

·研究简报·

交联低密度聚乙烯交联程度表征方法的研究*

龚方红 俞 强 李锦春 林明德

(江苏石油化工学院化学化工系 常州 213016)

关键词 交联聚乙烯, 凝胶含量, 平衡溶胀, 交联密度, Huggins 参数

硅烷交联法和过氧化物交联法是聚乙烯交联改性的两种重要方法^[1], 以往的文献上通常都以凝胶含量来表征这两种方法制备的交联产物的交联程度^[2~6], 但是在实践中我们发现, 凝胶含量基本相同的硅烷交联聚乙烯和过氧化物交联聚乙烯的性能存在着很大的差异, 例如在 70℃ 的二甲苯中凝胶含量为 62% 的过氧化物交联低密度聚乙烯(LDPE)的平衡溶胀比是相同凝胶含量的硅烷交联 LDPE 的 4 倍, 150℃ 时凝胶含量为 70% 的硅烷交联聚乙烯的热延伸率比相同凝胶含量的过氧化物交联聚乙烯小三倍, 而且二者的结晶行为和结晶度也有很大的差异^[7]. 本文通过凝胶含量、平衡溶胀、热延伸率 and 高温模量等的测定与比较, 研究了交联 LDPE 交联程度的表征方法.

1 主要原料

低密度聚乙烯(LDPE), MFR $\approx$ 2.0; 乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO), 美国奥斯佳; 过氧化二异丙苯(DCP), 工业品; 二月桂酸二丁基锡(有机锡), CR, 天津化学试剂厂; 抗氧剂 1010, 工业品.

2 样品制备

将 LDPE、VTMO、DCP、抗氧剂 1010 混合均匀加入双螺杆挤出机(TE-34, 化工部化机研究院), 熔融挤出, 制得硅烷接枝聚乙烯, 称为 A 组分. 将 LDPE 与有机锡按一定比例混合挤出, 制得 B 组分. 在双辊练塑机上将 A、B 组分按 A/B = 95/5 混合均匀, 放入不同温度的热水, 交联一定时间, 可得硅烷交联 LDPE. 在双辊练塑机上将 LDPE、DCP 混合均匀, 然后在平板硫化机中交联, 制得过氧化物交联 LDPE.

3 凝胶含量的测定

凝胶含量的测定参见文献[7].

4 平衡溶胀比的测定

分别以沸腾的苯和 70℃ 的二甲苯为溶剂进行交联物的平衡溶胀实验, 计算平衡溶胀比.

5 热延伸实验

在 120℃ 的恒温烘箱中, 使试样工作区域的横截面上承受 0.1MPa 的静态拉伸应力, 5min 后测定试样的热延伸率.

6 交联密度的测定

在带有恒温箱的电子万能材料试验机(AG-2000A 型, 日本岛津)上进行交联物的高温力学性能的测定, 控制恒温箱的温度为 120℃, 拉伸试验参照 ASTM-638, 拉伸速率定为 10mm/min. 120℃ 时 LDPE 的结晶已经熔融, 此时化学交联决定交联物的力学性能. 根据橡胶弹性理论, 计算出交联密度^[8].

7 交联剂用量对凝胶含量的影响

当其它条件相同时, 硅烷交联聚乙烯的凝胶含量随硅烷(A171)用量增加而增加, 当 A171 用量超过

* 1998-01-21 收稿, 1999-04-10 修稿

2.0phr 时,凝胶含量不再有明显的变化.过氧化物交联聚乙烯也有类似的规律,当交联剂 DCP 的用量超过 0.2phr 时,凝胶含量也不再有明显的增加.

8 凝胶含量与平衡溶胀比的关系

图 1 和图 2 分别是在 70℃ 的二甲苯中和沸腾的苯中交联聚乙烯的凝胶含量与平衡溶胀比的关系图.从图 1 可以发现,70℃ 的二甲苯只能有限溶胀未交联 LDPE,此时它还不能破坏 LDPE 的所有结晶,溶剂只能渗入晶片之间的非晶区,这时的晶片起到了一种类似于物理交联点的作用,我们测得的平衡溶胀比实际上是这种物理交联与化学交联贡献的总和.对于硅烷交联聚乙烯,随着凝胶含量的增大,平衡溶胀比略有下降,这是因为硅烷交联聚乙烯的水解缩合反应是在结晶存在下完成的,交联反应对结晶的妨碍不大,而只使非晶区的分子链的活动受到进一步约束,导致平衡溶胀比比纯 LDPE 略有下降.过氧化物交联聚乙烯在二甲苯中的平衡溶胀比与凝胶含量的关系则十分有趣,它的变化曲线在凝胶含量为 65% 左右出现一个最大值,这是因为过氧化物交联聚乙烯的交联反应发生在聚乙烯的熔融态,当凝胶含量较低时,交联的形成会在一定程度上影响结晶,导致上述的物理交联点减少,而非晶区形成的化学交联点还不足以弥补物理交联点的减少,所以平衡溶胀比增大;随着凝胶含量的提高,化学交联点的增加抵消了物理交联减少的影响,平衡溶胀比下降,这样曲线上出现了一个最高点.

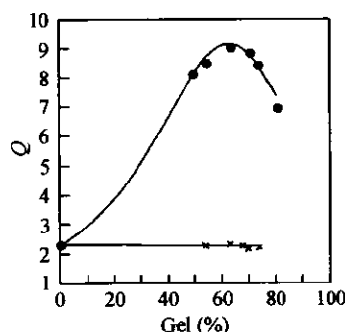


Fig.1 Relationship between gel content and equilibrium swelling ratio Q in xylene at 70°C

×: silane crosslinking LDPE, •: DCP crosslinking LDPE

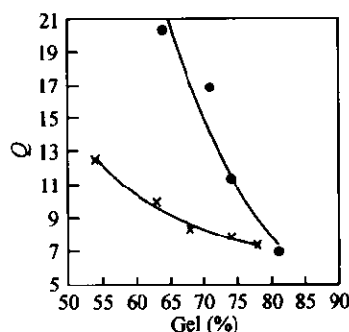


Fig.2 Relationship between gel content and equilibrium swelling ratio Q in boiling benzene

×: silane crosslinking LDPE, •: DCP crosslinking LDPE

未交联 LDPE 可以完全溶解于沸腾的苯,所以沸腾苯中的平衡溶胀比只包含化学交联的贡献.如果用样品余重比原重,得到的数据与沸腾二甲苯抽提所测定的凝胶含量基本相符,这也证明了在沸腾的苯中结晶已全部破坏的观点.当凝胶含量基本相同时,DCP 交联聚乙烯的平衡溶胀比远大于硅烷交联聚乙烯的,并且在凝胶含量较低时这种差距更大,这说明硅烷交联聚乙烯的化学交联密度大于 DCP 交联聚乙烯,这可能与硅烷上的活性点较多,在凝胶含量相同时,有可能形成更多的交联有关.

9 交联度对高温弹性模量的影响

在带恒温箱的电子材料试验机上进行了交联物的高温拉伸试验.按照橡胶弹性理论,有以下关系式: $\sigma = G(\lambda - 1/\lambda^2)$.式中 σ 为应力, λ 为应变, G 为剪切模量.

作过氧化物交联聚乙烯和硅烷交联聚乙烯试样的 $\sigma - (\lambda - 1/\lambda^2)$ 图,可以发现当试样的形变较小时 ($\lambda < 1.5$),实验数据能较好地成线性关系,而当形变较大时 ($\lambda > 1.5$),曲线就偏离直线,并且交联密度越小,这种偏离的趋势就出现得愈大并且越早.当凝胶含量相同时,硅烷交联聚乙烯的线性关系符合较好,这也与硅烷交联聚乙烯的交联密度较大有关.

对 σ 和 $(\lambda - 1/\lambda^2)$ 直线部分进行线性回归, 其斜率即为交联聚乙烯的剪切模量 G . 按 120°C 时 LDPE 的密度 ρ 为 $0.81\text{g}/\text{cm}^3$, 则可以计算出交联物交联点间的平均分子量 M_c . 图 3 反映出了两种交联聚乙烯的凝胶含量与交联密度之间的关系.

从图 3 还可以看出当凝胶含量相等时 DCP 交联聚乙烯的交联密度小于硅烷交联聚乙烯, 这一方面验证了平衡溶胀法的实验结果, 另一方面进一步说明了单纯采用凝胶含量来表征交联程度的不足之处.

我们将交联密度(即交联点间平均分子量)与平衡溶胀比作图得图 4. 从图中可以看出不管是 DCP 交联聚乙烯还是硅烷交联聚乙烯, 它们的交联密度与平衡溶胀比的关系能较好地同一条曲线上. 这就说明如果用交联密度或沸腾苯中的平衡溶胀比来表征交联程度, 就能较好地比较不同方法交联 LDPE 的高温力学性能.

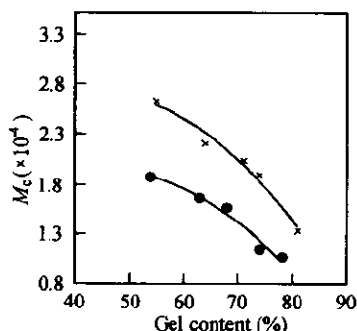


Fig. 3 Plot of gel content versus M_c .

×: silane crosslinking LDPE;
●: DCP crosslinking LDPE

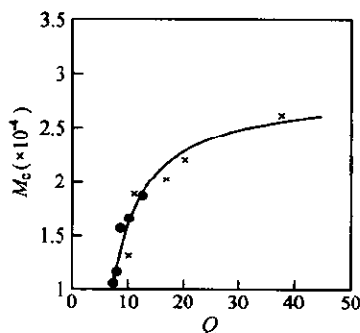


Fig. 4 Relationship between M_c and equilibrium swelling ratio Q in boiling benzene

×: silane crosslinking LDPE, ●: DCP crosslinking LDPE

10 凝胶含量和交联密度与热延伸率的关系

在 120°C 的恒温烘箱内, 测定各样条在恒应力 0.1MPa 在下 5min 时的应变(此时的形变基本不变), 作恒应力下应变与凝胶含量和交联密度关系图如图 5, 从图中可以看出, 随着凝胶含量的增大硅烷交联聚乙烯和过氧化物交联聚乙烯的热延伸率均降低, 而在相同的凝胶含量下过氧化物交联聚乙烯的热延伸率大于硅烷交联聚乙烯. 我们的实验温度高于聚乙烯的熔点, 这时对高弹性的贡献都来自化学交联,

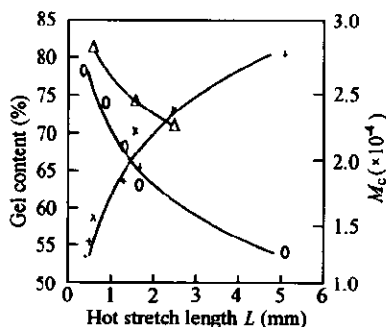


Fig. 5 Plot of hot stretch length versus Gel content and M_c .

o, +: silane crosslinking LDPE; Δ, ×: DCP crosslinking LDPE

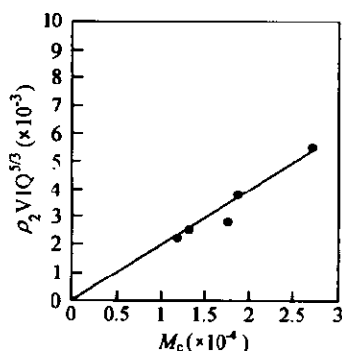


Fig. 6 Plot of M_c versus $(\rho_1 V_1 Q^{5/3})$ for LDPE

这再次证明了相同凝胶含量下硅烷交联聚乙烯的交联密度大于过氧化物交联聚乙烯.从图 5 还可以看出不管是 DCP 交联聚乙烯还是硅烷交联聚乙烯,它们的交联密度与热延伸率的关系能较好地在同一条曲线上.这就再次说明交联密度是比凝胶含量更好的表征交联聚乙烯交联程度的参数.

11 LDPE 在沸腾的苯体系中苯的 Huggins 参数的测定

交联结构的高聚物在溶剂中进行平衡溶胀时,有效链的平均分子量 M_c 与平衡溶胀比 Q 之间存在以下的关系式^[8]:

$$\frac{M_c}{\rho_2 V_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) = Q^{5/3}$$

式中 ρ_2 是高聚物的密度; M_c 是有效链的平衡分子量; χ_1 是 Huggins 参数; V_1 是溶剂的摩尔体积; Q 是平衡溶胀比.

采用高温模量法测定的交联聚乙烯的交联密度 M_c 和平衡溶胀法测定的平衡溶胀比 Q ,再根据上式,以 M_c 对 $(\rho_2 V_1 Q^{5/3})$ 作图,直线的斜率即为 $(1/2 - \chi_1)$.从图 6 可求出 LDPE-沸腾苯体系的 Huggins 参数 $\chi_1 = 0.30$.

REFERENCES

- 1 Sultan B A, Palmot M. Plastic Rubber and Composites Processing and Application, 1989, 21:1579~1591
- 2 Wong W K, Varrall D C. Polymer, 1994, 25:5447~5452
- 3 Sen A K, Mukherjee B. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44:1153~1164
- 4 Chao Shengxian(曹胜先). Plastic Science Engineering (塑料科技), 1996, 3:10~15
- 5 Scott H G. US pat. 3646155. 1972-05-08
- 6 Jian Tao(蒋涛), Ceng Banlu(曾邦禄). Plastic Industry (塑料工业), 1996, 1:56~58
- 7 Gong Fanghong(龚方红), Li Jinchun(李锦春), Yu Qiang(俞强), Lin Mingde(林明德). Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 1998, 5:31~34
- 8 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics (高分子物理), Shanghai: Fudan university press, 1990. 329~334; 338~340

CHARACTERIZATION OF CROSSLINKING DEGREE OF LDPE VULCANIZATES

GONG Fanghong, YU Qiang, LI Jinchun, LIN Mingde

(Department of Material, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016)

Abstract The structure and properties of peroxide-crosslinked LDPE and silane-crosslinked LDPE were compared in gel content, equilibrium swelling ratio and high temperature modulus. The crosslinking densities of LDPE vulcanizates were measured by the method of high temperature modulus. When the two kinds of crosslinking LDPE's gel contents are similar, the crosslinked densities of peroxide-crosslinking LDPE are obviously smaller than those of silane-crosslinked LDPE. Using equilibrium swelling ratio or crosslinked density to characterize the crosslinking degree of LDPE vulcanizates is more appropriate than using gel content. The Huggins parameter of LDPE/boiling benzene system was also determined as 0.30.

Key words Crosslinked LDPE, Gel content, Equilibrium swelling, Crosslinking density, Huggins parameter