

交联聚乙烯滚塑容器专用料的研制

张桂云, 余静清, 鲁红, 葛建芳

(仲恺农业工程学院, 广州 510225)

摘要: 采用过氧化物交联方法研究了交联聚乙烯的工艺条件和性能, 探讨了交联反应对交联聚乙烯力学性能和交联度的影响, 并用差示扫描量热仪表征了交联聚乙烯的熔融行为。结果表明: 交联剂双 2,5 用量(质量分数)为 1.5%, 交联温度为 180 °C, 交联时间为 5 min 时, 交联聚乙烯的交联度达到 74.2%, 拉伸强度为 29.0 MPa, 断裂伸长率为 480%, 其熔融峰温度为 108.7 °C。

关键词: 聚乙烯; 过氧化物; 交联度

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)07-0058-04

Development of Crosslinking Polyethylene for Rotational Moulding Container

ZHANG Gui-yun, YU Jing-qing, LU Hong, GE Jian-fang

(Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Process conditions and properties of crosslinking polyethylene were studied by peroxide crosslinking method. Effect of the crosslinking reaction on mechanical properties and crosslinking degree of the crosslinking polyethylene was discussed. Melting behavior of the crosslinking polyethylene was characterized by DSC. The result showed that when crosslinking agent double 2,5 is 1.5%, reaction temperature is 180 °C, reaction time is 5 minutes, the crosslinking degree of the crosslinking polyethylene reaches 74.2%; the tensile strength is 29.0 MPa and elongation at break is 480%; its melting temperature is 108.69 °C.

Key words: polyethylene; peroxide; crosslinking degree

近年来, 滚塑制品得到了飞速发展, 其市场前景十分广阔, 具有显著的经济效益和社会效益。目前国内滚塑级原料多数是 LLDPE, 主要适用于常温下的工业及民用制品, 而耐高温性能较差, 不能满足市场需要^[1]。市场对耐温容器和耐温内衬滚塑容器原料的需求还是很大的。耐温滚塑容器需要交联聚乙烯原料, 而交联聚乙烯滚塑料在国内还不常见, 因为它需要解决 2 个问题: 交联滚塑料制备时挤出温度必须保持很低, 以保证在成型滚塑制品前交联剂不能分解, 否则早期交联可能出现焦化; 二是要保证在滚塑制品成型时交联反应能充分进行, 以得到有足够交联度的滚塑制品^[2]。

1 实验

1.1 原料

LLDPE, DFDA7042(MFR=1.92 g/(10 min)),

茂名石化公司; LLDPE, DFDA7144(MFR=20.0 g/(10 min)), 茂名石化公司; 过氧化二异丙苯(DCP), 化学纯, 天津市永大化学试剂开发中心; 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化已烷(双 2,5), 深圳海利丰科技公司。

1.2 仪器设备

仪器: 双辊开炼机, 上海橡塑机械厂; 模压机, 台湾高铁检测仪器公司; 万能材料试验机, 日本岛津公司; 差示扫描量热仪, 美国 TA 公司。

1.3 交联聚乙烯的制备

将 LLDPE DFDA7144 和 LLDPE DFDA7042 按 30:70 的质量比例, 添加交联剂质量分数为 0.4%~2.5%, 混合, 将混合料用双辊开炼机混炼、塑化、成片, 混炼温度: 120~130 °C。

再将双辊开炼机混炼的片材于模压机上模压成型, 温度: 160~200 °C。制备标准测试样条, 测试交

联 LLDPE 的力学性能、交联度。

1.4 性能测试

1.4.1 拉伸性能

按 GB/T 1040—1992, 采用 IV 型试样, 拉伸速度 50 mm/min。

1.4.2 交联度

按 ASTM D2765A—1995, 通过测定交联聚乙烯凝胶含量确定交联度^[3]。

试样质量在 0.2~0.3 g 之间, 剪取一块面积大小可以包裹试样的清洁、干燥的钢丝网并称量, 作为 m_1 。将试样放入钢丝网中包裹成袋形并称量, 作为 m_2 。在二甲苯溶剂中冷凝回流, 控制冷凝回流速度在每分钟 20~40 滴, 萃取时间 12 h。

将钢丝网袋放入真空干燥箱, 在 140 °C 干燥 6 h, 称量钢丝网袋, 作为 m_3 。

试样的交联度按下式计算:

$$G = (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1) \times 100\%$$

式中: m_1 为钢丝网的质量(mg); m_2 为萃取前试样与钢丝网的质量(mg); m_3 为萃取后试样与钢丝网的质量(mg)。

1.4.3 交联聚乙烯熔融行为

用差示扫描量热测试仪^[4]表征交联聚乙烯的熔融行为。实验测试条件: 氮气流量 50 mL/min, 升温速率 20 °C/min, 样品质量 5 mg。

2 结果与讨论

2.1 2 种过氧化物引发剂对交联度的影响

DCP^[5-6] 半衰期 1 min 的分解温度 175 °C, 双 2, 5 半衰期^[7] 1 min 的分解温度 171 °C, DCP 和双 2, 5 均可作为 LLDPE 的交联引发剂, 在质量分数同为 1.2% 时, 2 种交联剂对 LLDPE 的交联度的影响非常接近, 见表 1。但因为 DCP 分解速度较快, 双 2, 5 分

表 1 2 种过氧化物引发剂对交联度的影响

Tab.1 Effect of two kinds of peroxide initiator on crosslinking degree

交联引发剂	交联度 / %
双 2, 5	63.1
DCP	64.0

解速度相对慢一些, 考虑到交联料要用于滚塑容器成型, 而滚塑容器加工时间相对较长, 所以, 选择双 2, 5

作为后续研究的交联引发剂。

2.2 双 2, 5 用量对交联度的影响

交联剂双 2, 5 用量不同, 使聚乙烯产生的交联度也会不同, 见图 1。随双 2, 5 用量增加, 体系中的自由

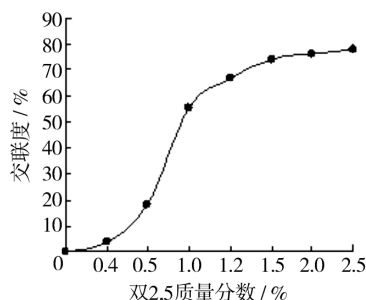


图 1 双 2, 5 质量分数对交联度的影响

Fig. 1 Effect of double 2,5 mass fraction on crosslinking degree

基增多, 使得 PE 交联反应逐渐增多, 交联现象明显。从图 1 可以看出, 双 2, 5 质量分数在 0.4%~1.0% 之间, 交联度的增长速度很快, 在 1.0%~1.5% 之间, 交联度的增长速度减缓, 双 2, 5 质量分数超过 1.5% 时, 交联度的变化不大。这是因为随双 2, 5 用量的增加, 产生活性自由基的浓度增加, 使参加交联反应的聚乙烯分子链增多, 自然交联度升高; 而活性自由基达到一定浓度后^[8], 多余的活性自由基对聚乙烯分子链的交联反应贡献反而减小, 所以导致交联度增加速度减缓。

2.3 交联温度对交联度的影响

加工温度是材料成型的关键因素, 而交联引发剂的半衰期与温度有密切的关系, 温度越高, 其半衰期越短, 所以交联温度对交联度的影响是非常大的, 见图 2。在 180 °C 的交联温度下, 交联聚乙烯的交联度

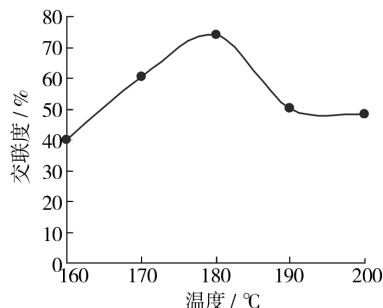


图 2 交联温度对交联度的影响

Fig. 2 Effect of temperature on crosslinking degree

最大。这是由于温度较低时, 双 2, 5 不能充分分解, 使产生的活性自由基浓度低, 所以交联度低; 而当温

度太高时,双 2,5 加速了解,产生的活性自由基来不及引发 LLDPE 的交联反应,而引发了副反应,进而导致交联度降低。在 180 °C 时既能充分分解双 2,5,最大量地产生活性自由基,同时副反应又不剧烈,所以交联度最高。

2.4 交联时间对交联度的影响

加工时间影响材料的成型效果,而交联剂在一定的温度下分解产生的自由基数量也与反应的时间有关,交联剂分解时间一般控制在其半衰期的 6~10 倍,此时交联剂完全分解,消耗殆尽,充分引发聚乙烯的交联反应。在温度 180 °C 时,交联时间对交联度的影响见图 3。

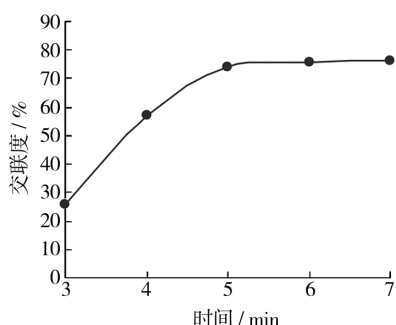


图 3 交联时间对交联度的影响

Fig. 3 Effect of time on crosslinking degree

交联剂双 2,5 在温度 180 °C,5 min 内引发的聚乙烯交联反应已基本完成,再增加反应时间,交联度提高幅度很小。

2.5 双 2,5 用量对交联聚乙烯力学性能的影响

交联剂双 2,5 用量影响其交联度,并最终会影响到交联聚乙烯的力学性能,见图 4。交联聚乙烯的拉伸

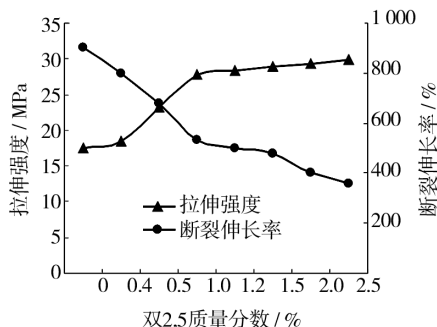


图 4 双 2,5 质量分数对交联聚乙烯力学性能的影响

Fig. 4 Effect of double 2,5 mass fraction on mechanical properties of the crosslinking polyethylene

强度比聚乙烯大,且随着双 2,5 用量增加而增大,达到

一定数值后变化很小,这与图 1 的交联度是一致的。

聚乙烯在交联剂双 2,5 的作用下,得到具有网状结构的交联聚乙烯材料,大分子链间不易产生相对滑移,导致高分子链间的作用力增大,拉伸强度增加。在材料交联度较低的时候,单位面积上承载的网链数随交联度的增加而增加^[9],并在断裂前每一网链上都能承载,拉伸强度随之上升。而在交联度过高时,网链不能够均匀承载,易集中于局部网链上,因此有效网链数的增长速度减慢,高交联度处的力学性能提高变缓。交联聚乙烯的断裂伸长率比聚乙烯小,但双 2,5 质量分数增加到 1.0%~1.5%后,减小幅度降低。这是因为交联剂用量增加,交联聚乙烯的交联点密度增加,交联点网链变短,使链段的运动受到限制,造成取向困难,从而导致交联聚乙烯断裂伸长率的大幅度下降。

2.6 交联聚乙烯 PEX 的熔融行为

交联剂聚乙烯熔融行为表征了其在交联后结晶形态所发生的变化,见图 5。

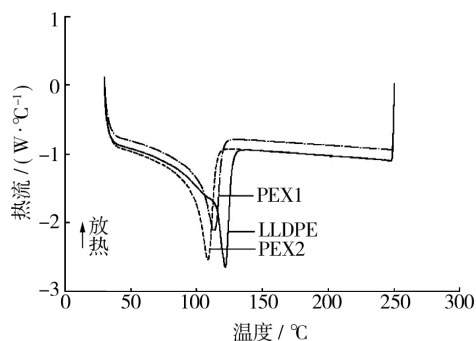


图 5 交联聚乙烯的熔融行为

Fig. 5 Melting behaviors of the crosslinking polyethylene

LLDPE 熔融峰温度为 121.8 °C,而交联聚乙烯 PEX1 和 PEX2 熔融峰温度分别是 113.5,108.7 °C。这是因为线性低密度聚乙烯分子链排列比较规整、紧密,易于结晶,所以结晶度高,熔融温度也比较高。而双 2,5 交联聚乙烯,由于交联网络的形成使分子链的运动能力大大下降,严重地限制了链段向晶格的扩散,使分子链排列的规整性和紧密程度受到影响^[10],结晶更加困难,显然交联度越大,结晶速率的下降也越大,因此结晶度降低,熔融峰温度也降低。

3 结论

1) 随过氧化物交联剂双 2,5 用量增加,交联聚

乙烯的交联度、拉伸强度逐渐提高,达到一定值后,增加幅度减慢,而断裂伸长率逐渐较小。

2) 以过氧化物双 2,5 为交联剂时,滚塑容器用交联聚乙烯的最佳交联温度为 180 ℃。

3) 以过氧化物双 2,5 为交联剂时,滚塑容器用交联聚乙烯比较适宜的交联时间为 5 min,再增加交联时间,其交联度提高幅度很小。

4) 由于交联原因致使聚乙烯线性分子链的规整度降低,结晶困难,致使交联聚乙烯的熔融峰温度比 LLDPE 低。

参考文献:

- [1] 丁浩. 塑料应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [2] 金可中,陈一东. 聚乙烯交联技术及应用[J]. 化学建材,1998,12(4):10-13.

- [3] GB/T 18474-2001,交联聚乙烯交联度测试方法[S].
- [4] GB/T 19466. 3-2004,差示扫描量热法(DSC)第 3 部分:熔融和结晶温度及热焓的测定[S].
- [5] 张洪波,吕明福,张师军. 过氧化物交联 HDPE 材料的研究[J]. 合成树脂与塑料,2006,23(4):43-46.
- [6] 孙建忠,汪济奎,王耀先,等. 茂金属聚乙烯的过氧化物交联[J]. 塑料,2009,38(4):19-21.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [8] 刘新民,杨金平,葛涛,等. 过氧化物交联低密度聚乙烯电缆护套料的研究[J]. 塑料,2003,32(3):52-55.
- [9] 王洪武,谢雁,潘炯玺,等. 钢塑复合管专用交联 HDPE 的研制[J]. 合成树脂与塑料,2004,21(5):5-8.
- [10] 肖明宇,王芹,陈大俊. 过氧化二异丙苯(DCP)交联聚乙烯的非等温结晶动力学研究[J]. 化学世界,2010,40(5):18-21.

(上接第 13 页)

参考文献:

- [1] BELHANECH-BENSEMRA Naima, ZEDDAM Chafia, OUAHMED Salah. Study of the Migration of Additives from Plasticized PVC[J]. Macromol Symp,2002,180:191-201.
- [2] 黄丽,姜志国,张金生. PVC 薄膜中增塑剂在水环境中迁移规律研究[J]. 中国塑料,2001,15(4):51-53.
- [3] 王士才,李宝霞. 聚氯乙烯薄膜增塑剂迁移速率研究[J]. 聚氯乙烯,1997(5):5-9.
- [4] 朱勇,王志伟. 食品包装用 PVC 膜增塑剂迁移的研究[J]. 包装工程,2006,27(2):40-41.
- [5] 王志伟,孙彬青,刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程,2004,25(5):1-4.
- [6] FUGIT Jean-Luc, TAVERDET Jean-Louis, GGUVRIT Jean-Yves. Treatment of Plasticized PVC to Reduce

Plasticizer/solvent Migration: Optimization with an Experimental Design[J]. Polym Int,2003(52):670-675.

- [7] 杨左军,张伟亚,王成云. 顶空固相微萃取/气相色谱法测定聚氯乙烯玩具在模拟唾液浸泡液中多种邻苯二甲酸二酯的溶出量[J]. 色谱,2003,21(6):617.
- [8] 孙利,陈志锋,雍伟. 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 检验检疫科学,2008,18(3):393-395.
- [9] 李丹,周明辉,刘莹峰. 溶解沉淀-GC/MS 法测定聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸类增塑剂 [J]. 塑料科技,2010,38(3):92-96.
- [10] 郭春海,薄海波,段文仲. 气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯包装材料和食品模拟物中的 46 种增塑剂[J]. 色谱,2011,29(1):42-48.

(上接第 17 页)

- [8] 曾荣,陈金印,李平. 美味猕猴桃果实后熟过程中主要品质指标的变化[J]. 江西农业大学学报,2002,24(5):587-590.
- [9] 鲁玉妙,高华,赵政阳,等. 粉红女士苹果品质特性分析评价[J]. 果树学报,2003,20(6):503-505.
- [10] 张有林. 猕猴桃低温、气调、保鲜剂复合贮藏保鲜技术[J]. 农业工程学报,2002,18(4):138-141.
- [11] 任亚梅,刘兴华,徐春雅,等. 不同处理对猕猴桃采后生理和细胞超微结构的影响[J]. 农业工程学报,2008,24(7):217-221.
- [12] 唐燕,杜光源,马书尚,等. 1-MCP 对室温贮藏下不同成

熟度下猕猴桃的生理效应[J]. 西北植物学报,2010,30(3):564-568.

- [13] 宋丽丽,毛金林,陈杭君,等. 短期 N₂ 处理对冷藏猕猴桃衰老及货架期软化的影响[J]. 中国食品学报,2009,9(3):123-128.
- [14] 余文琴,赵晓玲,林河通. 安喜布处理对冷藏猕猴桃果实衰老生理的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(9):333-338.
- [15] 刘军凯,雷泞菲,吴虹霁,等. 常见蔬菜中维生素 C 含量的研究[J]. 广东微量元素科学,2006,13(4):57-60.