

交联聚乙烯绝缘料用基础树脂的性能研究

张建耀

(江苏常熟理工学院化学与材料工程系, 江苏 常熟 215500)

摘要: 利用拉伸试验、红外光谱、凝胶渗透色谱、差示扫描量热法、流变表征等方法测试了交联聚乙烯绝缘料用基础树脂的性能,并研究了制备硅烷交联和过氧化物交联聚乙烯绝缘料的基础树脂组成。结果表明,交联聚乙烯绝缘料用LDPE树脂的基本性能:MFR为2.0g/10min,密度为0.920g/cm³,熔点为107左右,拉伸强度大于12MPa,断裂伸长率大于580%,介电常数小于2.3,相对支化度2.34左右。硅烷交联聚乙烯绝缘料宜用LLDPE和LDPE的共混物做基础树脂,而过氧化物交联聚乙烯绝缘料的基础树脂用LDPE即可。

关键词: 交联聚乙烯绝缘料;基础树脂;性能

中图分类号: TQ325.12

文献标识码: A

1 前言

交联聚乙烯绝缘料用基础树脂主要为低密度聚乙烯(LDPE)。LDPE树脂是一种非极性、带支链的结晶性高聚物,其结构决定了材料具有优良的绝缘、介电性能。但未改性的LDPE树脂的工作温度低,耐环境应力开裂性能差。对其进行交联改性,可以改善其耐热和耐环境应力开裂等性能。聚乙烯树脂的交联改性主要有辐照交联、过氧化物交联和硅烷接枝交联3种方法。本文研究了交联聚乙烯绝缘料用LDPE树脂的性能及过氧化物交联和硅烷交联聚乙烯绝缘料的基础树脂组成。

2 实验部分

2.1 原料

LDPE QLT17, 熔体流动速率2.0g/10min;

LLDPE DFDA 7042, 熔体流动速率2.0g/10min, 齐鲁石化公司;

LDPE A, 熔体流动速率2.0g/10min, 进口;

LDPE DJ210, 熔体流动速率2.1g/10min, 上海金山石化公司;

乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO), 试剂级, 国产;

过氧化二异丙苯(DCP), 试剂级, 上海中心化学试剂厂。

2.2 主要设备

拉力机, AG-5000A, 日本岛津公司;

GPC仪, Waters150c, Waters公司;

傅立叶变换红外光谱仪, Nicolet-Magna750型, 美国尼高力公司;

差示扫描量热仪, TA-2910, 美国TA公司;

西林电桥, P/N6796/000;

介电强度仪, P/N6135/000, 意大利CEAST公司;

高阻计, ZC43, 上海第六电表厂;

双螺杆挤出机, TSE-75A, 南京瑞亚公司;

双阶挤出机, TE-95/200, 南京科亚公司;

热延伸试验仪, RYS-1, 呼和浩特机电研究所;

老化试验箱, 401A, 上海试验仪器厂。

2.3 分析测试

拉伸强度和断裂伸长率: 按GB/T 1040-1992规定测试, 试样为型, 厚度为2.0±0.1mm, 拉伸速度为100mm/min。

体积电阻率: 按GB/T 1410-1989规定测试, 试片厚度1.0±0.1mm, 试验温度20, 测试电压为直流1kV。

介电常数及介质损耗因数: 按GB/T 1409-1988规定测试, 测试条件为50Hz, 20。

收稿日期: 2005-06-10

介电强度：按 GB/T 1408—1989 规定测试。

分子量及分子量分布：采用 Waters 公司的 Waters150c 型 GPC 仪测试，测试温度 140℃，溶剂为 1, 2, 4-三氯苯 (TCB)，流速为 $1.0 \pm 0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。

差示扫描量热 (DSC) 分析：采用 TA—2910 差示扫描量热仪表征，从 30℃ 开始，以 $10^\circ/\text{min}$ 的速度升温，观察热焓 (H) 随温度的变化。聚乙烯样品结晶度 X_c 由 H/H_m^0 计算， H_m^0 为聚乙烯晶体完全熔化的热焓，其值为 286 J/g 。结晶熔点取熔融峰温。

红外光谱：采用 Nicolet-Magna750 型傅立叶变换红外光谱仪，扫描范围为 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为 2 cm^{-1} 。

2.4 交联 PE 绝缘料制备及性能测试

硅烷交联 PE 绝缘料制备：用两步法，以硅烷作交联剂，以反应型双螺杆挤出机 TSE—75A 挤出造粒制备接枝料，以普通挤出机挤出造粒制备催化料。

过氧化物交联 PE 绝缘料制备：以 DCP 作交联剂，用双阶挤出机 TE—95/200 挤出造粒。

交联 PE 绝缘料试样制备及性能测试：按中华人民共和国机械行业标准 JB/T10437—2004 进行。

3 结果与讨论

3.1 3 种 LDPE 试样的基本性能

LDPE 的分子链结构、分子量分布、熔点、结晶度等将影响交联聚乙烯绝缘料的交联性能、加工流变性能和拉伸性能。表 1 是 3 种交联 PE 绝缘料用 LDPE 试样的基本性能。

表 1 3 种 LDPE 试样的基本性能

项 目	LDPE A	DJ210	QLT17
MFR, g/10 min	2.0	2.1	2.0
密度, g/cm ³	0.920	0.920	0.920
熔点, °C	107.4	107.8	107.5
结晶度, %	35.0	36.4	36.0
重均分子量	101 000	92 600	99 900
数均分子量	15 400	15 000	16 000
分子量分布系数	6.54	6.17	6.24
拉伸强度, MPa	12.6	13.1	13.4
断裂伸长率, %	560	580	560
介质损耗因数 (1 kV, 50 Hz)	1.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.8×10^{-4}
介电常数 (50 Hz)	2.1	2.2	2.2
介电强度, kV/mm	41.0	41.3	44.2
体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$ (20 °C, 1kV)	1.3×10^{15}	1.2×10^{15}	9.9×10^{14}

3.2 3 种 LDPE 试样的红外光谱

由于在 LDPE 聚合过程中存在双基歧化终止现象和异构化反应，因此在其分子链上会形成一些双键。在 LDPE 红外谱图中， 908 cm^{-1} 、 888 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ 基团，可通过两峰面积的大小评估两种类型的双键含量^[1,2]。LDPE 的双键含量是影响其交联的重要因素，特别是端基双键，因其空间位阻小，易受攻击而发生反应，故含量越多，越有利于交联反应，引发反应速度更快，交联反应更完全，对于提高交联 PE 的性能是有利的^[3]。

LDPE 聚合过程的另一个特点是链增长时因 PE 分子重排而生成支链，LDPE 大分子中支链的数量是影响交联 PE 性能的又一因素。支链含量高的 LDPE 易于交联，而且其密度低、结晶度低、熔点低，交联后具有良好的电性能、延伸性、透明性以及加工性^[4]。

在 LDPE 红外谱图中， 1378 cm^{-1} 归属于甲基的变形振动，因支链端基多为甲基，故可用该峰峰强 $S_{1378 \text{ cm}^{-1}}$ 换算的甲基数近似地表征 PE 支化度。选择 2019 cm^{-1} 处的合频振动峰作为内标峰，以 $S_{1378 \text{ cm}^{-1}}/S_{2019 \text{ cm}^{-1}}$ 表示 PE 分子链的相对支化度，其中 S 表示面积^[1,2]。

图 1 是 3 种 LDPE 试样的红外谱图。图 1 中的 908 cm^{-1} 、 888 cm^{-1} 、 1378 cm^{-1} 处的吸收峰面积见表 2。由表 2 可以看出，红外光谱测得的 3 种 LDPE 的相对支化度及分子链上端基双键含量接近，表明它们的分子链结构及支链分布类似。

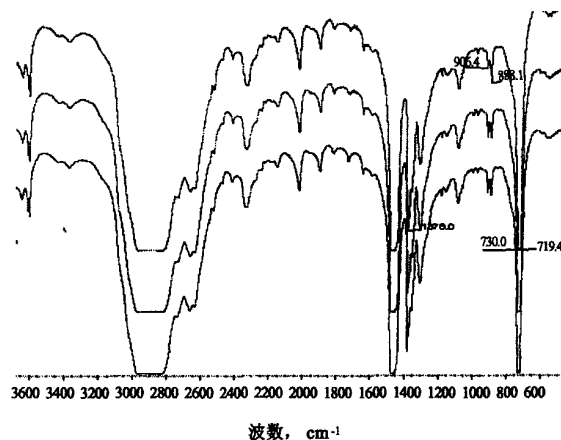


图 1 3 种 LDPE 试样的红外光谱

表2 3种LDPE试样的红外光谱吸收峰面积

样品	S_{908}/S_{2019}	S_{888}/S_{2019}	$(S_{908} + S_{888})$	
			$/S_{2019}$	S_{1378}/S_{2019}
QLT17	0.092	0.450	0.459	2.35
LDPE A	0.057	0.425	0.482	2.33
DJ210	0.095	0.347	0.442	2.34

3.3 硅烷交联 PE 绝缘料的基础树脂组成

如果以单一的LDPE为基础树脂制备硅烷交联PE绝缘料,其在热延伸试验负荷下的伸长率为150%,不符合JB/T 10437—2004《电线电缆用可交联聚乙烯绝缘料》中的技术指标要求,表明绝缘料的交联度没达到要求。

笔者曾研究了硅烷接枝交联LDPE和LLDPE及其共混物的交联密度,发现LLDPE的交联密度高于LDPE;LDPE与LLDPE的共混物的交联密度也高于LDPE,即LLDPE的硅烷接枝交联效果优于LDPE。采用二者共混的方法,比单独用LDPE进行硅烷接枝交联效果好^[5],因此制备硅烷交联PE绝缘料的基础树脂宜考虑采用LLDPE与LDPE的共混物。但随着交联度的升高,大分子链沿外力方向取向受到交联网络的限制增强,导致断裂伸长率下降,同时材料的结晶结构受到严重破坏,使其拉伸性能也随之下降^[6];而且,LLDPE的挤出加工性能明显劣于LDPE。即随着LLDPE含量的增加,不但因非均一性使材料的结晶结构破坏更加严重,而且也使制成的接枝料加工性能变差,在挤出成型时,挤出物表面变得粗糙。因此,采用LDPE与LLDPE的共混物作为硅烷交联PE绝缘料的基础树脂一定要控制二者的比例合适。以LDPE与LLDPE共混作为硅烷交联PE绝缘料的基础树脂制备交联PE电缆绝缘料,经上海电缆研究所材料及特种光电电缆检验实验室检测,性能满足JB/T 10437—2004中的技术指标要求(见表3)。

表3 硅烷交联PE绝缘料性能

项目	检测结果	JB/T10437—2004
拉伸强度,MPa	16.2	13.5
断裂伸长率,%	474	350
脆化温度(失效数)(-76℃)	0/30	15/30
空气热老化(135℃,168h)		
拉伸强度变化率,%	-7	±20
断裂伸长率变化率,%	-12	±20
热延伸(200℃,15min,0.2MPa)		
负荷下伸长率,%	58	100
永久变形率,%	0	5
交联度,%	66	63

项目	检测结果	JB/T10437—2004
介电常数(50 Hz,20℃)	2.21	2.35
介质损耗因数(1 kV,50 Hz,20℃)	2×10^{-4}	1×10^{-3}
体积电阻率, ρ_m (20℃,测试电压为直流1 kV)	1.4×10^{15}	1×10^{14}

3.4 过氧化物交联 PE 绝缘料的基础树脂组成

以LDPE为基础树脂,DCP作交联剂,添加适量的抗氧化剂,用双阶挤出机制备交联PE绝缘料,经上海电缆研究所材料及特种光电电缆检验实验室检验,性能满足JB/T 10437—2004中“Ⅳ—35”的指标要求(见表4)。

表4 过氧化物交联PE绝缘料性能

项目	检测结果	JB/T10437—2004
拉伸强度,MPa	21.1	13.5
断裂伸长率,%	506	350
脆化温度(失效数)(-76℃)	0/30	15/30
空气热老化(135℃,168h)		
拉伸强度变化率,%	-14	±20
断裂伸长率变化率,%	-18	±20
热延伸(200℃,15min,0.2MPa)		
负荷下伸长率,%	38	80
永久变形率,%	0	5
交联度,%	88	80
介电常数(50 Hz,20℃)	2.2	2.35
介质损耗因数(1 kV,50 Hz,20℃)	4×10^{-4}	8×10^{-4}
体积电阻率, ρ_m (20℃,测试电压为直流1 kV)	2×10^{15}	1×10^{14}
介电强度,kV/mm(20℃)	42	25

4 结论

(1) 交联PE绝缘料用LDPE树脂的基本性能: MFR为2.0g/10min,密度为0.920g/cm³,熔点为107℃左右,拉伸强度大于12MPa,断裂伸长率大于580%,介电常数小于2.3,相对支化度2.34左右;

(2) 硅烷交联聚乙烯绝缘料宜用LLDPE和LDPE的共混物作基础树脂,而过氧化物交联聚乙烯绝缘料的基础树脂用LDPE即可。

参考文献:

- 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 143.
- 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982. 121.

- 3 王晓波. 可交联聚乙烯绝缘材料的研究与工业开发[J]. 齐齐哈尔大学学报, 2000, 16(4): 49.
- 4 郑吉平. 35kV 及以下交联聚乙烯电缆用绝缘料的研制[J]. 企业技术开发, 2000, (8): 4.
- 5 张建耀. 硅烷接枝交联 LDPE、LLDPE 及其共混物的结构研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(8): 21.
- 6 俞强. 硅烷接枝交联 HDPE/LLDPE 的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 1999, 12(3): 20.

Study on Properties of Base Resin for Cross-linked Polyethylene Insulation Materials

Zhang Jianyao

(Department of Chemistry & Material Science, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: It determined the properties of several kinds of base resin for cross-linked polyethylene insulation materials by means of tensile test, infrared spectrum analysis (IR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimeter (DSC), and rheological method, and studied the compositions of base resin for the silane or peroxide cross-linked PE insulation materials. The results showed that the basic properties of LDPE for crosslinked PE insulation materials are: MFR is 2.0g/10 min, density is 0.920g/cm³, melting temperature is about 107, the tensile strength is more than 12MPa, the elongation at break is more than 580%, the dielectric constant is less than 2.3, and the relative branching degree is about 2.34. LDPE/LLDPE blend is fit for base resin for silane cross-linked PE insulation materials; however, pure LDPE is fit for the peroxide cross-linked ones.

Key words: Cross-linked polyethylene insulation materials; Base resin; Properties

简讯

新西兰开发出新型航空用 PET 酒瓶

新西兰 PET 瓶生产厂最近开发出新型航空用 PET 酒瓶。这种容积为 187ml 的酒瓶是由奥克兰的 Linkplas 公司为 Montana 酒厂开发的,质量仅为 33g,而相应体积的玻璃瓶则重 154g。现在新西兰航空公司将其用于从澳大利亚起飞的航班,每天能减轻质量 2t 以上,预计今年下半年将用于其他航线。

这种 PET 瓶的形状与玻璃瓶略有不同,但可以在酒的标准灌装线上运行。该瓶比同样大小的普通 PET 瓶重得多,是为了保持像玻璃瓶那样的外观和能承受铝盖封装时 150kg 的顶压。另外,瓶子最小壁厚也必须合理控制。Linkplas 公司拒绝透露这种 PET 瓶阻隔技术细节,只是说瓶子为单层瓶,采用了独特的加工工艺和技术,使 PET 瓶对氧的阻隔性达到最佳。

(刘工)