

环氧树脂增强耐高温聚乙烯电缆材料的制备

甘 泉 戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 将预先混合好固化剂的环氧树脂(EP)通过双螺杆挤出机均匀地加入到可水解交联的硅烷接枝聚乙烯(XPE)中,并采用聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)作为增容剂,制备了 EP 增强的 XPE(XPE/EP)电缆材料。研究了 EP 的增强作用以及与 XPE 的相容性。结果表明,PE-g-MAH 的加入可以明显改善 XPE/EP 电缆材料的界面相互作用,从而提高其力学性能,扩展其使用范围和应用领域。

关键词 硅烷接枝聚乙烯 环氧树脂 动态固化 电缆材料 耐高温

聚乙烯(PE)具有良好的电学、力学、耐低温性能,且性价比高,广泛应用于生活和工业的各个领域。然而 PE 相对较低的强度和使用上限温度限制了它作为结构材料的使用,因此,需要对其增强以扩大其应用领域。目前主要的增强方法包括:(1)共混改性,主要是向 PE 基体中加入另一种聚合物,如(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚酰胺(PA)等,以及不同种类 PE 之间进行的共混改性。^[1-2]加入各种无机材料,增强改性。上述两种改性方法中,在添加聚合物或无机填料的同时须考虑二者是否相容,若不相容需加入增容剂。(3)交联改性^[3],通过辐射交联、化学交联、硅烷交联的方法来达到目的,从而使 PE 的拉伸强度、冲击强度等力学性能得到改善,进一步扩大其应用范围。

笔者采用可水解交联的硅烷接枝聚乙烯(XPE)作为基材,向其中加入原位可固化的热固性环氧树脂(EP),制备了 EP 增强的 XPE(XPE/EP)电缆材料,EP 在挤出加工过程中固化形成刚性微球,起到了填充增强的作用。此复合材料在水解交联后,其各相性能得到进一步的提高,该增强方法是结合了交联、填充和共混改性 3 种方式共同改性的结果,由此制备的耐高温 XPE/EP 电缆材料性能优良,从而扩展了其使用范围和应用领域。

1 实验部分

1.1 主要原材料

缩水甘油胺型 EP: AG-80, 上海树脂研究所;

缩水甘油醚型 EP: 6101 和 618, 上海树脂研究所;

马来酸酐(MAH): 国药试剂有限公司;

XPE: 聚乙烯接枝三乙氧基硅烷(PE-g-VTEO), 硅烷相对接枝率 1.8%^[4], 自制;

PE 接枝 MAH(PE-g-MAH): MAH 接枝率为 1.2%, 自制^[5];

二月桂酸二丁基锡(DBTDL): SC-101, 南京鼎晨化学试剂有限公司。

1.2 实验设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市沙通塑料机械有限公司;

双螺杆挤出机: ZE 25A ×41 D-UTS-UG 型, 德国 Berstorff 公司;

注塑机: HTBH0X/1 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

万能电子拉力机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司;

摆锤冲击试验仪: Universal 型, 英国 Ray-Run 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本 Hitachi 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-7 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

热变形温度(HDT)仪: XRW-300MA(B) 型, 承德市考思科学检测有限公司。

1.3 试样制备

通过 DSC 分析, 获取各种 EP 的固化行为, 将合适的 EP 和 MAH 按配比混合均匀; 再将 XPE 在鼓风烘箱中于 60℃ 烘 12 h 干燥。然后将混合好的 EP 与 XPE、质量分数 0.5% 的 DBTDL 在高速混合机中混合均匀(MAH 的质量分数为 40%), 再用双螺杆挤出机熔融挤出, 空冷造粒。之后按标准将造好的粒子注塑成标准试样。试样再在 95℃ 热水中浸泡 10 h, 以促使 XPE(PE-g-VTEO) 水解交联。其中, 挤

出工艺条件为:9段挤出温度依次设定为30、120、130、150、160、170、175、175、170℃,螺杆转速为120 r/min。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D638-2003 测试;

弯曲性能按 ASTM D790-2000 测试;

缺口冲击强度按 ASTM D256-2006 测试;

热拉伸性能按 ASTM D790-2000 测试,测试温度 120℃^[6];

热延伸性能按 GB/T 2951.1-1997 测试,在恒定外力拉伸作用下,在 200℃烘箱内放置 15 min;

HDT 按 ISO 75-1-2003B 法测试;

DSC 分析:在 N₂ 保护下,20℃/min 升温到 250℃,比较 EP 的固化行为;

SEM 分析:复合材料试样的冲击断口经真空喷金后,采用 SEM 观察微观结构并拍照。

2 结果与讨论

2.1 EP 固化体系的选择

挤出加工温度为 175℃左右,此温度下选用酸酐固化 EP 比较合适。但挤出加工时,物料在挤出机中停留时间约为 4 min,所以要求 EP/MAH 固化体系在短时间内能够动态固化。因此,需要对 EP/MAH 固化体系进行研究,以选择合适的固化体系。

DSC 分析可以得到 EP 的热固化曲线,从而可以得到其固化温度和固化特征。图 1 为 AG-80、6101 和 618 的 DSC 固化曲线。从图 1 可以看到,6101 和 618 在 60~200℃没有固化吸热峰,说明两者在此温度范围内、7 min 内无法固化(升温速率为 20℃/min,60~200℃即为 7 min),因此,618 和 6101 不能在挤出加工过程中完成固化;而 AG-80 在此温度范围内有很明显的固化峰,在 100~170℃范围内、3.5 min 内就完成了固化,因此,AG-80 可以在挤出加工过程中完成固化。这是由于 AG-80 的自催化作用造成的。

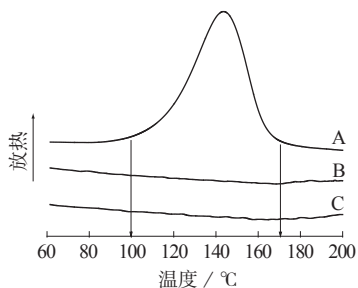


图 1 EP 的 DSC 固化曲线

AG-80 分子结构式如图 2 所示。由图 2 可以看出,每个 AG-80 分子含有 2 个叔胺基团,叔胺基可以促使酸酐基团开环,从而对固化 EP 反应有促进作用,因此,AG-80 既是固化的原料,又是固化反应的催化剂。AG-80 和 MAH 的固化体系比较适合用于挤出加工工艺。

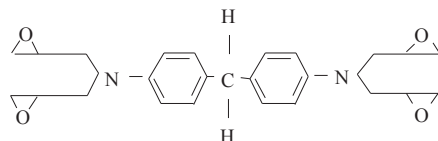
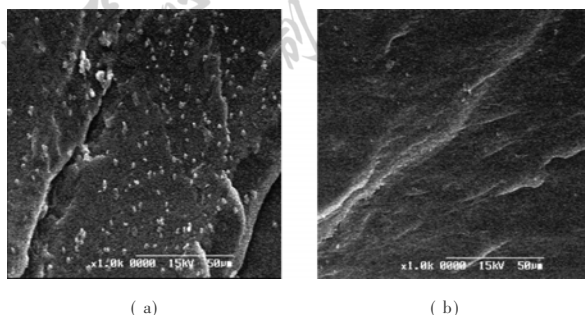


图 2 AG-80 的分子结构式

2.2 XPE/EP 电缆材料的相结构

由于 EP 是极性材料,XPE 是非极性材料,两者可能存在相容性不理想的问题。笔者采用 PE-g-MAH 作为增容剂,图 3 比较了有无增容剂情况下复合材料的相形态结构。



a—XPE/EP = 100/10; b—XPE/EP/PE-g-MAH = 100/10/10

图 3 复合材料的相形态结构

从图 3a 可以明显看出,EP 以颗粒状均匀地分布在 XPE 中,颗粒平均直径约为 1.94 μm,表现出明显的相分离行为,表明 EP 与 XPE 是不相容的体系^[7],它们之间的相互作用不强。从图 3b 可以看出,加入增容剂 PE-g-MAH 后,EP 颗粒变小,其平均粒径在 0.65 μm 左右,且 EP 与 XPE 之间的相界面模糊不清,颗粒的形状很不明显,表明两者的相容性变好。这可能是由于 PE-g-MAH 分子链上的 MAH 基团与 EP 发生反应^[8],PE-g-MAH 的大分子链通过反应与 EP 连接起来,而 PE-g-MAH 的 PE 分子链段本身就和 XPE 有很好的相容性,从而提高了 XPE 与 EP 之间的相容性。

2.3 XPE/EP 电缆材料的力学性能

力学性能是反映材料应用范围的主要指标。表 1 为 XPE/EP 电缆材料的配方。A0 为添加过交联催化剂 DBTDL 的纯 XPE;A1 为在 A0 基础上共混了 EP 的体系;A2 为在 A1 中再加入增容剂 PE-g-MAH 的体系。对 3 组样品分别进行拉伸强度、弯曲强度、

冲击强度、HDT 和热延伸率测试, 从而研究 EP 对 XPE/EP 电缆材料性能的影响及增容剂对体系相容性的影响。

表 1 XPE/EP 电缆材料的配方

体系	材料配比 / 份				
	XPE	DBTDL	AG - 80	MAH	PE-g-MAH
A0	100	0.5	0	0	0
A1	100	0.5	10	4	0
A2	100	0.5	10	4	10

(1) 常温下的力学性能

表 2 为 XPE/EP 电缆材料在常温下的力学性能。从表 2 可以看出, 当加入 EP 以后, A0 体系的拉伸强度从 19.98 MPa 降低到 19.20 MPa, 这是由于没有加入 PE-g-MAH 作为增容剂, 导致 EP 颗粒与 XPE 的相容性不好, 相与相之间的相互作用力较弱, 使其在承受拉力时, 无法很好地传递应力, 从而导致其拉伸性能下降, 这与 SEM 的分析结果一致。而其弯曲强度和冲击强度则提高不明显, 从 12.64 MPa 和 42.55 kJ/m² 分别增加到 13.93 MPa 和 43.49 kJ/m², 这是由于固化的 EP 颗粒为刚性颗粒, 其强度比 XPE 的要好, 且能起到一定的增韧作用, 填充在 XPE 中, 即使相容性不佳, 在弯曲性能和冲击强度方面还可以起到一定的增强作用。

表 2 XPE/EP 电缆材料常温下的力学性能

体系	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ · m ⁻²
A0	19.98	12.64	42.55
A1	19.20	13.93	43.49
A2	24.35	16.11	49.86

A2 相比 A0 和 A1, XPE 电缆材料的所有性能都有较大的提高, 其拉伸强度、弯曲强度和冲击性能由原来的 19.98 MPa、12.64 MPa 和 42.55 kJ/m² 分别提高到 24.35 MPa、16.11 MPa 和 49.86 kJ/m², 提高率分别为 21.87%、27.45% 和 17.18%, 力学性能得到明显提高。这是由于加入 PE-g-MAH 后, EP 通过与 PE-g-MAH 分子链上的 MAH 基团反应, 连接上了 PE 链段, 从而与 XPE 有良好的相容性, 增强了 EP 与 XPE 之间的相互作用, 进而增强了 XPE/EP 电缆材料的力学性能。

(2) 高温下的力学性能

作为电缆材料, 由于其使用方面的特殊性, 更重要的性能是其在高温条件下的力学性能, 尤其是热延伸率。表 3 为 XPE/EP 电缆材料高温下的力学性能。与常温条件下的力学性能变化趋势相同, A1 体系其体系相容性不好的热拉伸强度从 3.77 MPa 降

低到 3.33 MPa, 热延伸率从 92.33% 增加到 113.33%; HDT 也只有小幅度的提高, 从 33.70℃ 提高到 38.40℃。

表 3 XPE/EP 电缆材料高温下的力学性能

体系	热拉伸强度 / MPa	HDT / ℃	热延伸率 / %
A0	3.77	33.70	92.33
A1	3.33	38.40	113.33
A2	4.98	43.70	50.33

而对于 A2, 由于体系相容性的改善, 具有刚性及良好耐热性的 EP 微球可以均匀分布在由 XPE 组成的交联网络当中, 使得 EP 有效发挥其增强作用, 从而使 XPE/EP 电缆材料的热拉伸强度和 HDT 分别从 3.77 MPa、33.70℃ 提高到 4.98 MPa、43.70℃, 性能提高率分别为 32.10%、29.67%。热延伸率从 92.33% 降低到 50.33%, 降低率为 45.49%, 相比在常温条件下的力学性能提高率要高很多。因此, 在增容剂提高了体系相容性的情况下, 耐热性优良的 EP 刚性微球使 XPE/EP 电缆材料在高温下的力学性能大大提高。

3 XPE/EP 电缆材料的应用

XPE 以其工艺设备简单、操作灵活方便而日益受到重视。由于其优异的绝缘性能、力学性能和耐热不变形性能等, 主要用于低压(10 kV)电缆的生产。判断电缆材料性能是否合格主要是看其热延伸率是否达标, 目前广泛使用的二步法制备的 XPE 电缆料的热延伸率一般在 90% 左右, HDT 也比较低, 而笔者制备的 PE-g-MAH 增容的 XPE/EP 电缆材料的热延伸率达到了 50.33%, 比改性前降低了 45.49%, HDT 也有了很大提高。因此, XPE/EP 电缆材料相对于单纯的 XPE 来说, 在高温下的力学性能(尤其是热延伸率)有了很大的改善, 大大扩展了其在电缆领域的使用范围, 并且在其他领域也有很好的应用前景。

4 结论

(1) AG - 80/MAH 固化体系可以在 100 ~ 170℃、3.5 min 内完成固化, 比较适合用于本实验的挤出加工。

(2) EP 与 XPE 的相容性不好, 加入 PE-g-MAH 作为增容剂后, EP 颗粒明显变小, 相界面变得模糊, 体系的相容性得到明显提高。

(3) PE-g-MAH 的加入使 XPE/EP 电缆材料的力学性能得到很大提高, 尤其是对高温下的力学性能, 特别是热延伸率改善更为显著, 大大扩展了其在

电缆领域的应用。

参考文献

- [1] Atikler U, Basalp D, Tihminlioglu F. Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene, filled with calcium carbonate and fly ash [J]. Applied Polymer Science, 2006, 102 (5): 4460 – 4467.
- [2] Leong Y W, Abu Baka r M B, Mohd I Z A. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites [J]. Applied Polymer Science, 2004, 91(5): 3315 – 3326.
- [3] Wu Tseng Sin. Silane crosslinkable polyethylene compounds: applications and manufacturing methods [J]. Additives & Compounding Plastics, 2007(9): 40 – 43.
- [4] Shieh Y T, Tsai T H. Silane Grafting Reactions of Low-Density Po-

lyethylene [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69(2): 255 – 261.

- [5] Qi Rongrong, Qian Junling, Zhou Chixing. Modification of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer by Grafting with Maleic Anhydride in the Melt. I. Preparation and Characterization [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90(5): 1249 – 1254.
- [6] Somayyeh M G, Ismaeil G, Mohammad K, et al. Investigation on the thermoformability of polyolefin [J]. Polymer Testing, 2006, 25: 504 – 511.
- [7] Jiang Xueliang, Zhang Yong, Zhang Yinxi. Study of dynamically cured PP/MAH-g-EPDM/epoxy blends [J]. Polymer Testing, 2004, 23(3): 259 – 266.
- [8] Sun Hongguang, Sun Gang, Lü Hong, et al. DSC Study on the Effect of Cure Reagents on the Lignin Base Epoxy Cure Reaction [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 105(4): 2332 – 2338.

PREPARATION OF HIGH TEMPERATURE RESISTANCE POLYETHYLENE CABLE MATERIAL REINFORCED BY EPOXY

Gan Quan, Qi Rongrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT High temperature resistance polyethylene cable material was prepared via blending epoxy into the XPE (polyethylene grafted silane) matrix by extruding. The effect on the properties of epoxy and the compatibility of the composites was studied. The results indicated that the addition of PE-g-MAH could obviously improve the compatibility between epoxy and PE so as to improve the mechanical properties of the cable material.

KEYWORDS polyethylene grafted silane, epoxy, dynamically curing, cable material, high temperature resistance.

大唐煤制烯烃聚丙烯装置投料试车成功

大唐内蒙古多伦煤化工有限责任公司年产46万吨煤制烯烃项目建设取得阶段性成果,我国首套采用UNIPOL气相流化床工艺的聚丙烯(PP)装置一次投料试车成功,为该项目尽早打通全线工艺流程奠定了基础。

大唐年产46万吨煤制烯烃项目以内蒙古锡林浩特市胜利煤田丰富的褐煤为原料,采用荷兰壳牌、德国鲁奇、美国陶氏等先进的工艺技术,由褐煤预干燥、煤气化、变换、净化及硫回收、甲醇、甲醇制丙烯(MTP)、PP等7套主生产装置组成,同时配套建设空分及动力装置,生产PP及硫黄、汽油、液化石油气(LPG)等副产品。项目具有上下游一体化的特点,其中MTP技术属国际首例大型工业化应用工程。自2005年7月8日正式奠基以来,大唐内蒙古多伦煤化工公司仅用4年多时间建成这项工程,并处于全面调试和试车阶段。

大唐内蒙古多伦煤化工公司年产46万吨煤制烯烃项目,是大唐国际实施多元协同战略以来发展的第一个大型煤化工项目,为我国首例大型煤制烯烃示范工程,也是国家能源战略石油替代工程煤基烯烃类示范性项目。(闫)

柏斯托计划增加异氰酸酯在华产能

世界领先的精细化学品和材料供应商柏斯托公司计划增加其异氰酸酯的产能。柏斯托计划于2012年开始在中国实施新的生产设施运作,完成后年产量可达1.2万吨。同时,

计划对现有工厂实施各项改进措施,以支持亚太地区以外的市场增长。

柏斯托生产用于高性能聚氨酯涂料的溶剂型Tolonate和自乳化水性Easaqua脂肪族聚异氰酸酯。异氰酸酯类产品可用作涂料和弹性体的交联剂,在发泡产品中也有应用。主要市场有汽车(原厂和修补)、工业维护、塑料及木器漆、运输、航空、卷钢和罐听涂料、皮革涂饰剂及粘合剂。此类产品是在柏斯托整套产品线上具有战略意义的重要部分并具有极大的市场空间,预计年增长率为6%。

柏斯托公司总裁兼首席执行官Martin Lundin先生认为,作为值得客户信赖的合作伙伴,就意味着能够提供给它们所需要的一切支持。异氰酸酯及衍生物业务部总监Eric Aubay先生补充说:“作为世界领先的异氰酸酯供应商,我们必须巩固在亚洲尤其是中国的市场地位,因为这一地区正在快速增长。要做到这点,需要提高生产和供应能力。很快我们还将会有进一步的投资扩张计划。”

近年来,柏斯托已经完成一系列重要的收购工作,包括收购罗地亚和利安德的异氰酸酯类业务、苏威位于英国的己内酯生产工厂和龙沙位于新加坡的纯化间苯二甲酸生产工厂,大大提高了对聚氨酯产品领域的供给能力。结合其强大的多元醇平台,这些最新举措已将柏斯托打造成一个整体聚氨酯产业链的重要供应商。(中聚网)