

高密度聚乙烯防渗材料的抗老化性能研究*

袁光钰 何大江 郑安平 匡胜利

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 对我国大陆首次研制成功的高密度聚乙烯(HDPE)防渗材料在浸泡条件下的抗化学老化性能进行了系统测试, 并与美国产品进行了比较。结果表明: 在氢氧化钠溶液、16.7% 硝酸、33.3% 硝酸和三氯乙烯 4 种溶液中长期浸泡后, 国产产品抗化学老化性能指数分别为 0.775、2.8、3.15 和 3.15, 已经全面达到国际水平。

关键词 高密度聚乙烯, 防渗材料, 渗滤液, 抗老化性能。

Study on the Ageinhibiting Property of Chinese-made high density polyethylene Liners

Yuan Guangyu He Dajiang Zheng Anping Kuang Shengli

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In this paper, the ageinhibiting property of Chinese-made high density polyethylene (HDPE) liners under exposure conditions had been studied systematically and compared with the products abroad. It is shown that the comprehensive index for chemical aging property under soak in NaOH aqueous solution, 16.7% HNO₃, 33.3% HNO₃ and trichloroethylene aqueous solution is 0.775, 2.8, 3.15 and 3.15 respectively, which has reached the international advanced standard.

Keywords high density polyethylene, liners, leachate, ageinhibiting property.

高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, 简称 HDPE) 柔性膜由于具有优越的防渗能力已逐渐成为各类填埋场的最佳防渗层材料。我国清华大学环境科学与工程系与北京雪花集团合作, 在 1994 年, 成功地研制并批量投产了国产 HDPE 卷材。防渗材料抗老化性能的高低是柔性膜衬层的核心问题。国外对于该方面的研究, 主要是根据现场条件进行加速试验, 测定特定工程性能变化的程度。对常年处于覆盖层和废物层之下的填埋场防渗材料, 主要研究在渗滤液浸泡条件下的老化机理和抗老化能力。本研究以单因素法研究了 HDPE 在填埋场渗滤液浸泡下的老化过程。为加快速度, 适当提高了浸泡温度和反应物浓度。

其主体部分如图 1 所示。浸泡容器由硬质玻璃制成, 盛放碱溶液的玻璃容器内表面加涂环氧树脂。样品为 18cm × 20cm 的矩形, 以满足机械性能测定的要求。浸泡时把整个固定架放入浸泡容器, 并使柔性膜试样完全淹没在浸泡液中。

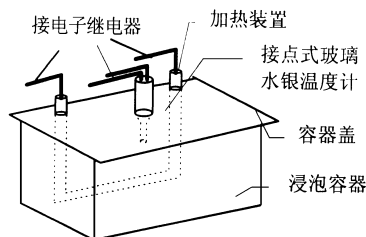


图 1 浸泡的主体设备浸泡容器装置

1 实验设备与样品

试验的主要设备是密封性恒温浸泡装置,

* 国家“八五”科技攻关项目(The National Key Science and Technology Project during the Eighth Five-year Plan Period) 编号: 85-909-03-03
袁光钰: 男, 58 岁, 副教授
收稿日期: 1997-09-29

选择 2 种浓度的硝酸溶液、氢氧化钠溶液、和三氯乙烯以浸泡液考查对于 HDPE 老化的影响.

研究测定了能在较大程度上反映 HDPE 柔性膜工程性能优劣的机械性能参数和化学结构参数,作为判断其老化程度的依据.测试项目和方法见表 1 和表 2.

表 1 浸泡实验的条件

浸泡液种类	浸泡液浓度/ %	浸泡液恒定温度/	最长浸泡时间/ d
HNO ₃ 溶液	33.3 和 16.7	60	180
NaOH 溶液	25.0	60	360
三氯乙烯	> 99.0	室温, 约 20	360

表 2 性能测试及化学分析的项目及方法

测试项目	测试方法或测试标准
柔性膜厚度	游标卡尺测定
拉伸性能	ASTM D638 IV 类, GB1040-92
起始撕裂阻力	ASTM D1004C 样式, GB 11999-89
穿刺阻力	FTMS 101, 2065 法
特征基团分析	红外光谱分析
结晶度	X 射线衍射
分子量分布	高温凝胶色谱
氧化诱导时间(OIT)	差示扫描量热法

选择 3 个厂家的 4 种产品进行测试与比

表 3 4 种 HDPE 柔性膜卷材的初始机械性能

种类	产品厚度 / mm	拉 伸 性 能				起始撕裂阻力 / kN · m ⁻¹	单位厚度穿刺力 / kN · m ⁻¹
		屈服强度 / MPa	屈服伸长率 / %	断裂强度 / MPa	断裂伸长率 / %		
雪花	2.0	21.23	17.5	32.71	1035	158.7	170.8
GSE 1.5	1.5	15.21	20.0	33.08	855.0	131.6	160.7
GSE 2.0	2.0	17.96	18.0	34.50	880.0	148.9	152.7
钢龙	2.0	14.20	20.0	17.20	210.0	110.5	110.1

溶胀能力.但对三氯乙烯则抗溶胀能力互有差异.其中雪花与 GSE 2.0 的表现较好.从图 2 可计算出,雪花和 GSE2.0 试样在 4 种浸泡液中浸泡 180d 的平均溶胀百分率分别为 3.5% 和 3.4%,抗溶胀性能明显优于其它 2 种.与之比较,钢龙为 5.5%;GSE 1.5 为 7.1%.

(2) 拉伸性能变化 见图 3—图 6,在三氯乙烯及 2 种浓度的硝酸中浸泡后,雪花和 GSE2.0 试样的拉伸性能的下降较小,GSE1.5 和钢龙试样的拉伸性能下降较大.在氢氧化钠

较:①中国雪花集团的 2.0mm 厚 HDPE 柔性膜(后文简称为雪花);②美国 GSE 公司 2.0mm 厚和 1.5mm 厚 HDPE 柔性膜(后文分别简称为 GSE 2.0 和 GSE1.5);③中国台湾钢龙公司 2.0mm 厚度 HDPE 柔性膜(后文简称为钢龙).该产品制造采用美国技术,已经在我国深圳市红梅安全填埋场中采用.

表 3 给出了雪花、GSE 2.0、GSE 1.5、钢龙 4 种卷材浸泡前的各项机械性能.结果显示,雪花与 GSE 样品各项机械性能比较接近,钢龙的各项性能则较差.

2 实验结果分析

(1) 抗溶胀性能变化 如图 2 所示,4 种柔性膜对氢氧化钠溶液和硝酸均表现了良好的抗

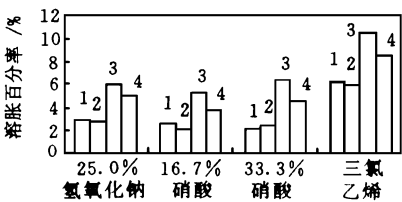


图 2 4 种试样浸泡 180d 后溶胀百分率

1. 雪花 2. GSE 2.0 3. GSE 1.5 4. 钢龙

溶液中浸泡,试样的屈服伸长率和断裂伸长率同在其它浸泡液中一样,也有所降低,但屈服强度和断裂强度则反而有所提高,其中以钢龙试样在拉伸性能上的变化比较明显.

(3) 起始撕裂阻力变化 见图 7,在 2 种浓度的硝酸里浸泡 180d 后,起始撕裂阻力均以钢龙试样下降最多,雪花的下降幅度最小.与在其它 3 种浸泡液中不同,所有样品在 25.0% 氢氧化钠溶液里浸泡 360d 后,其起始撕裂阻力都有程度相似的提高,三氯乙烯则引起相似程度的

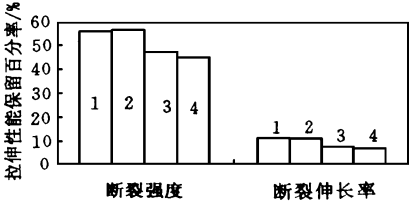


图 3 试样在 16.7% 硝酸里浸泡 180d 后的拉伸性能保留百分率

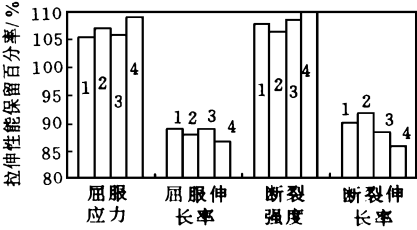


图 4 在 25.0% 氢氧化钠中浸泡 360d 后的拉伸性能保留百分率

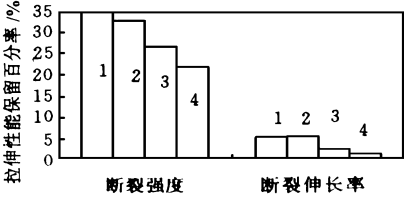


图 5 在 33.3% 硝酸里浸泡 180d 后的拉伸性能保留百分率

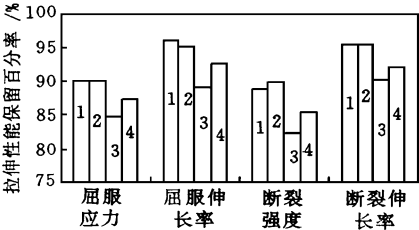


图 6 在三氯乙烯里浸泡 360d 后的各项拉伸性能保留百分率下降. 可以认为, 它们对卤代烷与碱表现了大体相同的抗老化能力.

(4) 刺穿阻力变化 见图 8 和图 9, 在氢氧化钠溶液浸泡后, 所有柔性膜的单位厚度刺穿阻力均有提高; 在三氯乙烯里浸泡后, 所有柔性膜的单位厚度刺穿阻力都下降了, 但程度均差别不大. 经过硝酸浸泡后, 4 种柔性膜单位厚度

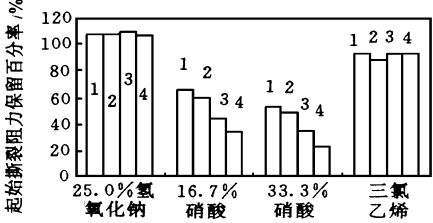


图 7 浸泡后的起始撕裂阻力保留百分率

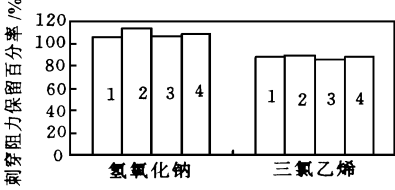


图 8 在氢氧化钠和三氯乙烯中浸泡后刺穿阻力保留百分率

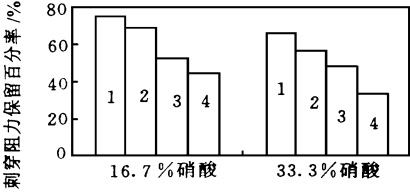


图 9 在 16.7% 和 33.3% 硝酸中浸泡 180d 后刺穿阻力保留百分率

刺穿阻力均有较大下降, 其中以钢龙最大, 雪花试样下降程度最小.

(5) 焊缝抗老化性能变化 HDPE 作为衬层在填埋场中使用时, 焊缝质量经常是产生渗漏的薄弱环节. 对应的焊缝性能国家标准和 ASTM 测试标准见表 4 所示.

表 4 焊缝强度测试项目与方法

测试方法	ASTM 标准	国家标准
剪切拉伸测试	ASTM D638	GB 1040-79
剥离拉伸测试	ASTM D4437	无

由于试样在硝酸里浸泡 180d 后, 失去塑性, 无法进行柔性膜试样的剥离拉伸测试. 所以本研究只做了柔性膜试样的剪切拉伸测试.

(6) 剪切拉伸性能变化 图 10 给出了 4 种 HDPE 柔性膜试样经 4 种浸泡液浸泡后的焊缝剪切拉伸强度的变化. 由图 10 可知: 经氢氧化钠溶液浸泡后, 4 种焊缝的剪切拉伸强度

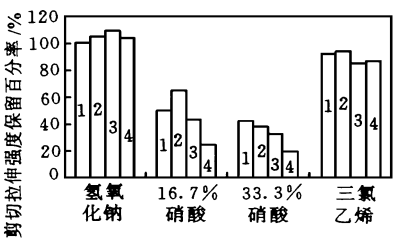


图 10 焊缝浸泡后剪切拉伸强度保留百分率的变化

分别提高; 经三氯乙烯浸泡后, 4 种焊缝的剪切拉伸强度均有下降, 但其程度相差不大. 试样经

2 种浓度的硝酸浸泡后, 焊缝的剪切拉伸强度均有较大下降. 其中以钢龙试样的焊缝剪切拉伸强度下降程度最大, GSE 2.0 与雪花试样下降程度最小.

3 抗老化性能综合评价

3.1 权重确定

根据实验结果对试样在不同溶液浸泡条件下的每一项性能分别给予 4、3、2、1 的分数, 见表 5.

表 5 在各种溶液中浸泡后各项机械性能评分

溶液	柔性膜种类	抗溶胀性能	屈服强度	屈服伸长率	断裂强度	断裂伸长率	起始撕裂阻力	单位厚度刺穿阻力	焊缝剪切拉伸强度
三氯乙烯	雪花	3.5	3.5	4	3	3.5	3	2.5	3
	GSE 2.0	3.5	3.5	3	4	3.5	1	1	4
	GSE 1.5	1	1	1	1	1	3	4	1
	钢龙	2	2	2	2	2	3	2.5	2
33.3% 硝酸	雪花	4	— ¹⁾	—	4	3.5	4	4	4
	GSE 2.0	3	—	—	3	3.5	3	3	3
	GSE 1.5	1	—	—	2	2	2	2	2
	钢龙	2	—	—	1	1	1	1	1
16.7% 硝酸	雪花	3	—	—	3.5	3.5	4	4	3
	GSE 2.0	4	—	—	3.5	3.5	3	3	4
	GSE 1.5	1	—	—	2	1.5	2	2	2
	钢龙	2	—	—	1	1.5	1	1	1
氢氧化钠	雪花	3.5	0	3	0	3	0	0	0
	GSE 2.0	3.5	0	2	0	4	0	0	0
	GSE 1.5	1	0	4	0	2	0	0	0
	钢龙	2	0	1	0	1	0	0	0

1) 所有的 “—” 均表示该项指标无法测量, 故无评分值

各项指标的权重是根据其在工程上的重要程度定出的. 例如, 对于 HDPE 防渗的大型的填埋场衬层, 焊缝质量常常是衬层的最薄弱环节, 所以给予了最高的权重. 柔性膜的起始撕裂阻力、刺穿阻力、屈服强度、断裂强度、屈服伸长率、断裂伸长率也对柔性膜作为防渗层的功能

有重要作用, 但由于屈服强度与断裂强度、屈服伸长率与断裂伸长率之间在指标的含义上有所重复, 所以在这 6 项性能指标中, 对它们的权重较小. 柔性膜溶胀因属于部分可恢复变化, 所以给予的权重最小. 据此, 确定上述 8 项性能指标在综合评价中的权重如表 6.

表 6 各项性能指标在综合评价中的权重

性能指标	抗溶胀性能	屈服强度	屈服伸长率	断裂强度	断裂伸长率	起始撕裂阻力	刺穿阻力	焊缝剪切拉伸强度
权重/ %	5	10	10	10	10	15	15	25

3.2 综合评价结果

根据以上确定的 8 项性能指标的分数和权重, 可以计算 4 种 HDPE 柔性膜试样对于每一种浸泡液的综合抗老化性能指数. 计算结果见于表 7.

在所选择全部溶液浸泡条件下, 雪花和 GSE 2.0 试样的抗老化性能最优, 钢龙样最差.

表 7 综合抗老化性能指数计算结果

柔性膜产品	氢氧化钠溶液	16.7% 硝酸	33.3% 硝酸	三氯乙烯
雪花	0.775	2.8	3.15	3.15
GSE 2.0	0.775	2.8	2.45	2.875
GSE 1.5	0.65	1.5	1.55	1.75
钢龙	0.3	0.9	0.85	2.225

4 抗老化机理的初步探讨

(1) 分子量分布 用高温凝胶色谱技术测定了 4 种 HDPE 分子量分布. 结果指出 GSE 2 种试样的数均分子量远远高于雪花和钢龙. 按照一般规律, 平均分子量越大, 抗老化性能越好. 所以, GSE 2.0 和 GSE 1.5 试样的分子量分布有利于提高其抗老化性能.

(2) 结晶度 GSE 2.0、GSE 1.5、钢龙 3 种 HDPE 柔性膜试样的结晶度相差不多, 但雪花比其他 3 种试样平均高出 7.97. 按照一般规律, 雪花 HDPE 柔性膜试样的高结晶度不利于它的抗老化性能.

(3) 链端不饱和双键含量 链端不饱和双键是分子结构上的弱点, 因而其含量是影响高聚物抗氧化老化性能的重要因素. 本试验通过红外光谱分析, 分析了各试样的链端不饱和双键的含量, 得到的红外谱图如图 11 所示. 图中波数为 907cm^{-1} 的峰代表不饱和双键. 可以看到, 雪花与 GSE 2.0 试样中的不饱和双键含量最少, 而钢龙含量远大于其它 3 者.

可以认为, HDPE 柔性膜在氢氧化钠溶液中浸泡的老化原因可能是 HDPE 柔性膜结晶度的提高, 在三氯乙烯试液中则主要是溶胀, 在此 2 种溶液中导致的老化程度较小. 但在硝酸中浸泡则会发生严重的老化. 所以, 对于 HDPE 柔性膜, 其对类似硝酸的强氧化性物质侵蚀的能力, 是其抗老化性能的重要方面.

测得的 4 种 HDPE 柔性膜试样的数均分子量、结晶度、链端不饱和双键含量的结果如表 8 所示.

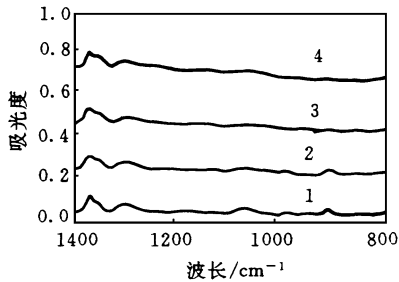


图 11 链端不饱和双键含量的红外谱图
1. 钢龙原样 2. GSE 1.5 原样 3. GSE 2.0 原样
4. 雪花原样

表 8 4 种 HDPE 柔性膜试样的测试结果

测试项目	雪花	GSE 2.0	GSE 1.5	钢龙
链端不饱和双键	低	较低	较高	高
结晶度/ %	63.98	55.69	55.26	57.08
数均分子量	15893	43113	41037	18400

从表 8 可见, 虽然雪花试样的数均分子量较低、结晶度较高, 影响了其老化性能, 但由于其链端不饱和双键的含量在 4 种 HDPE 柔性膜试样中最低, 使雪花产品总体上仍具有比较优良的抗老化性能. GSE 2.0 产品的数均分子量高、结晶度低、链端不饱和双键的含量也较低, 3 项性能都比较理想, 这是 GSE 2.0 产品具有优良的抗老化性能的原因. 钢龙产品虽然结晶度较低, 但数均分子量也较低, 而且, 链端不饱和双键在 4 种 HDPE 柔性膜产品中最高, 对其抗老化性能的影响较大, 使其在 4 种产品中抗浸泡老化性能最差. GSE 1.5 链端不饱和双键的含量较高, 对其抗老化性能的评价结果也有影响.

(上接第 65 页) 参 考 文 献

1 Galun M et al. Removal of Uranium (VI) from Solution by Fungal Biomass and Fungal Wall-Related Biopolymers. Science, 1983, 219: 285

2 Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL. 1990: 139—172

3 Beveridge T J and Koval S F. Binding of Metals to Cell Envelopes of *Escherichia Coli* K-12. Appl. Environ. Microbiol., 1981, 42: 325

4 Volesky B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL. 1990

5 屠娟, 张利等. 非活性黑根霉菌对废水中重金属离子的吸附. 环境科学, 1995, 16(1): 12—15

6 张利, 俞耀庭. 发酵废渣黑根霉菌对 Pb^{2+} 的吸附作用. 离子交换与吸附, 1995, 11(6): 545—549

7 张利, 孔德领等. 发酵废渣黑根霉菌对铅离子吸附机理的研究. 离子交换与吸附, 1996, 12(4): 317—323

8 赵力, 张利等. 明胶包埋黑根霉菌丝体对水中 Pb^{2+} 吸附性能的研究. 离子交换与吸附, 1996, 12(5): 418—424