

聚乙烯发泡片材的辐射交联及产品试制

陈文琇 陆相娣 吕恭序 张连水 贾海顺

(北京师范大学)

王炳林 王培德 刘安东 顾永宝

(北京市辐射中心)

林铁年 阎 珍 陈中秋

(北京塑料制品厂)

摘要 本文介绍了利用国产加速器和国产原料,通过辐射交联工艺,制备聚乙烯发泡片材的研究结果。同时,给出了批量生产的泡沫聚乙烯产品主要性能指标。

关键词 泡沫聚乙烯;辐射交联。

前 言

泡沫塑料已广泛地作为工农业以及军用上的保温、绝缘、抗震、隔音、包装等材料。目前广泛采用的泡沫塑料主要有聚氨脂、聚苯乙烯、聚乙烯等泡沫材料,软质聚氨脂为开孔易挠曲的泡沫塑料,聚苯乙烯则具有一定刚性,不易受力变形的泡沫材料,聚乙烯泡沫材料的性质界于上述两种材料之间,即可挠曲性和刚性兼而有之。几种泡沫材料根据需及各自的性质有不同的用途,不能互相代替。现在国际上聚乙烯泡沫的年消耗量约五万吨,其中日本产量近三万吨^[1~3]。聚乙烯泡沫材料的年增长量比其它泡沫材料快 15%。交联聚乙烯泡沫材料产量占聚乙烯泡沫材料的 1/3~1/2,它每年以 25% 的速率增长。根据我国现在经济的发展趋势,泡沫材料的需求日增。因此,尽快地发展聚乙烯泡沫材料,特别是开展具有优良性能的辐射交联聚乙烯泡沫材料的制备工艺研究并推广应用势在必行。根据以上情况,我们详细研究了聚乙烯在 γ 射线^[7]及电子辐照下的辐射交联效应;研究探索了适合我国条件的聚乙烯辐射交联工艺条件,并且在工业生产条件下批量地制出了产品。交联聚乙烯材料发泡原理见文献^[3]。为实现聚乙烯的交联,可采取加入过氧化物的热分解交联或者硅烷水解交联等化学交联方法,也可采用辐射交联工艺。后者不仅操作方便,而且产品性能也较佳,因而是很有发展前途的。本工作的主要目的就是验证及摸索适合于工业上规模生产交联聚乙烯发泡片材的最优电子辐射交联工艺条件。

工 艺 流 程

典型的聚乙烯辐射交联发泡片材的生产流程可简单地用图 1 来表示:

1. 基片的配制

进行实验研究的聚乙烯基片配方*如下:

* 配方以重量为单位

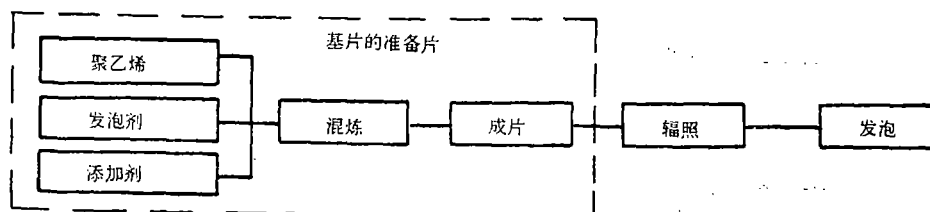


图1 聚乙烯辐射交联发泡片材的生产流程示意图

聚乙烯树脂	100 份
偶氮二甲酰胺发泡剂	10~20 份
ZnO	1~2 份
硬脂酸	适量

基片卷材的宽度从 250~300 mm 不等,厚度自 0.8~4 mm 不等。

2 辐照

用 BF-5 电子直线加速器的加速电子束来进行辐照工艺条件的实验研究。该加速器的主要技术指标如下:

电子能量	3~5 MeV
平均电子束流强	最大 200 μA
电子束扫描宽度	66 cm

试验中采取两种辐照流程:1)小试时将基片卷材缠绕并固定在直径为 60 cm 的转鼓上;2)扩大试验时,使基片卷材直接通过由多根导棍组成的导片架。

实验结果表明:这两种流程都是可行的,所得结果相互吻合。

为获得不同的交联度,须选择不同的辐照剂量。基片卷材吸收的剂量通过测量电子束流参数进行理论计算及聚乙烯膜剂量变色片实测确定。两种方法所得的结果基本一致。

对薄样品吸收剂量计算公式采用^[6]:

$$D = \frac{It}{SL} \sum f_i D_i (\text{rad}) \quad (1)$$

式中, I 为电子总束流(μA), t 为照射时间(s), S 为扫描宽度(cm), L 为滚筒周长(cm), f_i 为样品中第 i 种元素所占重量份数, D_i 为第 i 种元素在单位电流密度、单位时间内的吸收剂量($\text{rad cm}^2/\mu\text{A} \cdot \text{S}$)。

对厚样品吸收剂量计算公式采用^[6]:

$$D = \frac{FEI10^5}{LVSp} (\text{rad}) \quad (2)$$

式中 F 为射线利用系数, E 为电子能量(MeV), I 为电子束流强(μA), L 为材料线性厚度(cm), S 为扫描宽度(cm), ρ 为材料密度(g/cm^3), V 为材料传输速度(cm/s)。

3. 发泡条件

辐照交联的聚乙烯片材在 $\text{KNO}_3:\text{NaNO}_2 = 1:1(\text{g/g})$ 的溶盐浴中进行发泡。

4. 有关性能的测试

(1)凝胶百分数的测定^[4]:经发泡后(条件 $194 \pm 2^\circ\text{C}$, 时间约等于 60 s)的聚乙烯进行破碎,称取一定量(约 100 mg)用擦镜纸包好,置于迴流器,以二甲苯为溶剂,经 24 小时迴流后,烘干,称重,计算其凝胶百分数。

(2) 孔径的测定 测试仪器是中原机械厂生产的 TX-1 型体视连续变倍显微镜。测试方法是把泡沫样品切成 2 mm 厚的薄片, 在横切面上用水溶性有机染料染色, 然后用显微镜的反射光源测定孔径。

(3) 机械强度的测定 抗张强度及断裂伸长率依照国家标准“GB1040-70 塑料拉伸试验方法”进行。撕裂强度依照化工部标准“HG2-167-65 塑料撕裂强度试验方法进行”。

结果及讨论

1. 剂量对交联及发泡的影响

低密度聚乙烯在各种剂量下的凝胶百分数变化如图 2 所示。

由图 2 可见, 聚乙烯片材凝胶百分数是剂量的函数, 不同批的聚乙烯原料其变化趋势不同, 只要凝胶百分数在 25%~45% 之间就适合于发泡, 据图 2 可以确定这批原料的吸收剂量范围在 1.0~2.5 Mrad 之间。

由此可见, 辐射交联在常温下就能完成, 并达到较理想的凝胶百分数, 发泡过程中凝胶百分数始终不变。而化学实验法必须预热到 130℃ 才开始交联, 然后继续加热到 170℃ 以上使发泡剂全部分解, 所以开始时凝胶百分数较低(30%), 由于发泡过程中化学交联剂继续作用, 因此发泡结束时凝胶百分数达到 70%^[1]。所以化学法交联的均匀性不如辐射法。此外, 由于辐射交联工艺是预先交联后再行发泡, 所以发泡速度可加快两倍^[1]。

凝胶百分数和发泡倍数之间的关系如图 3 所示。

由图 3 可见, 要制得高发泡倍数的泡沫聚乙烯以低凝胶百分数或低剂量为佳, 一般凝胶百分数在 25~45% 时适于高发泡。要得到孔径致密低发泡材料以高凝胶百分数或高剂量为宜。通过凝胶百分数或剂量来控制发泡倍数是关键性的工艺条件。

2. 剂量和延伸性之间的关系

凝胶百分数与聚乙烯片材的延伸性有密切关系。高温下延伸性大则有利于发泡, 在常温及 120℃ 下伸长率与凝胶百分数如图 4 所示。

由图 4 看出, 凝胶百分数为 35.8% 时, 延伸性最佳, 最适于发泡。

3. 凝胶百分数和泡沫孔径大小的关系

泡沫的密度直接受孔径的影响, 而孔径的大小则受凝胶百分数, 发泡剂的种类, 含量和发泡

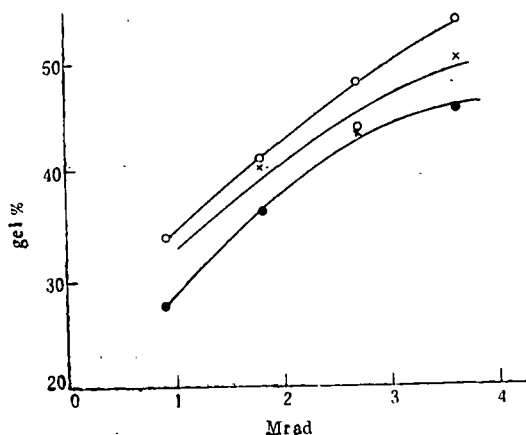


图 2 含不同量发泡剂的聚乙烯片材剂量与凝胶百分数的关系

●—发泡剂含量为 15 份 ×—发泡剂量为 10 份
○—发泡剂含量为 20 份

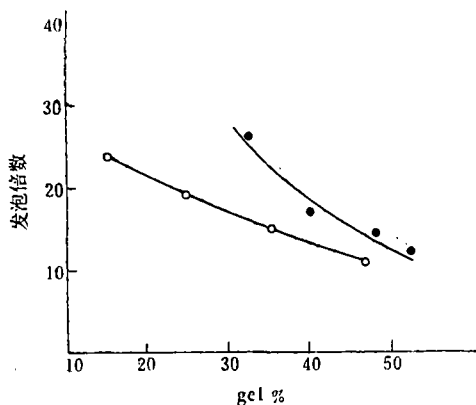


图 3 含不同发泡剂聚乙烯片材凝胶百分数与发泡倍数的关系

○—发泡剂含量 15 份 ●—发泡剂含量 20 份
发泡温度为 $194 \pm 2^\circ\text{C}$ 发泡时间为 60 s

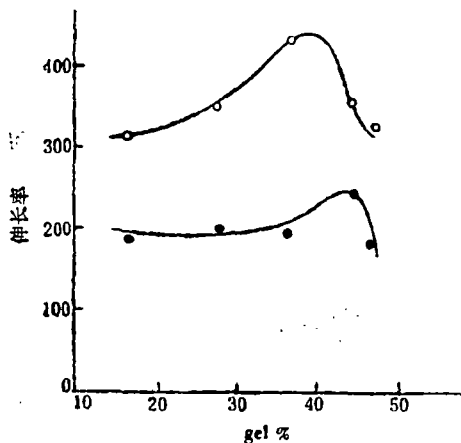


图4 聚乙烯片材凝胶百分数与伸长率之间的关系

●—常温下发泡剂含量15份的伸长率
○—120℃发泡剂含量15份下的伸长率

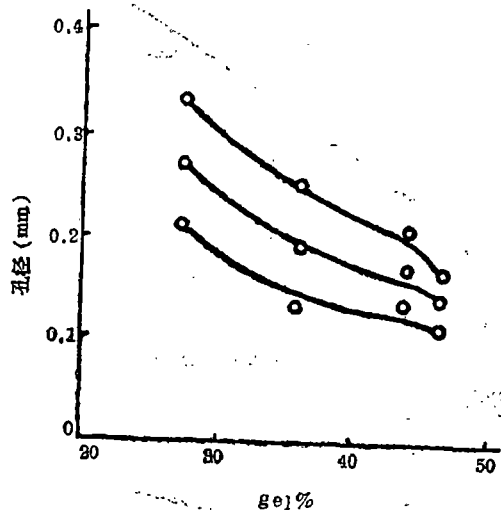


图5 聚乙烯片材孔径大小与凝胶百分数的关系

条件的影响。在使用同一批发泡剂和发泡条件相当稳定的条件下,用凝胶百分数控制泡沫的孔径也是很重要的,图5列出发泡剂含量为15份的聚乙烯片材孔径与凝胶百分数的关系。

由图5看出发泡剂含量15份的聚乙烯片材的孔径在100~300 μ 之间。孔径小使泡沫材料具有较高的抗张强度和伸长率,并使材料的表面光滑平整。

表1 产品主要性能

制 造 厂 家		我们试制产品之一	我们试制产品之二	国内某厂产品
发泡片材厚度(mm)		13.5	7.1	6.8
凝胶含量(%)		28.4	30.5	45.0
产品密度(g/cm ³)		0.0481	0.0477	0.0440
抗张强度(kg/cm ²)	纵 向	3.88	3.95	3.23
	横 向	3.78	3.12	2.53
断裂伸长率(%)	纵 向	180	207.5	202.5
	横 向	155	120	127.5
撕裂强度(kg/cm)	纵 向	2.48	2.69	2.50
	横 向	2.36	2.05	2.04
泡孔尺寸(mm)	平 均 值	0.36	0.38	0.39
	最 大 值	0.48	0.50	0.50
	最 小 值	0.32	0.25	0.27
泡 孔 结 构		闭 孔	闭 孔	闭 孔
交 联 方 式		辐照交联	辐照交联	化学交联

4. 产品主要性能

在上述实验研究的基础上确定了辐射交联聚乙烯发泡片材的工艺条件,进行了工业规模的批量生产。

据这一辐照工艺试制的交联聚乙烯发泡片材经测试的主要指标如表1所示。

结 论

通过研究试验,详细弄清楚了辐照剂量与凝胶百分数之间的关系;凝胶百分数对发泡倍数,产品密度及泡沫孔径大小的影响;凝胶百分数、密度对产品机械强度性能的影响。在此基础上确定了辐射交联聚乙烯发泡片材的制备工艺条件,并进行了工业规模批量试生产,所取得的结果证明,我们采用的辐射交联工艺条件是可行的,产品的主要指标能满足使用要求,并能达到或接近国际同类产品的水平。

参加本工作的还有刘晓光、谷洪春、杨宝玉、刘东元、程禾、岳占伟、高永云等同志。

参 考 文 献

- [1] D. A. Trageser, Radiat. Phys. Chem., 261~270(1977).
- [2] M. Takahashi and I. Tamai, Radiation crosslinked Polyethylene Foam, T. toray. Industries. Inc, (1980). (赠阅资料)
- [3] N. Sagane and H. Harayama, 第三国际辐射工艺会议论文集(英文版), p. 93(1980).
- [4] 陆相娣, 包华影, 吕恭序, 贾海顺, 陈文琇, 北京师范大学学报, 自然科学版, 4, 57~61(1982).
- [5] C. H. Cheek and V. J. Linnenbom, Calculation of Absorbed Dose, NRL. Report., 5448(1960).
- [6] F. H. Attix, Eugene Tochilin, Radiation Dosimetry., 3, 895(1969).
- [7] 陈文琇, 包华影, 贾海顺, 刘东元, 陆相娣, 北京师范大学学报, 自然科学版, 2, 58~62(1979).

(1982年12月3日收到)

A RADIATION CROSSLINKING RESEARCH ON THE POLYETHYLENE FOAMING SHEETS AND THEIR TRIAL PRODUCTION

Chen Wenxiu Lu Xiangdi Lü Gongxu Zhang Lianshui Jia Haishun

(Department of Chemistry, Beijing Normal University)

Wang Binglin Wang Peide Liu Andong. Gu Yongbao

(Radiation Research Centre of Beijing)

Lin Tienian Yan Zhen Chen Zhongqiu

(Beijing Plastic Products Factory)

ABSTRACT In this paper the radiation induced crosslinking and technological process of polyethylene foaming sheets were described in detail, the accelerator and materials both made in china were adopted and the main properties of polyethylene foaming products in batch process by our method are given.

KEY WORDS Polyethylene foam; Radiation crosslinking.