

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.023

DTBP 含量对挤出成型过氧化物交联 PE-HD 的影响

郑乃祥¹, 薛平¹, 王书平²

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 利用锥形双螺杆熔融挤出二叔丁基过氧化物 (DTBP) 交联高密度聚乙烯 (PE-HD) 型坯, 再借助高温加热装置对型坯进行后交联处理, 最后得到耐温性较高的挤出成型过氧化物交联 PE-HD 型材。通过对试样交联度、热变形温度、力学性能和差示扫描量热 (DSC) 测试及表征, 探究了不同 DTBP 含量对挤出成型过氧化物交联 PE-HD 试样性能的影响。结果表明, 随着 DTBP 含量的增加, 试样的交联度、热变形温度均先增加后逐渐平缓, 在 DTBP 质量分数为 2.0% 时, 交联度达到极值 74.7%, 试样的维卡软化温度则随着 DTBP 含量的增加先增加后减少。试样的拉伸强度随着 DTBP 添加量的增加逐渐减小, 缺口冲击强度则逐渐增加, DTBP 质量分数为 2.5% 时的缺口冲击强度达到了 98.60 kJ/m², 与未交联的纯 PE-HD 相比增加了 64.54 kJ/m², 增长率达 289.5%, 试样的弯曲强度则随着 DTBP 含量的增加, 先增大后逐渐稳定; 随着交联度的增加, 试样的结晶度降低。

关键词: 锥形双螺杆; 挤出; 过氧化物; 交联; 高密度聚乙烯

中图分类号: TQ325.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0130-06

Effect of DTBP Content on Properties of Screw Extruded Peroxide Crosslinked PE-HD

Zheng Naixiang¹, Xue Ping¹, Wang Shuping²

(1. Beijing University of Chemical Technology, College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing 100029, China;

2. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: Di-tert-butyl peroxide (DTBP) crosslinked high density polyethylene (PE-HD) billet was extruded by conical twin screw extruder and then crosslinked by high temperature heating device to obtain the high temperature resistant extruded peroxide crosslinked PE-HD profiles. The effects of different DTBP contents on the properties of extruded peroxide-crosslinked PE-HD samples were investigated by testing the crosslinking degree, thermal deformation temperature, mechanical properties, and DSC. The results show that with the increase of DTBP content, the crosslinking degree and thermal deformation temperature of the samples increases first and then gradually becomes gentle. When DTBP content is 2.0wt%, the crosslinking degree reaches an extreme value of 74.7%, the Vicat softening temperature of the samples increases first and then decreases with the increase of DTBP content. The tensile strength of the sample decreases with the increase of DTBP content, while the impact resistance increases gradually. When DTBP content is 2.5wt%, the notched impact strength reaches 98.60 kJ/m², which increases by 64.54 kJ/m², 289.5% compared with that of uncrosslinked pure PE-HD. With the increase of DTBP content, the bending strength of samples increases first and then gradually stabilizes. With the increase of crosslinking degree, the crystallinity decrease.

Keywords: conical twin screw; extruded; peroxide; crosslinked; high density polyethylene

聚乙烯 (PE) 可通过挤出、注塑、吹塑、滚塑等加工方式生产薄膜、容器、管道、单丝、电线电缆及日用品等制品, 具有广泛的应用市场^[1]。与工程塑料相比, 其缺点是制品的使用温度较低^[2]。而通过交联改性则可将其使用温度从 60℃ 提高至 100℃, 具有

良好的耐温、耐化学药品性及力学性能等^[3-5]。目前交联 PE 常用的交联方法主要有辐射交联 (PEX_c)、硅烷交联 (PEX_b) 和过氧化物交联 (PEX_a)^[6-8]。相对于其它两种交联方式, PEX_a 管材具有优异的热稳定性、抗蠕变性、物理和力学性能, 其作用原理是过氧

通信作者: 薛平, 教授, 研究方向为聚合物高端加工装备成型理论及技术、固体废弃物高值化利用

收稿日期: 2022-01-18

引用格式: 郑乃祥, 薛平, 王书平. DTBP 含量对挤出成型过氧化物交联 PE-HD 的影响 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):130-135.

Zheng Naixiang, Xue Ping, Wang Shuping. Effect of DTBP content on properties of screw extruded peroxide crosslinked PE-HD[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):130-135.

化物交联剂受热分解产生自由基,产生的自由基在 PE 分子链上夺取氢原子,最终失去氢原子的 PE 分子产生活化点而互相交联^[9]。

过氧化物交联高密度聚乙烯 (PE-HD) 工艺主要分为一步法和两步法。一步法柱塞挤出 PEX_a 工艺流程如图 1 所示。一步法主要特点在于挤出与交联同时发生,即利用柱塞式高压挤出装置在高温条件下,将物料通过加长口模挤出成型。如赵长江^[10]利用挤出机实验研究了挤出成型过氧化物交联 PE 原料配方。潍坊凯德塑料机械有限公司也采用柱塞冲压挤出法用于生产小口径 PEX_a 管材^[11],其主要缺点是生产过程不连续,成型效率相对较低,难以成型大口径管材制品。

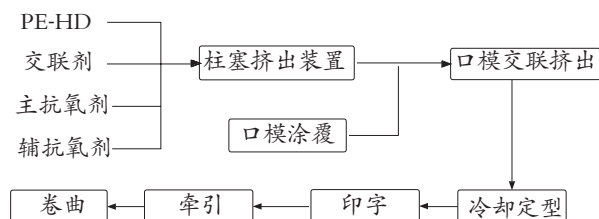


图 1 一步法柱塞挤出 PEX_a 工艺流程图

两步法连续挤出 PEX_a 工艺流程如图 2 所示。两步法挤出工艺则是将挤出过程与交联过程分离,即先由螺杆挤出机低温挤出型坯,然后再通过高温加热装置使型坯发生交联反应。如于东明等^[12]介绍了一种用于两步法制造 PEX_a 管材的锥形单螺杆挤出装置,物料在挤出机里连续压缩和输送,可以进行高速挤出。施穆尔等^[13]提供了一种两步法制造 PEX_a 管材的生产线,其由挤出机、模具、加热交联炉和定型装置等组成。与一步法相比,两步法挤出工艺能够实现连续挤出,可显著提高生产效率。同时由于采用低温挤出,型坯不发生交联或者只发生微交联,其挤出压力明显小于一步法。

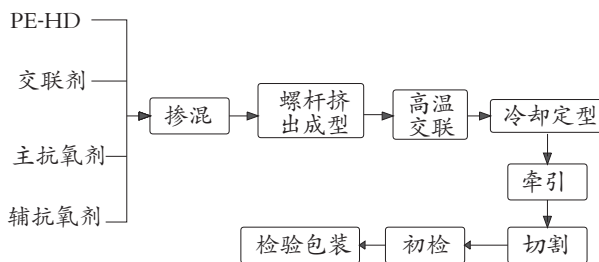


图 2 两步法连续挤出 PEX_a 工艺流程

笔者在两步法制造工艺的基础上,选用锥形双螺杆挤出机挤出成型 10 mm × 4 mm 型坯。锥形双螺杆与平行双螺杆或单螺杆相比具有压缩性能

好、具有一定的混合特性、螺杆承受背压高以及物料承受的剪切适中等优点。通过单一变量法,使用锥形双螺杆挤出机实验平台,探究不同含量的二叔丁基过氧化物 (DTBP) 交联剂对 PE-HD 试样的力学性能、热变形温度、交联度和结晶程度等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-HD : 9680, 韩国韩华集团;

DTBP : 生化试剂 (BR) ≥ 97%, 上海麦克林生化科技有限公司;

硬脂酸钙: Ca 含量 ≥ (6.5 ± 0.5)%, 上海迈瑞尔化学技术有限公司;

二甲苯: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

硫代二丙酸双十二烷酯 (DLTDP) : 分析纯, 北京化工厂有限责任公司;

抗氧化剂 1076 : 高纯试剂 (EP), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

锥形双螺杆挤出机实验平台: EPCT-20 型, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

小型压片机: CREE-6014C-30 型, 东莞市科锐仪器科技有限公司;

索氏抽提器: 2 000 mL, 四川蜀玻 (集团) 有限责任公司;

热变形维卡软化点测试仪: KXRW-300CL-3 型, 承德承鼎实验机制造有限公司;

混合搅拌机: MY100 型, 郑州哲科机械设备有限公司;

万能试验机: KXWW 型, 承德泰鼎试验机制造有限公司;

简支梁冲击试验机: KXJJ-50A 型, 承德泰鼎试验机制造有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 北京陆希科技有限公司;

高精度电子天平: AKD-5100C 型, 扬州艾科瑞德仪器仪表有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC214 型, 德国 NETZSCH 公司。

1.3 样品制备

先将 PE-HD、润滑剂硬脂酸钙、主抗氧化剂 1076、辅抗氧化剂 DLTDP 按照 100 : 0.5 : 0.2 : 0.25 的质量比加入至混合搅拌机高速混合 15 min, 然后加入交联剂 DTBP (质量分数 0.5%, 1.0%, 1.5%,

2.0%,2.5%)再次混合20 min,接着将混合好的物料加入锥形双螺杆挤出机内(各段温度分别为115,130,145,155,165℃),挤出机转速为15 r/min,最终将挤出的试样放入真空干燥箱内以250℃的温度加热15 min。

力学性能及热变形温度试样制备:将从真空干燥箱内加热好的试样放入哑铃型模具及长×宽×厚为80 mm×10 mm×4 mm的长条形模具,利用小型压片机以15 t的压力保压20 min,最终得到力学性能及热变形温度测试标准样条。

交联度测试样品制备:在距离测试样条端面10 mm处截取厚度为0.1~0.2 mm的薄片,质量保证在0.5~1.0 g之间,最后将切好的薄片放入孔径为125 μm的铜网内包裹制成样品包。

DSC样品制备:在距离试样端面20 mm处截取9 mg左右的样品,放入坩埚密封压实。

1.4 性能测试与表征

交联度按照GB/T 18474-2001测试,溶剂选用二甲苯,在160℃的温度下回流8 h,结束后在140℃的真空干燥箱干燥3 h后称重计算;

拉伸强度按照GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率为50 mm/min;

缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,A型缺口;

弯曲强度按照GB/T 9341-2008测试,试验速度为20 mm/min;

热变形温度按照GB/T 1634.2-2019测试,弯曲应力选择为0.45 MPa;

维卡软化温度按照GB/T 1633-2000采用A₅₀法测试;

DSC测试:初始温度为20℃,以10℃/min的速率升温至180℃恒温5 min消除热历史,然后以20℃/min的速度降温至20℃,再以10℃/min的速率升温至180℃,然后以20℃/min的速度降温至20℃,记录试样的熔融、结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 交联剂含量对试样交联度的影响

不同DTBP含量下锥形双螺杆挤出成型过氧化物交联PE-HD的交联度如图3所示。当交联剂DTBP的质量分数从0.5%增加至1.5%时,交联度从5.2%快速增加至68.2%,上升幅度约为1222.5%。这是因为随着DTBP含量的增加,DTBP分解产生的自由基数量迅速增多,进而参加交联反

应的PE-HD分子逐步增多,增加了分子链之间的缠绕交联几率,因此交联度快速升高;但当交联剂质量分数大于1.5%时,交联度逐渐平缓;交联剂质量分数为2.0%时,交联度达到峰值74.7%。这是由于随着交联反应的进行,分子链形成较为完整的三维网状交联网络,阻碍到其它未交联PE-HD分子的运动,进而降低了交联效率^[14]。

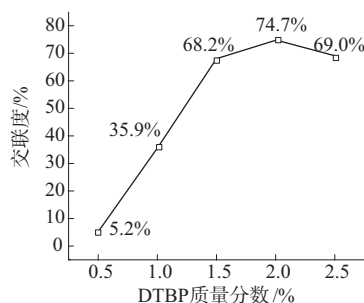


图3 不同含量交联剂的试样交联度

2.2 交联剂含量对试样热变形温度和维卡软化温度的影响

不同含量DTBP下锥形双螺杆挤出成型过氧化物交联PE-HD试样的热变形温度如图4所示。由图4可知,试样的热变形温度随着DTBP的含量增加而缓慢上升,当DTBP质量分数大于2.0%时,热变形温度逐步达到平衡,并在DTBP质量分数为2.0%时达到峰值65.8℃,其相对于未交联PE-HD热变形温度增加了13.7℃。这是由于PE-HD经过交联之后大分子链互相缠结,阻碍了分子链运动,进而提高了试样抵御变形的能力,故试样的热变形温度相对于未交联试样均有不同程度的提高。当交联度较低时,其中的分子链还处于熔融或者半熔融的状态,交联分子链之间的作用力比较小,此时体系内的交联网络组织并不能抵御较大的高温变形,随着交联度的逐渐增加,其内部的交联网络组织逐渐稳定,故热变形温度缓慢增加。但当DTBP质量分数为2.5%时,交联PE-HD的热变形温度降低,其原因可能是由于交联度的降低导致分子链之间的缠结力减弱,也有可能是交联副产物分布在网状结构的间

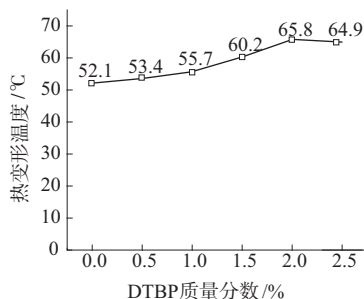


图4 不同含量交联剂的试样热变形温度

隙内,导致试样出现缺陷,进而使试样的热变形温度降低^[15-16]。

不同含量 DTBP 下锥形双螺杆挤出成型过氧化物交联 PE-HD 试样的维卡软化温度如图 5 所示。由图 5 可知,DTBP 交联剂在一定的添加范围内可以提高交联 PE-HD 试样的维卡软化温度,PE-HD 试样的维卡软化温度整体呈现先增加后降低的趋势,在 DTBP 质量分数为 1.5% 时达到最大值 123.5℃,相对于纯 PE-HD 试样的维卡软化温度增加了 2.5℃,与市售德国瑞好过氧化物交联 16×2.0 型号地暖管维卡软化温度(123.0℃)接近。但当 DTBP 质量分数超过 1.5% 时,试样的维卡软化温度出现了下降趋势,特别 DTBP 质量分数为 2.5% 时,维卡软化温度低于纯 PE-HD 试样。出现这种情况的原因主要是由于随着交联剂含量的逐渐增加,试样内部的分子链互相缠绕变形,提高了其抵抗软化变形的能力;但随着交联反应的进行,试样内部产生了部分交联副反应,交联副反应的发生使其交联组织发生内部缺陷,进而导致了维卡软化温度的降低^[15-16]。

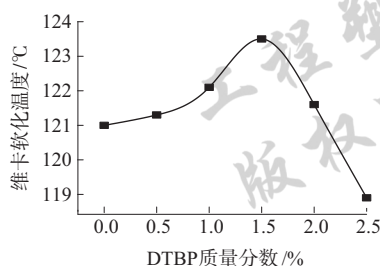
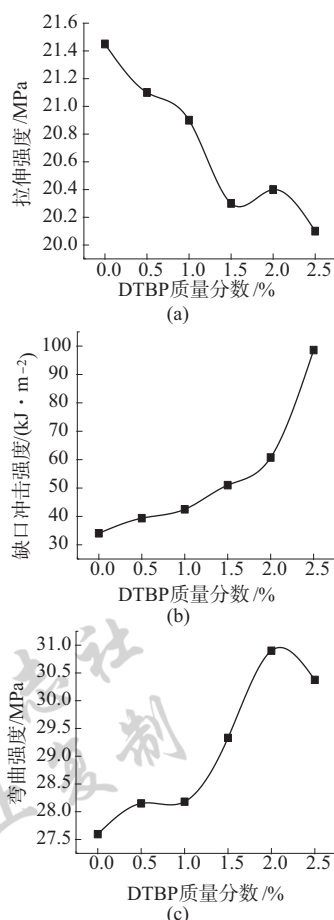


图 5 不同含量交联剂的试样维卡软化温度

2.3 交联剂含量对试样力学性能的影响

不同含量 DTBP 下锥形双螺杆挤出成型过氧化物交联 PE-HD 试样的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度如图 6 所示。由图 6a 可知,试样的拉伸强度随交联剂含量的增加缓慢降低,其中 DTBP 质量分数为 2.5% 时的拉伸强度与未交联的纯 PE-HD 相比降低了约 1.4 MPa。这主要是由于随着交联剂含量的逐渐增加,试样内部交联副产物增多,进而形成应力集中点,导致试样抵抗拉伸能力降低。同时交联过程中导致试样的结晶度下降,所以交联产物的拉伸强度逐步下降^[17]。

由图 6b 可知,试样的缺口冲击强度随着交联剂 DTBP 的含量增加而明显升高,其中 DTBP 质量分数为 2.5% 时试样的缺口冲击强度达到了 98.60 kJ/m²,与未交联的纯 PE-HD 相比增加了 64.54 kJ/m²,



a—拉伸强度; b—缺口冲击强度; c—弯曲强度

图 6 不同含量交联剂试样的力学性能

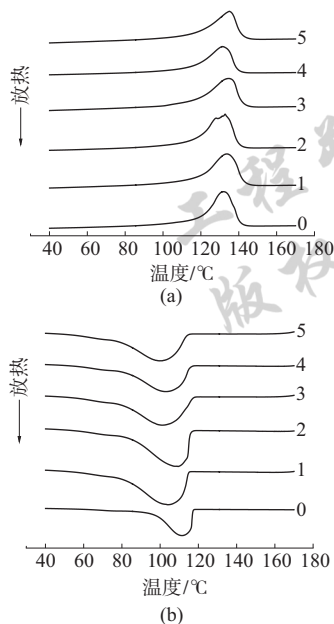
增长率达 289.5%。这主要是由于交联剂含量逐渐增多使试样内部的交联分子链互相缠绕结合,最终使其分子间作用力逐渐增大。同时交联反应的进行使其晶粒变小,结晶度下降,两方面共同作用最终提高了其缺口冲击强度^[17]。

由图 6c 可知,试样的弯曲强度随着交联剂 DTBP 的含量增加先显著升高,后基本保持稳定。其中试样的弯曲强度在 DTBP 质量分数为 2.0% 时达到峰值 30.90 MPa,相对于纯 PE-HD 试样,其弯曲强度增加了 3.30 MPa;之后随着试样 DTBP 含量的增加,其弯曲强度出现了缓慢下降。这主要是由于随着 DTBP 含量的增加,PE-HD 试样内部分子链的缠绕密度逐渐增加,提高了试样抵御大变形的能力,增加了材料的刚性;但随着 DTBP 含量的增加,试样内部的交联组织逐渐完善,试样的交联度也基本保持不变,故此时试样的弯曲强度基本保持不变。

2.4 交联剂含量对试样结晶行为影响

不同含量 DTBP 下锥形双螺杆挤出成型过氧化物

物交联 PE-HD 试样的 DSC 测试的熔融、结晶曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着 DTBP 交联剂含量的增加,结晶曲线峰存在着明显向左偏移的情况,熔融峰与结晶峰都存在宽度变大、高度变低的现象。根据 DSC 曲线提取出熔融、结晶的相关参数统计列于表 1。从表 1 可以看出,熔融焓值与结晶焓均随着 DTBP 的含量增加逐步减小,特别是 DTBP 质量分数为 2.5% 时熔融焓值相对于纯 PE-HD 降低了 35.7 J/g,结晶焓也降低了 37.1 J/g; 熔融起始点温度、结晶峰温度也是随着交联剂含量的增加而降低。这主要是由于 PE-HD 与过氧化物交联剂 DTBP 发生交联反应之后,分子链由原来的线性排列结构变为相互缠结的三维网状结构,结晶时不完整的晶片堆积形成不同规整的晶体结构,使得材料结晶困难,所以结晶峰变宽,结晶度降低;同时交联反应使晶体结构的表面能增加,因此交联 PE-HD 的结晶度降低^[17-18]。



DTBP 质量分数: 0—0%; 1—0.5%; 2—1.0%; 3—1.5%;
4—2.0%; 5—2.5%

a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 7 不同含量交联剂的试样熔融曲线、结晶曲线

表 1 交联 PE-HD 试样 DSC 测试熔融、结晶参数

DTBP 用量 /%	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$
0	186.5	188.9	111.4
0.5	180.8	192.9	109.4
1.0	188.3	183.2	104.0
1.5	177.2	172.5	101.1
2.0	157.7	152.7	103.0
2.5	150.8	151.8	99.6

注: ΔH_m 为熔融焓; ΔH_c 为结晶焓; T_c 为结晶峰温度。

3 结论

(1) 随着交联剂 DTBP 含量的增加,挤出成型过氧化物交联 PE-HD 试样的交联度与热变形温度均先增加后逐步稳定,交联度在 DTBP 质量分数为 2.5% 时达到 74.7%,满足国内关于过氧化物交联管材的要求;拉伸强度逐步降低,缺口冲击强度逐渐增加。

(2) 试样的结晶度随着交联度的增加逐渐降低。

(3) 当 DTBP 质量分数为 2.0% 时交联 PE-HD 试样与未交联的 PE-HD 相比热变形温度增加了 13.7℃; 缺口冲击强度最高达到了 98.60 kJ/m²,与未交联的纯 PE-HD 相比增加了 64.54 kJ/m²,增长率达 289.5%; 结晶度相对于纯 PE-HD 均显著降低。

参考文献

- [1] 郑乃祥,薛平,冯靖. 过氧化物交联聚乙烯挤出成型研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 141-146.
Zheng Naixiang, Xue Ping, Feng Jing. Research progress of peroxide cross-linked polyethylene by extrusion [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 141-146.
- [2] Hirabayashi H, Iguchi A, Yamada K, et al. Study on the structure of peroxide cross-linked polyethylene pipes with several stabilizers [J]. Materials Sciences and Applications, 2013, 4(9): 497-504.
- [3] 王俊荣,张利粉,李克营. 交联聚乙烯专用料的结构与性能 [J]. 石化技术与应用, 2018, 36(1): 22-24.
Wang Junrong, Zhang Lifeng, Li Keying. Structures and properties of crosslinked polyethylene composite materials [J]. Petrochemical Technology & Application, 2018, 36(1): 22-24.
- [4] 夏碧华,徐文强,王珂,等. 交联聚乙烯发泡材料的研究进展 [J]. 中国塑料, 2019, 33(3): 128-135.
Xia Bihua, Xu Wenqiang, Wang Ke, et al. Research progress in crosslinked polyethylene foaming materials [J]. China Plastics, 2019, 33(3): 128-135.
- [5] Andritsch T, Vaughan A, Stevens G C. Novel insulation materials for high voltage cable systems [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2017, 33(4): 27-33.
- [6] 古振宏. 交联聚乙烯在供电通信电缆中的应用研究 [J]. 塑料科技, 2021, 49(5): 111-114.
Gu Zhenhong. Application of crosslinked polyethylene in power supply communication cable [J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(5): 111-114.
- [7] Aljoumaa K, Ajji Z. Mechanical and electrical properties of gamma-irradiated silane crosslinked polyethylene (Si-XLPE) [J]. Springer Netherlands, 2016, 307(2): 1391-1399.
- [8] 吉玉玲,陆根生. 辐照交联聚乙烯电线电缆的生产工艺 [J]. 光纤

- 与电缆及其应用技术,2012(1):26-28,37.
- Ji Yuling, Lu Gensheng. Production process of the irradiation cross-linking polyethylene wires and cables[J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications, 2012(1):26-28, 37.
- [9] 郭林敏,李珍馥.过氧化物交联聚乙烯管及其专用料性能研究[J].塑料,2002(4):69-72,19.
- Guo Linmin, Li Zhenfu. Properties of raw materials and pipes for peroxide crosslinked polyethylene[J]. Plastics, 2002(4):69-72, 19.
- [10] 赵长江.交联聚乙烯管材专用料的研究[D].北京:北京化工大学,2008.
- Zhao Changjiang. Study on the special material for cross-linking polyethylene pipe[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [11] 熊淑云,柳和生,黄兴元.柱塞式挤出机在超高分子量聚乙烯成型中的应用[J].工程塑料应用,2010,38(4):75-77.
- Xiong Shuyun, Liu Hesheng, Huang Xingyuan. Application of plunger extruder in processing UHMWPE[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4):75-77.
- [12] 于东明,程志,胡明远,等.用于制造过氧化物交联聚乙烯管材的螺杆式塑料挤出装置:CN209937615U[P].2020-01-14.
- Yu Dongming, Cheng Zhi, Hu Mingyuan, et al. Screw type plastic extrusion device for manufacturing peroxide cross-linked polyethylene pipe:CN209937615U[P].2020-01-14.
- [13] 施穆尔,德特斯.在挤出生产线中生产过氧化物交联聚乙烯管的方法:CN102139538A[P].2011-08-03.
- Schmuhl J, Deters M. Method for producing peroxide-crosslinked polyethylene pipe in extrusion line:CN102139538A[P].2011-08-03.
- [14] 纪登鹏,董延茂,朱广爱,等.过氧化物交联改性 PE-HD/EVA 防水材料的研究[J].中国塑料,2016,30(3):60-66.
- Ji Dengpeng, Dong Yanmao, Zhu Guangai, et al. Peroxide crosslinked PE-HD/EVA waterproof materials[J]. China Plastics, 2016, 30(3):60-66.
- [15] 孙小杰,陈学连,梁文斌.高密度聚乙烯的交联过程和结晶行为研究[J].塑料工业,2016,44(11):108-111,33.
- Sun Xiaojie, Chen Xuelian, Liang Wenbin. Study of crosslinking process and crystallization behaviors of HDPE[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(11):108-111, 33.
- [16] 温鹏.基于 DCP 交联 LDPE 高压电缆料配方及工艺研究[D].兰州:兰州理工大学,2020.
- Wen Peng. Research on formula and technology optimization with DCP cross-linked LDPE cable insulation materials[D]. Lanzhou:Lanzhou University of Technology, 2020.
- [17] 张忠峰,刘顺城,王克俭,等.过氧化物交联增韧改性 PE-HD/POE 共混物[J].中国塑料,2020,34(10):1-5.
- Zhang Zhongfeng, Liu Shuncheng, Wang Kejian, et al. Toughening modification of PE-HD/POE blends by crosslinking with peroxide[J]. China Plastics, 2020, 34(10):1-5.
- [18] 魏江涛.高密度聚乙烯耐环境应力开裂改性及性能研究[D].贵阳:贵州大学,2016.
- Wei Jiangtao. The modification on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene and its properties study[D]. Guiyang:Guizhou University, 2016.