聚乙烯土工膜中炭黑分散度研究

龙新文，者东梅，朱天戈

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院，北京100013)

摘要：釆用热压法和冷切法两种方法制备炭黑分散度测试所需的聚乙烯土工膜试样，并对获得试样的炭黑分散度 进行了测定与比较。结果表明：两种方法所制备的试样中炭黑分散度等级存在一定的差异，其中冷切法比热压法更加 真实地反映了炭黑的分散度。

关键词：聚乙烯土工膜；炭黑分散度；分散度等级；热压法；冷切法

中图分类号：TQ325. 1 \*2 文献标识码：B 文章编号：1005 - 5770 ( 2012 ) 05 - 0074 - 04

Study on the Dispersion Grade of Carbon Black in PE Geomembrane

LONG Xin-wen, ZHE Dong-mei, ZHU Tian-ge

(SINOPEC Beijing Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

**Abstract:** Two methods were used to prepare polyethylene goemembrane samples. One was microtome method and the other was melt compression method. The dispersion grade of theses samples were determined and the results were compared. The study showed that there were some differences when using different sam­ple preparation methods and it can help to get more reliable results when using microtome method.

**Keywords:** PE Geomembranes ； Carbon Black Melt Compression Method

土工膜是在工程中用于起防水作用、具有极低渗 透性的一类高分子薄膜材料。其导水系数很低，通常 在10 ~'3~ 10 "2s,是极理想的防渗材料。与传统 的防水材料相比，土工膜除具有优异的抗渗透性能 外，还具有柔性好、变形适应性强、强度高、易整体 连接施工等优点。

在各类土工膜产品中，聚乙烯土工膜，特别是中 高密度聚乙烯土工膜，其具有更为良好的综合性能， 防渗性能优异、强度高、伸长率大、低温柔性好、质 量轻、焊接性能好、施工方便等。因此中高密度聚乙 烯土工膜越来越广泛地应用于众多领域，包括城市垃 圾卫生填埋场、矿山堆浸池及尾矿处理、化工厂防 渗、石油化工油罐区防渗、高级水上项目、高速鉄路 建设等重要建设工程。

由于中高密度聚乙烯土工膜应用领域所处的环境 较为恶劣，使其长期与各种化学物质接触并长期暴露 于阳光直射中，因此人们十分关心其耐老化性能。为 了改善聚乙烯土工膜耐紫外线性能，人们在土工膜中 添加了炭黑。炭黑的加入可以抑制聚乙烯分子在紫外 线作用下的降解。而为了达到抵抗紫外线的目的，炭

Dispersion ； Dispersion Grade ； Microtome Method ；

黑应在所制备聚乙烯土工膜达到一定的含量（通常 为2.0%~3.0%）,而且要均匀分散。为了解炭黑在 聚乙烯土工膜中的分散程度，需要对它进行检测。在 检测炭黑分散度方面的标准有ASTM D5596—2003、 ISO 18553—2002 和 GB/T 18251—2000[| \_3]等。本文 参照ASTM D5596—2003对聚乙烯土工膜中的炭黑分 散度进行检测，并对检验过程中遇到的问题进行探 讨。本文考査了热压法和冷切法两种方法所制备的试 样中炭黑的分散程度。

**1**实验部分

**1.1**试验样品

高密度聚乙烯土工膜：1.5 mm,双光面，GSE。

**1.2**主要仪器

显微镜：Lynx Stereo dynascope, Vision Engineer­ing Ltd ； Miniview 图象分析系统：Microsoft Corpora­tion； 超薄切片机：MT-6000,杜邦公司；高低温试 验箱：PH-101,广州爱斯佩克环境有限公司。

**1.3**实验步骤

1.3.1试样制备

试样的制备方法对炭黑分散性能影响很大，通常

作者简介：龙新文，男，硕士，目前从事石油化工行业工作。longxinwen@ sinopec. com

试样的制备有冷切法和热压法两种，其中ASTM D5596—2003 选用冷切法，ISO 18553—2002 和 GB/T 18251-2000中涉及两种方法，但选用热压法为仲裁 方法。本文分别选用热压法和冷切法两种方法进行试 样制备，目的是研究两种试样制备方法对炭黑分散度 测试结果是否存在影响，影响程度如何。

1.3. 1. 1热压法

用小刀沿产品不同部位切取十个试样，切取的每 个试样应尽量薄，面积约2 把十个试样分别放

在两个干净的载玻片上，使每一试样与相邻试样或载 玻片边缘近似等距排放，用另一干净的载玻片盖住, 用弹簧夹夹住两个载玻片，把夹好的载玻片放在温度 为200 T的烘箱中1 h,然后将载玻片从烘箱里取出， 冷却后移走弹簧夹。热压法制备的薄膜厚度必须在8 ~20|tm之间，否则必须重新制膜，这是因为透射光 线只能透过8~20 am厚的样品。

1.3. 1.2冷切法

由于聚乙烯是一种比较柔韧的材料，因此所切的 片比较薄时，切片非常容易卷曲和叠加。为了防止切 片卷曲和叠加，必须在低温条件下进行冷切用小刀在 产品上取一个4 mm *x* 2 mm X 2 mm左右的小方块, 然后用胶黏剂把试样黏在超薄切片机的样品架上，通 液氮15 min,使样品和刀片充分冷却，然后开始进行 切样，选择较好的十个切片，把十个试样分别放在两 个干净的载玻片上，使每一试样与相邻试样或载玻片 边缘近似等距排放，用另一干净的载玻片盖住。同理 切样厚度也必须在8 ~ 20 ixm之间，以便于观察。 1.3.2炭黑分散度的测定

试样制备完成后，利用透射光，在显微镜下逐步 观察十个试样中的炭黑粒子和粒团，把每个试样中的 最大尺寸粒子和粒团的图片保存下来，然后用mini­view 图象分析软件对图片进行分析， 得出最大炭黑 粒子和粒团的面积，然后对照ASTM D5596—2003及 图谱D35对炭黑粒子和粒团进行分级，

**2**结果和讨论

**2.1**热压法制备的试样与冷切法制备的试样中炭黑 粒子和粒团的形貌

通过大量的试验与观察，我们发现两种样品制样 方法对试验结果的影响不同，在此我们仅从热压法制 备的试样和冷切法制备的试样中各选一个试样作为代 表来进行比较与分析。

图1是用热压法制备试样中炭黑分散形貌图。图 2是用热压法制备试样中最大炭黑粒子和粒团的形貌 图，图3是用冷切法制备的试样中炭黑分散的形貌 图。图4是用冷切法制备的试样中最大炭黑粒子和粒 团的形貌图



图丨用热压法制备的妒试样中炭黑分散

形貌图（X15）

Fig 1 Morphological image of carbon black in specimen 4#  
made by compressing



图2用热压法制备的4"试样中最大炭黑粒子  
和粒团形貌图（X100）

Fig 2 Morphological image of the biggest carbon black particle  
and agglomerate in specimen 4 # made by coinpressing



图3用冷切法制备的3\*试样中炭黑分散

的形貌图（X15）

Fig 3 Morphological image of carbon black in specimen

3\* made by microtome

从图1 ~4可以看出，热压法制备的试样表面比 较光滑，冷切法制备的试样表面有皱折这是因为用 超薄切片机切片时，所切的片比较薄，切出来的薄片 很容易卷曲，而热压法就不会出现这种情况，热压法 制备的试样表面光滑。值得一提的是，热压法制备试 样时，压紧装置弹簧夹夹紧载玻片时，需使两载玻片 留有空隙，目的是放走气泡，否则制备出来的试样表

面会有很多气孔。

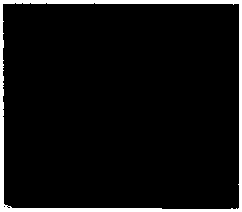


图4用冷切法制备的3#试样中最大炭黑粒子  
和粒团的形貌图（X100）

Fig 4 Morphological image of the biggest carbon black particle  
and agglomerate in specimen 3 \* made by microtome

2.2热压法制备的试样中炭黑分散度

利用显微镜找出每个聚乙烯土工膜试样中最大炭 黑粒子和粒团，利用miniview分析软件计算岀其面 积，根据面积对照ASTM D5596—2003和图谱D35对 炭黑粒子和粒团进行分级，结果见表1。

表1热压法制备的试样试验数据

Tab 1 Test data of the specimens made by compressing

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样 | 最大炭黑粒子和粒团 面积/呻2 | 炭黑粒子和粒团 所属的等级 |
| 1 | 5 958 | 3 |
| 2 | 9 025 | 3 |
| 3 | 4 629 | 3 |
| 4 | 4 656 | 3 |
| 5 | 1 588 | 2 |
| 6 | 8 924 | 3 |
| 7 | 2 325 | 2 |
| 8 | 1 554 | 2 |
| 9 | 2 884 | 2 |
| 10 | 6 582 | 3 |

利用显微镜找出每个聚乙烯土工膜试样中最大炭 黑粒子和粒团，利用miniview分析软件计算出其面 积，根据面积对照ASTM D5596—2003图谱D35对炭 黑粒子和粒团进行分级，结果见表2。

根据这10个炭黑粒子和粒团的分散等级，该产 品的炭黑分散等级评定为1 ~2级。

**2.4**热压法和冷压法对炭黑分散度的影响因数探讨

一般情况下炭黑很少以单个颗粒分散在产品中， 绝大部分是以炭黑附聚体的形式分散在产品中。图5 是炭黑原生颗粒示意图，原生颗粒直径一般在15 ~ 60 nm。图6是炭黑聚集体的示意图。也是它在产品 中最常见的分散形式。炭黑是最为有效和使用最为广 泛的光吸收剂之一，作为紫外吸收剂的吸收效率主要 视炭黑附聚体的分散程度，即未分散的炭黑附聚体大 小和数量。同时，炭黑如果分散不好，聚集体颗粒过 大，会产生应力集中，在外力作用下产生细小裂纹， 最终导致材料破坏。因此在含量一定的情况下，知道 了炭黑附聚体的分散程度，也就知道了产品的抗老化 性能和力学性能。这就是为什么很多聚乙烯土工膜要 进行炭黑分散度检测的原因。

图5原生颗粒示意图

Fig 5 Granoplasm of carbon black

根据这1。个炭黑粒子和粒团的分散等级，该产 品的炭黑分散等级评定为2~3级。

**2.3**冷切法制备的试样中炭黑分散度

表2冷切法制备的试样试验数据

Tab 2 Test data of the specimens made by microtome

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 试样 | 最大炭黑粒子和粒团 的面积/am? | 炭黑粒子和粒团 所属的等级 |
| 1 | 1 554 | 2 |
| 2 | 1 895 | 2 |
| 3 | 1 363 | 2 |
| 4 | 1 166 | 2 |
| 5 | 784 | 1 |
| 6 | 982 | 2 |
| 7 | 1 653 | 2 |
| 8 | 1 231 | 2 |
| 9 | 1 159 | 2 |
| 10 | 886 | 1 |



图6炭黑聚集体示意图

Fig 6 Carbon black agglomerate

同一种产品，按照热压法制备试样得到的产品炭 黑分散等级为2~3级，而按照冷切法制备试样得到 的产品炭黑分散等级为1 ~2级。热压法制备试样得 到的炭黑分散等级要大于冷切法制备试样得到炭黑分 散等级，这是因为热压法制备试样的原理是材料在 200龙高温条件下处于熔融状态具有一定的流动性, 在压力作用下，样品通过流动达到试验所需的厚度。 也正是由于这个原因，试样里的炭黑粒子和粒团存在 重新分布的可能，相邻的炭黑粒子和粒团有可能吸附 在一起变成更大的炭黑粒子和粒团，如图6所示。这 样炭黑粒子和粒团的分散度、等级就变大了。此外, 在热压法制备试样时，载玻片是用弹簧夹夹住的，这 样也有可能把炭黑粒和粒团压扁，’炭黑粒子和粒团的 面积变大，这样也会导致炭黑粒子和粒团的分散等级 变大。如图7所示。

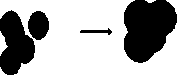


图7炭黑粒子聚集示意图

Fig 7 Free sketch of carbon black particle aggregate

图8炭黑粒子和粒团压扁示意图

Fig 8 Free sketch of carbon black particle and carbon black  
agglomerate squashed

在冷切法制备试样试，材料结构被低温冻结，因 此试样里的炭黑粒子和粒团的分布和大小不会发生明 显的改变，所以更加真实地反映了炭黑粒子的分散 等级。

**3**结论

利用Lynx显微镜和miniview图象分析系统对试 样中炭黑粒子和粒团进行了分析，并能获得炭黑粒子 和粒团的大小，在这方面，国内外很少有文献报到。

冷切法比热压法更加真实地反映了炭黑的分散 度。冷切法不会改变试样中炭黑粒子和粒团的分散 度，热压法会改变试样中炭黑粒子和粒团的分散度， 使炭黑分散程度等级变大。

对样品的炭黑分散程度进行检测时，建议釆用冷 切法进行样品制备。但冷切法所需要的超薄切片机比 较昂贵，而且进行切样也比较复杂，有条件的实验室 应尽量选用冷切法制样，不具备条件的实验室则选用 热压法制备试样。

各实验室在对样品的炭黑分散程度进行检测时, 出示的报告里关于炭黑分散程度等级应该注明是冷切 法还是热压法制备试样，这样更具有可比性。

参考文献

[1 ] American Society for Testing and Materials. ASTM D5596­03 Standard test method for microscopic evaluation of the dis­persion of carbon black in polyolefin geosynthetics [ S ]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.

1. The Standards Policy and Strategy Committee. ISO 18553 - 2002Method for the assessment of the degree of pigment or carbon black dispersion in polyolefin pipes, fittings and com­pounds [S] . London: British Standards Institution, 2002.
2. 国家轻工业局.GB/T 18251—2000聚烯烷管材、管件和 混配料中颜料或炭黑分散的测定方法[S].北京：中国 标准出版社，2001.

(本文于2012-02-23收到)

(上接第67页)

of nylon polymers in aqueous salt solutions Part 2 Nylon-salt interactions [ J ]. J Mater Sci, 1987, 22 ( 5 ) ： 1715 -1723.

1. 成煦，何其佳，张爱民.尼龙6/氯化钙复合材料受限结 构研究[J].高分子材料科学与工程，2002, 18 (6): 137 - 140.
2. 成煦，何其佳，张爱民.氯化钙对尼龙6无定形转变过 程的在位红外研究[J].光谱学与光谱分析，2004 , 24 (3): 295 -298.
3. 于杰，钱志军，洪升，等.剪切强度对PA6/CaCl2复合 材料结构与性能的影响[J].中国塑料，2008 , 22 (6): 62 -66.
4. 罗筑，洪升，钱志军，等.CaCl2的粒度分布对PA6/

CaC.复合材料结构与性能的影响[J],塑料，2009, 38 (1) ： 89 -92.

1. 王彩红，洪升，钱志军，等.均匀设计在低熔点尼龙6 制备中的应用[J].塑料，2009, 38 (1)： 89 -92.
2. 熊祖江，李小宁，贾清秀.PA6/CaCl2复合物的络合机 理研究[J].高分子学报，2010 (8)： 1003 - 1008.
3. 孟令明，黄锦河，林志勇，等.氯化钙对尼龙6/66结 晶态结构的影响[J]-化学工程与装备，2007 ( 3)： 20 - 22.
4. 成煦.尼龙6共混材料聚集态结构研究[D].成都: 四川大学，2003： 24-50.
5. 大连理工大学无机化学教研室编.无机化学[M].第 四版.北京：高等教育出版社，2001： 330-334.

(本文于2012-01-16收到)