

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.017

滚塑中交联高密度聚乙烯的交联行为

刘博,张宜鹏,廖辉荣,高丙轮

(北京华腾京研科技有限公司,北京 100084)

摘要: 高密度聚乙烯(PE-HD)是使用普遍的基础塑料,对PE-HD进行化学交联可以显著增强材料的综合性能,拓宽材料的应用领域。滚塑交联聚乙烯(XLPE)的应用领域广泛,主要包括耐化学容器、油箱和皮划艇等。目前,国内外对于滚塑用交联PE-HD(XLPE-HD)的研究处于起步阶段,没有研究者对滚塑XLPE-HD的交联行为进行系统研究。分别采用国内外两种不同的PE-HD,并加入不同交联剂和交联助剂,制备了一系列XLPE-HD材料(XLPE-HD-1~XLPE-HD-7)。采用差示扫描量热法分析了不同交联剂和交联助剂对XLPE-HD热力学行为的影响、采用凝胶含量测试和扫描电子显微镜分析了不同交联剂和交联助剂对XLPE-HD样品的交联分子结构的影响、采用拉伸和缺口冲击测试分析了不同XLPE-HD的力学性能。研究发现,添加了三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的XLPE-HD-5样品的交联程度最高,达到87.3%,添加了三烯丙基异氰脲酸酯的XLPE-HD-4样品的韧性最高,模压成型样品的缺口冲击强度达到102.8 kJ/m²,该样品的滚塑样品也具有最高的缺口冲击强度。熔体流动速率(MFR)较高的XLPE-HD-4滚塑制品的外观与综合性能均高于MFR较低的XLPE-HD-7样品。研究表明,合适的交联剂、交联助剂与加工温度配合有利于获得性能优异的XLPE-HD材料;较高的MFR、均匀的粉末粒径有利于获得形貌均匀性能优异的滚塑XLPE-HD制品。

关键词: 滚塑成型;高密度聚乙烯;交联聚乙烯;交联剂;助交联剂

中图分类号: TQ317.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0126-08

Crosslinking behavior of cross-linked high-density polyethylene in rotational molding

LIU Bo, ZHANG Yipeng, LIAO Huirong, GAO Binglun

(Beijing Huateng Jingyan Technology Co., Ltd., Beijing 100084, China)

Abstract : High density polyethylene (PE-HD) is a commonly used base plastic, and chemical crosslinking of PE-HD can significantly enhance the overall performance and broaden its application fields. The application fields of cross-linked polyethylene (XLPE) are extensive, mainly including chemical resistant containers, fuel tanks, and kayaks. At present, research on roll molded cross-linked PE-HD(XLPE-HD) is in its infancy both domestically and internationally, and no researchers have systematically studied the crosslinking behavior of roll molded XLPE-HD. A series of XLPE-HD materials (XLPE-HD-1~XLPE-HD-7) were prepared by using two different types of PE-HD at home and abroad and adding different crosslinking agents and crosslinking aids. Differential scanning calorimetry was used to analyze the effects of different crosslinking agents and crosslinking additives on the thermodynamic behavior of XLPE-HD, gel content test and scanning electron microscope were used to analyze the effects of different crosslinking agents and crosslinking additives on the crosslinked molecular structure of XLPE-HD, and tensile and notched impact tests were used to analyze the mechanical properties of different XLPE-HD. Through research, it is found that XLPE-HD-5 sample (with added trimethylolpropane triacavlate) has the highest degree of cross-linking, reaching 87.3%, XLPE-4 sample(with added triallyl isocvanurate) has the highest toughness, and the notched impact strength of the molded sample reach 102.8 kJ/m². The rotational molding sample of this sample also has the highest notched impact strength. The appearance and comprehensive performance of XLPE-HD-4 rotational molded products with higher melt flow index are higher than those of XLPE-HD-7 samples with lower melt flow index. Research has shown that the combination of appropriate crosslinking agents, crosslinking aids, and processing temperatures is beneficial for obtaining high-performance XLPE-HD. A higher melt flow index and uniform powder particle size are beneficial for obtaining roll molded XLPE-HD products with excellent morphology and performance.

Keywords : rotational molding ; high density polyethylene ; cross linked polyethylene ; crosslinking agent ; crosslinking coagent

通信作者: 刘博, 硕士, 材料工程师, 主要研究方向为高分子材料改性、结构与性能等

收稿日期: 2024-11-28

引用格式: 刘博, 张宜鹏, 廖辉荣, 等. 滚塑中交联高密度聚乙烯的交联行为[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2): 126-133.

LIU Bo, ZHANG Yipeng, LIAO Huirong, et al. Crosslinking behavior of cross-linked high-density polyethylene in rotational molding[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 126-133.

随着工业化进程的飞速发展,研究人员在材料科学与工程领域已取得了卓越的成就。高分子材料作为一种关键性材料,已广泛应用于各个领域。在塑料工业的广阔领域中,高密度聚乙烯(PE-HD)以其优异的物理力学性能、良好的化学稳定性和较低的成本,成为了众多应用领域中的首选材料^[1-2]。交联是提高聚合物材料性能的一种重要手段,通过引入化学或物理交联点,显著增强了材料的韧性、耐热性、耐化学腐蚀性、力学强度和尺寸稳定性^[3]。对于PE-HD而言,交联不仅能够进一步提升其综合性能,还拓宽了其应用范围,特别是在需要更高强度和耐热性的场景^[4-5]。

PE-HD的交联方式有三种,分别为过氧化物交联、硅烷交联和辐射交联。其中过氧化物交联是一种化学交联方法,采用有机过氧化物作为交联剂。在热的作用下,这些过氧化物分解生成活性的自由基,进而夺取聚乙烯碳链上的氢生成活性点,形成大分子自由基。然后,大分子自由基之间产生C—C交联,形成网络结构^[6-8]。硅烷交联也是一种化学交联方法,它利用含有双键的乙烯基硅烷在引发剂的作用下与熔融的聚乙烯反应,形成硅烷接枝聚合物。该聚合物在硅烷醇缩合催化剂的存在下,遇水发生水解,从而形成网状交联结构^[9]。辐射交联是一种物理交联方法,它利用高能射线对聚乙烯进行照射,引发聚乙烯大分子产生自由基,进而形成交联结构^[10]。过氧化物交联相比于其他交联方式,具有交联反应简单、成本低、操作简便等优势,占据了交联聚乙烯(XLPE)大部分的市场。但由于市场上常规过氧化物交联剂的半衰期温度与PE-HD的加工温度相近,导致过氧化物交联PE-HD的加工窗口较窄,加工存在技术难题。所以笔者介绍了过氧化物交联PE-HD(XLPE-HD)的稳定加工工艺,为研究者们提供技术参考。

助交联剂一般是具有多个双键官能团的有机化合物,助交联剂在过氧化物分解产生自由基并在聚乙烯分子链上发生夺氢反应后,可以迅速与所产生的聚乙烯大分子链自由基发生反应,这种反应比聚乙烯大分子链之间的交联反应迅速且生成的聚合物自由基稳定,因此可以显著提高交联效率^[11-14]。助交联剂的加入还可以明显降低过氧化物交联剂的用量,并使XLPE保持良好的力学性能、热延伸、凝胶含量和抗焦烧性能,提高过氧化物自由基寿

命^[5]。目前商业化的助交联剂比较成熟,可以方便研究者们直接使用。

XLPE-HD材料通过交联反应使PE-HD的硬度、刚度、耐磨性和抗冲击性均有提高,克服了未交联PE-HD在受到环境应力时易龟裂的缺点,增强了产品的耐久性。XLPE-HD材料具有较强的耐酸碱和耐油性,其燃烧产物主要为水和二氧化碳,对环境的危害较小,满足现代消防安全的要求^[15]。XLPE-HD材料保持了原有的良好绝缘特性,且绝缘电阻进一步增大,介质损耗角正切值小,受温度影响小,使其成为高电压、高频耐热绝缘材料的理想选择^[16]。XLPE-HD材料凭借其优异的性能,在电力电缆、管道系统、耐化学容器、油箱和储氢瓶等多个领域得到了广泛的应用^[17-18]。

滚塑成型工艺,相较于传统的注射成型、挤出成型等工艺,是一种新型的热塑性塑料成型方法,具有一体化成型、尺寸适应性强、操作简单的优势。滚塑成型过程是先将一种或多种粉末状热塑性塑料及其添加剂加入到模具中,然后对模具进行加热,模具沿垂直轴和水平轴按照特定速度不断旋转,模具内的物料受热后逐步熔融,在重力的作用下均匀地涂覆并黏附于模具的内表面,再经冷却定型而形成制品。

滚塑XLPE作为一种新型高分子材料,其研究难点主要在于:提高交联度和热稳定性,拓宽加工窗口有效控制熔融与交联,改善外观质量和气泡问题,降低生产成本提高生产效率和开发新应用领域^[19-20]。针对以上问题,需要探索新的材料组成、生产工艺和设备改造等方面的研究,实现滚塑XLPE的有效开发和应用。当前滚塑XLPE的应用领域主要包括耐化学容器、油箱和皮划艇等。特别是近年来许多国内外企业开始研究和应用滚塑XLPE用于第四代车用储氢瓶内胆材料,同时也带动了滚塑XLPE生产设备和技术上的不断提高,在环保和可持续发展大环境下承担起更重要的角色^[21]。

笔者系统研究了XLPE-HD中不同交联剂与添加剂对交联行为的影响,并以此为创新点,通过差示扫描量热(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、凝胶含量和力学性能等手段分析了不同交联剂和交联助剂对XLPE-HD热力学行为和交联分子结构的影响,为研究者提供了稳定挤出XLPE-HD的实验条件,并提供了最佳的滚塑工艺条件。为提升滚塑

XLPE-HD的综合性能与工艺适用性提供了一种有效思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD-1: 密度 0.956 g/cm³, 熔体流动速率(MFR)为 20.0 g/10 min(190 °C, 2.16 kg), 美国埃克森美孚公司;

PE-HD-2: 密度 0.963 g/cm³, MFR 为 8.3 g/10 min (190 °C, 2.16 kg), 中国神华煤制油化工有限公司;

双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB): 1 min 半衰期温度为 185 °C, 分析纯, 上海阿拉丁试剂公司;

2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(AD): 1 min 半衰期的温度为 183 °C, 分析纯, 上海阿拉丁试剂公司;

2,4,6-三(烯丙氧基)-1,3,5-三嗪(TAC)、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、*N,N'*-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺(BMI): 分析纯, 上海阿拉丁试剂公司;

β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯(抗氧化剂 1076): 分析纯, 天津利安隆新材料股份有限公司。

1.2 仪器及设备

定制滚塑机: 无锡毅爽滚塑科技有限公司;

同向双螺杆挤出机: TSE-30, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

DSC 仪: Q100, 美国沃特斯国际股份有限公司;

SEM: 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

万能力学试验机: 美国美特斯工业系统(中国)有限公司;

缺口冲击机: 意大利 CEAST 公司;

平板硫化机: 东莞众诚精密仪器公司;

MFR 仪: 承德精密试验机公司。

1.3 试样制备

将一定量的交联剂、交联助剂和抗氧化剂加入到 PE-HD 中, 设置挤出温度 135 °C, 螺杆转速 160 r/min, 进行挤出造粒, 配方见表 1。

将挤出的 XLPE-HD 颗粒放入平板硫化机中, 在 150 °C 预热 15 min 后, 在 220 °C 下模压交联 25 min, 设定压力 15 MPa。降温后裁成标准力学性能测试样条。

将挤出的 XLPE-HD 颗粒通过低温磨粉机进行粉碎, 通过 120~425 μ m 筛网筛分后, 将 XLPE-HD

表 1 实验配方表

Tab. 1 Experimental formula table

Sample	phr								
	PE-HD-1	PE-HD-2	BIPB	AD	TAC	TAIC	TMPTA	BMI	1076
XLPE-HD-1	100		0.4						0.2
XLPE-HD-2	100			0.4					0.2
XLPE-HD-3	100		0.4		0.3				0.2
XLPE-HD-4	100		0.4			0.3			0.2
XLPE-HD-5	100		0.4				0.3		0.2
XLPE-HD-6	100		0.4					0.3	0.2
XLPE-HD-7		100	0.4			0.3			0.2

粉末样品放入滚塑机中进行滚塑。滚塑工艺参数为: 主轴旋转 15 r/min, 150 °C 滚塑 20 min, 随后升温至 200 °C 滚塑 20 min, 风冷 20 min, 取出滚塑样品并将其裁切成标准力学性能测试样条。

1.4 测试与表征

DSC 测试: 取样品 5~10 mg 放在铝坩埚中, 在 DSC 中以 10 °C/min 的速率升温, 当温度到 250 °C 时保温 3 min, 再以 10 °C/min 的速率降温到 0 °C, 保温 3 min, 再 10 °C/min 的速率升到 250 °C。

MFR 测试: 根据 GB/T 3682-2018, 在 190 °C 恒温 5 min 后, 在 2.16 kg 载荷压力下进行测试。

凝胶含量测试: 将模压交联后的 XLPE-HD 试样切成小颗粒, 取约 0.3 g 颗粒试样置于质量为 W_1 的 150 μ m 铜网方形袋中, 封口后称重为 W_2 , 接着将装有试样的方形袋放入索氏提取器, 以二甲苯为萃取剂, 于 160 °C 回流萃取 24 h。取出铜网袋置于 100 °C 烘箱中烘干 24 h, 然后称重记为 W_3 。凝胶含量(G)根据公式(1)计算:

$$G = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100\% \quad (1)$$

SEM 测试: 将模压交联后的 XLPE-HD 试样进行液氮低温浸泡, 然后脆断, 对脆断面进行喷金后, 在扫描电子显微镜下以 5 000 倍放大倍率观察微观形貌。

力学性能测试: 拉伸性能使用万能力学试验机按 GB/T 1040.2-2022 测试, 拉伸速度为 10 mm/min; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 摆锤冲击能量为 4 J。

2 结果与讨论

2.1 交联剂对PE-HD交联的影响

对PE-HD-1树脂及XLPE-HD-1,XLPE-HD-2两个加入不同种类交联剂的样品进行了DSC测试,结果见表2。发现加入交联剂的样品相比于不交联的PE-HD-1树脂出现了交联反应的放热峰。由交联反应的放热峰可以看出,XLPE-HD-1的最大交联温度发生在191.4℃,而XLPE-HD-2样品的最大交联温度发生在190.1℃。这是由于交联剂的种类不同,其半衰期不同从而导致XLPE-HD的交联温度不同。BIPB比AD具有更高的交联温度,其在更高的温度下分解活化,从而引发聚乙烯的交联反应。

表2 PE-HD和XLPE-HD的DSC数据

Tab. 2 DSC data for PE-HD and XLPE-HD

Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{crosslink}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{crosslink}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PE-HD-1	134.8	—	—	117.9	68.3
XLPE-HD-1	136.1	191.4	5.69	114.5	51.3
XLPE-HD-2	135.2	190.1	4.55	115.9	63.5

Notes: T_m is melting temperature; $T_{\text{crosslink}}$ is crosslink temperature, T_c is crystallization temperature; $\Delta H_{\text{crosslink}}$ is crosslink enthalpy; X_c is crystallinity.

图1为不同PE-HD材料的结晶、熔融和交联的DSC曲线。如图1所示,PE-HD-1树脂的熔点为134.8℃,而XLPE-HD-1样品的熔点为136.1℃,XLPE-HD-2材料的熔点为135.2℃,均比PE-HD-1树脂的熔点高。PE-HD-1材料的结晶温度为117.9℃,结晶度为68.3%。XLPE-HD-1样品的结晶温度为114.5℃,结晶度为51.3%。XLPE-HD-2样品的结晶温度为115.9℃,结晶度为63.5%。可以看出交联后样品的结晶温度下降,结晶度降低,说明交联后的分子链形成三维网络结构,分子链的运动受限,在温度降低时不能排列成规整的晶体结构,从而导致结晶度下降。XLPE-HD-1样品在191.4℃出现一个交联的放热峰,交联焓为5.69 J/g。XLPE-HD-2样品在190.1℃出现一个交联的放热峰,交联焓为4.55 J/g。由此证明聚乙烯发生了交联反应。

对PE-HD和XLPE-HD材料进行了模压成型,制备了标准样条,并进行了拉伸和简支梁缺口冲击测试,所得数据见表3,均用平均绝对误差值(MAE)来表示误差率。由表3可以看出,PE-HD-1样品的断裂伸长率有750%,拉伸强度有20 MPa,但缺口冲击强度仅有5.5 kJ/m²,材料呈现脆性。交联后的

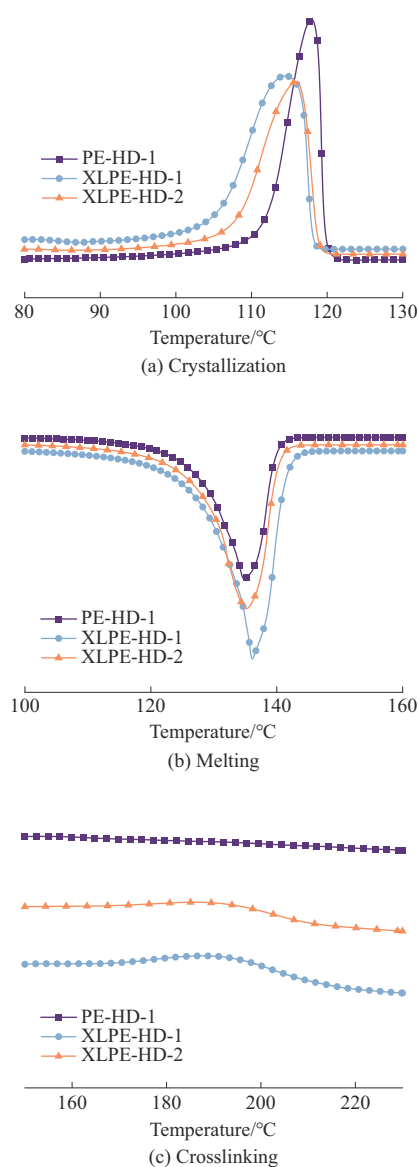


图1 不同PE-HD的结晶、熔融和交联的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of crystallization, melting, and crosslinking of different PE-HD

表3 PE-HD和XLPE-HD的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of PE-HD and XLPE-HD

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	MAE/%	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	MAE/%
PE-HD-1	20	750	2.67	5.5	1.81
XLPE-HD-1	19.4	720.7	2.78	80.4	1.37
XLPE-HD-2	17.1	560.7	3.41	75.3	2.79

XLPE-HD-1样品的断裂伸长率有720.7%,拉伸强度为19.4 MPa,相比于PE-HD-1略有下降。但缺口冲击强度为80.4 kJ/m²,材料呈现了一定韧性。XLPE-HD-2样品的断裂伸长率有560.7%,拉伸强度为17.1 MPa,相比于PE-HD-1样品也有一定下降。但

缺口冲击强度为 75.3 kJ/m^2 , 材料呈现了一定的韧性。分析认为, 交联后样品中存在三维网络结构, 导致一定的结构不均匀性, 从而导致拉伸强度和断裂伸长率的降低, 分子链间交联的存在也导致缺口冲击强度的大幅度提升。这均证明材料发生了一定程度的化学交联。XLPE-HD-1 样品在强度和韧性上均优于 XLPE-HD-2 样品。

2.2 助交联剂对 PE-HD 交联的影响

在 XLPE-HD-1 的基础上添加了四种不同的助交联剂, 制备的材料分别为 XLPE-HD-3, XLPE-HD-4, XLPE-HD-5, XLPE-HD-6, 对样品进行了 DSC 测试。发现加入助交联剂的 XLPE-HD 样品在交联程度和韧性上显著提高。

图 2 为不同 XLPE-HD 样品的结晶和交联 DSC 曲线。从图 2 交联反应的放热峰可以看出, XLPE-HD-3 样品的最大交联温度发生在 190.2°C , 交联焓为 6.59 J/g ; XLPE-HD-4 样品的最大交联温度发生在 186.9°C , 交联焓为 7.02 J/g ; XLPE-HD-5 的最大交联温度发生在 193.2°C , 交联焓为 3.54 J/g ; XLPE-HD-6 样品的最大交联温度发生在 193.8°C , 交联焓为 3.46 J/g 。由于助交联剂的种类不同, 导致最大交

联温度有所差异。添加 TAC 和 TAIC 的样品相对于 TMPTA 和 BMI 样品来说, 交联焓比较高, 说明 TAC 和 TAIC 对交联的促进作用更有效, 形成的有效交联分子链更多, 三维交联网络结构更紧密。总体来说, 交联温度下降得越快, 交联焓越高, 对交联反应的促进效果越显著。选择合适交联温度的交联剂与交联助剂配合更有利于加工。

表 4 为不同助交联剂 XLPE 样品的 DSC 数据。由表 4 可知, XLPE-HD-3 样品的结晶温度在 115.2°C , 结晶度为 51.7% ; XLPE-HD-4 样品的结晶温度在 113.8°C , 结晶度为 45.5% ; XLPE-HD-5 样品的结晶温度在 113.5°C , 结晶度为 50% ; XLPE-HD-6 样品的结晶温度在 115°C , 结晶度为 49.6% 。可以看出交联样品在助交联剂的作用下, 结晶温度进一步下降, 结晶度也进一步降低。这是因为助交联剂的反应活性基团会接枝到聚乙烯分子链上, 且反应活性更强, 提高了交联反应的速率和程度。这证明助交联剂对交联网络的构建也具有积极作用, 交联点之间的分子量下降, 规整的线性分子链变短, 分子链的运动进一步受限从而导致结晶度降低。

表 4 不同助交联剂 XLPE-HD 样品的 DSC 数据

Tab. 4 DSC data of XLPE-HD with different auxiliary crosslinking agents

Sample	$T_{\text{crosslink}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{crosslink}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
XLPE-HD-3	190.2	6.59	115.2	51.7
XLPE-HD-4	186.9	7.02	113.8	45.5
XLPE-HD-5	193.2	3.54	113.5	50.0
XLPE-HD-6	193.8	3.46	115.0	49.6

对交联后的样品进行了凝胶含量的测试, 结果见表 5。由表 5 可以看出未添加助交联剂, 只有加交联剂 BIPB 的 XLPE-HD-1 样品的凝胶含量为 50.1% , 而添加助交联剂 TAC 的 XLPE-HD-3 样品的凝胶含量为 79.3% , 添加助交联剂 TAIC 的 XLPE-HD-4 样品的凝胶含量为 83.7% , 添加助交联剂 TMPTA 的 XLPE-HD-5 样品的凝胶含量为 87.3% , 添加助交联剂 BMI 的 XLPE-HD-6 样品的凝胶含量为 44% 。XLPE-HD-3, XLPE-HD-4 和 XLPE-HD-5 样品的凝胶含量比 XLPE-HD-1 更大, 认为 TAC, TAIC 和 TMPTA 三种助交联剂对过氧化物交联反应具有促进作用, 凝胶含量的提高反映了交联程度的提升, 这对于聚乙烯材料韧性提升十分有效。XLPE-HD-6 样品的凝胶含量低于 XLPE-HD-1 样品, 认为 BMI 对过氧化物交联反应没有积极有效的促进作用, 甚至还会消耗部分过氧化物引发剂, 导

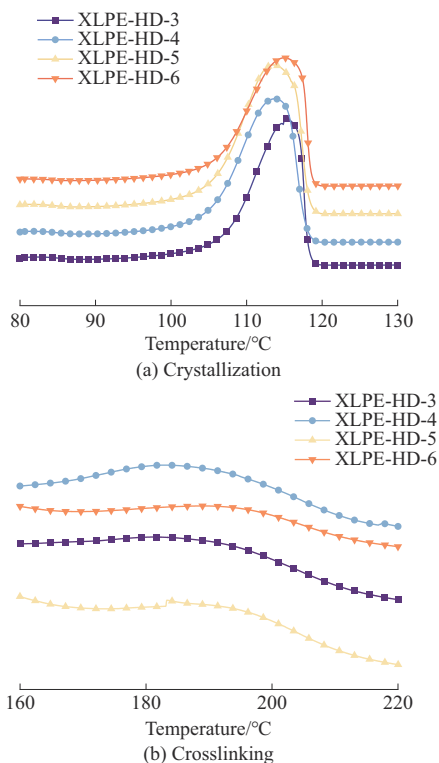


图 2 不同 XLPE-HD 样品的结晶和交联 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of crystallization and crosslinking of different XLPE-HD samples

致引发交联的过氧化物的量减少,从而导致凝胶含量下降。总的来说,TAC,TAIC和TMPTA对过氧化物交联具有促进作用。

表5 不同XLPE-HD的凝胶含量数据

Tab. 5 Data of gel content of different XLPE-HD

Sample	Gel content/%
XLPE-HD-1	50.1
XLPE-HD-3	79.3
XLPE-HD-4	83.7
XLPE-HD-5	87.3
XLPE-HD-6	44.0

对XLPE-HD样品进行了液氮冷冻脆断,并对脆断面进行了SEM观察,微观形貌如图3所示。由图3可以看出交联后的样品都呈现出交联的结构形态。XLPE-HD-1和XLPE-HD-6样品的交联网络骨架较细,XLPE-HD-1样品的交联网络比XLPE-HD-6样品更密。XLPE-HD-3,XLPE-HD-4和XLPE-HD-5样品的交联网络尺寸都比XLPE-HD-1样品更大,且交联点引出的交联网络数量更多,这是因为所添加的多官能团助交联剂引入到交联网络结构中导致。XLPE-HD-3和XLPE-HD-4样品的交联网

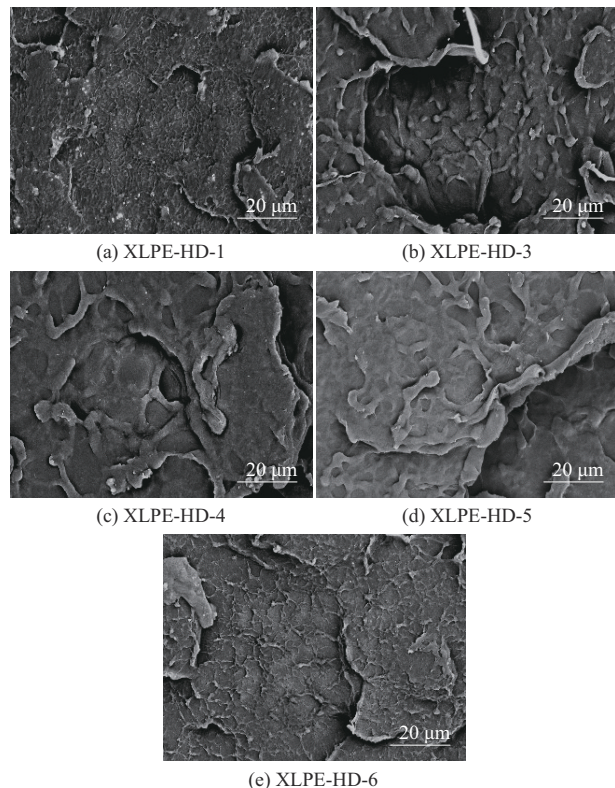


图3 XLPE-HD-1,XLPE-HD-3,XLPE-HD-4,XLPE-HD-5,XLPE-HD-6的微观形貌图

Fig. 3 Microscopic morphology of XLPE-HD-1,XLPE-HD-3,XLPE-HD-4,XLPE-HD-5,XLPE-HD-6

络比XLPE-HD-5样品更明显。总的来说,TAC和TAIC对交联反应的促进效果最好。

对样品进行了模压成型实验,制备了标准样条并进行了拉伸和简支梁缺口冲击测试,所得数据见表6。由表6可以看出,添加了助交联剂的XLPE-HD样品相比于PE-HD的拉伸强度和断裂伸长率均有所下降。这是因为交联产生的三维网络属于化学交联键的连接,弹性网络结构的屈服强度低于结晶结构的屈服强度,所以拉伸强度有所下降。由于交联后样品的分子链产生三维网络结构,其可形变程度比未交联的分子链更低,所以断裂伸长率也略有下降。添加了助交联剂的XLPE-HD样品的缺口冲击都呈现韧性断裂特性,也证明样品中的交联网络结构比较丰富。XLPE-HD-4样品的缺口冲击强度最高,拉伸强度和断裂伸长率也最低,证明TAIC对XLPE-HD样品的韧性提升程度最大。XLPE-HD-6样品的缺口冲击强度最低,拉伸强度和断裂伸长率也最高,证明BMI对XLPE-HD材料的韧性提升程度最小,可能是反应活性低、反应基团少,产生的有效交联网络最少导致。

表6 不同XLPE-HD的力学性能

Tab. 6 Mechanical properties of different XLPE-HD

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	MAE/%	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	MAE/%
XLPE-HD-3	17.5	554.5	1.14	76.1	5.65
XLPE-HD-4	16.4	503.3	2.78	102.8	0.1
XLPE-HD-5	16.9	572.6	2.01	98.2	4.84
XLPE-HD-6	18.7	664.5	5.46	73.3	0.27

2.3 聚乙烯MFR对滚塑制品的影响

对XLPE-HD-4和XLPE-HD-7样品进行了滚塑实验,探究不同MFR的交联PE-HD材料对滚塑制品的影响。将一定量的粉末样品倒入滚塑机中,设置滚塑温度150℃,时间20 min,然后将滚塑温度提高至200℃,时间20 min,随后通过风扇吹扫模具外侧进行冷却,最后取出滚塑制品,观察样品表面形貌,并裁切成标准样条进行力学性能测试。

图4为XLPE-HD-4和XLPE-HD-7的滚塑样品表面图及局部放大图。由图4可以看出,MFR较高的XLPE-HD-4样品的滚塑内表面相对平整光滑,而XLPE-HD-7样品的滚塑内表面较为粗糙。这是因为XLPE-HD在滚塑过程中存在熔融和交联两种反应状态,一般来说,XLPE-HD的交联温度高于熔融温度。MFR较高的样品,在物料熔融后具有较高的

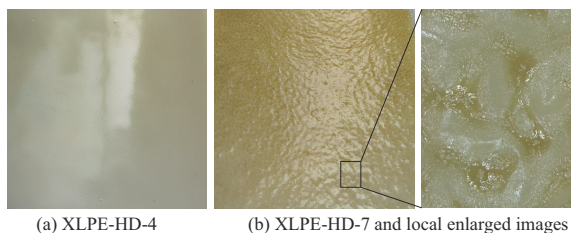


图4 XLPE-HD-4和XLPE-HD-7的滚塑样品表面图及局部放大图
Fig. 4 Surface images of XLPE-HD-4 and XLPE-HD-7 rotational molding samples and local enlarged images

流动性,可以在不断旋转的模具中均匀流动,然后在达到交联温度后发生交联反应,最后再冷却成型。而MFR较低的样品,在物料熔融后流动性较差,在不断旋转的模具中流动缓慢,在表面未均匀时,就已达到交联温度发生交联反应,由于交联后样品属于热固性聚合物,所以在冷却成型后其内表面仍保持原形态,呈现出不均匀的粗糙表面。所以,MFR越高的XLPE-HD样品,其滚塑内表面越平整、光滑、美观度高。为保证表面美观度和性能优异,滚塑XLPE-HD材料需具有一个合适的MFR范围,为8~15 g/10 min。

对XLPE-HD-4和XLPE-HD-7的滚塑样品进行了力学性能测试,结果见表7。由表7可以看出,XLPE-HD-4样品的缺口冲击强度为80.9 kJ/m²,而XLPE-HD-7样品的缺口冲击强度仅为21.2 kJ/m²,证明XLPE-HD-4样品的韧性更好,交联效果更好,而XLPE-HD-7样品的交联结构比较松散,未能提供有效的韧性。XLPE-HD-4样品的断裂伸长率为716.9%,而XLPE-HD-7样品的断裂伸长率仅为19.7%。根据拉伸断面可以观察到,XLPE-HD-7样品的断裂面具有较多气泡,从而导致断裂伸长率非常低。这也是因为XLPE-HD-7样品的MFR较低,在滚塑过程中物料融化后在熔体中产生一些气泡,由于熔体流动性较差,气泡无法及时排出,随着交联反应的发生变为热固性聚合物,进一步将气泡封锁在聚合物内部,随之冷却成型,最终在进行拉伸测试时,由于这些气泡的存在,导致在较低的应变下发生断裂。进一步证明为了保证XLPE-HD表面美观度和性能优异,滚塑XLPE-HD样品需要具有一个合适的MFR范围。XLPE-HD-4的滚塑样品与模压样品的力学性能有所差异,分析认为是由于模压成型样品在实验过程中会受到一定的机械压力,物料在塑化过程中不能完全保证平整性,厚度有所差异,且持续的压力还会导致产生内应力。滚塑过

程属于物料在自然堆积状态下的加热塑化交联过程,没有内应力的存在。所以不同成型工艺导致了实验数据的差异,但同类对比(即同样都是滚塑条件下,物料的状态都是自然堆积,没有外加应力的干扰)时不会影响实验结果。

表7 XLPE-HD-4和XLPE-HD-7滚塑样品的力学性能

Tab. 7 Mechanical properties of XLPE-HD-4 and XLPE-HD-7 rotational molded samples

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	MAE/%	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	MAE/%
XLPE-HD-4	20.8	716.9	2.44	80.9	3.34
XLPE-HD-7	20.6	19.7	4.81	21.2	4.47

3 结论

(1)通过研究表明,PE-HD随着交联反应的进行,形成交联网络结构为材料提供较高的韧性,同时聚乙烯分子链的运动能力下降,结晶度下降。

(2)使用不同种类交联剂与助交联剂会引起交联温度与交联程度的不同。通过研究证明,BIPB是XLPE-HD有效的交联剂,添加助交联剂TMPTA的XLPE-HD样品的交联程度最高,达到87.3%;添加助交联剂TAIC的XLPE-HD样品的韧性最高,缺口冲击强度达到102.8 kJ/m²。在XLPE-HD的配方中添加助交联剂可以获得较高的交联度、均匀的交联网络结构和优异的力学性能。

(3)通过研究表明,合适的MFR、适宜的交联添加剂及添加量有利于获得加工窗口宽、表观形貌佳、综合性能优的滚塑XLPE-HD制品。为滚塑XLPE-HD探索出优异的选材与工艺,对滚塑XLPE-HD行业具有指导意义。

参考文献

- [1] EZUGWU E P, LOPEZ E, ORTIN A, et al. Relationship between microstructure changes and embrittlement during chemo-oxidative degradation of bimodal PE-HD with short chain branches[J]. Polymer, 2024, 313. DOI:10.1016/j.polymer.2024.127752.
- [2] 蔡伟. 国内外高密度聚乙烯的供需现状及未来发展分析[J]. 石油化工技术与经济, 2020, 36(4):9-14.
CAI Wei. Analysis of the current supply and demand situation and future development of high-density polyethylene at home and abroad[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2020, 36(4):9-14.
- [3] 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.
- [4] 侯帅,傅明利,黎小林,等.添加剂及其含量对交联聚乙烯高压电缆绝缘材料性能影响[J].高分子材料科学与工程,2023,39(2):58–65.
- HOU Shuai, FU Mingli, LI Xiaolin, et al. Influence of additives and their contents on the properties of crosslinked polyethylene insulation materials for high-voltage cables[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2):58–65.
- [5] 袁宝,毛应涛,李维康,等.助交联剂对过氧化物交联聚乙烯绝缘料性能的影响[J].绝缘材料,2020,53(5):34–40.
- YUAN Bao, MAO Yingtao, LI Weikang, et al. Effect of co-crosslinking agent on properties of peroxide crosslinked polyethylene insulating material[J]. Insulating Materials, 2020, 53(5):34–40.
- [6] AKBARIAN D, HAMED I H, DAMIRCHI B, et al. Atomistic-scale insights into the crosslinking of polyethylene induced by peroxides[J]. Polymer, 2019, 183. DOI:10.1016/j.polymer.2019.121901.
- [7] JIA Y, ZHANG H, ZHANG J. The effect of peroxide cross-linking on the thermal conductivity and crystallinity of low-density polyethylene[J]. Materials Today Communications, 2022, 31. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.103735.
- [8] 邸麟婷,杨世元,魏福庆,等.不同过氧化物对交联聚乙烯性能的影响[J].工程塑料应用,2023,51(11):155–160.
- DI Linting, YANG Shiyuan, WEI Fuqing, et al. Effect of different peroxides on XLPE properties[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11):155–160.
- [9] 周建,李楷纯,郑焕铭,等.影响硅烷交联聚乙烯绝缘交联度工艺因素的研究[J].广东化工,2024,51(1):5–9.
- ZHOU Jian, LI Kaichun, ZHENG Huanming, et al. Study on the process factors influencing the crosslinking degree of silane cross-linked polyethylene insulation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(1):5–9.
- [10] REMILY E A, DOUGLAS S J, SAX O C, et al. Sequentially irradiated and annealed highly cross-linked polyethylene: linear vector and volumetric wear in total hip arthroplasty at 10 years[J]. Arthroplasty Today, 2021, 11:140–145.
- [11] 周韞捷,李海,叶颀,等.过氧化二异丙苯交联剂对XLPE击穿及陷阱特性的影响[J].绝缘材料,2018,51(12):6–10.
- ZHOU Yunjie, LI Hai, YE Ying, et al. Effect of dicumyl peroxide crosslinking agent on breakdown and trap characteristics of XLPE[J]. Insulating Materials, 2018, 51(12):6–10.
- [12] 陈艳宁,陈冬,赵长稳,等.LDPE膜表面接枝TFEMA/TMPTA交联纳米粒子的研究[C]//中国化学会.全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题C:高分子结构与性能.上海:中国化学会高分子学科委员会,2013.
- CHEN Yanning, CHEN Dong, ZHAO Changwen, et al. Study on the surface grafting of TFEMA/TMPTA cross-linked nanoparticles on the surface of LDPE membrane[C]//Chinese Chemical Society. Abstract Collection of National Polymer Academic Paper Reports——Theme C: Polymer structure and properties. Shanghai: Polymer Committee of Chinese Chemical Society, 2013.
- [13] 赵文,许云书,徐乐,等.TMPTMA对 γ 射线交联三元乙丙橡胶性能的影响[J].西南科技大学学报,2015,30(3):11–16.
- ZHAO Wen, XU Yunshu, XU Le, et al. Effect of TMPTMA on properties of γ -ray crosslinked EPDM elastomer[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2015, 30(3):11–16.
- [14] 李远,李建雄,游长江,等.二苯甲烷双马来酰亚胺对硅橡胶/三元乙丙橡胶共混物硫化特性和力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2013,29(3):98–102.
- LI Yuan, LI Jianxiong, YOU Changjiang, et al. Effect of diphenylmethane bismaleimide on vulcanization characteristics and mechanical properties of silicone rubber/ethylene propylene diene monomer rubber blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(3):98–102.
- [15] 惠宝军,谢月.短时热处理对劣化交联聚乙烯热电性能影响[J].广东电力,2024,37(2):88–94.
- HUI Baojun, XIE Yue. Effect of short-term heating treatment on thermoelectric properties of degraded XLPE[J]. Guangdong Electric Power, 2024, 37(2):88–94.
- [16] LIU S, VEYSEY S W, FIFIELD L S, et al. Quantitative analysis of changes in antioxidant in crosslinked polyethylene (XLPE) cable insulation material exposed to heat and gamma radiation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 156:252–258.
- [17] WANG X, TIAN M, CHEN X, et al. Advances on materials design and manufacture technology of plastic liner of type IV hydrogen storage vessel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(13):8 382–8 408.
- [18] 袁宏伟,杨明高,刘龚涵,等.IV型储氢瓶PE-HD内胆热熔焊接工艺及性能评价[J].中国塑料,2023,37(7):74–79.
- YUAN Zhuowei, YANG Minggao, LIU Gonghan, et al. Hot melt welding process and performance evaluation of type-IV hydrogen storage bottle PE-HD liner[J]. China Plastics, 2023, 37(7):74–79.
- [19] 任月庆,董侠,陈学连,等.滚塑用交联聚乙烯的结构与性能[J].合成树脂及塑料,2017,34(6):66–70.
- REN Yueqing, DONG Xia, CHEN Xuelian, et al. Structures and properties of rotational molding grade cross-linked PE[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34(6):66–70.
- [20] 徐洪波,许迎军,何杰,等.塑料滚塑制品缺陷分析及解决方案[J].工程塑料应用,2007,35(10):40–44.
- XU Hongbo, XU Yingjun, HE Jie, et al. Investigation and solution of defects on plastic products by rotational molding processing[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(10):40–44.
- [21] 李亚飞,孙小杰,任月庆,等.交联剂含量对交联聚乙烯滚塑制品冲击性能与结构的影响[J].塑料科技,2020,48(2):51–56.
- LI Yafei, SUN Xiaojie, REN Yueqing, et al. Effects of crosslinker content on the impact performance and microstructures of cross-linked polyethylene rotomolded product[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(2):51–56.