

Polyethylene Foam Materials Cross-Linked by Dicumyl Peroxide

Si Chen, Guo-dong Tang, Jian-ming Xu, Jing-kai Yan, Xu Wang*

College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

Abstract: The effect of Dicumyl peroxide (DCP) content on the crosslink of Low-density polyethylene (LDPE) was studied via torque rheometer. The results showed that the increasing of DCP content can improve the crosslink degree of LDPE. The raise of temperature could shorten the starting time of crosslink of LDPE which began to crosslink at 400s in 135°C whereas 200s in 145°C. The blowing multiple of LDPE first increased then decreased with the increasing of DCP content when the addition of AC blowing agent was constant. Adding 0.4phr DCP could make LDPE foam reach 10 times expansion when AC content was 1phr. The shape of air pores of LDPE foam was observed by video microscopy. It was found that adding 0.2~0.6phr DCP can get small diameter and homogeneous distribution air pores.

Keywords: polyethylene; DCP; AC; crosslink; blowing multiple; pore shape

过氧化二异丙苯交联聚乙烯发泡材料

陈思, 唐国栋, 徐建明, 严井凯, 王旭*

浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州, 310014

摘要: 利用转矩流变仪研究了过氧化二异丙苯(DCP)含量对低密度聚乙烯(LDPE)交联的影响。结果表明, DCP 含量的增加可以提高 LDPE 交联的程度。温度的升高可以缩短交联的起始时间, 135°C时 400s 开始交联, 145°C时 200s 开始交联。在发泡剂偶氮二甲酰胺(AC)含量相同的情况下, LDPE 的发泡倍率随着 DCP 含量的增加先增大后减小。AC 含量为 1phr 时, 0.4phr DCP 可使 LDPE 的发泡倍率达到 10 倍。利用视频显微镜观察 LDPE 发泡材料的泡孔形态。结果发现, 添加 0.2~0.6phr DCP 可得到直径较小、分布均匀的泡孔。

关键词: 聚乙烯; 过氧化二异丙苯(DCP); 偶氮二甲酰胺(AC); 交联; 发泡倍率; 泡孔形态

聚合物发泡材料是指以聚合物为基础而其内部具有无数气泡的微孔材料, 也可以视为以气体为填料的复合材料^[1]。聚乙烯(PE)泡沫塑料具有闭孔结构特点、热导率低、吸湿和透湿性小、抗腐蚀、吸收冲击性好、隔音、电绝缘性佳且价格低廉, 因此其被广泛应用于家用电器、交通运输、绝缘材料、包装材料、电器, 运动设施及航空航天等领域。又由于其毒性极低, 可直接与食品接触, 应用范围越来越广。聚乙烯泡沫塑料的最高使用温度为 80°C, 根据有关资料显示, 经交联的聚乙烯泡沫塑料最高使用温度可达到 100°C 左右^[2,3]。

根据聚乙烯树脂的熔融特性, 泡沫塑料有交联和无交联之分。交联方法又分为化学交联和辐射交联两种^[4]。辐射交联的聚乙烯泡沫材料泡孔细密均匀、表面平整光滑, 这方面国外的 Cardoso^[5], Djalma Batista

Dias^[6] 及国内孔爱斌^[7]等做了一些研究。但是辐射交联对设备的投资较大, 目前国内主要采用化学交联。化学交联又主要分为过氧化物如 DCP 交联和硅烷交联。Wang^[8]等用乙烯基三乙氧基硅烷作为交联剂, 制备了交联的线性低密度聚乙烯, 并研究了凝胶浓度与硅烷浓度的关系。结果发现, 当硅烷含量超过 3 份时, 凝胶浓度到趋近于饱和。

在 DCP 交联聚乙烯发泡材料中, 对 DCP 的研究主要集中在其对发泡材料力学性能的影响上^[9-11], 而在 DCP 与聚乙烯的发泡倍率及泡孔形态的关系上没有深入的研究。本文就 DCP 的含量与聚乙烯交联程度的关系、交联对发泡倍率及泡孔形态的影响等方面做了详细的探讨, 并确定了 DCP 的最佳含量。

1. 实验部分

1.1 实验原料

低密度聚乙烯(LDPE): 2426H, 扬子石化-巴斯夫责任有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

偶氮二甲酰胺(AC): 平均粒径 4 μ m, 杭州海虹精细化工有限公司;

文章中的 AC 是指经氧化锌(ZnO)和硬脂酸锌(ZnSt₂)改性的 AC, 其质量比 AC: ZnO: ZnSt₂=1: 0.2: 0.3。

1.2 仪器及设备

双辊开炼机: SK-160B, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: QLB-25D/Q, 无锡第一橡塑机械有限公司;

转矩流变仪: 557-1302, 德国 Thermal Hakke 公司;

视频显微镜: CVM-600E, 上海申源科学仪器有限公司

1.3 试样制备

基本配方(质量份): LDPE 100; DCP 0~0.4; AC 1。

1.3.1 AC 改性

将 AC 和定质量比的 ZnO、ZnSt₂加入研钵中, 研磨 5min, 至形成均匀的混合物, 即改性的 AC 发泡剂。

1.3.2 高温混炼

保持双辊开炼机前后辊的温度为 115℃左右, 辊距 1~2mm。先将 LDPE 粒料加入开炼机中, 待物料完全塑化包辊后, 加入一定质量的 DCP 和 AC, 待混炼均匀后, 将料片取下待用。

1.3.3 模压发泡

预先把平板硫化机加热至170℃, 使模具在此温度下预热10min。把称量好的料片置于预热的模具中压制发泡, 模压压力5~10MPa, 发泡时间12min。脱模后取出样片, 放置24h后再进行测试。

1.4 性能测试

密度测试: 试样密度按 GB/T 6343 方法测试。

泡孔形态观察: 剪取泡沫材料少许, 将横截面竖直朝上置于视频显微镜下观察其泡孔形态。放大倍数为 50 倍。

2.结果与讨论

2.1 DCP 含量对 LDPE 交联的影响

PE 树脂属于结晶型聚合物, 呈线性结构, 受热熔化时大分子间作用力很小, 呈现高弹态的温度范围很窄, 当树脂熔融后熔体黏度很低, 因此发泡时发泡剂的分解气体不易保持在树脂中, 使发泡工艺较难控制; PE 结晶度大, 结晶速度快, 由熔融态变至晶态要释放大量的结晶热, 再加上熔融 PE 热熔较大, 冷却至固态所需时间长, 不利于气体在发泡过程中保持; 此外, PE 树脂的气体透过率高, 尤其是 LDPE, 最容易透过的的气体是二氧化碳。这些因素皆会促进发泡气体的逃逸^[1]。

因此, 为了适应发泡的要求, 首先要使 PE 分子间相互交联成为部分网状结构, 以增大树脂黏度, 减缓黏度随温度升高而降低的趋势。而交联的程度主要和交联剂的含量以及交联温度有关。

图 1 和图 2 表示 LDPE 塑化后的扭矩随 DCP 含量的变化而变化的情况。从图中可以明显的看出, 在不添加 DCP 的情况下, LDPE 没有发生交联(如曲线 1)。当 DCP 的含量从 0.2phr 增大至 0.8phr 时, LDPE 扭矩的峰值逐渐升高, 峰值出现的时间也逐渐提前, 表明 LDPE 交联的程度逐渐增大。这是因为, DCP 含量越高, 产生的活性自由基越多, 从而引发更多的大分子链发生交联。另外, 由图 1 和图 2 的对比可得, 温度的升高使得 LDPE 交联的起始时间提前(135℃时 400s 开始交联, 145℃时 200s 开始交联)。这是因为温度越高, DCP 的半衰期越短, 交联时间缩短。同时, 在 DCP 含量相同的情况下(曲线 5, 0.8phr) 145℃ LDPE 的最大扭矩为 24Nm, 而 135℃的最大扭矩为 20Nm, 表明温度的升高使 DCP 分解产生更多的自由基。

2.2 交联对 LDPE 发泡情况的影响

DCP 含量对 LDPE 发泡密度及发泡倍率的影响见图 3。

从图 3 可以看出在相同发泡剂含量下, LDPE 的发泡倍率随着 DCP 含量的增加呈现出先变大后变小的趋势。当交联剂 DCP 含量过少时, 基体交联的程度过低, 熔体强度低, 发泡产生的气体无法停留在基体内, 而导致发

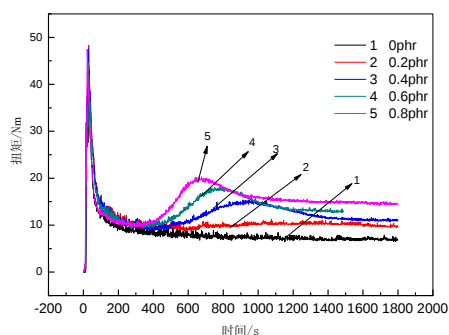


图1 135℃下 DCP 含量对 LDPE 交联的影响

Fig 1 The effect of DCP content on the crosslink of LDPE in 135℃

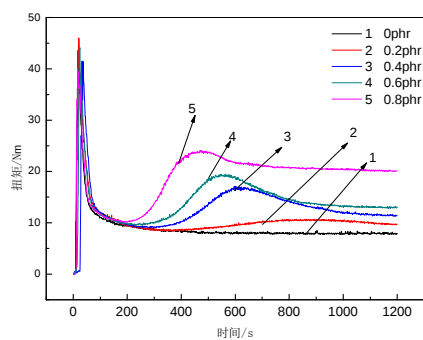


图2 145℃下 DCP 含量对 LDPE 交联的影响

Fig 2 The effect of DCP content on the crosslink of LDPE in 145℃

泡倍率偏低；当交联剂含量过大时，则会过度交联，使得 LDPE 弹性过大，不能充分膨胀，难以提高膨胀倍率。0.4phr DCP 可使 LDPE 的发泡倍率达到 10 倍。

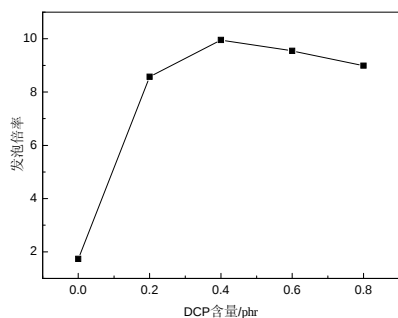


图3 DCP 含量对 LDPE 发泡倍数的影响 (AC 含量: 1phr)

Fig 3 The effect of DCP content on blowing multiple of LDPE

相应地，交联程度对发泡材料的泡孔形态也有极大的影响。如图 4 所示，当 DCP 的含量在 0.2~0.6phr 时，泡孔直径较小且分布均匀。而当 DCP 含量过低或过高时，无法观察到理想的泡孔形态。

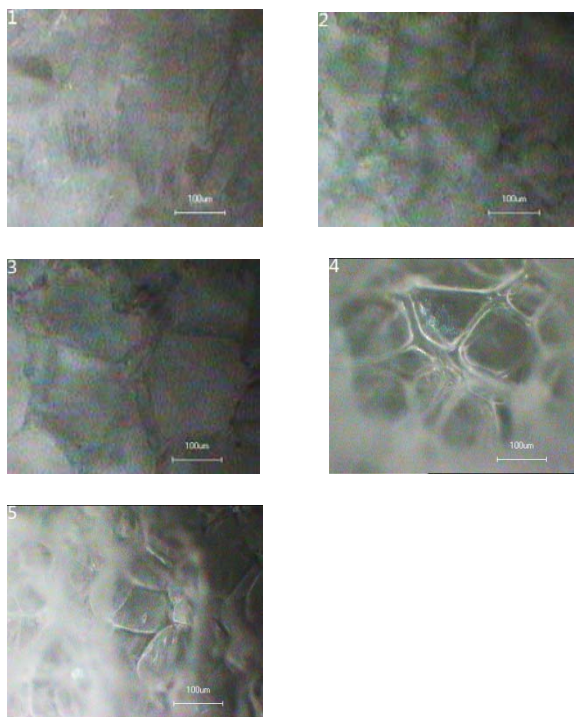


图4 LDPE 发泡板材的横截面泡孔形态照片(×50。1:0phrDCP; 2: 0.2phrDCP; 3: 0.4phrDCP; 4: 0.6phrDCP; 5: 0.8phrDCP)

Fig 4 Photographs of shape of air pores of LDPE (×50。 1: 0phrDCP; 2: 0.2phrDCP; 3: 0.4phrDCP; 4: 0.6phrDCP; 5: 0.8phrDCP)

3.结论

(1) 温度的升高使交联的起始时间提前，从 135℃ 的 400s 提前到 145℃ 的 200s。且在相同的 DCP 含量下，升高温度可使交联程度增加。

(2) DCP 的含量越高，LDPE 的熔体强度越高。

(3) LDPE 的发泡倍率随 DCP 含量的增加先增大后减小，AC 含量为 1phr 时，0.4phr DCP 可使 LDPE 的发泡倍率达到 10 倍。添加 0.2~0.6phr DCP 可以得到直径较小、分布均匀的泡孔。

References (参考文献)

- [1] He Jimin. New polymer foam material and technology [M]. BeiJing: Chemical Industry Press, 2007
何继敏. 新型聚合物发泡材料及技术[M]. 北京: 化学工业出版社

- 社, 2007
- [2] Wang Hong. Research of antistatic flame retardant polyethylene foam[D]. HuBei: Wuhan University of Technology, 2007
王洪. 抗静电阻燃聚乙烯泡沫的研究[D]. 湖北: 武汉理工大学, 2007
- [3] Liu Hao, Han Changyu, Dong Lisong. [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008,(3): 29-42
刘浩, 韩常玉, 董丽松. [J]. 高分子通报, 2008,(3): 29-42
- [4] Du Shaozhong, Xia Yanzhi, Zhang Jingzong, et al. [J]. Plastics, 2008,37(2):37-41
杜少忠, 夏延致, 张靖宗等. [J]. 塑料, 2008,37(2):37-41
- [5] Cardoso, Lugao, Andrade. [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1998,52(1-6):197-200
- [6] Djalma Batista Dias, Leonardo Gondim de Andrade e Silva. [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(11-12):1696-1697
- [7] Kong Aibin. Studies ON the irradiation crosslinking low density polyethylene foam[C]. The fourth Chinese Nuclear Society provinces of the "three core" Forum, TianJin: 2007
孔爱斌. 辐射交联低密度聚乙烯泡沫材料的研究[C]. 第四届中国核学会省市“三核”论坛, 天津: 2007
- [8] Zhengzhou Wang, Yuan Hu, Zhou Gui, Ruowen Zong. [J]. Polymer Testing, 2003,22(5):533-538
- [9] Lin Zengxiang, Zhang Huaji, Lin Jiahe, Zhuang Jiangqiang. [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2009(12):1-4
林增祥, 张华集, 林家和, 庄江强. [J]. 化学工程与装备, 2009(12):1-4
- [10] Zhuang Jiangqiang, Zhang Huaji, Zhang wen, Lin Zengxiang. [J]. Plastics Additives, 2010(1):41-44
庄江强, 张华集, 张雯, 林增祥. [J]. 塑料助剂, 2010(1):41-44
- [11] Han Lizhi, Zheng Hongjuan, Zhang Aimin. [J]. Plastics Industry, 2007,35(8):18-21
韩利志, 李礼, 郑红娟, 张爱民. [J]. 塑料工业, 2007,35(8):18-21