

# 滴灌带回收料老化程度的判定方法研究

买买提江 依米提<sup>1\*\*</sup>,阿山卡德尔 居马卡德尔<sup>1</sup>, 关莉<sup>2</sup>,热依扎 别坎<sup>1</sup>,倪玲贵<sup>1</sup>

(新疆大学 化学化工学院,石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830046;2 中国石油独山子石化公司研究院,新疆独山子 833699)

**摘要:** 本文使用材料电子万能试验机和自制农用滴灌带回收料专用拉伸机对新料配方和回收料进行力学性能测试比较和分析原料基本性能,初步研究开发简单、易操作、可靠的滴灌带回收造粒料力学性能及老化程度判定方法。结果表明,回收料中氧含量越高、炭黑含量越多,老化程度越严重,对力学性能影响越大;初步得出滴灌带回收料拉伸强度不能低于 19 Mpa,断裂伸长率不能低于 270%,才能基本保证回收料力学性能达到滴灌带产品质量的要求。

**关键字:** 滴灌带回收料, 炭黑含量, 断裂伸长率, 老化程度

\*国家自然科学基金项目:滴灌带在干热环境中老化规律及回收料老化程度判定研究(21364014);

项目负责人:买买提江 依米提 \*\*联系人 mmtj10@sina.com

作者简介: 买买提江 依米提,男,1969 年生,维吾尔族,副教授,研究方向为高分子材料老化与防老化研究.

mmtj10@sina.com

## 0 引言

在国家大力推动节水产业的政策影响下,自上世纪九十年代以来,新疆各类节水灌溉技术纷纷应用。到 2016 年,新疆已注册 500 多家各类农用滴灌带生产企业(其中,单翼迷宫式滴灌带约占滴灌带总量的 90%以上),年产农用滴灌带制品 25 万吨左右,100%回收再利用。新疆产品质量监督检验研究院从 2011 年起连续 5 年对新疆单翼迷宫式滴灌带生产企业的产品进行了重点产品统一监督检查,抽查结果显示,产品质量总体水平却大幅度下降,其主要原因是单翼迷宫式滴灌带企业为了降低成本,在生产配方中添加 90%~100%滴灌带回收料。主要是滴灌带回收料存在原料成分复杂,影响制品成型性,制品在多次使用和回收过程中经受了紫外光辐射、热及氧老化后,聚合物大分子链断裂、分子量降低,使回收料力学性能下降等问题<sup>[1-5]</sup>;其次全疆现有的滴灌带生产企业专业技术人员严重缺乏,原料性能检测技术手段落后,无法定量的分析判定回收造粒料力学性能和老化程度,而现有的原料力学性能和老化程度分析是专业性很强的系统工程。因此,研究开发简单、易操作、可靠的滴灌带回收造粒料力学性能及老化程度判定方法,对滴灌带生产配方的设计优化、提高产品质量及降低成本具有重要的技术指导意义和社会效益。

国内外对聚乙烯的研究主要集中在室内人工加速老化和户外自然暴露老化等不同实验条件下,PE 老化前后热性能以及力学性能的变化<sup>[6-9]</sup>;研究滴灌带在干热与湿热大气曝晒老化、添加剂对滴灌带再生料力学性能的影响以及单翼迷宫式滴灌带的配方优化<sup>[10-12]</sup>。但是针对多次回收再利用的滴灌带回收造粒料老化程度判定方面的专项研究国内外尚无先例。本文以新疆昌吉地区收集的 8 种滴灌带回收料和最佳的滴灌带新料配方<sup>[13]</sup>为研究对象,对比分析各种料的外观、燃烧现象、成分、炭黑含量以及熔融指数值等基本性能上的区别,并结合滴灌带回收料和新料配方力学性能比较,初步研究开发简单、易操作、可靠的滴灌带回收造粒料力学性能及老化程度判定方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

线性低密度聚乙烯：牌号 7042，低密度聚乙烯：牌号 2426，高密度聚乙烯：牌号 5000S 和 6070，中国石油独山子石化公司；从新疆昌吉地区收集的 8 种滴灌带回收料。

## 1.2 主要试验设备

注塑机：XL-400VI，宁波高新；材料电子万能试验机：CMT6104，深圳新三思；电子能谱仪：VH2600 型，日本日立；滴灌带专用紫外光老化试验箱，XJU-HD1，自制；农用滴灌带回收料专用拉伸机，自制；熔体流动速率仪：XNR-400B，承德金建；TG-DTA 热分析仪，北京恒久。

## 1.3 滴灌带回收料及新料基本性能检测

外观和燃烧现象检测：观测原料表面光泽性和测量颗粒均匀尺寸；燃烧各种原料样条观察记录试样燃烧速度、燃烧时释放出的烟雾量以及熔滴现象。

成分分析和碳黑含量的测定：新料和 8 种回收料试样经表面清洁处理后进行表面喷金，置于加速电压为 20k 的电子能谱分析试样元素组成；采用 TG-DTA 综合热分析仪按 GB/T 13021-1991 要求测定试样炭黑含量。

熔融指数值的测定：采用熔体流动速率仪按 GB/T3682-2000 测定各原料的熔融指数值，温度为 190℃，载荷为 1.92kg。

## 1.4 滴灌带回收料老化程度判定方法

### 1.4.2 试样制备

将各种滴灌带原料用注塑机注塑成标准的哑铃型拉伸样条和条状冲击样条，2 段加热区温度分别为 210℃，190℃，射胶压力为  $8 \times 10^6 \text{Pa}$ ，自然条件下冷却至少 24h 后再进行各种力学性能的测试。

### 1.4.2 滴灌带回收料力学性能测定

CMT6104 型材料电子万能试验机和自制农用滴灌带回收料专用拉伸机按照 GB/T1040.3-2006，对老化前后滴灌带回收料和新料配方试样进行力学性能测定。拉伸速度 100mm/min、样条表距 30mm、宽度 4mm、厚度 2mm。



图 1 农用滴灌带回收料专用拉伸机

### 1.4.3 人工加速老化试验<sup>[15]</sup>

将制备的哑铃型拉伸样条放置自制滴灌带专用紫外光老化试验箱试样架，把 340nm 紫外灯辐照度控制在  $0.68 \text{W/m}^2$ 、黑板温度设为 60℃、冷凝温度设为 50℃时，采用光照 3h、冷凝 3h、风吹 10min 试验工艺，并连续进行加速老化 10 天、15 天。

## 2 结果与讨论

### 2.1 滴灌带回收料各项性能与新料配方的比较

目前生产销售的单翼迷宫式滴灌带为了降低成本，配方中回收造粒料一般用量在 90%~100% 之间，这取决于回收料的各项力学性能（多次使用后的老化程度）、成分分析及碳黑含量。所以在研究回收造粒料老化程度判定方法时，先对各种滴灌带回收料与新料配方进行原料成分、碳黑含量以及基础性能的研究比较，再结合力学性能测试方法，研究出简单、易操作、可靠的滴灌带回收料判定方法是一种行之有效的途径。

### 2.1.1 滴灌带回收料基本性能的分析

新料-1 是对内镶式滴灌的各种专用料进行分析, 力学性能比较, 筛选的最佳配方<sup>[13]</sup>, 作为滴灌带回收料的各项性能比较的基准, 配方原料配比 HDPE5000S 为 23.3%、LDPE2426 为 30%、HDPE6070 为 11.7%、LLDPE7042 为 32、炭黑为 2% 及抗老化母料 1%。回收-1、回收-2、回收-3、回收-4、回收-5、回收-6、回收-7、回收-8 分别代表新疆昌吉地区收集的 8 种滴灌带回收料, 各项基础性能见表 1。

表 1 滴灌带回收料和新料配方基本性能检测

原料名称	熔融指数 g/10min	外观的检测	燃烧现象
新料-1	1.35	光泽性好,颗粒均匀 2-3mm	烟极少,燃烧和溶滴速度快
回收-1	1.13	光泽性好,颗粒均匀 2-3mm	少量烟,燃烧和溶滴速度快
回收-2	1.19	光泽性好,颗粒均匀 1.5-2mm	烟极少,燃烧和溶滴速度快
回收-3	1.28	光泽性好,颗粒不均匀 1-4mm	少量烟,燃烧和溶滴速度快
回收-4	1.14	光泽性好,颗粒均匀 2-3mm	烟极少,燃烧和溶滴速度快
回收-5	1.20	光泽性一般,颗粒不均匀 2-4mm	少量烟,燃烧和溶滴速度较慢
回收-6	1.25	光泽性好,颗粒不均匀 2-4mm	少量烟,燃烧和溶滴速度快
回收-7	1.15	光泽性好,颗粒均匀 3-4mm	少量烟,燃烧和溶滴速度快
回收-8	1.20	光泽性一般,颗粒均匀 4-6mm	少量烟,燃烧和溶滴速度较慢

从表 1 测试数据看, 新料-1 试样熔融指数为 1.35g/10min, 回收料的低于新料配方, 这是回收料有不同程度的老化交联造成流动性能降低。其中回收-3 和回收-6 试样熔融指数值接近新料配方, 而回收-1、回收-4 及回收-7 试样的较低说明老化的较严重。从回收颗粒料外观光泽性好和颗粒均匀性看, 回收-5 和回收-8 光泽性一般颗粒不均匀, 可能残渣了少量的无机物, 其它回收料外观基本上与新料配方粒料相一致, 光泽性好、颗粒均匀。纯的滴灌带原料主要为聚乙烯和少量的炭黑制成得, 燃烧特征是发烟极少、燃烧速度快并产生燃烧熔滴。所以可以通过燃烧现象判定滴灌带回收料中是否掺杂了聚氯乙烯、聚苯乙烯及无机矿物质。从 8 种回收料燃烧现象看回收-5 和回收-8 两种试样中少量掺杂了无机矿物质, 其它试样燃烧现象与新料配方基本相似。

### 2.1.2 滴灌带回收料成分分析

将新料-1 和 8 种滴灌带回收料试样经表面清洁处理后进行表面喷金, 置于加速电压为 20 k 的 VH2600 型电子能谱仪分析试样元素组成变化, 测试数据见表 2。

表 2 滴灌带回收料和新料配方元素分析数据

原料成分	新料-1	回收-1	回收-2	回收-3	回收-4	回收-5	回收-6	回收-7	回收-8
C/%	99.6	92.04	91.36	86.7	83.61	90.62	91.03	88.77	88.49
O/%	0.4	7.96	8.64	13.3	16.39	8.69	8.97	11.23	9.76
其它/%	0	0	0	0	0	0.69	0	0	1.75
总量	100	100	100	100	100	100	100	100	100

从表 2 试样元素组成看, 新料配方试样元素组成 C 占 99.6%, O 含量为 0.4%, 而回收料 8 种试样中有不同程度的氧元素, 其中少量部分氧元素是回收料中添加的抗氧化剂和光稳定剂所带的, 而大部分是滴灌带在使用和回收挤出造粒并挤出管材时降解老化产生的过氧化物。说明滴灌带回收料的氧含量越多老化程度越严重。其中回收-5 和回收-8 试样除了碳和

氧以外还有其它成分，回收-5 中 Na 为 0.25%、Si 为 0.19%、Cl 为 0.07%、Ca 为 0.18%；回收-8 中 Mg 为 0.22%、Si 为 0.05%、Cl 为 0.1%、Ca 为 1.37%。这说明回收-5 和回收-8 回收料在滴灌带使用过程中土壤里的元素黏在滴灌带上，在滴灌带回收时没洗好而剩下的残留黏土；我们也可以从燃烧现象看到，HS-5 和 HS-8 燃烧速度和燃烧熔滴速度较慢，是因为成分含量里有上面说的元素而导致的。

### 2.1.3 滴灌带回收料炭黑含量分析

试样炭黑含量的测定按 GB/T 13021-1991 要求，采用 TG-DTA 综合热分析仪。称取 10mg 回收料样品，在氮气气氛下，从室温升温至 550℃，在此温度下恒温 15min，随后切换为氧气气氛，再从 550℃升温至 750℃，气体流量为 20ml/min，升温速率为 20℃/min 进行研究。最终在 800℃左右样品的热降解质量损失率达到平衡，即氧化已完成<sup>[16]</sup>，炭黑含量见 3 表。

表 3 滴灌带回收料和新料配方中炭黑含量

试样	新料-0	新料-1	回收-1	回收-2	回收-3	回收-4	回收-5	回收-6	回收-7	回收-8
失重率/%	95.85	93.91	91.4	94.48	88.89	84.45	94.49	92.09	87.46	85.72
残重/%	4.15	6.09	8.6	5.52	11.11	15.55	6.51	7.91	12.55	14.28
炭黑含量/%		1.94	4.45	1.37	6.96	11.4	2.36	3.76	8.4	10.13

从表 3 测试数据看，新料-0 配方是不加炭黑的聚乙烯原料组成的配方，残重为 4.15%，其残重主要是炭含量，而新料-1 是加 2%炭黑的聚乙烯原料组成的配方，残重为 6.09%，试样新料-1 的炭黑含量为本身的残重减去新料-0 的残重得 1.94%，同理计算出 8 种回收料的炭黑含量。炭黑是通过液态烃或气态烃的不完全燃烧生产出来的。其原生粒径一般在 10~100 nm 之间，含有各类氧官能团的多环芳烃结构，具备猝灭自由基的能力，是一种高效紫外线吸收剂和光屏蔽剂。炭黑作为防紫外光老化剂广泛应用于塑料工业中，但炭黑含量多与少对回收料的力学性能有一定的影响。

### 2.2 滴灌带回收料力学性能测试

为了克服现有技术设备昂贵之不足，其能有效解决企业购置力学设备能力和因专业技术人员缺乏导致无法判断回收造粒料力学性能和老化程度的问题，申请研制了一种结构简单、易操作、廉价的农用滴灌带回收料专用拉伸机。将收集 8 种滴灌带回收料注塑成标准样条，用自制拉伸机和 CMT6104 型电子万能材料力学试验机进行力学性能测试，并比较拉伸强度和断裂伸长率值，调试和确定自制拉伸机测试工艺条件和步骤。

从表 4 测试数据看，电子万能拉伸机和自制拉伸机通过测 20 个新料-1 试样得拉伸强度平均值分别为 25.3 Mpa 和 23.9Mpa，断裂伸长率平均值分别为 526.5%和 519.8%，8 种回收料的拉伸强度平均值和断裂伸长率平均值也很接近。表明自制农用滴灌带回收料专用拉伸机可以代替电子万能材料力学试验机检测滴灌带回收料力学性能。8 种回收料的拉伸强度平均值和断裂伸长率平均值比新料-1 试样平均值低，这也验证了表 1 和表 2 中 8 种回收料的熔融指数值降低和氧含量增加使原料老化降解，从而导致原料力学性能下降。

表 4 滴灌带回收料标准样条力学性能

原料名称	电子万能拉伸机		自制拉伸机	
	拉伸强度	断裂伸长率	拉伸强度	断裂伸长率
	MPa	%	MPa	%
新料-1	25.3	526.5	23.9	519.8
回收-1	21.9	309.2	20.4	327.2
回收-2	22.2	293.4	20.1	277.3
回收-3	21.5	207.1	19.3	234.8
回收-4	22.2	173.1	19.8	182.2
回收-5	21.7	286.2	19.6	291.4
回收-6	21.6	278.6	20.3	298.1
回收-7	23.2	202.4	20.2	223.3
回收-8	20.3	144.2	18.9	152.6

### 2.3 滴灌带回收料耐候性能分析

采用光照 3h、冷凝 3h、风吹 10min 试验工艺，经过自制滴灌带专用紫外光老化实验箱试连续进行加速老化 10 天、15 天后试样力学性能的测试结果如表 5 所示。

表 5 滴灌带回收料老化前后力学性能

力学性能	老化天数	新料-1	回收-1	回收-2	回收-3	回收-4	回收-5	回收-6	回收-7	回收-8
拉伸强度 MPa	0 天	23.9	20.4	20.1	19.3	19.8	19.6	20.3	20.1	18.9
	10 天	24.5	19.5	19.6	18.7	19.4	19.1	19.8	19.5	18.1
	15 天	23.1	19.1	18.8	17.3	18.1	18.5	19.1	18.2	16.8
断裂伸 长率/%	0 天	519.8	327.2	277.3	234.8	182.2	291.4	298.1	223.3	152.6
	10 天	481.8	215.5	184.9	112.1	80.9	190.9	202.8	98.3	71.3
	15 天	423.7	186.0	148.2	92.5	76.2	149.5	157.0	82.8	41.7

从表 5 测试数据看，老化 15 天后新料-1 试样拉伸强度保持率为 96.7%，8 种回收料试样的在 90%左右；老化 10 天和老化 15 天后新料-1 试样断裂伸长保持率分别为 92.7%和 81.5%，回收-1、回收-2、回收-5、回收-6 试样断裂伸长保持率均为 60 以上%和 50%以上，而回收-3、回收-4、回收-7、回收-8 试样已基本失去使用价值，因为它们断裂伸长保持率分别降到 50 以下%和 40%以下，如试样的断裂伸长率的保持率<50%，可判断试样已完全老化失效<sup>[12]</sup>。从表 2 和表 3 得知回收-3、回收-4、回收-7、回收-8 试样中氧含量和炭黑含量较高，对试样力学性能影响较明显，老化程度严重，不能再作为回收料使用。

### 3 结论

1) 通过大量新料配方试样和回收料试样进行力学性能测试比较，初步确定了结构简单、易操作、廉价的自制农用滴灌带回收料专用拉伸机测试条件；

2) 测试比较滴灌带回收料和新料配方试样的基本性能和力学性能，得出回收料中氧含量越高、炭黑含量越多对原料的力学性能影响越大，其中回收-3、回收-4、回收-7、回收-8 试样老化程度严重，不能再作为回收料使用；

3) 通过几年的滴灌带配方优化、室内外老化试验以及大量回收料的性能研究基础上，初步得出滴灌带回收料拉伸强度不能低于 19 Mpa，断裂伸长率不能低于 270%，才能基本保证回收料力学性能达到滴灌带产品质量的要求。