氧化诱导时间依次缩短。

(2) 经自然气候作用后,聚乙烯管材中部的氧化诱导时间随放置时间变化较小;外表面放置90 d后,内表面放置150 d后,聚乙烯管材的氧化诱导时间明显缩短,且外表面的缩短幅度更大;在放置90 d后,外表面和内表面的氧化反应减缓。

(3) 经自然气候作用240 d后,沿聚乙烯管材厚度方向,距外表面9 mm以上或距内表面6 mm以上位置的氧化诱导时间更接近原始管材。

参考文献:

- [1] 吴波,成薇,温浩宇. 氧化诱导时间对高密度聚乙烯热氧化特性的影响[J]. 中国塑料, 2019, 33(4): 22-25.
- [2] 陈雷,侯亚丽,李春兰,等. HDPE5000S耐老化性能的研究[J]. 塑料科技, 2001, 29(3): 26-28.
- [2] 刘金霞,张其滨,徐翠竹,等. 聚乙烯热收缩带氧化诱导期与热老化性能的关系[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(8): 657-659.
- [4] 郑健,张明明,林鑫鑫,等. 取样部位对差示扫描量热法测试聚乙烯管材氧化诱导时间的影响[J]. 中国战略新兴产业, 2019(16): 140-141.
- [5] 张兵. 无规共聚聚丙烯管材氧化诱导时间测试探究[J]. 中国塑料, 2022, 36(8): 107-109.
- [6] 许向青. 氧化诱导期法评价聚烯烃管材的抗热氧稳定性[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(5): 32-36.
- [7] 陈晓蕾,石建高,刘永利,等. 纳米硫酸钡改性高密度聚乙烯网箱框架材料的耐老化性能和热性能[J]. 海洋渔业, 2012, 34(1): 96-101.
- [8] WANG X J, TIAN S, SUN B, et al. From natural biomaterials to environment-friendly and sustainable nonvolatile memory device [J]. Chemical Physics, 2018, 513: 7-12.
- [9] 辛明亮,郑炳发,马玉杰,等. 抗氧剂的抗氧机理及发展方向[J]. 中国塑料, 2011, 25(8): 86-90.
- [10] 李广山,陈庆国,夏晓晖,等. 柔性复合管在油田服役后的性能[J]. 理化检验(物理分册), 2024, 60(1): 1-5.