

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.022

PE-LLD-g-(GMA-co-St) 的反应挤出及应用

陈波¹, 赵平², 方征平¹, 程斌君², 张发饶²

(1. 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027; 2. 宁波能之光新材料科技有限公司, 浙江宁波 315800)

摘要: 采用反应挤出方法, 制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 和苯乙烯 (St) 接枝改性的线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 产品 [PE-LLD-g-(GMA-co-St)]。研究了 St 用量和反应时间对 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 接枝率和熔体流动速率 (MFR) 的影响。结果表明, 当 St 与 GMA 质量比为 5 : 9, 反应时间为 120 s 时, 所制备试样接枝率达到 1.69%, MFR (190℃, 2.16 kg) 达 0.69 g / 10 min。将制备的 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 和 PE-LLD-g-MAH 作为相容剂应用于聚乙烯无卤阻燃电缆料, 对比了水煮老化前后的拉伸性能。结果表明, 与 PE-LLD-g-MAH 为相容剂的电缆料试样相比, 以 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 为相容剂的电缆料试样虽然拉伸强度较低, 但具有较高的断裂伸长率和较高的耐水煮老化性能, 其拉伸强度和断裂伸长率分别为 13.9 MPa 和 231%, 水煮 10 h 后的保留率分别为 84.9% 和 85.7%, 满足电缆行业应用标准要求。

关键词: 反应挤出; 接枝; 线型低密度聚乙烯; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 苯乙烯; 相容剂; 无卤阻燃电缆料; 水煮老化; 拉伸性能

中图分类号: TQ31 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2017)01-0113-05

Reactive Extrusion of PE-LLD-g-(GMA-co-St) and Its Application

Chen Bo¹, Zhao Ping², Fang Zhengping¹, Cheng Binjun², Zhang Farao²

(1. Polymer materials and engineering department of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Ningbo Materchem New Materials Technology Co., Ltd., Ningbo 315800, China)

Abstract : Glycidyl methacrylate (GMA) and styrene (St) grafting linear low density polyethylene (PE-LLD) [PE-LLD-g-(GMA-co-St)] was prepared by reactive extrusion. The effects of St content and reactive time on grafting rate and melt flow rate (MFR) of PE-LLD-g-(GMA-co-St) were studied. The results show that the best mass ratio of St and GMA is 5 : 9 and the best reactive time is 120 s, meanwhile the grafting rate is 1.69% and the MFR is 0.69 g / 10 min (190℃, 2.16 kg). The prepared PE-LLD-g-(GMA-co-St) and PE-LLD-g-MAH were used for halogen-free flame retarding cable (HFFRC) as compatilizers, and the tensile properties before and after water boiling aging were contrasted. The results show that compared with PE-LLD-g-MAH, the HFFRC using PE-LLD-g-(GMA-co-St) as compatilizer has low tensile strength but high elongation at break and high water boiling aging resistance, the tensile strength and elongation at break is 13.9 MPa and 231% respectively and the retention after water boiling 10 h is 84.9% and 85.7% respectively, which can meet the requirements of the cable industry standard.

Keywords : reactive extrusion ; grafting ; linear low density polyethylene ; glycidyl methacrylate ; styrene ; compatilizer ; halogen-free flame retarding cable ; water boiling aging ; tensile property

低烟无卤阻燃电缆料以其低烟、无毒、无腐蚀性、高阻燃性等特点,正在逐步替代原有的聚氯乙烯 (PVC) 类电缆料^[1]。低烟无卤阻燃电缆料配方主要由基体树脂、无机填料及相容剂 3 部分组成^[2-3],其中基体树脂以聚乙烯 (PE) / 乙烯 - 乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) / 聚烯烃弹性体 (POE) 复配体系为主,无机填料以氢氧化铝、氢氧化镁为主,相容剂以马来酸酐 (MAH) 接枝改性的线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) (PE-LLD-g-MAH) 为主^[4]。虽然 PE-LLD-g-MAH 能够显著改善基体树脂与无机填料之间相容性,但

是 PE-LLD-g-MAH 在双螺杆挤出生产过程中,所使用的接枝单体 MAH 具有较强的酸性,容易腐蚀机台,并且对人体具有较强的刺激性。此外,由于 MAH 为固体粉末或颗粒,在挤出反应中不容易迅速分散,容易碳化形成大黑点残留在最终产品中,影响产品最终使用。

甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 的分子结构

联系人: 陈波, 博士后, 主要研究方向为聚合物化学改性及高性能合金的制备

收稿日期: 2016-11-04

中同时含有双键和环氧基团,已被大量应用于接枝改性聚烯烃树脂^[5-8]。其分子中环氧基团亦可以与氢氧化铝、氢氧化镁等填料表面羟基反应。因此,GMA接枝改性PE-LLD树脂具有作为无卤阻燃电缆料相容剂的潜力,而文献尚鲜有此类报道。且与固体的MAH相比,GMA作为液体更容易在反应中形成有效分散,不易在最终接枝产品中产生黑点。

为解决无卤阻燃电缆料相容剂黑点残留难题,笔者采用多官能团的液态单体GMA作为接枝单体,以苯乙烯(St)作为共聚单体,在双螺杆挤出机中制备GMA和St共同接枝改性PE-LLD产品[PE-LLD-g-(GMA-co-St)],并将其应用于无卤阻燃电缆料配方,与传统的PE-LLD-g-MAH配方进行性能对比评价,以拓展新的无卤阻燃电缆料配方。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-LLD:DFDA-7042,中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司;

GMA:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

St:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP):纯度99%,国药集团化学试剂有限公司;

PE-LLD-g-MAH:MC206,宁波能之光新材料科技有限公司;

氢氧化铝:HT-205,济南泰星精细化工有限公司;

EVAC:Elvax EVA 260,美国杜邦公司;

POE:ENGAGE 8200,美国陶氏公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机:SHJ-20型,南京杰恩特机电有限公司;

开炼机:SK-160B型,上海思南橡胶机械有限公司;

平板硫化机:XLB50-D型,湖州双力自动化科技装备有限公司;

万能力学试验机:SANS-CMT6104型,MTS工业系统(中国)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8400型,日本岛津公司;

熔体流动速率(MFR)仪:XRL-400型,承德精密试验机有限公司。

1.3 PE-LLD-g-(GMA-co-St)的制备及纯化

参照相关文献^[6-13],固定PE-LLD,GMA和

DCP的质量比为100:3:0.15,另加入不同用量的St,分别混合均匀后加入挤出机中进行反应挤出、切粒、干燥,挤出反应温度为180~190℃,挤出反应时间由挤出机螺杆转速控制,根据所设计的反应时间,螺杆转速取200~350 r/min。

将接枝产物在110℃热甲苯中回流至全部溶解,将甲苯溶液缓缓倒入丙酮中进行沉淀,待沉淀完全后,进行抽滤得到沉淀物,再将沉淀物倒入适量丙酮中搅拌均匀进行洗涤,再抽滤,如此重复3次。最后将沉淀物置于85℃真空烘箱中干燥24 h,即得到提纯后的PE-LLD-g-(GMA-co-St)。

1.4 PE-LLD-g-(GMA-co-St)接枝率及MFR测定

准确称取1 g左右纯化后的PE-LLD-g-(GMA-co-St),在100 mL甲苯中回流至完全溶解后,加入一定量的三氯乙酸/甲苯溶液,在110℃左右继续回流2 h,以酚酞为指示剂,用一定浓度的氢氧化钾/乙醇溶液滴定至终点,扣除空白滴定值,按如下公式计算接枝率。

$$G = \frac{142.15 \times (V_0 - V) \times C}{1000 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:G——接枝率,%;

V_0 ——空白滴定所消耗的氢氧化钾/乙醇溶液体积,mL;

V ——滴定接枝物溶液所消耗氢氧化钾/乙醇溶液体积,mL;

C ——氢氧化钾溶液浓度,mol/L;

m ——精确称量的接枝物质量,g。

PE-LLD-g-(GMA-co-St)的MFR按GB/T 3682-2000测定,测试条件为190℃,2.16 kg。

1.5 电缆料制备及评价

电缆料配方中的各组分以质量份计如下:氢氧化铝60份、PE-LLD-g-MAH或PE-LLD-g-(GMA-co-St)5份、EVAC 20份、PE 10份、POE 5份。

按上述配方比例,将各组分在开炼机上均匀混合后,在平板硫化机中,165℃下于模具中压成薄片,经裁样机裁样,制成哑铃状试样,按GB/T 1040-2006在万能力学试验机上进行拉伸强度和断裂伸长率测试,拉伸速率200 mm/min。

将哑铃状试样置于沸水中,煮沸10 h,进行老化试验。10 h后,将试样表面水分擦干,在万能力学试验机上按GB/T 1040-2006进行老化后的拉伸性能测试。

为方便讨论,以PE-LLD-g-MAH作为相容剂的

电缆料试样,记为试样 LM,老化后记为 LM-2;以 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 作为相容剂的电缆料试样,记为试样 LG,老化后记为 LG-2。

2 结果与讨论

2.1 第二单体 St 用量对接枝率的影响

由于 GMA 本身活性较低,直接进行接枝得到的产物接枝率较低,因此在接枝聚合过程中需要加入第二单体 St 来稳定活性种以促进 GMA 反应。反应过程中,分子数量比分子质量更加直观,更方便讨论,因此采用物质的量之比进行讨论。为保证反应充分进行,反应时间设定为 150 s。实验中发现,St 的用量对 MFR 的影响很小,故只给出了 St 的用量与最终产物接枝率的关系曲线,如图 1 所示。

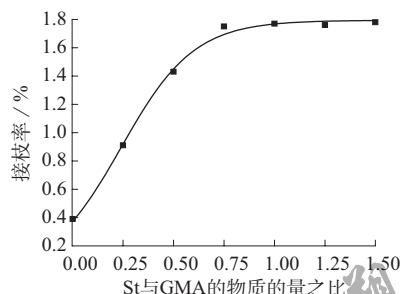


图 1 St 的用量与产物接枝率的关系曲线

图 1 结果表明,当不添加 St 直接以 GMA 进行接枝反应时,所得产物接枝率极低,只有 0.39%。当在反应中加入少量 St 后,接枝率迅速提升,St 与 GMA 物质的量之比为 0.25 时,接枝率达到 0.91%;当添加比例为 0.75 时,接枝率达到 1.75%。而进一步增加 St 用量,接枝率始终停留在 1.75% 左右,无法进一步上升。这是由于体系中引发剂的量是一定的,因此所产生的自由基也是一定的,从而存在一个接枝率的极限。而 St 用量越多,会导致反应后残留的 St 也越多,因此后续试验均选用了 St 与 GMA 物质的量之比为 0.75 的最佳比例,此时 St 与 GMA 质量比为 5:9。

2.2 挤出反应时间对接枝率的影响

在选定温度下,反应时间决定了接枝反应进行的程度。通过调整挤出机螺杆转速,来得到不同的挤出反应时间。图 2 为不同挤出反应时间下 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 的接枝率和 MFR。图 2 表明,随挤出反应时间的增加,PE-LLD-g-(GMA-co-St) 接枝率不断上升,在反应时间 60~120 s 阶段接枝率上升迅速(60 s 时接枝率 0.71%,120 s 时接枝率达到 1.69%)。这是由于随反应时间的增加,接枝聚合反应进行的更加充分,使 GMA 单体更多地接枝

到基体树脂链段中。而随着反应时间的进一步延长(120~150 s),反应体系中引发剂产生的自由基被消耗殆尽,因此接枝率上升变得十分缓慢(150 s 时接枝率 1.75%)。而随着反应的进行,PE-LLD-g-(GMA-co-St) 的 MFR 不断下降。60 s 时 MFR 为 1.93 g/10 min,120 s 时 MFR 为 0.69 g/10 min,150 s 时 MFR 为 0.51 g/10 min。这是由于在 PE-LLD 接枝过程中,存在自由基使 PE 交联的副反应,从而导致了试样流动性下降。在较短的反应时间范围内(60~120 s),引发剂分解产生大量自由基,PE-LLD 交联反应较为剧烈,因此 MFR 迅速下降。而随着反应时间的延长(120~150 s),体系中自由基越来越少,交联副反应减弱,因此 MFR 下降的趋势越来越慢。

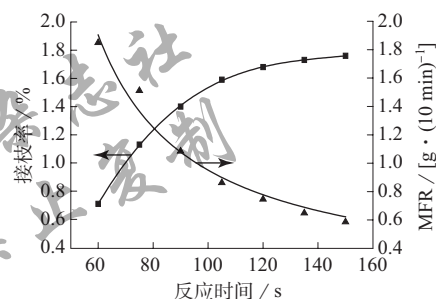


图 2 反应时间对产物接枝率及 MFR 的关系曲线

接枝率越高,意味着更高的反应活性,能够发挥更加良好的相容性能,而 MFR 越高,则意味着更加优异的加工性能和分散性能。结合图 2 的接枝率和 MFR 随挤出反应时间的变化趋势,当反应时间超过 120 s 后继续延长反应时间,产物接枝率上升幅度十分微小,而 MFR 仍在下降,因此兼顾接枝率和 MFR,选择 120 s 为最佳挤出反应时间。

2.3 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 的 FTIR 分析

在 St 与 GMA 物质的量之比为 5:9,挤出反应时间为 120 s 的条件下,制备得 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 试样,经提纯后的 FTIR 谱图如图 3 所示,图 3 同时给出了未接枝 PE-LLD 的 FTIR 谱图。

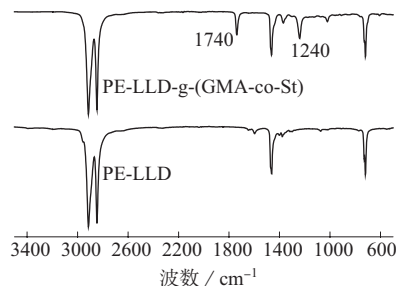


图 3 PE-LLD 接枝 GMA 前后的 FTIR 谱图

与未接枝 PE-LLD 相比,制备的 PE-LLD-g-

(GMA-co-St) 在 $1\,740, 1\,240\text{ cm}^{-1}$ 处出现了明显的特征吸收峰,分别对应羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和醚基 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的伸缩振动峰。这表明, GMA 已经成功接枝到 PE-LLD 分子链上。

2.4 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 应用于无卤阻燃电缆料性能评价

由于实际应用中,电缆料经常受到拉伸的作用,同时为模拟电缆料户外使用环境,故分别以制备的 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 和 PE-LLD-g-MAH 作为相容剂,应用于无卤阻燃电缆料配方,并将电缆料试样在沸水中煮沸 10 h 以进行湿热老化,研究了湿热老化前后两种电缆料试样的拉伸性能,结果如图 4 和图 5 所示。

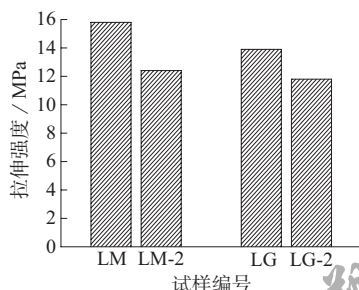


图4 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 和 PE-LLD-g-MAH 应用于无卤

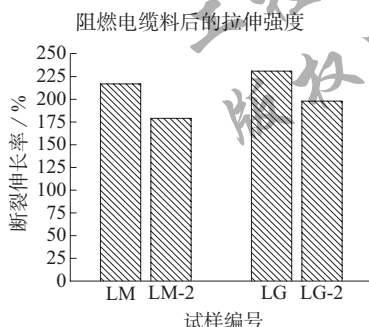


图5 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 和 PE-LLD-g-MAH 应用于无卤
阻燃电缆料后的断裂伸长率

由图4可以看出, LM 和 LM-2 的拉伸强度分别为 15.8 MPa 和 12.4 MPa; 而 LG 和 LG-2 的拉伸强度分别为 13.9 MPa 和 11.8 MPa, 数值均低于 LM 和 LM-2。但是对比老化后的拉伸强度保留率可以发现, LG 试样的保留率为 84.9%, 反而高于 LM 试样的保留率 (78.5%)。这是由于 PE-LLD-g-MAH 上的酸酐基团相比于 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 上的环氧基团, 与无卤阻燃剂氢氧化铝表面的羟基反应更为剧烈, 因此 LM 试样中能够形成更强烈的化学链接, 带来较高的拉伸强度。而在水煮老化过程中, 由酸酐形成的化学键也更易水解, 水煮老化后拉伸强度也随之下降的更加明显, 因此具有较低的

老化后拉伸强度保留率。

由图5可以看出, LG 和 LG-2 的断裂伸长率 (231% 和 198%) 均高于 LM 和 LM-2 试样初始断裂伸长率 (217%) 和老化后断裂伸长率 (179%)。且 LG 试样老化后的断裂伸长率保留率 (85.7%) 也高于 LM 试样的保留率 (82.3%)。这是因为与 MAH 相比, 以 St 和 GMA 作为接枝单体进行化学接枝改性后, 接枝分子链具有更长的长度, 与氢氧化铝反应后, 主链之间的距离更大, 因此具有了较高的断裂伸长率。同时环氧开环形成的化学键相比酸酐开环形成的化学键更加耐水解, 因此也获得了更高的老化后断裂伸长率保留率。

通过力学性能评价表明, 以 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 为相容剂的无卤阻燃电缆料试样虽然其拉伸强度低于以 PE-LLD-g-MAH 为相容剂的试样, 但仍满足无卤阻燃电缆料行业应用标准 (拉伸强度 $\geq 10\text{ MPa}$, 断裂伸长率 $\geq 150\%$), 且其具有较高的断裂伸长率以及较高的老化后拉伸性能保留率, 生产过程中避免了相容剂黑点残留的问题, 可完全满足电缆料的实际应用要求。

3 结论

(1) 通过反应挤出方法成功制备了 PE-LLD-g-(GMA-co-St), 并确定了 GMA 接枝反应过程中第二单体 St 与 GMA 的最佳质量比为 5:9, 最佳反应时间为 120 s。在此最佳反应条件下制备的 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 接枝率达到 1.69%, MFR 为 $0.69\text{ g}/10\text{ min}$ (190°C , 2.16 kg)。

(2) 将制得的 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 作为相容剂, 应用于 PE 无卤阻燃电缆料配方, 电缆料拉伸强度达到 13.9 MPa, 断裂伸长率达到 231%, 满足行业使用需求。与传统的应用 PE-LLD-g-MAH 作为相容剂的电缆料配方相比, 应用 PE-LLD-g-(GMA-co-St) 作为相容剂后, 电缆料的拉伸强度虽有所下降, 但断裂伸长率有所上升, 并且具有较高的耐水煮老化能力。

参考文献

- [1] 刘倩如. 抗开裂低烟无卤阻燃电缆料的研制 [J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2013(1):17-19.
Liu Qianru. Development of crack-retardant, LSHF flame-retardant cable jacket compound[J]. Optical Fiber & Electric Cable, 2013(1):17-19.
- [2] 王竞. 低烟无卤阻燃聚烯烃电缆料抗开裂性能的研究 [J]. 上海塑料, 2014, 166(2):25-27.
Wang Jing. Study on anti cracking performance of low-smoke

- halogen-free flame retardant polyolefin cable material[J]. Shanghai Plastics, 2014, 166(2):25-27.
- [3] 赵斌,张胜,王鞠琳,等. 无卤阻燃聚烯烃电缆料的研究进展[J]. 中国塑料, 2011, 25(9):61-65.
- Zhao Bin, Zhang Sheng, Wang Julin, et al. Research progress in halogen-free flame retarded polyolefin cable materials[J]. China Plastics, 2011, 25(9):61-65.
- [4] 段玉丰,付朝霞,马进松,等. PE-g-MAH 表面改性氢氧化铝及其在聚乙烯中的应用[J]. 河北科技大学学报, 2009, 30(4):347-349.
- Duan Yufeng, Fu Zhaoxia, Ma Jinsong, et al. Aluminum hydroxide modified with PE-g-MAH and its application in polyethylene[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2009, 30(4):347-349.
- [5] 郭可锐,项素云,孟长功. LDPE-g-GMA 的接枝率和流动性研究[J]. 塑料科技, 2009, 37(1):48-51.
- Guo Kerui, Xiang Suyun, Meng Changgong. Study on grafting degree and fluidity of LDPE-g-GMA[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(1):48-51.
- [6] 曹娟娟,曾幸荣,徐迎宾. 反应挤出法制备 LLDPE-g-(GMA-co-St) 的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(s1):71-73.
- Cao Juanjuan, Zeng Xingrong, Xu Yingbin. Study of grafting of GMA onto LLDPE by reactive extrusion[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(s1):71-73.
- [7] 王翔,宋立新,曲森,等. PBT/(POE/LLDPE)-g-GMA 共混物的力学性能与形态结构[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(11):49-52.
- Wang Xiang, Song Lixin, Qu Miao, et al. Mechanical properties and morphology of PBT/(POE/LLDPE)-graft-GMA blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(11):49-52.
- [8] 孟东伟,曹长林,黄宝铨,等. PBT/PP/POE-g-GMA 共混体系结晶性能和流变行为研究[J]. 中国塑料, 2015, 29(2):32-38.
- Meng Dongwei, Cao Changlin, Huang Baoquan, et al. Study on crystallization and rheological behaviors of PBT/PP/POE-g-GMA blends[J]. China Plastics, 2015, 29(2):32-38.
- [9] 杨红艳,郭建兵,邵会菊. POE 接枝 GMA 的制备及其增韧 PBT 的研究[J]. 塑料, 2012, 41(3):16-19.
- Yang Hongyan, Guo Jianbing, Shao Huiju. Preparation of POE-g-GMA and the study on toughening PBT[J]. Plastics, 2012, 41(3):16-19.
- [10] 李海东,刘帅,程凤梅. PLA/POE-g-GMA 共混物的制备及性能研究[J]. 弹性体, 2013, 23(3):24-28.
- Li Haidong, Liu Shuai, Cheng Fengmei. Study on preparation and properties of PLA/POE-g-GMA blends[J]. China Elastomers, 2013, 23(3):24-28.
- [11] 李昌鸿,史鹏伟,杨俊杰,等. POE-g-GMA 接枝率对 PBT/POE-g-GMA 共混材料性能及形态的影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):29-34.
- Li Changhong, Shi Pengwei, Tang Junjie, et al. Influences of POE-g-GMA graft ratio on properties and morphologies of PBT/POE-g-GMA blends[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):29-34.
- [12] 唐毓萍,张晓敏,应敏,等. POE 熔融接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(3):31-34.
- Tang Yuping, Zhang Xiaomin, Ying Min, et al. Study on melt grafting of POE with GMA[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2007, 19(3):31-34.
- [13] 唐毓萍,应敏,张发饶. POE 熔融接枝 GMA 的制备及其与 PBT 的共混增韧[J]. 塑料, 2007, 36(4):27-31.
- Tang Yuping, Ying Min, Zhang Farao. Toughening of melt grafting of GMA onto POE and PBT[J]. Plastics, 2007, 36(4):27-31.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>