

硅烷交联聚乙烯应用工艺研究

常洪宇¹, 杨玉文², 杨玉龙³

(1. 哈尔滨精化实业股份有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 黑龙江省公路公司, 黑龙江 哈尔滨 150040;
3. 哈尔滨附加费征收管理办公室, 黑龙江 哈尔滨 150016)

摘要: 本文介绍硅烷交联聚乙烯应用工艺特别是挤出工艺的参数, 并对投资者提供了选用硅烷交联料的途径和使用硅烷交联料的工艺的数据。

关键词: 应用工艺; 参数; 硅烷交联聚乙烯

中图分类号: TQ325.1⁺2

文献标识码: B

文章编号: 1001 - 0017(2001)03 - 0138 - 03

The Application Process and Study of Silane Cross - linked Polyethylene

CHANG Hong - yu¹, YANG Yu - wen² and YANG Yu - long³

(1. Harbin Jinghua Industry & Commerce Co. Ltd. Harbin 150001, China; 2. High Way Company of Heilongjiang Province, Harbin 150040, China; 3. Additional Taxes Management office of Harbin, Harbin 150016, China)

Abstract: This article introduces the application process of silane cross - linked polyethylene, and the parameters of the extrusion process. It also provides the method of how to choose the silane cross - linked material and the process parameters.

Key words: application process; parameter; silane cross - linked polyethylene

前言

交联是使大分子的线型或支化线型结构转变为网状型结构。聚乙烯以其优异的电绝缘性而著称, 被广泛地用于电线、电缆行业的绝缘材料。目前工业上普遍采用的聚乙烯交联方法有: 化学交联, 是用过氧化物作交联剂, 发生游离基交联反应, 这种方法在国内外均用大型的连续硫化机组来完成交联, 占地面积大、设备投资大、能量消耗也大, 对一些中小型工厂在经济上不合算。

辐照交联是采用高能电子射线照射, 使其分子结构发生改变, 但照射深度受限制, 所以在电线电缆的制品中只适合薄层绝缘, 虽然中小型厂可挤出线缆, 但辐射的设备装置、保护设施要求很高, 因此投资费用也很大。硅烷交联聚乙烯分一步法和二步法, 国内大都采用二步法。二步法是先先将聚乙烯制成可交联的硅烷接枝聚乙烯(A料)与含有催化剂的母料(B料), 然后将(A,B)按一定的比例混合, 用普通的挤出机, 挤在电线电缆上再放入温水或蒸气中进行交联, 工厂可利用现有的PVC或PE挤出机即可把硅烷交联聚乙烯用到电线电缆的绝缘上, 这种

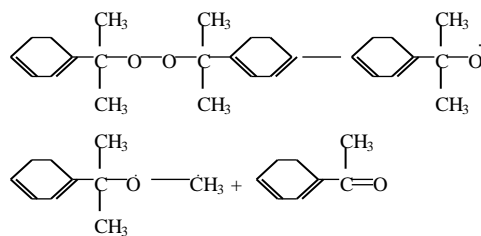
方法适应性强、工艺简单操作, 变换规格灵活, 工厂又不须用多大的投资, 很快就会取得经济效益。

1 化学交联聚乙烯与硅烷交联聚乙烯的比较

化学交联的化学反应(接枝)必须在特定的大型设备, 即悬链式的硫化交联机组内完成, 而硅烷交联聚乙烯的化学反应(接枝)无须在特定的大型设备内完成, 而是只须挤塑机, 挤出后再放在85~95的温水池(槽)或蒸气罐中即可完成硅烷的化学反应。

1.1 硅烷交联的反应机理

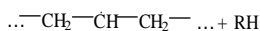
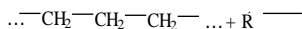
1.1.1 引发剂分解成游离基



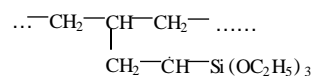
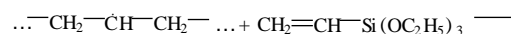
1.1.2 聚乙烯的引发(以R代表CH₃)形成聚乙烯大分子游离基

收稿日期: 2001 - 01 - 05

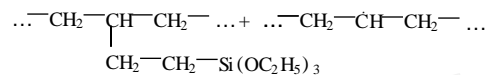
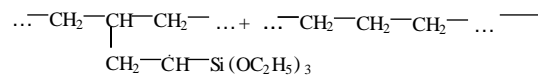
作者简介: 常洪宇(1968 -)女, 黑龙江省兰西县人, 助理工程师, 现从事高分子材料的研究。



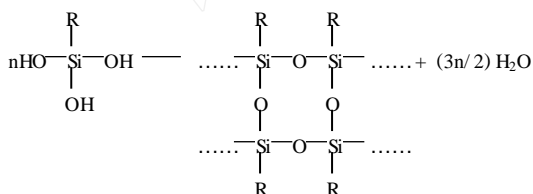
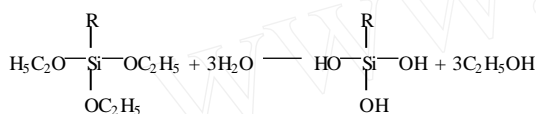
1.1.3 生成接枝聚乙烯游离基



1.1.4 生成接枝聚乙烯



1.1.5 水解缩合交联



1.2 硅烷交联聚乙烯性能表

表1 哈精化S-10 硅烷交联聚乙烯性能表

项 目	试验方法	单 位	标准值	典型值
拉伸强度	GB1040 - 79	mPa	13.5	17.0
断裂伸长率	GB1040 - 79		300	400
老化试验(135 168h)	GB2951.7 - 82			
拉伸强度变化率		%	不超过 ±25	8.4
断裂伸长率变化率		%	不超过 ±25	5
热延伸试验 (200 15min/0.2mpa)	GB295118 - 82			
负荷下伸长率		%	175	70
冷却后永久变形		%	15	5
介电常数(50hz/20)	GB1409 - 78	—	2.3	2.0
20 体积电阻率 p _v	GB1410 - 78	Ωm	1 × 10 ¹⁴	2.3 × 10 ¹⁵
介电强度(20)	GB1408 - 78	kV/mm	25	31.4
介质损耗角正切(20)	GB1409 - 78	—	5 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴
脆化温度	GB5470 - 85		- 76	- 76

2 硅烷交联聚乙烯应用范围

由于硅烷交联 PE 这种材料的物理机械性能,耐化学性能稳定性能及优良的电气性能,所以应用很广泛,如做成管,用做化学化工工程管道等,国外还用于室内外的上下水管道,目前国内大都用于电线电缆的绝缘材料。

2.1 关于挤出工艺:

挤出的应用除挤管,主要用于低、中压的电线、电缆绝缘。用化学交联 PE 设备昂贵投资大,使用

硅烷交联一步法。一是设备专用,二是中、小型工厂的现有设备不适用,有的需进行大的工装改造或引进设备,而用二步法,中、小型厂现有设备基本都能适用于此材料,它对挤出设备要求不十分严格,一般具有挤出 PE、PVC 的设备,其长径比(L/D)在 18:1 以上均能挤出二步法的硅烷交联 PE 料。

2.1.1 挤出设备的选择

设备的选择要根据一步法或是二步法,来选择挤出的螺杆长径比及压缩比,国产料或进口料一步法及二步法一般螺杆长径比(L/D)选在 18:1 ~ 28:1,压缩比选在 3 ~ 4:1,均能挤出最佳的效果,一步法要选择长径比 L/D 大些的。

2.1.2 模具的设计与选择

机头的设计应能保证熔体均匀流畅,尽量减少熔体在机器内阻力,焦烧和预交联。因此要求机头的设计既有均压装置又具有流线型的机关,总之要使熔体在机头内无回流及溜流的死角保证熔体的流畅。

2.1.3 模具的形式及适用范围

根据线缆不同芯线的截面则应采用不同的挤出方式及不同的模具,见下表:

表2

截面/mm ²	挤出方式
1 - 16	挤压(包括架空线缆)
25 - 50	半挤压式
70 及以上(扇形)	挤管式

挤压式的外模承线径与成品的外径关系往往会影响到成品的外观、质量及生产速度,因此在确定承线径时应注意,一般采用比挤出 PVC 料长些即可。采用挤管方式时涉及到拉伸比应予以特别注意:因为聚乙烯经过硅烷交联改性,虽然仍是热塑性物体,但它毕竟与原来的聚乙烯大不相同,它的流动速率有了很大改变,具有一定的粘流性,故在挤出大截面的线缆、芯线时应把拉伸比选得适当,否则会引起应力积累造成线径不均或绝缘断裂,会影响产品的热延伸性能。拉伸比一般选在 1.4:1 ~ 2.5:1 之间亦能拉出较佳的产品,如截面增大可适当增加拉伸比。

2.2 工艺温度的确定

2.2.1 挤出机通过螺杆的转动推进物料向前运动从加料口一直到模口挤出成形,挤出机的螺杆一般分为三个区段:加料段、压缩段、计量段。加料段主要对料起到输送及预热作用,沿着螺杆向前建立压力这段温度如设定不当,过高或过低都会影响线缆外径的波动,如果设定温度低使螺杆磨擦生热过快影响挤出速度;过高螺杆吃料困难,螺杆前部物料

充不满夹带空气使挤出物质地不均。

2.2.2 压缩段:料粒在该段压缩直到熔融,在这段对各种材料的保持温度各不相同,无论哪某种料应把接枝反应控制在最低程度;因为物料在此段在热和压力作用下尽可能熔融并尽快排出气体,否则空气中夹带的水分在高温下易与物料发生反应,会引起预交联。

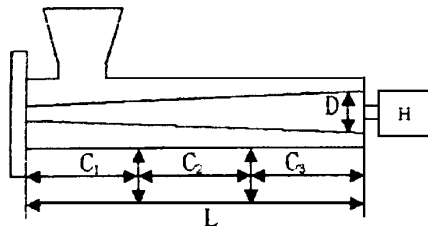
2.2.3 计量段:在该段无论是哪种料,熔体在此段都受到高剪切力以获得足够的塑化和均化混合。

在高温和剪切的作用下,硅烷料的接枝至少要有75%在该段完成。这使这一接枝反应在短时间内完成温度的设定必须适当,否则会影响产品的外观甚至影响产品的机械性能。

2.2.4 机头:在这阶段是物料挤制成形的关键时期,在此段必须保证有的物料部分未接枝的,在此完成接枝,由于过氧化物的半衰期200左右时大约是15s,因此这个部位的温度设定更为关键。

2.3 挤出机各部位温度的设定

2.3.1 挤出机各部如图1所示



C₁—加料段 C₂—压缩段 C₃—计量段
D—螺杆 H—机头 L—螺杆长度

图1

2.3.2 各部温度设定表

表3

区段国别	哈精化 S-10(中国)	爱乐舒(中国)	SL230T/MB
材料牌号	LINKLON(日本)	PLEXINE(新加坡)	(韩国)
加料段	135 - 140	140 - 170	130 - 150
压缩段	145 - 160	175 - 185	165 - 175
计量段	165 - 170	190 - 200	180 - 190
机头	170 - 185	220 - 225	200 - 230

3 工艺参数对质量影响的分析

3.1 温度对挤出质量的影响

硅烷交联聚乙烯的挤出温度不是绝对的,它是随设备(长径比L/D、压缩比),电线电缆的尺寸(厚度线芯)、环境温度以及出线速度的变化而变化。由于温度设定不当影响挤出质量,因此做以下分析,以供生产、加工中及时调整设定温度用。

表4

区段	温度设定	原因	外观质量
加料	低	剪切过度	表面有波纹
	高	喂料困难	产品外径粗细不均
压缩	低	螺杆转距大	表面不光泽外径不均
	高	产生予交联	表面交联硬疙瘩
计量	低	接枝不足塑化不均	表面凹凸不平
	高	预交联	表面焦烧硬尖
机头(机颈)	低	不能完成接枝或塑化不好	表面有裂口
	高	预交联	表面粗糙有硬疙瘩
模口	低	分泌物多	表面有小波纹或划伤
	高	焦烧或熔体过稠	表面粗糙外径不均

4 温水交联

4.1 硅烷交联是在水解反应中进行的,之所以用这种材料是最经济的就在于此,通常是放在水池(槽)或蒸气罐中,水的温度为85~95或蒸气(一巴)即可完成其交联反应,当然使这一反应越充分越快越好也就更为经济。

硅烷交联依赖于许多外界因素,如温度,厚度,时间及其表面水分的存在,是交联时间与厚度及温度的关系见图2:

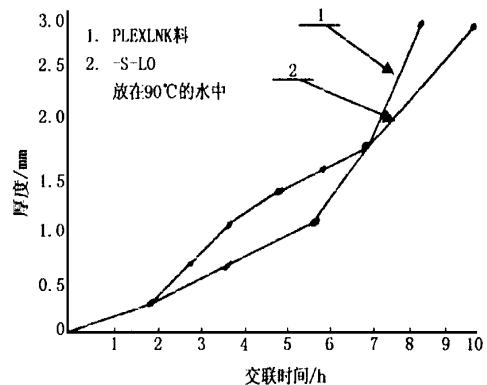


图2

曲线是点代表热延伸不低于175%的结果。

温水交联时间t(h)可用下式测算

$$t = x^2 RH [k(T)]^2$$

式中 T- 为温度; x- 为厚度/m
RH- 相对湿度 $k(95) = 1.2 \times 10^{-4}$, $k(90) = 1.0 \times 10^{-4}$, $k(75) = 0.8 \times 10^{-4}$, $k(20) = 0.1 \times 10^{-4}$
注:k为T温度下的系数。

5 结论

5.1 通过实践研究无论是进口硅烷交联聚乙烯还是国产的硅烷交联聚乙烯,一步法还是二步法,国内各厂家现有的聚氯乙烯,聚乙烯的挤出机均能挤出这种料,而且造出的产品是很经济的。

5.2 硅烷交联聚乙烯料适合目前没有大型设备做
(下转第135页)

3 再生分析

3.1 设备的腐蚀

为了监测再生过程酸性气体对设备的腐蚀情况及再生过程中和操作是否达到预期效果,我们采取在重要部位加金属挂片的方法对设备及管线进行了检验。监测结果见表 6。

表 6 再生挂片平均腐蚀速率/mm a⁻¹

位 置	数 据
EC - 301 入口	0.086
D - 303 入口	3.375

从表 8 可以看出,EC - 301 入口数据仅为 0.086mm/a,则再生期间减薄 1.01μm,说明腐蚀速率较低,此部位再生期间基本无腐蚀。D - 303 入口数据为 3.375mm/a,再生期间减薄 39.67μm,腐蚀虽然较前一挂片大,但由于该部位无法顺介质流向放置挂片,挂片只能正对介质流向放置,介质对其冲击较强,若考虑冲击减薄这一因素,则 D - 303 入口在本次再生期间的绝对减薄值还会减小。可见本次催化剂再生对系统造成的腐蚀很小。

3.2 FDW - 1 催化剂再生后的活性恢复

新鲜催化剂和再生催化剂的活性评价条件及结果列于表 7。由表 7 可见,FDW - 1 催化剂再生后活性恢复率很高。

表 7 FDW - 1 催化剂再生后活性恢复对比

项 目	新鲜剂	再生剂
	大庆催柴	大庆催柴
评价条件		
体积空速/h ⁻¹	1.14	1.27
反应温度/	363	345
氢油体积比	1700	1600
氢分压/MPa	5.1	5.7
评价结果		
柴油收率/%	89.73	87.71
活性恢复率/%	100	97.7

FDW - 1 新鲜剂、待生剂和再生剂在工业装置上的操作条件和运转结果分别列于表 8 和表 9。

由表 8 和表 9 可见,催化剂再生后,在进料为大庆催柴时反应器入口可降低 35°,总温降增加

8°,说明 FDW - 1 催化剂的活性恢复良好。

表 8 FDW - 1 催化剂再生前后原料及产品性质

项 目	新鲜剂		再生前		再生后	
	原料油	产品柴油	原料油	产品柴油	原料油	产品柴油
速度/g cm ⁻³	0.8620	0.8648	0.8766	0.9048	0.8705	0.8750
馏程/						
HK	180	164	175	173	187	179
10 %	227	192	205	205	215	208
50 %	314	258	330	297	265	245
90 %	360	325	> 370	> 370	344	329
95 %					357	344
KK	380	365			371	361
凝点/	14	< - 30	20	< - 30	0	- 35

表 9 临氢降凝装置主要工艺参数

项 目	新鲜剂	再生前	再生后
进料量/t h ⁻¹	26.03	17.4	29.44
体积空速/h ⁻¹	1.14	0.75	1.27
氢油体积比	1700	1800	1600
高分压力/MPa	6.0	7.64	7.14
氢分压/MPa	5.1	6.1	5.7
循环氢流量/NM ³ h ⁻¹	54000	36000	53000
R - 302 入口温度/	363	380	345
R - 302 总温降/	23	3	11

4 结 论

(1) R - 302 反应器中的 3881 及 3926 催化剂经过三个阶段(355、385、455)的烧焦,催化剂上的硫和炭基本被烧掉;并且烧焦过程中催化剂床层温升全部控制在规定的范围内。

(2) 再生的关键操作之一是防止和减少设备腐蚀,从测试数据看,此次再生腐蚀控制比较好,设备腐蚀较小。

(3) 再生后催化剂的工业运转表明,FDW - 1 催化剂具有良好的再生性能,工业装置上可以通过器内氮气 - 空气循环再生使其恢复较高的活性。解决了含硫催化剂的再生问题,为催化剂的重复使用和今后推广应用提供了经验。

参考文献:

[1] 王晓璐,张世宏. FH - 5 加氢精制催化剂的工业再生[J]. 炼油设计,1996,26(4):51 - 56.
 [2] 刘纪瑞,彭焱. 加氢精制 - 临氢降凝组合工艺生产优质低凝柴油的工艺研究[J]. 黑龙江石油化工,1999,10(2):1 - 3.
 (10):88 - 92.
 [2] 洪仁英,硅烷交联聚乙稀新材料的研究[J]. 塑料科技,1981,(2):19 - 30.
 [3] 邹元传,等. 硅烷交联聚乙烯绝缘料[C]. 中国电工技术学会 96 年度论文集,哈尔滨理工大学学报专辑,1996,(8):1 - 5.

(上接第 140 页)

化学交联电缆的厂家,开发中低压交联电缆品种的好途径,而且经济效益很好。

参考文献:

[1] 布来恩 托马斯. Using siololas technology[J], Wire journal, 1987,