

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.020

红外光谱法定量研究硅烷自然交联聚乙烯的结构演变^{*}

刘玉飞^{1,2,3}, 何敏^{1,3}, 罗筑¹, 秦舒浩², 邵会菊², 杨金尧⁴, 于杰²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;

3. 贵州凯科特材料有限公司, 贵阳 550014; 4. 承德石油高等专科学校化学工程系, 河北承德 067000)

摘要: 为了利用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 定量分析硅烷自然交联聚乙烯分子结构的演变, 提出了一种通过热压成型制备 FTIR 测试用薄膜试样的方法, 采用热延伸装置和索氏提取法及 FTIR 对一步法硅烷自然交联聚乙烯的交联结构和性能进行了分析和考察。结果表明, 采用的薄膜试样制备方法操作简单, 效果明显; 一步法硅烷自然交联聚乙烯在湿度 75% 以上、温度 1~15℃ 的自然条件下交联 4 d 后其热延伸率、永久变形率以及凝胶率等性能均可满足 JB/T 10437-2004 的相关要求; 相应的 FTIR 谱图中 Si—O—Si 基团对应 1080 cm⁻¹ 处的峰强度在交联第 4 天时为 0.27, 可作为快速判断一步法硅烷自然交联聚乙烯交联性能是否达标的一种参考方法。

关键词: 傅立叶变换红外光谱; 硅烷自然交联聚乙烯; 结构; 定量分析

中图分类号: TQ320.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0097-04

Quantitative Research on Structure Evolution of Silane Natural Cross-linked Polyethylene by Infrared Spectrum

Liu Yufei^{1,2,3}, He Min^{1,3}, Luo Zhu¹, Qin Shuhao², Shao Huiju², Yang Jinyao⁴, Yu Jie²

(1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China; 3. Guizhou Kumkuat Materials Co. Ltd., Guiyang 550014, China;

4. Department of Chemical Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde 067000, China)

Abstract: In order to analyze the molecular structure evolution of silane natural cross-linked polyethylene (SCPE) quantitatively through fourier transformation infrared spectrum (FTIR). A preparation methods of thin film sample for FTIR test was presented. Meanwhile, the cross-linked structures and properties of SCPE were studied by hot stretching device, Soxhlet extraction and FTIR. The results show that the preparation methods of thin film sample was simple and effective. After crosslinking 4 days at the natural conditions of that humidity is above 75% and temperature is 1~15℃, the thermal elongation, permanent deformation and gel content of SCPE all met the requirements of standard of JB/T 10437-2004, the strength of 1080 cm⁻¹ peak of Si—O—Si in the corresponding FTIR spectra is 0.27 after crosslinking 4 days, which can be as a judgment of the cross-linked structure of SCPE achieving the standard mentioned above.

Keywords: FTIR; silane natural cross-linked polyethylene; structure; quantitative analysis

交联聚乙烯具有良好的耐高温、耐蠕变等性能, 广泛应用于电缆、热水管等制品^[1-2]。聚乙烯交联主要有硅烷交联、氧化物交联以及辐射交联^[3-4]。目前, 硅烷交联聚乙烯以其设备投资少, 工艺简单可行而被国内众多电缆厂和热水管生产商采用^[5]。市场上 80% 的硅烷交联聚乙烯采用两步法温水交联工艺, 即挤出制品后再在 90℃ 温水中浸泡 8 h 以上^[6], 此工艺需要大量的人力物力。针对于此, 自然交联聚乙烯备受研究者的青睐^[7-8]。

传统测定聚合物结构的傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 法所用试样的制备方法是聚合物磨成粉末, 与溴化钾粉末研磨共混后压片。但交联之后的

聚乙烯耐磨性大大提高, 不易制成粉末状, 造成聚乙烯在溴化钾中分布不均; 另外, 与溴化钾共混, 难以精确控制交联聚乙烯的浓度, 定性分析尚可, 定量分析则不准确。FTIR 谱图中特征峰的强度可以表征特征结构的含量, 可用 FTIR 法定量分析交联聚乙烯的交联结构来判断其是否达到相应标准, 与凝胶含量、交联密度等测试方法相比, 该方法更直观快捷。笔者通过探索 FTIR 定量分析用试样的制备方

^{*} 贵州省中科院院地合作计划项目(黔科合院地合 [2012]7001 号), 贵州大学研究生创新基金项目(研理工 2015004)

联系人: 于杰, 博士生导师, 主要从事聚合物结构与性能的研究

收稿日期: 2015-03-16

法,运用 FTIR 快速地定量测试硅烷自然交联聚乙烯的交联结构,通过特征基团的峰强度判断硅烷自然交联聚乙烯的交联程度。

1 实验部分

1.1 原材料

一步法硅烷自然交联聚乙烯颗粒料: SCPE419, 贵州凯科特材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

单螺杆片材挤出机: SJ-45 / 25 型, 成都普瑞高分子工程有限公司;

平板硫化机: XLB 型, 25 t, 江都市明珠实验机械厂;

相差显微镜: TK-C1031EC 型, 日本 JVC 公司;

FTIR 仪: 670 型, 美国 Nicolet 公司;

电热鼓风干燥箱: 101-2AB 型, 天津市泰斯特仪器设备有限公司;

热延伸测试仪: 自制, 相关专利公开号 CN 204064819 U。

1.3 试样制备

(1) 一步法硅烷自然交联聚乙烯片材制备。

挤出机一区至四区的温度分别设置为 170, 180, 190, 200℃, 机头温度为 210℃。待挤出机各段温度恒定, 清洗螺杆后, 将一步法硅烷自然交联聚乙烯挤出, 转速设定为 400 r/min。由于采用的是自然交联聚乙烯, 交联速度和交联度与厚度有很大关系, 结合制品的厚度, 挤出的片材以 1.8 mm 的厚度为宜。

(2) FTIR 测试用薄膜试样制备。

将平板硫化机的温度升至聚合物熔融温度 210℃; 将试样切薄, 称取交联聚合物试样 0.02 g; 将模具 (厚度为 0.2 mm 的铝箔片, 面积为 4 cm²) 的下模置于平板硫化机上, 将试样放入模具, 盖上上模, 预热 2 min; 将平板硫化机加压至 20 MPa, 保压 60 s; 泄压, 取下模具, 冷却, 即可得到 20 μm 左右厚的薄膜。

1.4 性能测试和结构表征。

将挤出成型的一步法硅烷自然交联聚乙烯片材放置在室内让其在室温下交联。实验条件为贵州省的气温和湿度, 湿度在 75% 以上, 每天的温度一般为 1~15℃。测试各个性能的自然交联时间节点为 0, 2, 4, 6, 8 d。

(1) 热延伸率和冷却后永久变形率测试。

热延伸率和冷却后永久变形率均按 JB /

T 10437-2004 测试。其中, 热延伸率测试条件为 200℃, 0.2 MPa, 15 min; 在测试热延伸率之后, 将负荷去掉, 在 200℃下保持 5 min 后, 冷却至室温, 然后量取冷却后的长度, 计算冷却后永久变形率。

(2) 凝胶率测试。

采用索氏提取器法测试, 取 0.3 g 的试样, 用 200 目的铜网包覆, 沸腾的二甲苯提取 24 h, 然后按式 (1) 计算凝胶率:

$$\text{凝胶率} = (m_2 - m_0) / m_1 \quad (1)$$

式中: m_2 ——铜网和试样的总质量;

m_0 ——铜网质量;

m_1 ——试样质量。

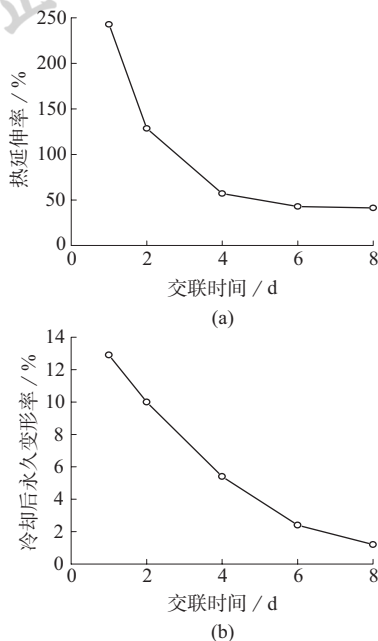
(3) FTIR 测试

将所得薄膜试样烘干后, 利用 FTIR 仪测试一步法硅烷自然交联聚乙烯官能团的特征峰。

2 结果与讨论

2.1 交联性能分析

图 1 为一步法硅烷自然交联聚乙烯的热延伸率和冷却后永久变形率随交联时间的变化情况。



a—热延伸率; b—冷却后永久变形率

图 1 交联聚乙烯热延伸率和冷却后永久变形率随交联时间的变化

由图 1 可以看出, 随着自然交联时间越来越长, 热延伸性能和冷却后永久变形率越来越小, 8 d 后趋于稳定, 这说明随着交联时间延长, 交联聚乙烯分子的结构发生了变化, 接枝交联反应越来越多, 网状结构越来越多, 在 8 d 基本达到了完全交联。

图 2 为一步法硅烷自然交联聚乙烯的凝胶率随交联时间的变化情况。

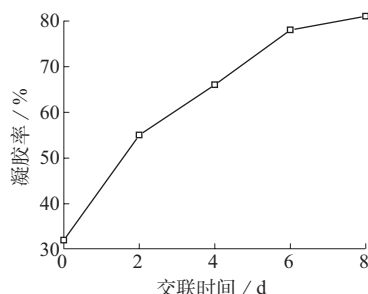


图2 交联聚乙烯凝胶率随交联时间的变化

由图2可以看出,随着交联时间延长,凝胶率越来越大,在第4天达到66%,6 d后趋于平衡。凝胶率是网状结构的间接反映,可以表征网状结构的多少。凝胶率越大,说明网状结构越多。

根据 JB/T 10437-2004 的要求,用于电力电缆的交联聚乙烯绝缘料,其热延伸率小于100%、冷却后永久变形率小于5%、凝胶率大于60%即为合格。而从图1和图2可以看出,SCPE419牌号的硅烷自然交联聚乙烯在自然交联4 d后就能达到JB/T 10437-2004的相关要求。

2.2 交联结构分析

利用FTIR可以定量反映基团含量的原理,对制备的一步法硅烷自然交联聚乙烯片材的交联结构进行定量分析。硅烷交联聚乙烯的交联是指接枝在聚乙烯上的硅醇键发生缩合反应,其反应生成的Si—O—Si基团在FTIR谱图中的 1080 cm^{-1} 位置出峰^[9]。随着交联时间的延长, Si—O—Si基团反应越来越多,在 1080 cm^{-1} 处的峰强度越来越大。由于FTIR是利用元素价键的震动累加反映进行测试,所以在测试时一定要保证薄膜试样的厚度,但又不能太厚。试样太薄不能达到显示所需的饱和度,不能在波谱中反映,太厚则会使相应的峰值变成“馒头峰”,得到的谱图不理想。薄膜试样的厚度在 $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 最为合适。笔者通过大量实验的探索,得到了一种快速准确的薄膜试样制备方法,如实验部分所述,在相差显微镜下观察得到的薄膜试样厚度在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右,如图3所示,其适合用于FTIR测试。

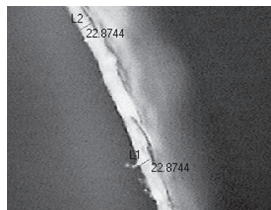


图3 相差显微镜下观察交联聚乙烯薄膜试样厚度
对不同交联时间的试样进行FTIR测试,然

后对其进行归一化处理,所得谱图如图4所示, 1080 cm^{-1} 处的峰强度随交联时间的变化情况如图5所示。

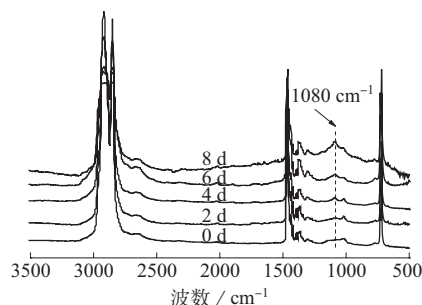
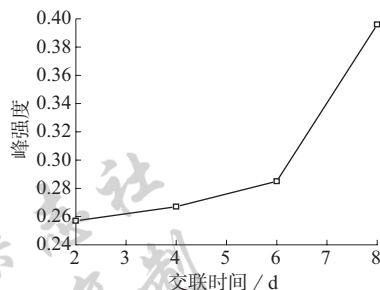


图4 不同交联时间的硅烷自然交联聚乙烯薄膜试样 FTIR 谱图

图5 1080 cm^{-1} 处的峰强度随交联时间的变化

由图4和图5可以看出,随着交联时间的延伸, Si—O—Si基团对应 1080 cm^{-1} 处的峰强度越来越大,在第4天的时候其值为0.27。将该结果与交联聚乙烯交联性能的测试结果进行对比,并进行了相互印证实验,可以发现,当FTIR谱图中 Si—O—Si基团对应 1080 cm^{-1} 处的峰强度为0.27时,SCPE419牌号的硅烷自然交联聚乙烯的交联性能即可满足JB/T 10437-2004的相关要求。所以,在后续该牌号的硅烷自然交联聚乙烯制品的生产中,均可参照此方法来快速判断其交联性能是否满足JB/T 10437-2004的相关要求,同时也为硅烷交联聚乙烯交联结构的研究及其它牌号的硅烷交联聚乙烯的生产提供了一种参考方法。

3 结论

(1) 在75%以上湿度、 $1\sim 15^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下,一步法硅烷自然交联聚乙烯的热延伸率、永久变形率及凝胶率在自然交联4 d后即可满足JB/T 10437-2004相关要求。

(2) 探索的FTIR测试用薄膜试样制备方法能够得到 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右厚的薄膜,能满足FTIR测试的要求,得出理想的谱图。

(3) 该交联聚乙烯的FTIR谱图中 Si—O—Si基团对应 1080 cm^{-1} 处的峰强度在自然交联第4天时为0.27,可以作为判断硅烷自然交联聚乙烯交联性

能是否达标的一种参考方法。

参考文献

- [1] Sibeko M A, Luyt A S. Preparation and characterisation of vinylsilane crosslinked low-density polyethylene composites filled with nano clays[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(3):637-657.
- [2] Sirisinha K, Chuaythong P. Reprocessable silane-crosslinked polyethylene: Property and utilization as toughness enhancer for high-density polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(14):5 182-5 189.
- [3] Xie Yanjun, Hill C A S, Xiao Zefang, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(7):806-819.
- [4] Wu Xinfeng, Zhang Jiangqiang, Wu Chao, et al. Study on tribological properties of UHMWPE irradiated by electron beam with TMPTMA and TPGDA as crosslinking agents[J]. Wear, 2013, 297(1-2):742-751.
- [5] Kelley K M, Stenson A C, Dey R, et al. Release of drinking water contaminants and odor impacts caused by green building cross-linked polyethylene (PEX) plumbing systems[J]. Water Research, 2014, 67:19-32.
- [6] Sirisinha K, Boonkongkaew M, Kositchaiyong S. The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products[J]. Polymer Testing, 2010, 29(8):958-965.
- [7] Yu S, Park C, Hong S M, et al. Thermal conduction behaviors of chemically cross-linked high-density polyethylenes[J]. Thermochimica Acta, 2014, 583:67-71.
- [8] Roumeli E, Paraskevopoulos K M, Bikiaris D, et al. Effect of high energy ball milling on the structure and mechanical properties of cross-linked high density polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(19):6 753-6 761.
- [9] Morshedian J. Effect of polymer structure and additives on silane grafting of polyethylene[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2009, 3(2):105-115.

沈阳化工推出 4 个糊树脂新牌号投放市场

2015 年,沈阳化工股份有限公司连续推出 4 个糊树脂新牌号投放市场,成为糊树脂行业产品升级的一大亮点。

高透明糊树脂 PSH-50 产品实现了电子护套专用糊树脂的国产化,同时也将带动下涂涂层布、浸渍成型、旋转型成型、瓶盖等应用领域的产品升级。因其热稳定性好、耐老化能力强,以其为原料生产的户外冲锋衣、充气玩具、帐篷、救生衣、冲锋艇等涂层布产品更加耐用,不易褪色。其出色的快速塑化特性还有助于下游企业缩短生产时长。目前,国内已有 10 余家下游企业使用该产品。

地毯黏接剂专用氯醋糊树脂 PCH-04 开创我国二代氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚糊树脂先例,与第一代产品相比,强度有较大提升,耐剪切、耐冲击、耐磨损性能都有明显提升。产品具有低温塑化、高聚合度、流动黏度低、糊黏度变化小、高强度、弹性与柔韧度优异、高透明性等特性,已在 5 家地毯黏结剂和汽车塑溶胶企业的生产实践得到验证。目前,该牌号产品正在向耐磨地垫、印花油墨和保护涂层等柔韧制品的生产领域推广。

此外,沈阳化工还推出低黏度发泡专用 PVC 糊树脂 PSL-32 和高强度糊树脂 PHS-24。其耐磨性、承压性都优于上一代产品,延长终端产品使用寿命。同时具有超高聚合度、较低糊黏度、优异抗磨性能、良好拉伸性等特点,在汽车革、阻燃保温材料、泡沫填料、耐磨地板、篷布等下游很受欢迎。

(中化信网)

高附加值产品成聚烯烃发展新方向

2014 年以来,煤制烯烃再次创下扩能高峰,但多数生产拉丝,同质化愈加严重,导致市场价格以及企业利润大幅下滑,拉丝因技术含量相对较低,价格回落最为严重。为增加企业利润,部分企业不断研发高附加值产品。

煤制烯烃企业中,神华宁煤是产品最为丰富的企业。其

开车前期主要产 1102K,后期逐渐开发注塑 1100N 以及低熔共聚 2500H,且在华东与华北市场销售较好。此后,神华宁煤继续致力于新产品的研发,并于 2014 年 11 月份成功生产出纤维料 1101S,在 2015 年一季度长期生产。2015 年 4 月 17 日,神华宁煤再次研发出中熔共聚、高熔共聚 2348M 与 2240S。其中 2240S 产品与国内燕山石化 K7726H 类似,是一种具有高流动性和高结晶性的抗冲共聚产品,可用于注塑圆柱形容容器、桶、板条箱、洗衣机、汽车内外饰件等,产品售价较该公司目前市场主打产品 1102K 每吨高出 1 500 元。

除神华宁煤之外,延长榆能化也已于 3 月底成功转产低融共聚 K8003,并在市场批量销售。而宁夏宝丰也有转产共聚 K8003 的计划,目前装置尚在调试中。

除煤制烯烃外,部分中油和中石化企业也转产专用型新牌号,比如扬子石化、茂名石化、齐鲁石化等均在 2014 与 2015 年研发专用型牌号,但多数情况下销售给特定客户。

2013 年以来,多数情况下高融价格最高,低融次之,拉丝价格最低。除某些时候因需求低迷,供应充足,拉丝与共聚价差缩减,甚至低融共聚一度低于拉丝。其它多数情况下,高融与拉丝价差多数在 500~1000 元/t,2015 年 4 月初价差甚至达到 1600 元/t。据了解拉丝与共聚加工成本相差在 100~200 元/t,因企业不同,成本有所差异。

从企业自身利润角度来讲,在技术条件允许下必定会选择利润较高的产品。因此出现了现在多家企业转产共聚,导致共聚价格大幅下滑的情况。对于目前 1 664.5 万 t PP 产能以及国内需求来讲,处于供过于求的局面,多数企业谋求生路的同时,造就了另一个低端产品。从多样化需求方面来看,生产企业应不断提升自身技术,研发高端新型产品,而不是研发大多数企业可以生产的牌号,才能长久立于不败之地。就未来需求以及当前严重过剩的产能来讲,高附加值产品将是生产企业发展的一个方向。

(金银岛)