

装备与防护

某弹药包装用聚乙烯塑料改性研究与寿命评估

刘宏彪, 鄢莹, 杜钟, 简飞

(中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 制备一种满足某弹药包装用防静电、耐老化的改性聚乙烯塑料。**方法** 首先,从弹药包装常用的聚乙烯塑料中优选一种耐老化性能较好的聚乙烯塑料,将其作为该弹药包装的主体材料。其次,借助塑料改性技术,开展聚乙烯塑料改性配方设计,对改性聚乙烯塑料的性能进行验证。最后,参照相关标准的试验方法,开展改性聚乙烯塑料的寿命评估。**结果** 研究的改性聚乙烯塑料内外表面的表面电阻率为 $0.1 \sim 10 \text{ G}\Omega \cdot \text{m}$,贮存寿命约为 11.43 年。**结论** 研究的改性聚乙烯塑料满足某弹药包装用材料的使用要求。

关键词: 弹药包装; 改性高密度聚乙烯; 寿命评估

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)01-0260-04

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.01.036

Modification and Life Evaluation of Polyethylene Plastic for Ammunition Packaging

LIU Hong-biao, YAN Ying, DU Zhong, JIAN Fei

(No.59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a modified polyethylene plastic that can meet the requirements of anti-static and aging resistance for a certain ammunition packaging. Firstly, a polyethylene plastic with better aging resistance was selected from the commonly used polyethylene plastics for ammunition packaging as the main material of the ammunition packaging. Secondly, with the help of plastic modification technology, the polyethylene plastic modification formula design was developed, and the performance of modified polyethylene plastic was verified. Finally, according to the relevant standard test methods, the life evaluation of modified polyethylene plastics was carried out. The surface resistivity of the inner and outer surfaces of the modified polyethylene plastics studied was $0.1 \sim 10 \text{ G}\Omega \cdot \text{m}$, and the storage life was about 11.43 years. The modified polyethylene plastic studied meets the requirements as a certain ammunition packaging material.

KEY WORDS: ammunition packaging; modified high density polyethylene; life evaluation

某弹药的防护包装多年来一直沿用国外的木质防护包装技术,随着机械化、无人化及自动化等先进技术在弹药生产、周转及物流方面的应用,且现役的木质包装不能满足使用要求,因此,在结构、材料及成型工艺等多方面对其防护包装提出了新的要求^[1]。某弹药具有易燃、易爆、对静电敏感等特性,采用单一 PE 塑料材料作为其防护包装的主体材料,不能满足防静电、抗老化等防护要求。综上所述,需对 PE

塑料进行改性研究,制备一种新型的改性聚乙烯塑料以满足防护包装要求,并对其防静电及贮存寿命等性能进行验证和评估^[2]。

1 材料选用研究

聚乙烯是乙烯聚合而成的聚合物,具有无毒、无臭、高低温性能优良、化学稳定性好、吸水性小、电

收稿日期: 2020-08-24

作者简介: 刘宏彪(1970—),男,工程师,主要研究方向为弹药防护包装。

通信作者: 鄢莹(1992—),女,工程师,主要研究方向为弹药防护包装。

绝缘性优良、能耐大多数酸碱的侵蚀等特点，且原料来源丰富、价格低廉、品种较多，易于成型加工，可满足不同的性能要求，是目前产量最大的树脂品种，用途极为广泛。

在弹药包装上应用较多的聚乙烯材料有高密度聚乙烯和低密度聚乙烯。高密度聚乙烯是一种由乙烯共聚生成结晶度高、非极性的热塑性树脂，能抗强氧化剂、酸碱盐以及有机溶剂的腐蚀和溶解，不吸湿且具有良好的防水蒸气透过性。低密度聚乙烯具有良好的柔软性、延伸性、电绝缘性、化学稳定性、耐寒性和加工性，能耐酸、碱和盐类水溶液，且吸水性低^[3]。高密度聚乙烯与低密度聚乙烯的性能对照见表 1。

由表 1 可知，高密度聚乙烯在综合力学性能、环境适应性等方面都比低密度聚乙烯好，因此，选用高密度聚乙烯作为某弹药包装的主体材料。

2 高密度聚乙烯塑料改性研究

2.1 静电改性研究

弹药在运输、使用过程中会受到振动、冲击等外力作用，弹药在外力作用下会与包装材料产生微量的相对运动，可能会产生静电，进而对弹药的安全性造成隐患。高密度聚乙烯具有良好的电绝缘性能，其体积电阻率和表面电阻率通常在 1000 GΩ·m 上。由 GJB 2605—96《可热封柔韧性防静电阻隔材料规范》可知，

具有防静电功能的材料要求其表面电阻率在 $1.0\times 10^5\sim 1.0\times 10^{12}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ 范围内，因此，需对高密度聚乙烯塑料进行静电改性，以满足内装弹药对其防护包装提出的静电防护要求^[4]。

为使高密度聚乙烯塑料具备一定的静电防护性能，可在高密度聚乙烯塑料基体中添加具有表面活性的抗静电剂或具有一定导电性能的填料进行改性，添加抗静电剂的改性原理为消除已经产生的电荷。在塑料中添加抗静电剂进行静电改性时会形成导电膜，其随着贮存时间的增加，可能会脱离塑料表面，致使产品防静电性能下降，存在安全风险；在塑料中添加导电填料进行静电改性时赋予塑料的防静电性能是永久的，因此，在高密度聚乙烯塑料中添加静电填料进行改性具有一定的优势^[5]。

碳类添加剂中的炭黑因价格较低廉、实用性强，可根据不同的导电性需求，使塑料制品的表面电阻率控制在 $1.0\times 10^2\sim 1.0\times 10^{12}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ 范围内，且导电性持久、稳定^[5]，静电改性抗静电剂在弹药包装材料领域的应用最为广泛。综上所述，在高密度聚乙烯塑料中添加炭黑进行静电改性，可以达到某弹药对其防护包装的静电防护要求。通过大量的配方设计和试验测试发现，在高密度聚乙烯塑料中添加的炭黑质量分数为 7%~12%时，可以得到较为稳定的静电防护性能。按照 GB/T 1410—2006《固体绝缘体材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》测试改性高密度聚乙烯样板的表面电阻率^[6]，测试结果见表 2。

表 1 高密度聚乙烯与低密度聚乙烯的性能对照
Tab.1 Performance comparison of high density polyethylene and low density polyethylene

性能指标	高密度聚乙烯	低密度聚乙烯
气味、毒性	无毒、无味、无臭	无毒、无味、无臭
密度/(g·cm ⁻³)	0.940~0.976	0.910~0.940
结晶度/%	65~85	45~65
分子结构	仅包含碳-碳与碳-氢结合键，需较多能量才能断裂	聚合物分子量较小，需较少能量即可断裂
软化点/℃	125~135	90~100
力学性能	强度高、韧性好、刚性强	机械强度较差
拉伸强度	高	低
断裂伸长率	较高	低
冲击强度	较高	低
防潮、防水性能	对水、水蒸气、空气的渗透性好	隔湿性、隔气性较差
耐酸、碱、有机溶剂 腐蚀性能	耐强氧化剂腐蚀；耐酸、碱和各种盐类腐蚀； 不溶于任何有机溶剂等	耐酸、碱、盐溶液腐蚀，但耐有机溶剂性 腐蚀性能较差
耐热/寒性能	耐热、耐寒性能好，在常温甚至在 -50℃的低温下均如此，有极好的抗冲击性能， 低温脆化温度小于-90℃	耐热性能较低，低温脆化温度小于-70℃
抗环境应力开裂性能	好	较好

表 2 改性高密度聚乙烯塑料的表面电阻率测试结果
Tab.2 Test results of surface resistivity of modified high density polyethylene plastics

样品编号	表面电阻率/(MΩ·m)	
	正面	反面
1	195	339
2	173	1330
3	865	4590
4	330	3260
5	157	150

2.2 寿命改性研究

高密度聚乙烯塑料的老化过程主要包括光氧老化和热氧老化 2 个过程。光氧老化主要是材料本身的残留物、氢过氧化物、羰基化合物与吸收的紫外光发生反应,进而导致老化;热氧老化过程是按照自动催化步骤进行的、典型的自由基链式反应,老化初始阶段的产物是氢过氧化物,氢过氧化物进一步分解成游离基,热能会加速氢过氧化物的分解,最终引发链式反应^[7-8]。

根据光氧老化(Norrish 第 I 式、Norrish 第 II 式)和热氧老化(链引发、链增长和链终止等 3 个阶段)的反应式,要有效防止高密度聚乙烯塑料的光氧老化,必须在高密度聚乙烯材料中添加紫外光吸收剂,抑制羰基对紫外光的吸收,提升抗光氧老化能力;同时需在高密度聚乙烯塑料中添加抗氧剂,捕获和清除链式反应生成的活性过氧自由基,促使其转化成氢过氧化物,阻止自动氧化反应,提升抗热氧老化能力^[9-10]。

通过查阅相关类似弹药塑料包装的材料改性数据和理论分析,拟通过在高密度聚乙烯材料中添加质量分数为 0.5%~0.8%的苯并三唑类光稳定剂 UV327,以提升材料的抗光氧老化能力;添加质量分数为 0.5%~0.8%的受阻酚类抗氧剂 1010(主抗氧剂)和质量分数为 0.3%~0.5%的亚磷酸酯类抗氧剂 168(辅助抗氧剂),以提升材料的抗热氧老化能力。

2.3 老化实验

根据确定的改性配方制备了改性塑料,并分别加工了光老化实验样品和拉伸实验样品,参照 GJB 150.7A《军用装备实验室环境试验方法 第 7 部分:太阳辐射试验》,进行了 7 个循环的光老化试验;参照 GB/T 7141—2008《塑料热老化试验方法》和 Q/CD 3130—2007《高分子材料贮存寿命试验规范》开展了相应的热老化加速试验,通过处理加速实验数据,预估改性高密度聚乙烯材料的贮存寿命,试验条件如下所述。

1) 以拉伸强度的变化情况判断材料性能随老化时间的变化规律。

2) 失效判据:试样力学性能下降 50%为失效临界值。

3) 实验温度为 50, 60, 70, 80 °C。

4) 试验时间为 90 d。

2.4 实验结果

改性高密度聚乙烯塑料经光老化试验和热老化试验后,光老化试验样条表面无粉化、皱皮和色差现象,热老化试验样条的拉伸强度变化情况见表 3。

表 3 拉伸强度实验数据
Tab.3 Tensile strength test data

试验时间/d	拉伸强度/MPa			
	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
原始值	33.39			
4	33.17	32.68	31.79	31.57
8	32.75	32.58	31.98	31.21
16	32.27	31.27	31.29	30.94
32	32.01	31.17	30.93	31.15
48	31.23	31.04	31.19	30.80
64	31.92	31.01	30.72	30.58
80	31.85	31.01	30.86	29.91
90	31.83	31.39	30.35	29.30

实验结果表明,改性高密度聚乙烯材料的光老化性能良好;经过 90 d 的热老化实验后,温度越高,改性高密度聚乙烯塑料的拉伸强度下降得越快,老化得越快。由表 3 可知,拉伸强度分别最大下降了 6.5%, 7.1%, 9.1%, 10.4%, 距失效临界值还有较大距离,由此可见,改性高密度聚乙烯材料的热老化性能良好。

3 改性高密度聚乙烯塑料寿命评估

由表 3 可知,改性高密度聚乙烯的拉伸强度随试验时间的推移呈明显下降趋势,其拉伸强度保留率 P 与老化时间 τ 的关系可以描述为: $P = Ae^{-K\tau^\alpha}$, 其中 K 为性能变化的速率常数 (d^{-1}); A 为常数; α 为修正系数(常数)^[13-15]。对拉伸强度保留率与老化时间进行回归计算,采用逐次逼近法求得 $\alpha=0.68$,进而求得 4 个老化温度下拉伸强度变化的拟合方程,见表 4。

由表 4 可知, $\ln P$ 与 τ^α 线性相关系数大于查表值,说明 $\ln P$ 与 τ^α 的线性关系显著。根据贮存寿命计算公式 $\tau = \exp\left[\frac{1}{\alpha}(\ln \ln \frac{A}{P_0} - \ln K)\right]$,得到改性高密度

表 4 改性高密度聚乙烯拉伸强度保留率（平均值）
与时间的拟合方程
Tab.4 Fitting equation of tensile strength retention rate
(average value) of modified high density
polyethylene and time

温度/℃	拟合方程	相关系数 (<i>r</i>)	相关系数 检验
50	$P = 0.9851e^{-0.0020t^{0.68}}$	0.761	0.707
60	$P = 0.9696e^{-0.0021t^{0.68}}$	0.740	0.707
70	$P = 0.9575e^{-0.0023t^{0.68}}$	0.912	0.707
80	$P = 0.9883e^{-0.0024t^{0.68}}$	0.906	0.755

聚乙烯塑料在常温（25℃）条件下的平均贮存寿命约为 11.43 年。

4 结语

文中制得的改性高密度聚乙烯塑料满足某弹药包装的静电防护性能，其表面电阻率为 0.1~10 GΩ·m；在常温（25℃）下贮存时，“拉伸强度的 50%”是失效临界值，改性高密度聚乙烯塑料贮存寿命约为 11.43 年。

参考文献：

[1] 毛长勇, 刘强, 代久双, 等. 新型发射药包装物设计与性能研究[J]. 包装工程, 2020, 41(1): 190—196.
MAO Chang-yong, LIU Qiang, DAI Jiu-shuang, et al. Design and Performance of New Packaging for Propellant Powder[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(1): 190—196.

[2] 毛长勇, 代久双, 张晓志, 等. 火炸药产品用包装物现状及发展趋势[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 250—254.
MAO Chang-yong, DAI Jiu-shuang, ZHANG Xiao-zhi, et al. Status Quo and Development Trend of Packaging Materials for Explosive Products[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(15): 250—254.

[3] 卓昌明. 塑料应用技术手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2013: 268—270.
ZHUO Chang-ming. Technical Manual for Plastics Applications[M]. Beijing: China Machine Press, 2013: 268—270.

[4] GJB 2605—1996, 可热封柔韧性防静电阻隔材料规范[S].
GJB 2605—1996, Specification for Heat-sealable Flexible Antistatic Barrier Material[S].

[5] 王经武. 塑料改性技术方法与新材料新配方适用手册[M]. 北京: 中国知识出版社, 2013: 550—566.
WANG Jing-wu. Application Manual of Plastic Modification Technology and New Material and New Formula[M]. Beijing: China Knowledge Press, 2013: 550—566.

[6] GB/T 1410—2006, 固体绝缘体材料体积电阻率和表面电阻率试验方法[S].
GB/T 1410—2006, Test Methods for Volume Resistivity and Surface Resistivity of Solid Insulator Material[S].

[7] 李颖, 肖敏, 杨万均, 等. 某弹药包装筒用改性 ABS 塑料贮存寿命评估研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(3): 5—7.
LI Ying, XIAO Min, YANG Wan-jun, et al. Storage Life Evaluation of Modified ABS Plastic for Ammunition Packaging[J]. Equipment Eenvironmental Engineering, 2013, 10(3): 5—7.

[8] VIDUSHI S, SURYASARATHI B. Probing the Influence of Y-sterilization on the Oxidation, Crystallization, Sliding Wear Resistance, and Cytocompatibility of Chemically Modified Graphene-oxide-reinforced HDPE/UHMWPE Nanocomposites and Wear Debris[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2020, 6(3): 1462—1475.

[9] 卢伟. 聚乙烯的老化与防老化研究进展[J]. 塑料助剂, 2015(2): 17—21.
LU Wei. Research Development of Ageing and Ageing Resistant for PE[J]. Plastic Additives, 2015(2): 17—21.

[10] 李华. 一种改性聚乙烯材料贮存使用寿命分析[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(7): 87—89.
LI Hua. Storage Life Analysis of a Modified Polyethylene Material[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7): 87—89.

[11] GB/T 7141—2008, 塑料热老化试验方法[S].
GB/T 7141—2008, Test Methods for Thermal Aging of Plastics[S].

[12] Q/CD 3130—2007, 高分子材料贮存寿命试验规范[S].
Q/CD 3130—2007, Specification for Storage Life Test of Polymer Materials[S].

[13] 张晓志, 毛长勇, 刘强, 等. 包装发射药用改性 HDPE 塑料力学性能与热老化寿命预测[J]. 包装工程, 2020, 41(1): 186—189.
ZHANG Xiao-zhi, MAO Chang-yong, LIU Qiang, et al. Prediction of Mechanic Performance and Thermal Aging Life of Modified HDPE Plastics for Packaging of Gun Propellants[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(1): 186—189.

[14] 王艳艳, 张帷, 李超. 包装箱用改性聚乙烯在干热气候中的老化行为[J]. 装备环境工程, 2016, 13(6): 59—63.
WANG Yan-yan, ZHANG Wei, LI Chao. Aging Behavior of Modified Polyethylene Used in Packaging Cases in Dry-hot Climate[J]. Equipment Eenvironmental Engineering, 2016, 13(6): 59—63.

[15] DAVID O. The Effect of Acid Aging on the Mechanical and Tribological Properties of Coir-coconut Husk-reinforced Low-density Polyethylene Composites[J]. Polymer Bulletin, 2020, 7: 1250—1255.