

硅烷交联聚乙烯电力电缆绝缘料基础树脂的性能*

谢侃^{1,3}, 张建耀^{2,3}, 刘少成³, 许平³, 陈冬梅³, 张佐光¹

(1. 北京航空航天大学, 北京 100083; 2. 常熟理工学院化学与材料工程系, 江苏 常熟 215500

3. 中国石化齐鲁股份有限公司树脂研究所, 山东 淄博 255400)

摘要: 利用拉伸试验、红外光谱、凝胶渗透色谱、差示扫描量热、热延伸试验等方法, 对几种硅烷交联聚乙烯电力电缆绝缘料用LDPE基础树脂的性能以及LDPE和LLDPE与硅烷的接枝交联性能进行了研究。结果表明, 乙烯基硅烷对LLDPE的相对接枝率比对LDPE高, LLDPE和LDPE共混物的硅烷接枝能力高于纯LDPE, LLDPE和LDPE的共混物宜用作硅烷交联聚乙烯电力电缆绝缘料的基础树脂。

关键词: LDPE; LLDPE; 硅烷; 接枝; 交联; 绝缘料

中图分类号: TQ 325.1+2

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2006)01-0127-04

交联改性是提高聚乙烯(PE)树脂耐热变形等性能的一种有效方法。PE树脂的交联改性方法主要有辐照交联、过氧化物交联和硅烷接枝交联三种方法。硅烷接枝交联PE生产工艺目前被广泛应用于低压(10 kV以下)电力电缆绝缘料的生产。硅烷交联PE电缆绝缘料是以合适的PE为基础树脂, 加入过氧化物体系、抗氧化体系等助剂, 以不饱和硅烷为交联剂, 经特殊的熔融混炼造粒制备而成的。低密度聚乙烯(LDPE)最适合作硅烷交联PE电力电缆绝缘料的基础树脂。基础树脂的结构和性能是决定硅烷交联PE电缆绝缘料综合性能的关键因素, 其分子链结构、分子量分布、熔点、结晶度等将影响交联PE绝缘料的拉伸性能、交联性能和加工流变性能。本文对几种市售的硅烷交联聚乙烯电力电缆绝缘料用LDPE基础树脂的性能以及LDPE和LLDPE与硅烷的接枝交联性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料及助剂

LDPE: QLT17, $MFR = 2.0 \text{ g}/10 \text{ min}$;
LLDPE: DFDA 7042, $MFR = 2.0 \text{ g}/10 \text{ min}$, 齐

鲁石化股份公司塑料厂产; LDPE A: $MFR = 2.0 \text{ g}/10 \text{ min}$; LDPE B: $MFR = 2.1 \text{ g}/10 \text{ min}$, 中国石化集团公司产品; 乙烯基三甲氧基硅烷(VTMOs)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTEOS): 试剂级, 国产; 复配乙烯基硅烷偶联剂: 自制; DCP: 试剂级, 上海中心化学试剂厂产品。

1.2 仪器设备

双螺杆挤出机: SHJ-40-III, 南京航空航天大学信立塑料机械厂产品; 电子塑化仪: PLD651, 德国BRABENDER公司产品; 拉力机: AG-5000A, 日本岛津公司产品; 热延伸试验仪: RYS-III, 呼和浩特机电研究所提供; GPC仪: Waters150c型, Waters公司产品; HAAKE转矩流变仪: RC300C, 德国HAAKE公司产品; 傅立叶变换红外光谱仪: Nicolet Magna750型, 美国尼高力公司产品。

1.3 实验方法及测试标准

交联PE试样制备: 在双螺杆挤出机中进行硅烷接枝聚乙烯反应, 硅烷接枝料用BRABENDER塑化仪挤出成片, 试片应平整光滑, 厚度均匀。然后放入温度为 (92 ± 3) 的水浴内蒸煮。

拉伸强度和断裂伸长率: 按GB 1040-1992

* 收稿日期: 2004-12-02; 修订日期: 2005-06-15

联系人: 张建耀, E-mail: qiluzjy@163.com

规定测试, 试样为II型, 厚度为 1.0 ± 0.1 mm, 拉伸速度为 250 mm/min。

分子量及分子量分布: 采用Waters公司的Waters150c型GPC仪测试, 测试温度 140 , 溶剂为1, 2, 4-三氯苯(TCB), 流速为 1.0 ± 0.1 cm³/min。

分子链支化结构表征: 采用Nicolet-Magna750型傅立叶变换红外光谱仪, 扫描范围为 4000 cm⁻¹~ 400 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹。

硅烷接枝PE试验: 将PE与适量的硅烷单体及引发剂DCP混合均匀后, 置于HAAKE转矩流变仪的密炼机中进行熔融接枝, 转速 60 r/min, 反应温度 180 。

交联密度: 交联PE产物交联点间的数均分子量 M_c ——即交联密度以应力-应变试验法测试, 根据橡胶弹性理论计算^[1]:

$$M_c = dRT/F[L/L_U - (L_U/L)^2]$$

式中: d ——交联PE的密度(g/cm³), 采用哑铃

型交联试样, 试样厚度为 1.0 ± 0.1 mm, 交联试样在 200 的密度等于非交联PE室温下密度的 0.73 倍; R ——气体常数; T ——试验温度(200); F ——拉伸应力(2.0 kg/cm²); L —— 200 时试样的拉伸长度; L_U ——试样原始长度。

2 结果与讨论

2.1 LDPE基础树脂性能

2.1.1 LDPE QLT17与LDPE A、LDPE B的基础性能: LDPE QLT17、LDPE A、LDPE B的基础性能见Tab. 1。由Tab. 1可知: QLT17、LDPE A、LDPE B的熔体流动性能、密度、分子量及其分布、力学性能等均相当, $MFR = 2.0$ g/10 min左右, 密度为 0.920 g/cm³, 电性能良好, 利于作为硅烷交联聚乙烯电力电缆绝缘料基础树脂使用。

Tab. 1 The properties of LDPE A, LDPE B and QLT17

Polymer	MFR (2.16 kg) g/10 min	Density (g/cm ³)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$	Tensile strength (MPa)	Break elongation (%)	Loss angle tangent 1 kV 50 Hz	Dielectric constant 50 Hz 20	Dielectric strength (MV/m)
LDPE A	2.0	0.920	1.67	10.1	6.03	12.6	560	1.5×10^{-4}	2.1	41.0
LDPE B	2.1	0.920	1.38	8.99	6.54	13.1	580	1.8×10^{-4}	2.2	41.3
QLT17	2.0	0.920	1.44	8.97	6.24	12.4	560	1.9×10^{-4}	2.1	42.2

2.1.2 LDPE QLT17与LDPE A、LDPE B的红外光谱研究: 由于在LDPE聚合过程中存在双基歧化终止现象和异构化反应, 因此在其分子链上会形成一些双键。LDPE的双键含量是影响其交联的重要因素, 特别是端基双键, 因其空间位阻小, 易受攻击而发生反应, 故含量越多, 越有利于交联反应, 引发反应速度更快, 交联反应更完全, 对于提高交联聚乙烯的性能是有利的^[2]。

LDPE聚合过程中的另一个特点是链增长时因聚乙烯分子重排而生成支链, LDPE大分子中支链数是影响交联聚乙烯性能的又一因素。支链含量高的LDPE易于交联, 而且其密度低、结晶度低、熔点低, 交联后具有良好的电性能、延伸性、透明性以及加工性。LDPE大分子中占优势的支链主要是乙基支链、丁基支链、戊基支链等^[3], 丁基支链和戊基支链是LDPE

聚合过程中的“返啮”作用导致分子重排形成的, 更长的支链由分子内链转移形成。与短支链相比, 长支链的含量高对于交联反应是不利的, 这是因为长支链的空间位阻效应大, 妨碍了交联反应的进行。

在LDPE红外谱图中, 908 cm⁻¹、 888 cm⁻¹处的吸收峰分别归属于RCH=CH₂、RR'C=CH₂基团, 可通过两峰面积的计算评估两种类型的双键含量。 1378 cm⁻¹归属于甲基的变形振动, 因支链端基多为甲基, 故可用该吸收峰强度换算的甲基数近似地表征PE支化度。对于定量分析时被测薄膜厚度的影响, 采用内标峰法扣除, 并按照ASTM D6645-01推荐的方法, 选择 2019 cm⁻¹处的合频振动峰作为内标峰。以 1378 cm⁻¹处与均聚聚乙烯谱图作差谱的吸收峰面积和 2019 cm⁻¹处的吸收峰面积之比值 S_{1378}/S_{2019} 表征LDPE的相对支化度。

QLT17和LDPE A、LDPE B 的红外谱图及计算结果见Fig 1、Tab. 2。由Tab. 2可见,这三种LDPE 的相对支化度接近,都在2.34左右;QLT17和LDPE B 的双键的类型及其含量也非常接近,与LDPE A 有所不同。

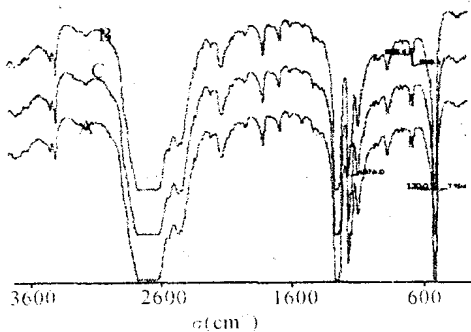


Fig 1 Infrared spectra of QLT17 and LDPE A, LDPE B

Tab 2 Absorption peak area of different PEs

Sample code	S_{908}/S_{2019}	S_{888}/S_{2019}	$(S_{908} + S_{888})/S_{2019}$	S_{1378}/S_{2019}
QLT17	0.092	0.450	0.459	2.35
LDPE A	0.057	0.425	0.482	2.33
LDPE B	0.095	0.347	0.442	2.34

2.2 硅烷接枝交联PE 的研究

2.2.1 红外光谱法研究LDPE 和LLDPE 与硅烷的接枝反应: 将LDPE QLT17 和LLDPE DF-DA 7042 分别进行硅烷接枝试验, 将制得的硅烷接枝PE 试样用氯仿抽提并干燥后, 进行红外光谱分析, 结果如图2所示。

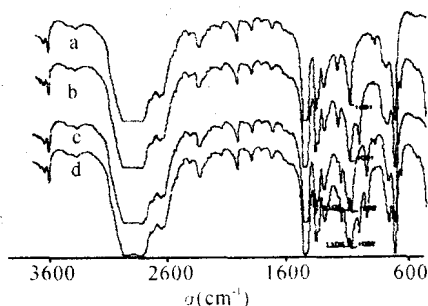


Fig 2 Infrared spectra of different vinyl silane grafted PEs

- (a) LDPE/DCP/V TMOS= 100/0.1/2.0
- (b) LDPE/DCP/V TEOS= 100/0.1/2.0
- (c) LLDPE/DCP/V TMOS= 100/0.1/2.0
- (d) LLDPE/DCP/V TEOS= 100/0.1/2.0

在Fig 2中, 1091 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 - Si- O- CH_3 基团中 Si- O- C 键的伸缩振动, 而在 - Si- O- C_2H_5 基团中该振动吸收峰分裂成双峰, 分别位于 1082 cm^{-1} 、1106 cm^{-1} 。

Fig 2 四个谱图中均有 1091 cm^{-1} 峰或 1082 cm^{-1} 和 1106 cm^{-1} 峰出现, 说明 PE 分子链上接枝了硅烷。

以 2019 cm^{-1} 处峰面积作内标, 以 $I_G = S_{1091}/S_{2019}$ 和 $I_G = (S_{1106} + S_{1082})/S_{2019}$ 分别表示 V TMOS 和 V TEOS 对聚乙烯的相对接枝率, 绘出相对接枝率对接枝反应时间的曲线, 如图3所示。

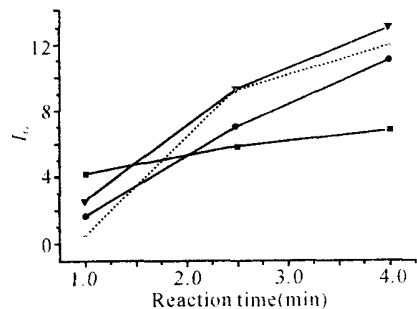


Fig 3 Graft index (I_G) versus reaction time for VTMOS, VTEOS grafting PEs

- (a): LDPE/DCP/V TMOS= 100/0.1/2.0; (b): LDPE/DCP/V TEOS= 100/0.1/2.0;
- (c): LLDPE/DCP/V TMOS= 100/0.1/2.0; (d): LLDPE/DCP/V TEOS= 100/0.1/2.0

由 Fig 3 可见, 两种硅烷与 LDPE 和 LLDPE 接枝程度都随反应时间增加而增大, 说明接枝反应需要一定时间。同等条件下, 两种硅烷对 LLDPE 的相对接枝率都高于 LDPE 的接枝率, 这与 W. K. Wong^[11] 和 Y. T. Shieh^[4] 的结论一致, 这可用反应的活化能进行解释, 即在硅烷品种一定时, 进行 DCP 引发的硅烷接枝 PE 的反应活化能 $E_a(\text{LDPE}) > E_a(\text{LLDPE})$, 因此一定温度下, 一定时间内硅烷接枝 LDPE 的总接枝率小于 LLDPE^[5]。

2.2.2 LDPE 和 LLDPE 硅烷交联物交联密度的测定: 交联聚合物的交联密度即交联点间的数均分子量 M_c 。可由几种方法测定, 最常用的有平衡溶胀法、应力-应变法和化学方法, 本文根据应力-应变法原理, 采用热延伸试验法。

以 LDPE QLT17 和 LLDPE DFDA 7042 及其共混物分别作为基础树脂进行硅烷接枝反应, 所用 LDPE 试样的数均分子量 $\bar{M}_n = 1.44 \times 10^4$, LLDPE 的 $\bar{M}_n = 2.71 \times 10^4$; 所用硅烷复配自制; 水煮交联后, 测定其交联密度。各组基础树脂的 M_c 与水煮交联时间对应的关系如图4所示。

由 Fig 4 可知, 以 LDPE 进行硅烷接枝交联

反应制得的交联聚乙烯(XLPE)产物的 M_c 远大于以LLDPE制得的XLPE的 M_c 。这说明LDPE的硅烷接枝交联反应能力低于LLDPE。根据两种聚乙烯的数均分子量还可以算出,完全交联后,LDPE($\bar{M}_n = 1.44 \times 10^4$)的一条分子链上平均大约有5个交联点,而一条LLDPE($\bar{M}_n = 2.71 \times 10^4$)分子链上平均大约有22个交联点。

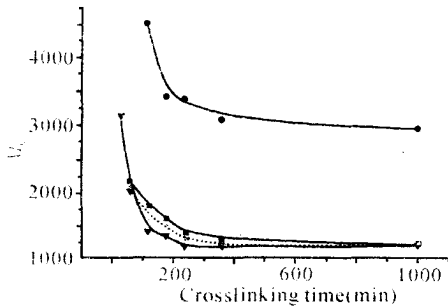


Fig 4 M_n versus crosslinking time of various PEs

○: LDPE; □: LDPE/LLDPE = N_1 ; △: LDPE/LLDPE = N_2 ; ▼: LLDPE;

Fig 4 中曲线还表明,LDPE 与 LLDPE 共混使用,比单独用 LDPE 交联效果好。当 LDPE/LLDPE = N_1 时,接枝交联产物 M_c 已大幅度降低,即交联程度大幅提高,说明 LDPE/LLDPE 共混物的硅烷接枝能力较纯 LDPE 高得多。当 LDPE/LLDPE = N_2 ($N_2 < N_1$) 时,交联效果虽比 LDPE/LLDPE = N_1 时有所提高,但幅度不大。考虑到材料加工性能及最终电缆制品使用性能,共混基础树脂中 LLDPE 含量不宜太高。

2.3 LLDPE 与 LDPE 配比对硅烷交联 PE 电缆绝缘料性能的影响

LLDPE 的硅烷接枝交联效果优于 LDPE,采用二者共混的方式,比单独用 LDPE 时的交联效果好,因此制备硅烷交联 PE 电缆绝缘料的基础树脂宜考虑采用 LLDPE 与 LDPE 的共混物。但随着交联度的升高,大分子链沿外力方向取向受到交联网络的限制增强,导致断裂伸长率下降,同时材料的结晶结构受到严重破坏,

使其拉伸性能也随之下降^[6];而且,LLDPE 的电缆挤出加工性能明显劣于 LDPE。即随着 LLDPE 组分加入量的增多,不但因非均一性使材料的结晶结构破坏更加严重,而且也使制成的接枝料加工性能变差,在电缆挤出成型时,挤出物表面变得粗糙。因此,采用 LDPE 与 LLDPE 共混作为硅烷交联 PE 电缆绝缘料的基础树脂一定要控制二者的合适比例。与此相关的硅烷交联 PE 电缆绝缘料加工性能的研究工作已以另文^[7]发表,在此不再赘述。

3 结论

(1) LDPE QLT 17 及 LDPE A、LDPE B 具有相近的基础性能和结构特点。

(2) 同等条件下,LLDPE 与硅烷接枝反应的相对接枝率高于 LDPE 与硅烷接枝反应的相对接枝率。

(3) LLDPE 与硅烷交联后所得 XLPE 的交联密度高于同等条件下由 LDPE 所得 XLPE 的交联密度。LDPE 与 LLDPE 的共混物硅烷交联后所得 XLPE 的交联密度高于同等条件下由 LDPE 所得 XLPE 的交联密度。

参考文献

- [1] Wong W K, Varrall D C. *Polymer*, 1994, 35 (25): 5447.
- [2] 王晓波 (WANG Xiao-bo) 等. *Journal of Qiqihar University*, 2000, 16(4): 49.
- [3] 桂祖桐 (GU I Zu-tong), 谢建玲 (XIE Jian-ling). 聚乙烯树脂及其应用 (Polyethylene Resins and Applications). 北京: 化学工业出版社 (Beijing: Chemical Industry Press of China), 2002: 54~ 55.
- [4] Shieh Y T, Liu C M. *J. Appl Sci*, 1999, 74: 3404.
- [5] 沈经纬 (SHEN Jing-wei). *四川大学学报 (工程科学版) (Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition))*, 2002, 34(1): 9~ 10.
- [6] 俞强 (YU Qiang). *石油化工高等学校学报 (Journal of Petrochemical University)*, 1999, 12(3): 20.
- [7] 张建耀 (ZHANG Jian-yao). *合成树脂及塑料 (China Synthetic Resin and Plastics)*. 2004, 21(2): 38.

(下转第 134 页, to be continued on P. 134)

- [6] 张桂甲 (ZHANG Gui-jia), 潘子昂 (PAN zi-ang), 林兴旺 (L N Xing-wang), 等. 机械工程材料 (Materials of Mechanical Engineering), 1996, (20)3: 15~ 21.
- [7] Wang T J, Zhang W X, Kishimoto K, *et al*. Key Eng Materials, 2000, 183/263: 717~ 722.
- [8] Moore R B, Manning S C. Polymer Engin and Sci, 1999, 39 (10): 1921.
- [9] Drozdov A D, Qiang Yuan. Int. J. Solids and Structures, 2003, 40: 2321.

EFFECT OF LOADING RATE ON THE TENSILE PROPERTIES OF PC/ABS

FANG Q in^{-zi}¹, LI Huim in¹, OU YANG X iao-dong²

(1. Department of Engineering Mechanics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Nanjing Julong Engineering Plastics Corporation, Nanjing 210061, China)

ABSTRACT: The experimental investigation of the effect of loading rate on the tensile properties of PC/ABS and the analysis of the test results has been given in the paper. The test has been conducted with various cross head moving rate under displacement control. The results have been given out. Yield stresses slowly increase with the loading rate; fracture stresses have no relationship with the loading rate; the contraction in thickness direction is larger than that in width direction; the residual plastic strains increase with the loading rate. The micro mechanism analysis has been given briefly. It is shown that the sliding and breaking of the molecular chains might be the dominant roles during the plastic deformation of the polymer PC/ABS.

Keywords: polymer; loading rate; tensile properties; craze

(上接第130页, continued from p. 130)

STUDIES ON PROPERTIES OF LDPE FOR BASE RESIN OF SILANE-CROSSLINKED POLYETHYLENE INSULATION MATERIALS

XIE Kan^{1,3}, ZHANG Jian-yao^{2,3}, LIU Shao-cheng³, XU Ping³,
CHEN Dongmei³, ZHANG Zuo-guang¹

(1. Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 10083; 2. Department of Chemistry & Material Science, Changshu Institute of Technology, Shangshu 215500, China; 3. SINOPEC Qilu Company Limited Plastics Institute, Zibo 255400, China)

ABSTRACT: The properties of LDPE QLT17, LDPE A and LDPE B were tested by infrared spectrometry, tensile test, gel permeation chromatography, differential scanning calorimetry, rheology method. Vinyl silane grafting reactions, induced by dicumyl peroxide, of LDPE and LLDPE were investigated by infrared spectrometry method. The number average molecular weight between crosslinks of silane-grafted crosslinked LDPE, LLDPE and LDPE/LLDPE blends were also investigated by hot-set elongation measurement. The investigations demonstrated that the extents of vinyl silane grafting reactions of polyethylenes were in the order LLDPE > LDPE, LDPE/LLDPE blends > pure LDPE. The results show that LDPE/LLDPE blend is suitable for base resin of warm water silane-crosslinked polyethylene insulation materials.

Keywords: LDPE; LLDPE; silane-grafting; silane-crosslinking; insulation material