

化学交联聚乙烯热收缩管的研制

李 晓 东 吴 立 明 张 欣 颖 常 平 王 娴 惠

(中国石油吉林石化分公司研究院, 吉林 132021)

摘要 研究化学交联聚乙烯热收缩材料的凝胶含量、拉伸强度及断裂伸长率的变化规律, 同时对其电性能和管材的扩张和热收缩性能也作了初步探讨。结果表明, 随着乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)用量的增加, 材料的凝胶含量、拉伸强度均有不同程度地增加, 而断裂伸长率却下降; (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物能提高材料的断裂伸长率, 但对拉伸强度的影响不大; 管材扩张后能恢复原位, 其热收缩温度为 105 ~130℃, 纵向收缩率为 5.9%, 满足使用要求。

关键词 化学交联 聚乙烯 热收缩管

化学交联聚乙烯热收缩管是一种新型的高新技术产品, 通常由聚乙烯交联改性制成。由于热收缩管具有加热收缩性, 当它被用于电线电缆的接头保护、电气仪表的绝缘保护、邮电通信及石油化工管道等方面时, 具有操作简便、省时省工、接头性能优良等优点, 而且还具有防水防潮、密封、耐化学腐蚀等性能。同时化学交联聚乙烯热收缩管在使用性能上与辐射交联收缩管基本相同, 而成本却很低廉, 因而在价格上具有极大的市场空间, 是一种附加值较高、很有发展前景的高新技术产品。笔者采用硅烷交联体系, 并用(乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物改善聚乙烯的力学性能, 制得性能优良的聚乙烯热收缩材料, 进而制得热收缩管, 满足了使用要求。

1 实验部分

1.1 原材料

低密度聚乙烯(LDPE): 112A-1, 北京燕山石化公司化工一厂;

(乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物(E/VAC): VA 含量为 14%, 北京化工二厂;

乙烯基三乙氧基硅烷(VTES): A-151, 美国威科公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 市售;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL): 北京化工三厂;

三氧化二锑: 益阳锑制品厂;

十溴二苯醚(DBDPO): 美国雅宝化工有限公司;

氢氧化铝: 山东铝厂;

抗氧剂: 1010, 北京化工厂;

炭黑: HAF 型, 抚顺化工厂。

1.2 设备及仪器

哈克流变仪: RC-9000 型, 德国哈克公司;

电子万能试验机: WD-10E 型, 长春市第二试

验机厂;

维卡温度测定仪: RW-3 型, 河北省承德市试验机厂;

同向双螺杆挤出机: SHJ-58-II 型, 南京信立塑料机械厂;

同向双螺杆挤出机: KSJ-35 型, 北京化工大学机械厂。

1.3 热收缩管的制备

化学交联 LDPE 热收缩管的制备工艺流程见图 1。

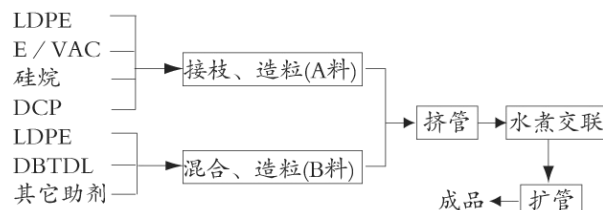


图 1 化学交联 LDPE 热收缩管制备工艺流程

化学交联 LDPE 热收缩管的工艺条件如下。挤管温度: 加料段 135℃, 熔融段 190℃, 计量段 200℃, 机头 190℃, 口模 185℃; 螺杆转速 35 r/min; 水煮交联温度 90 ~100℃, 时间 8 h; 扩管温度 150 ~180℃。

1.4 试样的制备

将 A 料和 B 料在高速混合机中均匀混合后, 用注塑机注塑成标准试样。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

纵向收缩率按 UL 224-1992 测试;

凝胶含量: 准确称取一定量的化学交联 LDPE 样品, 将其包入滤纸内, 外包孔径为 125 μm 的钢丝网, 构成试样包, 放入回流装置中, 以二甲苯为溶剂,

沸腾回流 24 h, 然后取出试样包, 放入烘箱中在 110℃烘 4 h, 再放入干燥器内冷却 30 min, 取出称量。按下式计算凝胶含量:

$$\text{凝胶含量} = [(W_2 - W_1) / W_0] \times 100\%$$

式中: W_2 ——凝胶、滤纸和钢丝网的质量, g;

W_1 ——滤纸和钢丝网的质量, g;

W_0 ——样品质量, g。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量对材料凝胶含量的影响

为研究引发剂 DCP 与凝胶含量的关系, 在其它组分配比相同时, 对比不加硅烷和加入 2.0 份硅烷的配方体系, 改变 DCP 的用量, 得到如图 2 所示的引发剂用量与凝胶含量的关系曲线。图 2 曲线 1 说明, 在未加硅烷的情况下, 随着引发剂 DCP 用量的增加, 凝胶含量约呈线性增加, 这表明 DCP 是体系中大分子间形成 C—C 交联键的引发剂^[1]。曲线 2 说明, 在有硅烷存在的情况下, 只需加入少量的引发剂 DCP 就能使 LDPE 的接枝反应顺利进行。其凝胶含量随引发剂 DCP 用量的增多而迅速增大, 但并不呈线性关系。当 DCP 用量超过 0.15 份时, 凝胶含量增加趋势减缓, 直至趋于一定值, 这一变化趋势主要是硅烷接枝反应和水解交联反应共同影响的结果。这是由于随 DCP 用量的不断增加, DCP 引发产生大分子自由基的数量也在不断增多, 接枝硅烷量逐渐增加, 当 DCP 用量再继续增大时, 硅烷接枝转化率已经很高, 因此这时凝胶含量随 DCP 用量的增加变化较小, 直至趋于一定值。所以 DCP 用量取 0.05 ~ 0.1 份比较适宜。

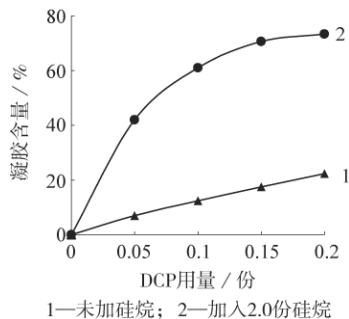


图 2 引发剂 DCP 用量与材料凝胶含量的关系

2.2 硅烷用量对材料凝胶含量的影响

为了避免材料在接枝反应前交联, 应严格控制引发剂 DCP 的用量^[2]。在 DCP 用量不变的条件下, 测试硅烷交联剂的用量与材料凝胶含量的关系, 结果如图 3 所示。从图 3 看出, 当硅烷用量较少时, 加入的硅烷 A-151 能够有效地接枝到 LDPE 分子

链上, 而且随着硅烷 A-151 用量的增加, 材料的凝胶含量迅速增加。当硅烷用量超过 2.5 份时, 凝胶含量随硅烷用量的增加变化不大, 基本上趋于一定值。因而硅烷 A-151 的用量取 1 ~ 2.5 份为宜。

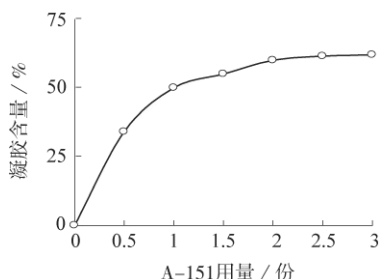


图 3 硅烷 A-151 用量与材料凝胶含量的关系

2.3 硅烷用量对材料拉伸性能的影响

在 DCP 用量一定的条件下, 测得硅烷交联剂 A-151 用量与材料拉伸性能的关系, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 材料的拉伸强度随着硅烷 A-151 用量的增加而增大, 这主要是在硅烷交联剂 A-151 存在时, LDPE 与 LDPE 发生了交联作用, LDPE 大分子间以化学键连接, 形成三维立体网络结构, 这种结构使分子链的解缠结、滑移过程受到强烈抑制^[3], 从而使得分子链之间的相对运动困难, 这就相当于提高了分子链的刚性, 从而使材料的拉伸强度增加。根据对材料拉伸强度的要求, 硅烷用量取 1 ~ 2.5 份为宜。

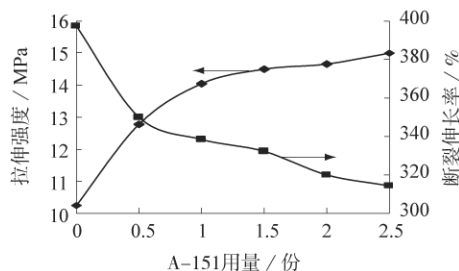


图 4 硅烷 A-151 用量与材料拉伸性能的关系

从图 4 还可以看出, 在 DCP 用量不变的条件下, 材料的断裂伸长率随着硅烷用量的增加而降低, 这是由于加入硅烷交联剂后, 使 LDPE 分子间形成三维立体网络交联结构, 这种结构使分子的重排和取向受到抑制, 尤其是分子链的大范围运动受到了很大限制, 从而使断裂伸长率降低。综合考虑, 硅烷用量取 1 ~ 2.5 份为宜。

2.4 E/VAC 用量对材料拉伸性能的影响

在引发剂 DCP 和硅烷 A-151 用量一定的条件下, 改变 E/VAC 的用量, 考察 E/VAC 对材料拉伸性能的影响, 结果如图 5 所示。从图 5 可看出, 随着

E/VAC 用量的不断增加,材料拉伸强度的增长幅度并不大,而材料的断裂伸长率增加的幅度却很明显。这是由 E/VAC 的分子结构决定的。在 E/VAC 分子中,PE 主链和乙酯基均能被引发剂 DCP 引发,一方面 E/VAC 分子中的乙酯基与 LDPE 接枝硅烷水解形成的硅醇基能直接发生缩合脱羧反应而形成交联键;另一方面 E/VAC 分子中的乙酯基水解形成羧基后再与 LDPE 接枝硅烷水解形成的羟基(硅醇)发生酯化脱水而形成交联键^[4]。另外 E/VAC 的 PE 主链上还有较多的活泼氢,也可以提供不饱和和硅烷接枝的活性点,因而 E/VAC 的加入可以提高材料的凝胶含量,从而使材料的拉伸强度有所增加,但增加的幅度不大,但随着 E/VAC 用量的不断增加,材料凝胶含量的这种增加会被削弱,因而使材料的断裂伸长率提高,而且 E/VAC 用量越大,材料的断裂伸长率提高得越显著,最后直至趋于一定值。根据热收缩管对材料拉伸强度和断裂伸长率的要求,E/VAC 用量取 10~20 份为宜。

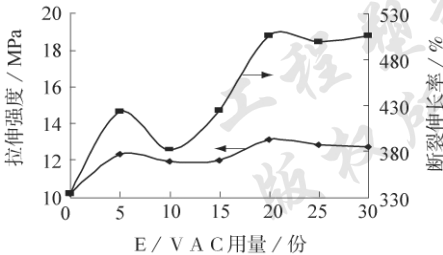


图5 E/VAC 用量与材料拉伸性能的关系

2.5 炭黑用量对材料电性能的影响

由于 LDPE 交联采用的是化学交联,因而共混物中需要加入很多种助剂,然而这些助剂的加入会使材料的化学纯度下降,最终导致材料的电性能降低^[5]。经过多次反复试验,发现加炭黑和未加炭黑的两种材料的电性能相差较大,并同时确定了炭黑适宜的加入量为 2~2.5 份,数据如表 1 所示。

表 1 化学交联 LDPE 热收缩材料的电性能

项 目	加入炭黑	未加炭黑
介电损耗角正切值	4.1×10^{-3}	3.3×10^{-4}
介电强度 / $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	25	32.5

2.6 管材的扩张和热收缩性能

对挤出的管材进行了扩张性能试验,测得的扩张比均大于 200%。然后用丙烷喷灯或电热吹风进行热收缩试验,对管材进行加热时,要从管的中部开始加热,待温度达到 130℃左右时,管材开始收缩包紧,然后再逐渐向两边移动加热,并保持火焰或热风经常移动。结果表明,扩张后的管材基本上都能够恢复原位,其热收缩温度为 105~130℃,纵向收缩率为 5.9%,能够满足热收缩管材的使用要求^[6]。

3 结论

(1) 当引发剂 DCP 用量为 0.05~0.1 份、硅烷 A-151 用量为 1~2.5 份、E/VAC 用量为 10~20 份、炭黑用量为 2~2.5 份时,制得的化学交联热收缩管用 LDPE 材料满足使用要求。

(2) 通过对管材的扩张和热收缩试验,扩张后的管材能够恢复原位,其热收缩温度为 105~130℃,纵向收缩率为 5.9%,能够满足热收缩管材的使用要求。

参 考 文 献

1 韩宝忠,李长明,彭涛. 硅烷交联高密度聚乙烯管材料的研制. 塑料工业, 2001, 29(3): 18

2 曹胜先. 硅烷交联聚乙烯体系的研究. 黑龙江石油化工, 1997, 8(2): 21

3 李运德,苑会林. 硅烷交联高密度聚乙烯结构和性能研究. 工程塑料应用, 2002, 30(3): 41

4 龙文保,吴大鸣,刘颖,等. 反应挤出聚乙烯热收缩管的研制. 北京化工大学学报, 1996, 23(1): 41

5 吴大鸣,龙文保,刘颖,等. 化学交联聚乙烯热收缩管成型. 中国塑料, 1996, 10(2): 40

6 蔡鹤琴,符素兰,唐彬. 辐照交联热收缩套管的制作及其应用. 现代塑料加工应用, 1995, 7(1): 40

DEVELOPMENT OF CHEMICAL CROSSLINKED POLYETHYLENE HEAT-SHRINKABLE TUBE

Li Xiaodong, Wu Liming, Zhang Xinying, Chang Ping, Wang Xianhui
(Research Institute of Jilin Petrochemical Sub. Co. Sinopec, Jilin 132021, China)

ABSTRACT The change regulations of gel content, tensile strength and elongation at break of chemical crosslinked polyethylene heat-shrinkable material were studied. The electrical properties of the material, as well as the expansion and thermal contraction of the tube were also discussed. The results showed that gel content, tensile strength of the material were all improved with different extent when the contents of silane(A - 151) increased, but elongation at break was decreased. The elongation at break of the material was improved by adding E/VAC, but tensile strength changed little. The tube could involute after expansion and satisfy the use requirement with thermal contraction temperature being 105 - 130℃ and longitudinal shrinkage being 5.9% .

KEYWORDS chemical crosslinking, polyethylene, heat-shrinkable tube