

硅烷接枝交联聚乙烯技术*

段景宽, 罗炎, 王亚珍

(桂林电子工业学院 信息材料科学与工程系, 广西 桂林 541004)

摘要: 在讨论硅烷接枝交联聚乙烯技术原理和生产工艺的基础上, 对影响硅烷接枝交联聚乙烯的主要因素进行了探讨, 提出了相关的解决办法以及最佳用量和合适的工艺条件, 如基础树脂的选择原则和注意事项、各种助剂的选择及最佳用量、接枝工艺、交联工艺以及接枝设备的选择等。同时预测了硅烷接枝交联聚乙烯技术今后发展的方向以及提出了相关的建议。

关键词: 聚乙烯; 接枝; 交联

中图分类号: TQ 325.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-7437(2005)03-84-05

引言

聚乙烯由于其结构特点, 不能承受较高的使用温度, 加之机械强度较低, 限制了它在许多领域的应用。为了改善聚乙烯的耐热和机械性能, 行之有效的方法是对其进行交联改性^[1]。工业上聚乙烯交联主要有三种方法: 辐射、过氧化物、硅烷接枝交联。由于设备昂贵, 辐射交联受到了极大限制, 过氧化物交联过程不易控制, 制品的质量难以保证, 硅烷接枝交联技术成为国内外学者研究的热点。

1 硅烷接枝交联聚乙烯原理及工艺

聚乙烯硅烷接枝交联是在其大分子链间形成化学键, 以取代原来的范德华力, 聚乙烯分子就变成三维的网状结构。这一技术包括接枝和交联两个过程。接枝过程中, 聚乙烯大分子在游离引发剂, 如过氧化物, 热解成的自由基作用下失去叔碳原子上的H原子或者打开主链上的C=C键产生自由基, 该自由基与乙烯基硅烷中-CH=CH₂基反应, 同时发生链转移, 生成含有三氧基硅酯基的接枝聚合物。交联过程中, 接枝聚合物首先在水的作用下发生水解生成硅醇, 然后-OH与邻近的-Si-O-H基团缩合形成-Si-O-Si-键, 从而使大分子之间产生交联, 聚乙烯成为网状结构。

自1976英国贝尔格雷夫公司生产硅烷交联聚乙烯以来^[2], 硅烷接枝交联聚乙烯主要有“两步法”和“一步法”两种生产工艺。“两步法”来源于道康宁公司的Sioplas技术: 第一步硅烷接枝聚乙烯粒料和催化母料的混炼挤出制备; 第二步接枝聚乙烯粒料和催化母料挤出成型, 制品在热水或低压蒸汽下进行交联。“一步法”起源于Monosil技术^[3], 它是通过特制的精密计量系统, 将原料一次性进入专门设计的反应挤出机中, 一步完成接枝和成型的工艺。这两种工艺各有特点: “两步法”在成型过程中防止了过早产生交联, 物料流动性较好, 易于加工。另外, 可根据需要在接枝料和催化母料共混时加入其他助剂, 改善和提高性能。其缺点在于操作周期长、接枝原料存放期短、批量间质量不均以及设备庞大、操作及原料成本高等。“一步法”成型工艺简单, 设备少, 生产较为经济。其缺点在于接枝和成型过程中, 产生一定的交联物, 使物料的流动性下降, 给成型生产带来一定困难。

2 影响硅烷接枝交联聚乙烯的因素

2.1 基础树脂

资料介绍^[4], 烯烃的均聚物和共聚物都可被不饱和和硅烷接枝交联。聚乙烯树脂因其大分子内部结构、熔融指数以及添加助剂的不同, 对接枝交联产生不同的影响。文献^[5]指出, 聚乙烯大分子链结构对接枝反

* 收稿日期: 2004-09-24

作者简介: 段景宽(1972-)男, 山东济宁市人, 桂林电子工业学院信息材料科学与工程系硕士研究生, 工程师, 主要从事高分子材料的合成、加工与应用

应起着非常重要的作用。文献[2]中对六种LDPE和十种HDPE在配方及工艺基本相同的条件下进行了试验,发现在配方、熔融接枝、水解缩聚、交联等工艺条件基本相同时,凝胶率有差异。

选择基础树脂除要考虑其品种外,还应注意聚乙烯树脂的流动性。试验发现^[6],聚乙烯接枝后的熔体流动速率明显减小,原因是在熔融挤出接枝反应中产生的聚乙烯大分子自由基,一部分因偶合反应导致了大分子的扩链、支化或凝胶,从而引起接枝物熔体流动速率下降。不同聚乙烯因其结构不同,接枝前后熔体流动速率下降的程度是不同的。具体生产中,单独的一种树脂很难满足综合性能要求,通常采用几种树脂共混的办法来调节树脂的基本特性,以希望达到预期的聚乙烯交联制品^[6-8]。笔者研究发现,用聚乙烯两元或三元共混,可以得到综合性能较好的硅烷接枝交联制品^[9]。另外,本技术对聚合物的含水量有严格要求,硅烷遇到聚合物中的水分会发生水解并产生预交联,将严重影响产品的品质,所以聚合物在使用前要进行干燥处理。在研究中^[9],笔者还发现聚乙烯粉状料的接枝和交联效果要好于聚乙烯粒状料。可能由于聚乙烯粉状料中的添加剂较少以及液体交联助剂容易加入且易分散所致。

2.2 引发剂

硅烷接枝交联聚乙烯常用的引发剂为过氧化二异丙苯(DCP),其分解温度及半衰期都能满足聚乙烯树脂与有机硅单体熔融接枝反应条件^[2]。研究发现,当其他条件一定的情况下,随着DCP用量的增加,聚乙烯接枝效率有所变化,具体情况可以间接地从凝胶含量的变化上反映出来(见图1)。当DCP的含量超过一极限值时,凝胶含量反而下降,这时C-C偶合的交联反应占主要地位,致使聚乙烯的流动性降低,对接枝料的加工性能产生很大的影响,对成品的加工

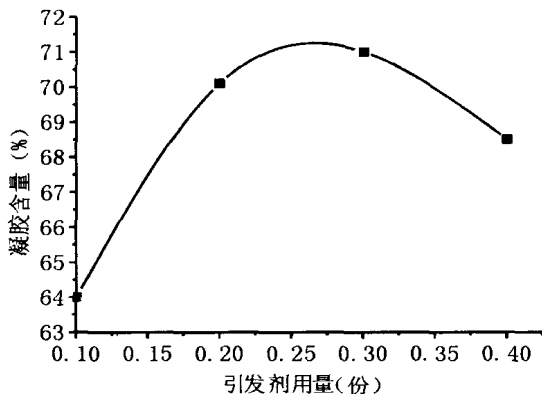


图1 引发剂含量与凝胶含量的关系

也产生不利影响。DCP的用量一般为0.05~0.5份。另外,还要特别注意DCP均匀分散的问题。在大量的C-C发生均裂之前,应把DCP有效的分散到聚合物熔体中去,保证在聚乙烯某点DCP和硅烷单体共同存在。这样才可能保证硅烷单体有效地接枝到聚乙烯分子上,从而提高接枝率,减少C-C偶合交联的发生。解决DCP分散的问题采取的方法是把它溶解在交联剂中,或用溶剂把DCP溶解后加入。

2.3 交联剂

一般采用乙烯基不饱和和硅烷作为交联剂,包括乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。这两种硅烷又有不同,乙烯基乙氧基硅烷的水解速率小于乙烯基甲氧基硅烷水解速率^[10],所以为防止接枝聚乙烯过早水解而交联,选择乙烯基乙氧基硅烷为佳,但乙烯基甲氧基硅烷可以相应缩短制品交联固化时间。理想的用法是两者按一定的比例合二为一来使用。当其他条件不变时,随着交联剂用量的增加,接枝密度逐渐增加。当用量达到一定程度后,接枝反应到达饱和极限,超过此临界值用量,接枝率变化很小。多余的硅烷只能游离于聚乙烯中,可起润滑作用,但是也有可能引起预交联和粘料^[11],而且甚至可能形成弱应力点,当然也不经济。交联剂用量一般应在0.5~4份之间(见图2)。

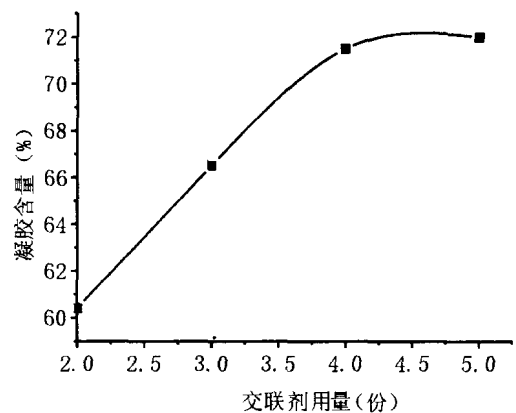


图2 交联剂含量与凝胶含量的关系

2.4 抗氧化剂

为保证聚乙烯加工过程中的稳定性及其制品的使用寿命,需要加入抗氧化剂。抗氧化剂若在接枝之前加入,会对硅烷接枝反应产生明显影响,尤其是自由基的捕获剂类型的抗氧化剂,因为它们会捕获聚乙烯自由基,抑制接枝反应。所以接枝过程中抗氧化剂的添加要慎重,应选择合适的抗氧化剂。常用的抗氧化剂有抗氧剂330, 168, 1010, RD及其它的芳香胺类稳定剂。也可采用复配抗氧化剂。“两步法”工艺生产硅烷接枝交联聚

乙烯,在接枝料生产过程中可不加抗氧剂或只加入非自由基的捕获剂类型的抗氧剂,在催化料中加足抗氧剂,来满足物料的稳定性。一般来说,随着抗氧剂含量增加,接枝和交联程度降低,当达到一定程度后,这种影响变的很小。根据要求不同,抗氧剂添加量也不同,一般抗氧剂含量不大于1份。

2.5 交联催化剂

最通用的催化剂是二月桂酸二丁锡酯(DBD TL)。其用量为0.02~0.15份。加入交联催化剂一般有两种形式,一种是直接加入到聚乙烯料中或者以母料形式加入;另一种是在制品的外表面涂上一层催化剂。第一种方法使用居多。加入交联催化剂必须保证在整个聚乙烯制品中均匀分散。如若以母料形式加入,必须注意接枝料和催化母料的熔体指数要尽量相同或相近,这样才能保证催化剂均匀分散。

2.6 阻聚剂

在硅烷接枝和交联过程中不可避免地发生很多副反应,这些副反应对交联聚乙烯的加工和储存性能不利,所以尽量减少这类反应的发生。为了降低这些副反应,笔者^[9]采取的途径是在接枝过程中加入复配阻聚剂。它能有效地能降低C-C偶合的发生,体系的粘度明显降低,提高了接枝料的加工性能。另外,这种阻聚剂还包含饱和的硅烷成分,这种成分与接枝上的不饱和硅烷水解的竞聚率不同,在相同的条件下这种阻聚剂首先水解,从而降低了接枝聚乙烯的水解,提高了接枝料的长期稳定性。图3给出了加有这种阻聚剂的接枝聚乙烯熔体流动速率的变化情况,可以看

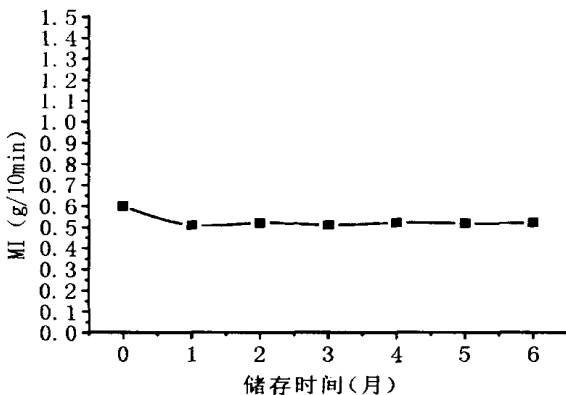


图3 储存时间与熔体流动速率的关系

出接枝料在储存第一个月,熔体流动速率下降幅度较大,以后在,熔体流动速率的变化不大,这说明本专用料的长期储存稳定性较好,加入复配阻聚剂对聚乙烯接枝和交联是有帮助的。

2.7 接枝/交联工艺

2.7.1 接枝工艺

影响聚乙烯硅烷接枝的主要工艺因素是挤出温度和挤出速度。接枝反应的速度主要取决于接枝引发剂的分解速度,而接枝引发剂的分解速度又强烈地依赖于挤出温度。随着温度升高,引发剂的半衰期降低,提高挤出温度有利于提高接枝反应速度。但挤出温度过高,硅烷单体挥发,降低了接枝率。研究中发现,挤出温度控制不当,挤出物会出现明显胀大、鲨鱼皮和熔体破裂现象。聚乙烯硅烷接枝反应温度一般控制在190~210之间。

挤出机预混段的功能是固液反应物料进行充分混合,聚乙烯开始熔融。温度升高有利于混合分散,但是温度过高,过氧化物过早开始分解,而使物料在机筒内发生预交联,物料的熔体指数开始下降,粘度增加,致使加工困难,接枝料的质量下降。在均化段和计量段,温度可以适当提高,因为在这两段,过氧化物必须快速而完全分解,接枝率提高至配方极限水平,同时必须保证预交联在加工可接受的范围。虽然提高机颈和口模的温度可以提高接枝率,但是不理想,只能起到对挤出料条的表观改善。下面列举了两步法生产电线电缆(LDPE)和两步法生产聚乙烯管材(HDPE)接枝料的典型温度条件:

表1 两步法电线电缆和聚乙烯管材接枝料的典型温度条件

熔体温度区	两步法电线电缆 (LDPE)	两步法管材 (HDPE)
第一段	140	150
第二段	145	160
第三段	120 (硅烷加入)	130 (硅烷加入)
第四段	160	160
第五段	170	180
第六段	180	195
第七段	190	200
第八段	205	210
口模	195	205

挤出速度由挤出机的转速和喂料速度来控制。挤出机转速决定物料在挤出机中停留的时间(反应时间)和混合效果。停留时间太短,过氧化物分解不完全,降低接枝率,更主要的是残留过氧化物会直接影响接枝料的长期稳定性以及制品的成型性和外观。停留时间过长,挤出物料的粘度增加而影响加工性能。一般来说,工艺上要求聚乙烯在挤出机中的平均停留时间应控制在引发剂分解半衰期的5~10倍^[12]。喂料速度不仅对停留时间有一定影响,而且喂料速度不同,螺槽的填充程度不同,因而影响螺杆对物料的混合和剪切作用。研究中发现,喂料过快,挤出的物料出

料不均匀, 表面不光滑, 呈竹节状, 工艺性能差。当然喂料太慢, 经济性不合算。

2.7.2 交联工艺

聚乙烯硅烷接枝物的制品在温水存在下才能交联。当交联剂和催化剂选定后, 交联速率主要有水分在聚乙烯制品中的扩散速率决定, 所以必须考虑制品的厚度、水温及时间。在满足需要的情况下, 应充分考虑经济性, 具体试验结果见图4~8^[13]。

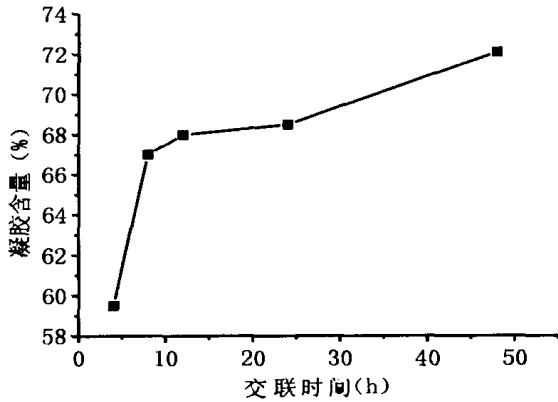


图4 交联时间与凝胶含量的关系

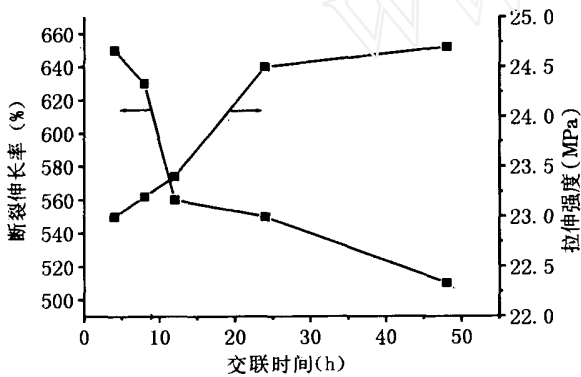


图5 交联时间与机械性能的关系

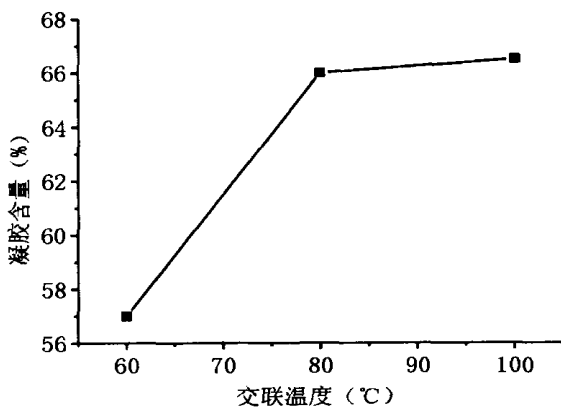


图6 交联温度与凝胶含量的关系

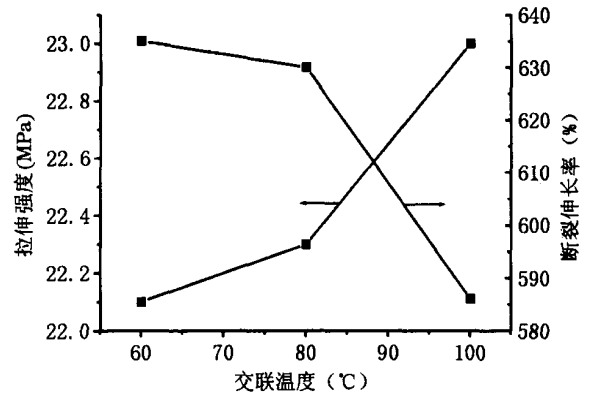


图7 交联温度与机械性能的关系

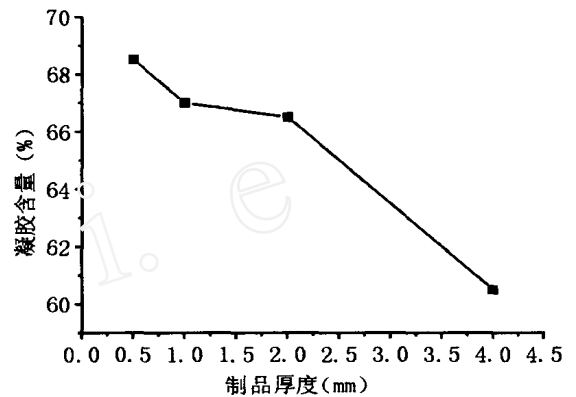


图8 制品厚度与凝胶含量的关系

2.8 接枝设备

聚乙烯硅烷接枝属于反应性挤出, 此过程必须在特定的挤出机中进行。由于硅烷接枝技术本身特点的限制, 必须要求在挤出过程中要有效地避免接枝高聚物的过度剪切, 而且能够保证物料在挤出机中能充分混合和充足的停留时间, 只有这样, 才能有利于接枝反应的顺利完成。就目前资料来看, 硅烷接枝反应成型设备主要有: 同向双螺杆挤出机/单螺杆挤出机双阶挤出机, 同向双螺杆反应性挤出机和四段式单螺杆反应性挤出机, 对不同的基础料所用设备的螺杆组合要求也不一样, 应根据自己的实际情况来决定所用挤出机的螺杆组合。

3 硅烷接枝交联聚乙烯技术的展望

(1) 液体原料加入的问题。可用液体原料浸润粉状载体树脂(微孔高聚物)的办法来实现。

(2) Sioplas 和 Monosil 技术都需要加入过氧化物作引发剂, 采用非终止式的自由基接枝反应, 同时加工过程中的少量水的存在, 而造成少量的交联存在(约10%, 包括Si-O-Si和C-C交联), 对连续加工

和产品性能有影响。1986年出现了共聚法交联,即 V isico 方法^[14],此法就是将乙烯基硅烷加入聚乙烯生产的高压反应釜直接获得硅烷可交联聚合物,以备成型加工。其特点可以方便地大剂量加入填料,而不影响材料的性能。此时挤出速度可比用一步法快30%^[15]。V isico 技术为我们提供了一个研究方向。

(3) 硅烷接枝交联聚乙烯是目前最经济而有效的获得新型高性能材料、特种材料或高附加价值的工艺,应瞄准这一契机,加快研究挤出技术的反应原理以及设计出不同性能、类型的挤出机。

(4) 应加大对交联速度方面的基础研究。硅烷改性聚乙烯浸泡在温水或水蒸汽中完成交联,交联速度非常慢,并且制品厚度也直接影响交联。为解决这一问题,国外的思路是在体系中加入一种或几种物质,通过化学或物理的方法,在特定的条件下(如高温),添加物释放出水,或几种添加物通过化学反应生成水和对交联反应呈惰性的物质。生成的水用于交联反应。所需的水分在聚合物内部解决,从而省去专门浸泡过程,而且能使制品交联均匀^[16]。而这方面的研究资料在国内较少,应用更少。因此,应拓宽这方面的研究利用。

(5) 接枝交联的副反应是不可避免的,但为了改善这一不利现象,国外已研究出这种预交联抑制剂,而国内则研究很少。国内科技工作者应加大这方面的研究和开发力度。

参考文献

[1] 愈强,李锦春,林明德,吕海波. 硅烷接枝交联聚乙烯的研究[J].

高分子材料科学与工程,1990,(4): 48- 52

- [2] 陈卫丰,严海标,柯清泉,郇华兴. 聚合物反应挤出加工技术及其应用[J]. 塑料科技,2001,(3): 23- 25
- [3] 吴大鸣,任冬云. 两步法硅烷交联聚乙烯及其制品加工[J]. 塑料工业,2001,(6): 26- 28
- [4] 仇武林,方鲲,麦堪成,曾汉民. 聚烯烃的硅烷接枝交联技术[J]. 高分子材料科学与工程,1998,(4): 136- 140
- [5] 李锦春,林明德,俞强,史宣华,焦邦杰. 链结构对硅烷接枝交联聚乙烯的影响[J]. 江苏石油化工学院学报,1997,(4): 10- 14
- [6] 曹胜先. 硅烷接枝交联聚乙烯体系的研究[J]. 黑龙江石油化工,1997,(2): 21- 25
- [7] 俞强,林明德,李锦春,王立志,傅廷壮. 硅烷接枝交联HDPE/LLDPE 的研究[J]. 石油化工高等学校学报,1999,12(3): 16- 22
- [8] 李忠明,张雁,杨鸣波,冯建民,黄锐. 硅烷接枝热水交联聚乙烯共混物的研究[J]. 塑料工业,1999,27(6): 1- 3
- [9] 段景宽,王秀丽,张广明,李静. 硅烷接枝交联HDPE 铝塑复合管专用料的研制[J]. 塑料,2005,(1): 35- 42
- [10] 李红西,朱爱荣. 一步法硅烷交联聚乙烯挤出工艺探讨[J]. 电线电缆,1996,(5): 37- 38
- [11] 金可中. 一步法硅烷接枝交联聚乙烯管生产线技术[J]. 化学建材,2000,(3): 16- 18
- [12] 刘颖,龙文保,吴大鸣,丁玉梅. 硅烷交联聚乙烯管材生产过程中的化学反应及其主要影响因素[J]. 塑料,2001,(4): 29- 31
- [13] 段景宽,王秀丽,张广明,李静. 硅烷交联HDPE 铝塑复合管专用料工艺的研究[J]. 工程塑料应用,2005,(1): 29- 33
- [14] 刘新民,谢雁,王展旭,潘炯玺. 硅烷交联高密度聚乙烯的正交实验研究[J]. 塑料科技,2001,(2): 14- 18
- [15] 杨鹰,杨序纲. 反应性加工的新型高分子共混材料[J]. 高分子材料科学与工程,1997,(3): 6- 10
- [16] 金可中. 聚乙烯交联技术与应用[J]. 化学建材,1998,(4): 11- 14

A Study on the Grafting of Vinyl Silane on to PE and the Cross-linking of Silane Grafted PE

DUAN Jing-kuan, LUO Yan, WANG Ya-zhen

(Dept of Information Material Science and Engineering, Guilin 541004, China)

Abstract The main effects on the grafting of vinyl silane onto PE and the cross-linking of silane grafted PE have been studied on the basis of the principles of the grafting of vinyl silane onto PE, the cross-linking of silane grafted PE and the processing technique. The resolutions of these main effects, the most optimum content and the most suitable processing technique have been given out, such as the choice of raw materials, the choice of various additives and their optimum content, the choice of grafting and cross-linking technique and the choice of the grafting machinery. At the same time, some suggestions and preview on the development of this technology have also been presented.

Key words: Polyethylene, grafting, cross-linking

(责任编辑 林建玲)