

文章编号: 1005-8893(2000)02-0004-04

提高硅烷交联 HDPE 凝胶含量的探索^{*}

龚方红¹, 徐建平¹, 俞强¹, 林明德¹, 仇光明², 王燕²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 3. 常州化工研究所, 江苏 常州)

摘要: 利用 2200J 牌号的 HDPE 与其它牌号的 HDPE、LLDPE 共混, 探索了提高硅烷交联 HDPE 的凝胶含量的方法, 测定了交联物的力学性能、热延伸率及热变形温度, 并从中选出适合制备硅烷交联 HDPE 管材的配方和工艺。

关键词: 乙烯基硅烷; 共混 HDPE; 熔融接枝; 水解缩合交联

中图分类号: O 631; TQ 325

文献标识码: A

聚乙烯具有优良的电性能, 耐化学性, 并且加工容易。但聚乙烯的耐温性差, 机械强度较低, 特别是耐环境应力性能较差, 这些不足大大限制了聚乙烯的应用范围。对聚乙烯进行交联处理, 是改进聚乙烯上述不足, 实现工程化应用的理想方法之一。近几年, 由于双螺杆挤出机技术的突飞猛进, 以双螺杆挤出机为反应器, 对聚乙烯的硅烷接枝和交联进行研究, 成了一个热门话题^[1-3]。目前国内硅烷交联聚乙烯的研究仍集中在电缆和管材的应用上^[6-8], 硅烷交联高密度聚乙烯 (HDPE) 用作新型塑料管材, 具有强度高、重量轻、耐蠕变、耐溶剂、耐腐蚀、使用寿命长、价格低等优点, 它可以用作输送热水和一定压力蒸汽的供暖管道; 高层建筑用上下水管; 煤矿井下用矿管; 油田输油管道; 煤气和化工用管道等。但是由于 HDPE 结构的原因, 与不饱和硅烷进行熔融接枝反应时的活性较低^[9], 导致接枝物接枝率偏低, 交联物的凝胶含量也较低, 本文采用混合基体树脂的方法, 探索了提高交联 HDPE 凝胶含量的方法, 并研究了交联 HDPE 的性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

高密度聚乙烯 (HDPE): 2200J, 大庆石油化工总厂; 乙烯基三甲氧基硅烷 (A171): 美国奥斯特佳; 过氧化二异丙苯 (DCP): 工业品, 上海中利化工厂; 二月桂酸二丁基锡 (有机锡): CR, 天津化学试剂厂; 抗氧剂 1010: 工业品。

1.2 实验原理与方法

1.2.1 硅烷交联 HDPE 的制备

(1) A 组份的熔融接枝: 将基体树脂、A171、DCP、抗氧剂 1010 混合均匀加入双螺杆挤出机 (TE-34, 南京科亚化工装备有限公司), 熔融挤出, 即制得硅烷接枝聚乙烯, 称为 A 组分。挤出工艺为: 主机转速 168 r/min, 各区温度为 140 °C、170 °C、180 °C、190 °C、200 °C。机头温度为 180 °C。

(2) B 组分的制备: 将 HDPE 与催化剂 (二月桂酸二丁基锡) 按一定比例混合挤出, 即制得 B 组分。

(3) 硅烷交联聚乙烯的制备: 将 A、B 组分按 A/B=95/5 混合均匀, 挤出造粒, 将混合粒料混炼压片, 或注塑成型, 然后放入不同温度的热水,

* 收稿日期: 2000-03-21

基金项目: 江苏石油化工学院科技基金资助 (9818)

作者简介: 龚方红 (1966-), 男, 江苏南通人, 讲师, 硕士, 主要从事聚合物改性方面的研究; 2- 本院化学工程系 99 届毕业生。

交联一定时间, 可得硅烷交联聚乙烯。

1. 2. 2 接枝率的表征

将 A 组分用二甲苯溶解成絮状物, 将絮状物用丙酮抽提 6 小时, 除去未反应的硅烷。再将抽提物在 60 °C 的真空烘箱内真空干燥 5 小时, 然后压制成膜, 进行红外光谱分析 (红外光谱仪为 IR—460, 日本岛津)。用特征吸收峰的吸光比 R 来表征 A 组分的接枝率。用下式来计算特征吸收峰的吸光比 R :

$$R = \frac{\lg X1/X2}{\lg Y1/Y2}$$

式中: $X1$ 、 $X2$ 分别表示硅烷的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ 基团在 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰底部与顶部的透光率, $Y1$ 、 $Y2$ 分别表示聚乙烯的亚甲基在 $2\,040\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰底部与顶部的透光率。

1. 2. 3 凝胶含量的测定

称取一定量的交联物碎屑, 包于 120 目的铜网内, 再置于带有回流装置的锥形瓶中, 以二甲苯为溶剂, 沸腾回流 6 小时后, 干燥至恒重, 计算凝胶含量。

1. 2. 4 热延伸实验

在 200 °C 的恒温烘箱中, 使试样工作区域的横截面上承受 0.2 MPa 的静态拉伸应力, 5 min 后测定试样的热延伸率。

1. 2. 5 交联聚乙烯力学性能的测定

将水煮交联后的硅烷交联聚乙烯片用标准裁刀裁成哑铃状试样, 或将 A 与 B 组份混合后增塑成型试样, 拉伸试验参照 GB/T 1040—92, 拉伸速率为 10 mm/min。测定试样的拉伸强度和断裂伸长。用注射机注射成型缺口试样, 测定试样的冲击强度。

2 结果与讨论

2. 1 硅烷用量对 HDPE 接枝率和凝胶含量的影响

以 2200J 为基体树脂, 进行熔融接枝, 将接枝物抽提后制成薄膜, 进行红外光谱扫描, 在红外光谱中 800 cm^{-1} 、 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,190\text{ cm}^{-1}$ 处都出现了硅烷的特征吸收峰, 这表明硅烷已经熔融接枝到了 HDPE 的分子上。以 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 与亚甲基在 $2\,040\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰计算吸光比 R , R 的大小可以表征接枝物接枝率的大小。图 1 给出了硅烷

用量与吸光比 R 的关系图, 由图中可看出接枝物的吸光比随硅烷用量 (在实验范围内) 的增加而增大, 说明接枝物的接枝率随单体用量的增加而增加。从图 1 还可以看出 HDPE 经接枝后流动性下降, 它的熔体流动速率明显减小, 这是由于在熔融接枝反应过程中, 大分子自由基的偶合反应与大分子硅烷的接枝反应是一对竞争反应, 而前者能导致大分子的扩链, 支化和凝胶, 这就引起了接枝物熔体流动速率显著下降。

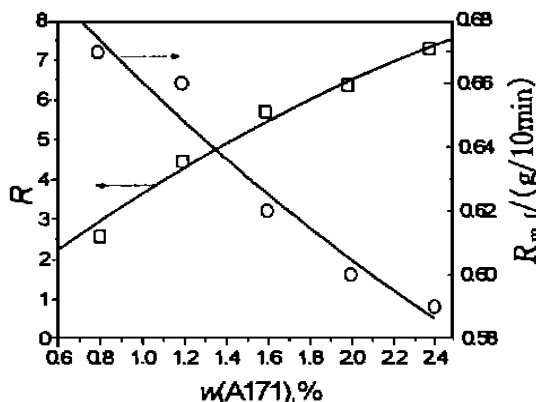


图 1 硅烷用量与 R 和 $R_{m,l}$ 的关系图

在接枝物中混入催化剂后, 进行水煮交联可制得不同凝胶含量的硅烷交联聚乙烯, 图 2 是硅烷用量与凝胶含量关系图, 图中可以看出随着硅烷用量的增加交联 HDPE 的凝胶含量随之增加。当硅烷用量 $w(\text{A171})$ 大于 2.0% 时, 凝胶含量不再有明显变化。接枝率增加使 HDPE 大分子链上所含多官能团数量增加, 大分子间的官能团相互反应机会增多, 所形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键交联也随之增加。当接枝率增加到一定后, 由于这时的凝胶含量已很高, 大分子链段运动受阻, 即使分子链上还存有较多未反应的官能团, 也难以进一步反应。所以试图通过加入较多的硅烷用量来提高接枝率而得到高凝

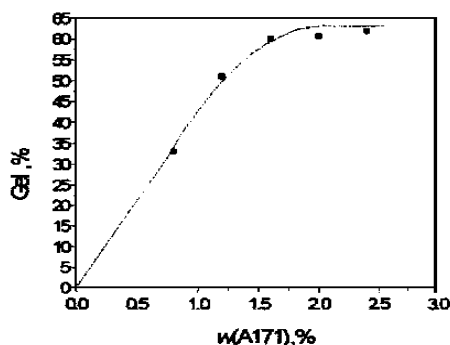


图 2 凝胶含量与硅烷用量关系图

胶含量是困难的。另外, 由于硅烷价格昂贵, 从经

济的角度也应尽量减少硅烷用量, 通常硅烷用量以 $w(A171)$ 小于 2.0% 为宜。

从图 2 可以得到的另一个结论是: 假如以 2200J 为基体树脂, 那么交联物的凝胶含量就难以达到作为管材专用料的 (65—75)% 的要求, 所有提高交联物的凝胶含量就成了本文的研究重点。

2.2 聚乙烯结构对接枝交联的影响

聚乙烯的结构特别是分子链上的叔碳原子和残余双键的含量, 对接枝和交联的影响很大, 不同牌号的 HDPE 在这方面的含量是有很大差异的。本文选择 F、G、H 三个牌号的 HDPE 以及 D、E 两种叔碳原子含量不同 LLDPE 分别与 2200J 按一定比例混合, 将此混合物与 A171 进行熔融接枝和水解缩合交联, 表 1 列出了这些混合物的吸光比及凝胶含量。

表 1 不同 PE 与 A171 接枝的吸光比

编号	组成	吸光比 R	凝胶含量, %
P0	2200J	5.56	55.5
P1	2200J/F=70/30	7.16	75.1
P2	2200J/F=50/50	9.31	83.4
P3	2200J/G=70/30	1.48	27.8
P4	2200J/H=70/30	2.45	15.2
P5	2200J/D=70/30	6.47	58.1
P6	2200J/E=80/20	6.22	68.2
P7	2200J/E=70/30	6.86	77.5

说明: $w(DCP) = 0.15\%$ 。

从表中的数据可以看出, P5、P6、P7 为 2200J 混入 LLDPE 的配方, 它们的接枝率和凝胶含量均有提高, 而混入其它牌号 HDPE 的配方, 则出现了有趣的结果, 混入 G、H 牌号的 P3、P4 配方, 接枝率与凝胶含量比纯 2200J 有所下降, 而混入 F 牌号 HDPE 的配方, 它的接枝率与凝胶含量远高于其它配方, 这可能是由于它的结构有利于接枝反应的进行, 对于 F 牌号 HDPE 的叔碳原子含量, 还有待进一步研究。

既然 F 牌号的 HDPE 有较强的反应性, 我们就选用了 2200J 与 F 按一定比例混合后与硅烷接枝交联 ($w(DCP) = 0.14\%$), 并测定了其接枝物的熔融指数和交联物的凝胶含量。将数据作图, 得图 3。由图 3 可以发现随着 F 的份数的增多, 交联物的凝胶含量增大, 凝胶含量的数值可控制在 (65—80)% 之间, 其接枝物的 MFR 可控制在 0.2—0.8 之间, 这样接枝物的融体流动速率和交联后的凝胶含量已符合挤出硅烷交联 HDPE 管材的要求, 可以根据管材所需的凝胶含量进一步确定配比。

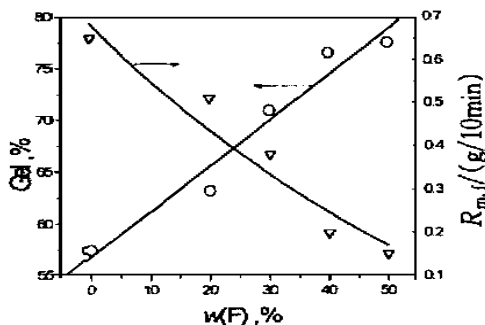


图 3 凝胶含量和 R_m 与 F 用量的关系图

2.3 凝胶含量对交联 PE 料的力学性能的影响

图 4 是 2200J 接枝 A171 后, 交联物的拉伸强度和断裂伸长率与凝胶含量关系。由图可知交联 HDPE 的拉伸强度随凝胶含量的增加而上升, 交联后聚乙烯的分子链形成了三维网状结构, 高分子链间有化学键的相互作用, 有效地增加了分子间的联系, 受外力作用时大分子链间不易产生相对滑移, 分子链间的作用力增大, 拉伸强度增加。

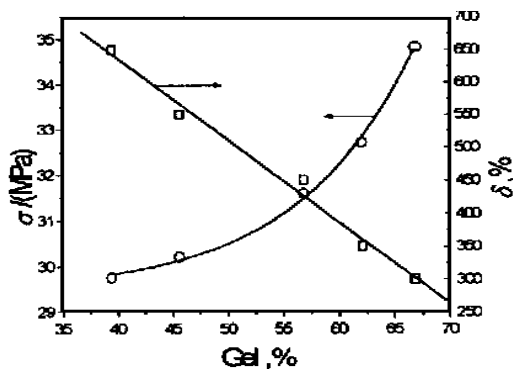


图 4 凝胶含量与断裂伸长率和拉伸强度的关系

由图 4 还可知交联 HDPE 的断裂伸长率随凝胶含量的增加而下降, 这是因为随凝胶含量的增加, 交联点密度增加, 交联点间网链变短, 使链段的运动受到限制, 导致交联物断裂伸长率下降。

在交联聚乙烯的诸多商业化应用中, 都对它的高温力学性能提出了要求, 例如当交联 LDPE 用作电缆料时就要求 120 °C 的热延伸率小于 1 mm, 而交联 HDPE 用作管材材料时, 也有热延伸率的要求。所以研究交联物热延伸率的变化, 显得特别重要。在 200 °C 的恒温烘箱内, 测定各样条在恒应力 0.2 MPa 下 5 min 时的应变 (此时的蠕变基本达到平衡), 选用不同含量的 F 与 2200J 的混合物与硅

烷接枝交联, 测定交联物的热延伸率, 所得到的实验结果列于下图。

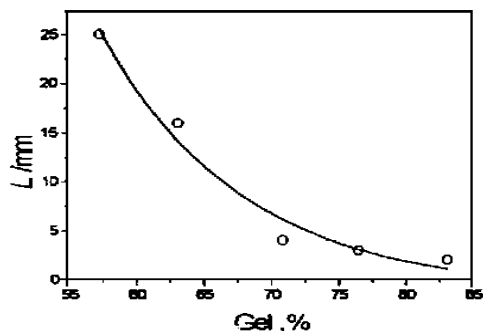


图 5 凝胶含量对热延伸率的影响

由图 5 可发现, 交联物的凝胶含量越大, 抗蠕变性能越强, 这是因为 F 的结构易与硅烷接枝且凝胶含量较大, 交联物的交联密度也较大, 大分子链间不易产生相对滑移, 所以热延伸率随 F 的份量的增加而降低。

有文献 [7] 报道, 可通过 HDPE 与 LLDPE 共混的方法, 提高交联物的凝胶含量, 但是这样可能影响交联物的力学性能, 而两种 HDPE 进行共混, 则不会影响交联物的力学性能。

参考文献:

- [1] Sulten B A, Palmot M. Advances of Crosslinking Technology [J]. Plastic Rubber and Composites Processing and Application, 1989, 21: 1 579—1 591.
- [2] Santelli T R. Graft Copolymers of Polyolefins and Silanes [P]. U S: 3075948, 1963—01—29.
- [3] Scott H G. Crosslinking of Olefinic Polymers and Copolymers [P]. U S: 3646155, 1972—05—08.
- [4] 龚方红, 俞强, 李锦春 等. 硅烷接枝聚乙烯储存稳定性的研究 [J]. 功能高分子学报, 1999 (3): 289—292.
- [5] 龚方红, 俞强, 林明德 等. 交联低密度聚乙烯交联度表征方法的研究 [J]. 高分子学报, 1999 (5): 616—619.
- [6] 龚方红, 李锦春, 俞强 等. 交联方法对交联聚乙烯结晶行为的影响 [J]. 应用化学, 1998 (5): 31—34.
- [7] 俞强, 林明德, 李锦春 等. 硅烷接枝交联聚乙烯的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (4): 48—51.
- [8] 龚方红, 俞强, 林明德 等. LDPE 交联物结构的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (2): 140—143.

Research on Increasing Gel Content of Silane Crosslinking HDPE

GONG Fang—hong¹, XU Jian—ping¹, YU Qiang¹, LIN Ming—de¹, QIU Guang—ming², WANG Yan²
(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The effect of the amounts of silane on grafting and crosslinking HDPE is studied in this paper. A series of HDPE and LLDPE were chosen to mix with 2200J (a trademark of HDPE) for increasing the blends gel content. Vulcanizates $R_{m,f}$, Gel content, mechanical properties and hot stretch lengths were also measured. The recipes and technology were chosen to produce silane—crosslinking HDPE pipe.

Key words: silane; blend of HDPE crosslinking polyethylene; meltgrafting; crosslinking