

·简报·

交联助剂对 LLDPE/EPDM 共混物 辐射交联的影响

朱光明

(西北工业大学化工系 西安 710072)

徐前永 施永勤

(西北核技术研究所 西安 710024)

摘要 线性低密度聚乙烯(LLDPE)和三元乙丙橡胶(EPDM)的共混物可作为交联电缆的护套材料,但 LLDPE 的枝化度低,所需辐射交联的剂量较高。为了克服这个不足,本研究试图通过添加交联助剂的方法来降低辐射交联剂量,提高生产效率。报道了三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTMA)、季戊四醇四丙烯酸酯(PETA)、硫磺等对 LLDPE/EPDM 共混物的辐射交联所产生影响的试验结果,测得了 3 种助剂的用量、辐射剂量对共混物的凝胶含量、力学性能及热老化性能的影响规律。结果表明,上述 3 种交联助剂均可不同程度地降低辐射交联的剂量,而硫磺的效果最好,且具有价格低、添加方便等优点,应为首选。

关键词 LLDPE/EPDM 共混物, 辐射交联, 护套材料, 热收缩材料

中图分类号 O69

近 20 年以来,利用辐射手段对高分子材料进行改性已取得了极大的进展,辐射交联电线电缆、辐射交联热收缩材料已得到了广泛的应用^[1-4]。高分子材料的辐射交联不仅可以提高材料的强度、耐热性、尺寸稳定性、阻燃性等性能,而且还可实现生产工艺的连续化和自动化。线性低密度聚乙烯(LLDPE)为枝化度较低的聚乙烯品种,与普通的高压聚乙烯相比,具有耐老化、强度高、韧性好等特点;三元乙丙橡胶(EPDM)为绝缘性能、耐热性能和抗老化的胶种,LLDPE 和 EPDM 共混并经辐射交联可望制得强度高、韧性好、耐老化的架空电线电缆、光纤、船用电缆等护套,也可制得耐热温度高、韧性好、耐老化的热收缩材料。本工作结合实际生产的需要研究了 LLDPE/EPDM 共混物的辐射交联规律以及多官能团单体等助剂对共混物辐射交联的影响。

1 实验方法

LLDPE,牌号 7407,MI1.2,密度 0.918,大庆石油化工厂生产;EPDM,日本三井公司产品,不饱和度 0.3%—0.6%。先将 EPDM 在低于 50℃的双辊炼塑机上,塑炼 20—30min,然后升温至 120℃,再依次加入 LLDPE、碳黑、硫磺等助剂共混 15—20min,下片;在不锈钢模具中

国防科研预研经费(97211703)资助

第一作者:朱光明,男,1963 年 1 月出生,1987 年 6 月兰州大学硕士毕业,应用化学专业,副教授

收稿日期:初稿 2001—05—15, 修回 2001—06—25

热压成 2 mm 厚的试片,在限量空气的条件下用 γ 射线辐照。辐照源为 ^{60}Co 板源,剂量率 $4 \times 10^3 \text{ Gy/h}$ 。力学性能测试按 GB1039-92、GB1040-92 进行。凝胶含量的测定方法是将样品剪碎后,包于铜网中,用 1:1 的甲苯二甲苯混合溶剂,抽提 48h 以上,取出,用乙醇洗涤后放烘箱中烘干,称重,得凝胶含量 $\text{Gel}\% = (\text{凝胶重}/\text{原试样重}) \times 100\%$ 。在老化试验箱中,于 120°C 连续恒温 168h 后,再测试其力学性能的变化情况。抗张强度保持率 $K_1 = (\text{老化后的抗张强度}/\text{老化前的抗张强度}) \times 100\%$,断裂伸长率保持率 $K_2 = (\text{老化后的断裂伸长率}/\text{老化前的断裂伸长率}) \times 100\%$ 。

2 结果和讨论

2.1 不同交联助剂对 LLDPE-EPDM 的辐射交联特性及力学性能的影响

本文测得了 50:50 的 LLDPE-EPDM 共混物,添加 2 份不同交联助剂时的辐射交联特性及力学性能,其结果见图 1 和图 2。由图 1 可以看出,在剂量较低时,随着辐射交联剂量的增加,共混物的凝胶含量迅速增加,辐射剂量超过 100 kGy 后,共混物的凝胶含量随剂量的增加趋势较平缓。比较交联助剂对共混物凝胶含量的影响后可以发现, TMPTMA、PETA、硫磺对 LLDPE-EPDM 共混物的辐射交联都有明显的促进作用。其中, TMPTMA、PETA 对交联的促进作用是由于它们的分子中都含有烯键,在射线的作用下容易打开,而起到交联剂的作用^[1,5]。使我们感兴趣的是硫磺在射线的作用下对共混物的交联具有更强的促进作用,这可能是由于 S_8 单质在射线的作用下, S-S 键比双键更容易打断,解离出更多的自由基引发聚合物的交联。

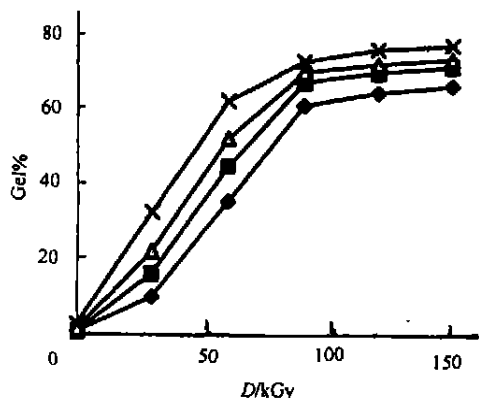


Fig. 1 Relation of radiation dose and gel %
◆ No agent, ■ TMPTMA, △ PETA, × S

共混物的抗张强度随着辐射剂量的增加也呈升高的趋势,其规律性和凝胶含量随辐射剂量的变化相似,这主要是因为共混物交联后,提高了材料的强度。

2.2 交联助剂用量对 LLDPE-EPDM 的辐射交联及力学性能的影响

本文还研究了交联助剂用量不同时对 LLDPE-EPDM 的辐射交联特性及力学性能的影响规律,其结果见图 3 和图 4。

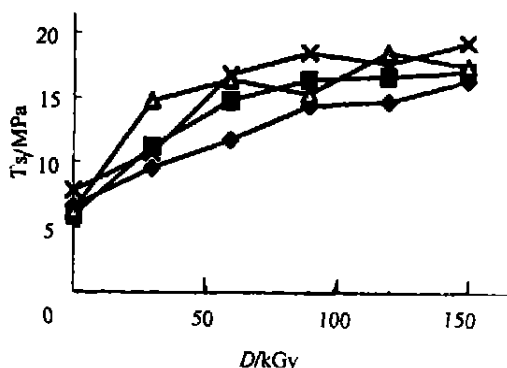


Fig. 2 The relation of tensile strength and dose
◆ No agent, ■ TMPTMA, △ PETA, × S

从图 3 可见,随着交联助剂用量的增加,共混物的凝胶含量呈升高的趋势;另外,加 PETA 样品的交联度要比加同量的 TMPTMA 样品的高。这些都表明由交联助剂提供的不饱和双键的数目越多,辐射交联效应越大;也间接说明了交联助剂实际参与了交联反应^[5]。加硫磺样品的交联度要比加同量的 TMPTMA、PETA 样品的交联度都要高,这可能与具有 S₈ 结构的 S—S 键的键能较低,更容易被射线打断,产生更多的自由基有关。一些相关的化学键的键能如表 1 所示^[6]。

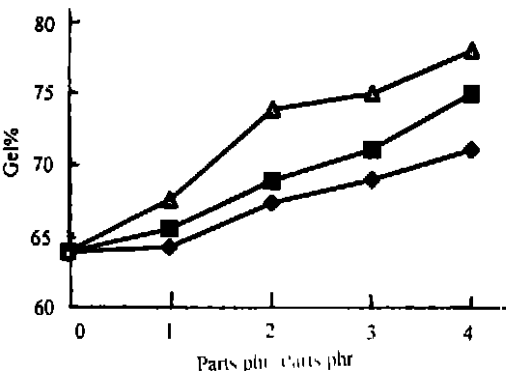


Fig. 3 Relation of crosslinking agent ang gel %
◆ TMPTA, ■ PETA, △ S

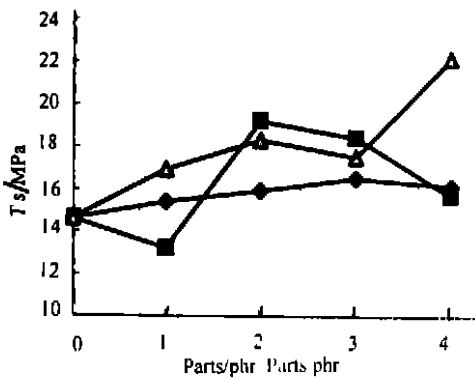


Fig. 4 Effect of usage on tensile strength
◆ TMPTA, ■ PETA, △ S

Tab. 1 Bonding energy of some related chemical bonds

Chemical bond	C—C	C=C	C—H	S—S
Bonding energy/kJ·mol ⁻¹	347	611	414	264

交联助剂对 LLDPE—EPDM 共混物的抗张强度的影响规律见图 4,由图 4 可见,在交联助剂用量较小时,抗张强度基本随用量的增加而呈升高的趋势,这与凝胶含量的增加是一致的。而当交联助剂用量较大时,抗张强度有下降的趋势,这可能是由于部分交联剂单体起了增塑剂的作用,导致抗张强度有所降低。

2.3 120℃,168h 老化后的性能

我们分别测试了辐照剂量为 120kGy、交联助剂含量为 2 份的样品,在老化实验箱中,120℃的条件下,经 168h 连续老化后的性能结果列于表 2。

Tab. 2 Heat aging properties of LLDPE/EPDM(1:1)blends (Radiated 120kGy)

		No agent	T MPTA	PETA	S
Gel %	Before aging	60.2	68.9	71	75
	After aging	61.1	70.3	73.3	83
T _s /MPa	Before aging	14.6	15.6	18.4	17.5
	After aging	15.6	19.3	21.2	22.8
E %	K ₁	107	117	115	130
	Before aging	589	645	676	606
	After aging	612	589	621	528
	K ₂	104	91	92	87

Other agent ;carbon—black 20 parts

从表 2 可以看出,老化后共混物的凝胶含量和抗张强度均有不同程度的提高,这可能有 3 方面的原因^[7-9], (1) 由于辐照后残存的自由基,在热的作用下活化,引发共混物的进一步交联;(2) 在热的作用下,三元乙丙橡胶和交联助剂中剩余的双键也可能打开,引发共混物的交联;(3) 硫磺在热的作用下,生成自由基而促使共混物交联;因而,硫磺作为交联助剂的配方,其老化后凝胶含量及抗张强度的增加更加显著。总之,辐射交联 LLDPE/EPDM 共混物的耐热老化性能十分优异,120 ℃、68h 热老化后的抗张强度不但没有降低,反而有不同程度的升高;其断裂伸长率在老化后有所降低,也是由于热老化后,交联度升高,抗张强度增加,材料刚性增强的缘故。

3 结论

TMPTMA、PETA、硫磺对 LLDPE-EPDM 共混物的辐射交联具有明显的促进作用,其中硫磺的促进作用最大,且价格便宜,容易添加。辐射交联 LLDPE/EPDM 共混物的力学性能和耐热老化性能优异,可用作辐射交联船用电缆、户外架空电缆的护套材料,也可作为柔韧、耐老化的热收缩材料。

参 考 文 献

1 许云才,毛欣根.辐射研究与辐射工艺学报,1991,12(3):154-159
XU Y C, MAO X G. J Radiat Res Radiat. Process, 1991, 12(3):154-159

2 Ota S. Radiat Phys Chem, 1981, 18:81

3 李锡文.塑料科技,1987,(2):33-37
LI X W, Plastics Sci Techn, 1987, (2):33-37

4 朱光明,施永勤,郭验收.特种橡胶制品,1994,5(6):1-4
ZHU G M, SHI Y Q, GUO Y S. Special Purpose Rubber Products, 1994, 5(6):1-4

5 朱光明.中国塑料,1992,6(4):36-39
ZHU G M. China Plastics, 1992, 6(4):36-39

6 David R Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th Ed, New York, CRC Press, 1996-1997

7 李宝忠,张利华.辐射研究与辐射工艺学报,1996,14(3):153-156
LI B Z, ZHANG L U. J Radiat Res Radiat Process, 1996, 14(3):153-156

8 苏志忠,陈朝晖.橡胶工业,2000,47(10):594-597
SU Z Z, CHEN Z H, Rubber Industry, 2000, 47(10):594-597

9 杨清芝.现代橡胶工艺学,北京:中国石化出版社,1997,45-46,113
YANG Q Z, Modern Rubber Technology, Beijing: China Petrol Ind Press, 1997, 45-46, 113

EFFECTS OF CROSSLINKING AGENTS ON RADIATION CROSSLINKING OF LLDPE/EPDM BLENDS

ZHU Guangming

(*Department of Chemical Engineering Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

XU Qiangyong SHI Yongqin

(*Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, 710024*)

ABSTRACT The effects of 3 additives (sulfur, trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and pentaerythritol tetraacrylate (PETA) on radiation cross-linking of LLDPE-EPDM are investigated in this paper. The gel percentage content, mechanical properties and heat age resistances of the blends with various compositions and radiation dosage have been studied. It can be concluded that all the 3 additives are helpful to the radiation cross-linking of LLDPE-EPDM blends and could approve its properties, but sulfur is the best. Based on the above, the blended materials with tensile strength and elongation above 20 MPa, 500% respectively have been made by LLDPE 100, EPDM 50-100, S 0.5-2 parts and other additives 30-40 parts. These materials also have the characteristics of excellent heat aging, weather resistance, low temperature flexibility and toughness. They can be used for the outer jacketing of wire or cable, pliability and strong heat shrinking products.

KEYWORDS LLDPE-EPDM blends, Radiation cross-linking, Cable jacketing, Heat shrinking material

CLC O69