

硅烷交联聚乙烯管材专用料的研制

张 勇, 谭风洁, 吴春霜, 阿不力米提

(中油股份独山子石化分公司研究院, 新疆 独山子 833600)

摘 要: 采用两步法研制开发出硅烷交联聚乙烯(PE-Xb)管材专用料,通过正交设计法探讨了硅烷交联聚乙烯的配方设计以及基础树脂、硅烷偶联剂等对其性能的影响和硅烷交联聚乙烯的耐热性能表征。

关 键 词: 硅烷交联聚乙烯; 管材; 专用料

中图分类号: TQ325.1⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1001-9278(2004)03-0036-04

Research on Special Material for Silane Crosslinked Polyethylene Pipes

ZHANG Yong, TAN Feng-jie, WU Chun-shuang, Abulimiti

(Research Institute of Dushanzi Petrochemical Corporation, CNPC, Dushanzi 833600, China)

Abstract: A special-purpose grade of silane crosslinked polyethylene (PE-Xb) for pipes was developed. The formulation of PE-Xb was designed through orthogonal experiments. The effects of the base resin and the silane coupling agent on the thermal and mechanical performances on PE-Xb were investigated.

Key words: silane crosslinked polyethylene; pipe; special compound

聚乙烯(PE)以其优异的综合性能及经济性广泛应用于工业、农业、包装业、日常生活等,在塑料工业中占有举足轻重的地位。但是,PE的线形分子链结构本身就决定了其在较高温度下存在一些性能缺陷,PE由线形分子链组成,当温度上升,分子链间结合力下降,发生形变,表现为蠕变,刚性下降,力学性能大幅度下降,应用范围受到限制,需要对其进行改善。交联改性正是提高PE材料性能的重要手段之一,经过交联改性后,分子链由线形结构转变为立体网状结构,不仅显著提高了PE的力学性能、耐环境应力开裂性能、耐磨性能、抗蠕变性能和电性能等综合性能,而且非常明显地提高了耐温等级,耐热温度可由65~75 提高到90~120 ,最高瞬时耐热温度可达185 ,耐低温可达-75 ,产品使用寿命可达50 a^[1]。可广泛应用于电缆、供热管、热缩管、食品及化学等工业的液体输送管、燃气热水管、空调等方面。

目前,世界上成功用于交联聚乙烯(PE-XL)的工业方法有三种:化学交联(过氧化物交联)、辐射交联和硅烷交联。这三种方法得到的分子结构十分相似,因而性能上基本没有差别^[2]。

过氧化物交联可生产优质的交联产品,但交联过程不易控制,制品品质较难得到保证,且投资较高;辐射交联对较厚的制品难以实现均匀交联,加之高能量的辐射设备昂贵,还需要大量的安全保护,限制了辐射交联方法的发展;相比之下,硅烷交联则具有工艺设备简单、投资较少、操作灵活方便等特点,应用广泛。

硅烷交联PE技术自20世纪60年代末问世以来得到了长足的发展,获得了广泛的应用。按其生产工艺可分为三种方法,第一种是1968年Midland Silicones公司获得专利的Sioplas E法,即两步法,该方法投资小,工艺简单,可以用通用的塑料加工设备生产交联制品,具有非常可观的实用价值;第二种是1974年Maillefer与BICC(英国绝缘电缆公司)取得专利的Monosil法,即一步法,该方法减少了材料污染,但工艺技术难度大,设备投资大;第三种是1986年日本三菱油化推出的Visico法,即共聚法,需要在传统的高压PE反应釜中乙烯与乙烯基硅烷在高压下发生共聚,其共聚物洁净度高,储存期长。目前两步法生产技术已经成为PE-XL电缆料及管材材料的主流,市场占有率在80%以上。

本文以独山子石化公司生产的PE为基础树脂,采用硅烷两步法交联改性,研制出满足不同用户要求的

收稿日期:2003-12-22

硅烷交联 PE。

1 实验

1.1 原料和助剂

聚乙烯, HD6070、HD5410、HD4801、LL0209、LL0220,独山子乙烯厂;

抗氧化剂,市售;

硅烷偶联剂 A₁、A₂,市售;

助交联剂 B(过氧化物),市售;

催化剂 C(有机锡类),市售。

1.2 实验设备和仪器

高速混合机,SHR-20C,张家港乐余机械厂;

双螺杆挤出机,TSSJ-25/33,晨光塑机所;

注射机,TT-120,北京泰坦;

熔体流动速率仪,6840.00,CEAST;

拉力试验机,4466,INSTRON。

1.3 实验工艺路线

研制路线如下:



2 结果与讨论

2.1 正交试验配方评选

根据所收集的有关文献资料及以前的一些实验室小试,选择了 A、B、C 三个主要影响因素,采用三因素四变量正交设计 L₁₆(4³) 对 PE-XL 的关键性能指标进行分析评选^[3]。

试验过程如下:

在双螺杆挤出机上分别将 A 料(16 组)、B 料挤出造粒;

将配混料注射成型制成样条;

利用恒温水浴进行交联(85℃、10 h);

性能测试。

从表 1 可得出:

对于凝胶率,各因素的影响程度: A > C > B

对于拉伸强度,各因素的影响程度: B > A > C

从技术指标来看,聚乙烯交联后的拉伸性能及凝胶率比基础树脂有较大幅度的提高,但凝胶率指标则与硅烷交联 PE 管材的要求相接近,有待于进一步提高。

从各因素在配方中所起的作用来看,因素 A 对 PE-XL 的交联起重要作用;而因素 C 在配方中对接枝 PE 的交联起催化剂的作用,对 PE-XL 性能影响不大,仅对交联过程时间长短有影响;因素 B 则起引发接枝作用,对拉伸性能有一定影响,但用量较大时则会导

表 1 正交试验数据处理结果

Tab. 1 Data of orthogonal experiments

	A/ %	B/ %	C/ 份	凝胶率/ %	拉伸强度/ MPa	
1	1	0.1	1	6.30	36.7	
2	1	0.2	2	54.50	46.8	
3	1	0.3	3	52.25	46.8	
4	1	0.4	4	54.57	44.7	
5	2	0.1	2	66.35	42.0	
6	2	0.2	3	65.58	44.7	
7	2	0.3	4	64.40	43.6	
8	2	0.4	1	60.53	47.2	
9	3	0.1	3	60.90	41.6	
10	3	0.2	4	64.68	43.1	
11	3	0.3	1	62.08	44.8	
12	3	0.4	2	66.24	44.4	
13	4	0.1	4	66.71	37.0	
14	4	0.2	1	67.24	41.6	
15	4	0.3	2	69.45	43.4	
16	4	0.4	3	72.57	43.6	
				41.90	50.06	49.04
				64.21	63.00	64.14
				63.47	62.04	62.82
				68.99	63.48	62.59
R				27.09	13.42	15.10
				175	157.3	170.3
				177.5	176.2	176.6
				173.9	178.6	176.7
				165.6	179.9	168.4
/ MPa R				11.9	22.6	8.3

致过氧化物交联,影响 PE-XL 的加工及使用性能。

综合以上几点分析,选定较为合适的配比为 A₄B₁C₃。

2.2 基础树脂对交联的影响

有文献资料表明,聚乙烯的品种对交联也有一定的影响。在前面正交试验的基础上(A₄B₁C₃),选用不同配比的 PE-HD/PE-LLD 共混物作为基础树脂来考察其对交联的影响。试验结果见图 1。

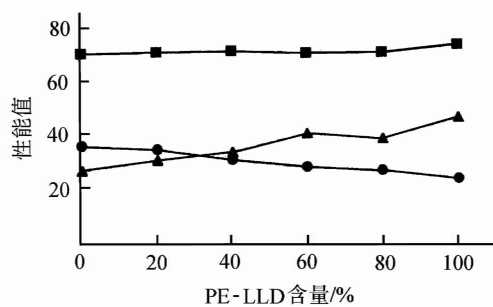


图 1 PE-LLD 树脂含量对交联的影响

Fig. 1 Influences of PE-LLD contents on crosslinked PE

从图 1 可看出,随 PE-LLD 含量的增加,PE-XL 的拉伸强度下降,断裂伸长率增加,凝胶率也呈上升趋势

势。这是由 PE-LLD 与 PE-HD 结构上的差异引起的:一方面 PE-LLD 的分子链上有较多的短支链,使其分子主链上含有较多的叔碳原子,较为活泼,更容易被初级自由基脱除,从而提高了凝胶率;另一方面 PE-LLD 的结晶度低,分子排列较为松散,偶联剂更容易扩散进去,提高了接枝速率。

因此,为了得到较高交联度的 PE-XL,同时考虑配方的经济性,可采用合适比例的 PE-HD/PE-LLD 共混物作为基础树脂。

2.3 不同硅烷偶联剂对交联的影响

在此选用了 2 种硅烷偶联剂 A₁、A₂(又各有进口和国产 2 种)来考察其对 PE-XL 性能的影响,试验结果见表 2。

表 2 不同硅烷偶联剂对交联性能的影响

Tab. 2 Influences of different silane coupling agents on performance of crosslinked PE

	配 方	拉伸强度/MPa	凝胶率/%	热变形温度/
进口	HD + A ₁	35.2	71.37	86.5
	HD + A ₂	42.6	67.82	84.0
	LLD + A ₁	22.7	73.71	50.4
	LLD + A ₂	23.7	80.11	44.4
国产	HD + A ₁	37.3	69.84	87.0
	HD + A ₂	38.7	73.16	84.0
	LLD + A ₁	22.6	71.20	52.6
	LLD + A ₂	23.8	77.63	50.5

从表 2 可得出:

国产助剂对 PE 的交联性能与进口助剂相当,且价格上有优势,可选用;

硅烷偶联剂 A₁、A₂ 的交联效果相差不大,但 A₂ 的水解速率大于 A₁,容易与空气中的水气及 PE 中的微量水分作用发生水解,使 PE 的交联度下降。还可能导致 PE-XL 料的贮存期相对缩短。故选择 A₁ 较为合适。

2.4 PE-XL 的耐热性能

一般来说,塑料的耐热性能的常用表征方法有 2 种,即维卡软化点和热变形温度^[4],二者的区别在于所采用的压头形状有所不同,这两种方法所测定的温度,仅仅是在该方法规定的载荷大小、施力方式、升温速度下到达规定的变形值时的温度,而不是该材料的使用温度上限,并且二者之间没有可比性。以下利用这两种方法来考察 PE 交联前后的耐热性能的变化,试验结果见表 3。

从表 3 可看出:PE 交联后的维卡软化点稍有提高,变化不太明显;而热变形温度变化则明显得多,这可能是由于二者试验方法的差异所导致。一般来说,维卡软化点试验适用于均一的热塑性塑料,而热变形

表 3 PE 交联前后的耐热性能的变化

Tab. 3 Changes of thermo-resistance behavior

项 目	PE-HD	PE-XL				
		16 [#]	31 [#]	35 [#]	36 [#]	37 [#]
维卡软化点/	128.5	131.2	128.6	129.8	130.0	129.4
热变形温度/	59.0	86.6	87.0	79.8	77.3	81.0

温度试验则适用于热固性塑料和硬质热塑性塑料^[5]。PE 虽属热塑性塑料,但经过交联改性后,分子链由线形结构转变为立体网状结构;从 PE-XL 的用途来看,其主要用于管材方面,承受静液压负荷,而热变形温度试验正是静负荷下材料抗热挠曲变形能力的表征,因此应选用热变形温度来作为 PE-XL 的耐热性评价指标。本试验中 PE 交联后热变形温度提高了约 20,表明 PE-XL 的耐热性能显著提高。

3 配方的确定及性能对比

综合上述的配方评选及优化试验结果,本课题最终确定了一个以 PE-HD/PE-LLD 共混物为基础树脂、A₄B₁C₃ 为基础助剂的配方,进行了性能测试,并与我公司的 PE-HD 及国内其他厂家生产的硅烷交联聚乙烯管材专用料进行了对比,结果见表 4。

表 4 PE-XL 的性能对比

Tab. 4 Comparison of the performance of PE-XL

项 目	PE-HD	PE-LLD	最终配方	YD98	试验方法
熔体流动速率 / g · (10min) ⁻¹	0.90	0.83	10.00	8.80	GB/T 3682
	(2.16kg)	(2.16kg)	(21.6kg)	(21.6kg)	
密度 / g · cm ⁻³	0.9522	0.9222	0.9432	0.9446	GB/T 1033
拉伸强度 / MPa	25.8	18.8	30.7	27.0	GB/T 1040
断裂伸长率 / %	450	570	870	620	GB/T 1040
维卡软化点 /	128.5	105.2	129.4	125.2	GB/T 1633
热变形温度 /	59.0	47.4	81.0	-	GB 1634
凝胶率 / %	1.67	-	69.76	65.00	冷凝回流法

由表 4 可得出,该配方的主要性能指标比基础树脂有明显的提高,达到并超过了国内同类原料的技术指标。

4 应用试验

以上述配方生产的专用料在新疆天业股份有限公司进行了管材挤出生产,生产状况平稳,并且未改变该厂原来生产工艺参数,经测试,PE 交联管产品性能指标达到了 CJ/T 205 - 2000《建筑给水交联聚乙烯(PE-X)管材》的要求。应用试验产品性能指标见表 5。

5 结论

(1) 以独山子石化生产的聚乙烯为基础树脂,采用

表5 PE交联管性能测试结果

序号	项 目	技术指标	检验结果
1	交联度/ %	不小于 65	73.1
2	纵向回缩率/ %	不大于 3	1.11
3	水压试验,95 环应力 4.8 MPa 保压 1 h	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏

两步法改性研制出的硅烷交联聚乙烯管材专用料在实际生产过程中,操作稳定,加工性能良好,管材产品性能符合 CJ/T 205 - 2000《建筑给水交联聚乙烯(PE-X)管材》的要求。

(2)通过正交试验确定出硅烷交联聚乙烯的最佳配比为硅烷偶联剂 A₁ 4份、助交联剂 B 1份、催化剂 C 3份。

(3)采用合适比例的 PE-HD/PE-LLD 共混物作为基础树脂能够得到较高交联度的 PE-XL,并且较为经

济。

(4)国产助剂 A₁ 对 PE 的交联性能与进口助剂相当,且价格上有优势。

(5)硅烷交联聚乙烯的耐热性能用热变形温度表征更为适宜。

参考文献:

- [1] 苑会林. 铝塑管硅烷交联聚乙烯专用料的研究[J]. 工程塑料应用, 2002, (4): 62~65.
- [2] 刘新民. 硅烷交联 HDPE 的研究[J]. 塑料加工应用, 2001, (1): 35~38.
- [3] 王文广. 塑料配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 119.
- [4] 厉 蕾. 塑料技术标准手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 326.
- [5] 晨光化工厂. 塑料测试[M]. 成都: 燃料化学工业出版社, 1973. 418.

杜塞尔多夫第十六届国际塑料橡胶展览会介绍

塑料工业大型展览会——第十六届国际塑料橡胶展览会(K2004)是由德国杜塞尔多夫展览机构(Messe Duesseldorf GmbH)举办的,将于2004年10月20日~27日在德国杜塞尔多夫举行,届时将有来自世界各地的2800多家公司参展,展品主要有:原辅材料、半成品、技术部件和增强塑料、塑料与橡胶工业机械与设备以及相关服务。其中特别的展示活动“赢家的首选——运动与休闲高科技聚合产品”将在展览会上大放异彩。

K展不仅是整个塑料与橡胶工业的枢纽,同时也是来自主要用户产业的潜在客户的聚集地。每隔三年,来自自动化工程、包装、电气工程、电子与通讯、建筑、医疗技术与航空工业的专家共聚一堂,领略塑料与橡胶领域的新应用技术以及展望未来的发展趋势。上一届展会K2001共吸引了来自100多个国家和地区的228000位专业观众参观了这一发展迅猛的领域中的各种技术创新。

K展不仅是杜塞尔多夫展览会日程上的特大型展览会,而且也是在杜塞尔多夫发起并举办的资本货物展览会的成功典范。早在1952年首次举办塑料展览会的时候,主办方便确定了展览会的目标是综合展示工业技术、设备与产品。K展能够总结性地展示工业成就并预示未来的发展方向。主办方将为K展提供更大的展览面积,在原有展览面积的基础上,加上杜塞尔多夫展览中心北面新建的展厅以及13号展厅的延伸部分,本次展会的净展出面积将达160000m²。

本刊计划组团参观本次展览会,详情请致电王向东,电话:010-68988065,68985541,13701309068。

《中国塑料》杂志社

2004.3.26