交联聚乙烯回收料对聚乙烯交联特性的影响

岂林霞[1]，王克俭[1,*]，孙小杰[2]，陈学连[2]，梁文斌[2]

1．北京化工大学，北京 100029

2．北京低碳清洁能源研究所，北京 102209

摘　要：采用机械粉碎方法解交联交联聚乙烯（XLPE），使用不同粒径交联聚乙烯回收料（RXLPE）填充交联聚乙烯，并对RXLPE/XLPE交联体系的交联过程和制品力学性能进行研究。结果表明，RXLPE与XLPE一次挤出由于RXLPE吸收部分交联剂不参与交联反应而导致凝胶含量下降，二次挤出则会减少其吸收而有较高凝胶含量，制品冲击强度较高；流变仪温度扫描结果发现回收料含量的增加和粒径的减小都会导致交联反应过程变慢，平衡后复数黏度降低；相同粒径下随着回收料含量的增加，模压制品冲击强度下降，弯曲模量有一定提高；相同RXLPE含量下，随着回收料粒径减小，模压制品冲击强度下降。

关键词：交联聚乙烯；回收；凝胶含量；交联过程；冲击强度

中图分类号：TQ325.1+2　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.19452/j.issn1007-5453.2018.09.074

交联聚乙烯（XLPE）由于电绝缘性、拉伸强度、耐磨性和耐候性等性能良好[1]被广泛应用于耐热电缆绝缘材料、各种管材、化工装置腐蚀件以及泡沫材料等领域[1~5]，但是由于其分子交联成为三维网络结构，受热不熔也不溶于大部分溶剂，因此回收困难。近年来，国内外学者通过粉末化填料回收法[6]、超临界流体处理回收法[7]、超声辅助剪切技术[8]以及固相剪切碾磨回收法[9]对交联聚乙烯进行解交联回收。解交联之后的回收料主要用于直接模压成形[10]，或与纯高密度聚乙烯（HDPE）或低密度聚乙烯（LDPE）进行共混之后再成形[11,12]，而鲜有学者对交联聚乙烯回收料（RXLPE）填充交联聚乙烯材料进行研究。考虑到经济性和产业化要求，本文主要采用粉末化填料回收法回收XLPE，并使用不同粒径的交联聚乙烯回收料填充同基体的过氧化物交联聚乙烯，并对RXLPE/XLPE交联体系的交联过程和材料的力学性能进行研究。

1 试验部分

1.1 主要原料

XLPE废弃滚塑制品，神华集团；XLPE：1006（已加入交联剂），北京低碳清洁能源研究所。

1.2 主要设备及仪器

粉碎机：GHG-20G，东莞市木川实业有限公司；磨粉机：FDM-200，烟台方大滚塑有限公司；挤出机：HAAKE Rheomex OS PTW16，赛默飞世尔科技公司；旋转流变仪：DISCOVERY HR-2，美国TA仪器公司。力学试验机：5965，INSTRON；缺口冲击仪：INSTRON；索氏抽提器：500mL。

1.3 试样制备

将交联聚乙烯制品经切片、粉碎、磨粉得到30目（550μm）、50目（270μm）、100目（150μm）的RXLPE。并按照表1中份数比例将RXLPE与HDPE粉料先干态搅拌混合，之后部分采用一次挤出方法，即在145℃下直接挤出造粒，另一部分采用二次挤出方法，即RXLPE/HDPE在200℃高温挤出造母粒，之后加入XLPE按表中比例配料，并于145℃挤出造粒。

力学试样制备：将挤出共混的粒料在大型压片机上210℃恒温30min，并以10℃/min的速率降到60℃模压成形，后使用气动冲模机冲击制备、弯曲样条，按国标要求在恒温恒湿条件下静置24h。

收稿日期：2018-04-27；　退修日期：2018-05-10；　录用日期：2018-08-18

基金项目：航空科学基金（201535S9001）

* 通信作者．Tel.：13911728601　E-mail：wangkj@mail.buct.edu.cn

引用格式：Qi Linxia, Wang Kejian, Sun Xiaojie, et al. Effects of recycled crosslinked polyethylene on the crosslinking behavior of crosslinked polyethylene[J]. Aeronautical Science & Technology, 2018, 29(09): 74-78. 岂林霞，王克俭，孙小杰，等．交联聚乙烯回收料对聚乙烯交联特性的影响[J]．航空科学技术，2018，29(09)：74-78.

表 1 RXLPE 与 HDPE 混合比例

Table 1 Component content of the compound RXLPE/HDPE without additives

样本	混合比例	
	XLPE/wt%	RXLPE/wt%
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40

1.4 性能测试与结构表征

旋转流变仪温度扫描：将 1mm 厚的流变样品在旋转流变仪上从 150℃以 10℃ /min 的速率升到 200℃，保温 300s，应变为 1%。

力学性能测试：按照标准 GB/T1843—2008 测试交联聚乙烯回收料压片样品的冲击强度、弯曲模量。

凝胶含量测定：聚乙烯交联后形成了三维网络结构，产生了不溶于任何溶剂的凝胶，因此，可以采用抽提的方法将 XLPE 在二甲苯中充分溶解后测其不溶部分的质量，即凝胶含量，由此衡量聚乙烯交联程度。依据标准 ASTM D 2765—2001，称取回收料样品 0.2~0.4g，放入 150 目铜网中在二甲苯溶剂中煮 7h 后烘干，测其交联度。

$$G=\frac{W_3-W_1}{W_2-W_1} \quad (1)$$

式中：G 为凝胶含量；W_1 为铜网质量，单位为 g；W_2 为铜网加初始样品的质量，单位为 g；W_3 为抽提完成并烘干后的铜网和样品总质量，单位为 g。

2 结果与讨论

2.1 混料方式对 RXLPE/XLPE 复合材料制品冲击强度的影响

比较物料一次挤出和二次挤出对制品性能的影响。图 1 为冲击强度，二次挤出后冲击强度明显高于直接一次挤出，从图 2 凝胶含量的比较也可以看出，二次挤出的凝胶含量高。二次挤出的方法使得凝胶含量变高的原因是先用 HDPE 包覆 RXLPE，使得 RXLPE 均匀分散于新的回收料体系中，从而使交联剂可以充分与新交联料中的交联剂接触，更充分地完成交联；而直接一次挤出，RXLPE 没有优先使用 HDPE 包覆，因此挤出过程中会吸收部分交联剂但不参与交联，从而使得实际参与交联反应的交联剂总量变少，从而导致凝胶含量下降。因此后续研究都采用二挤出方法制样。

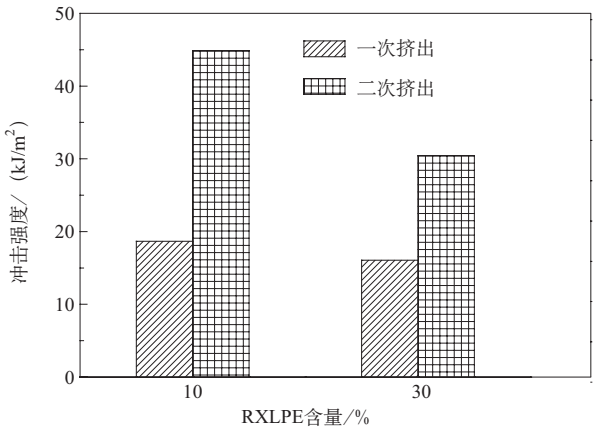

图 1 两种混料方式下制品冲击强度

Fig.1 Impact strength of products by two different methods for mixing

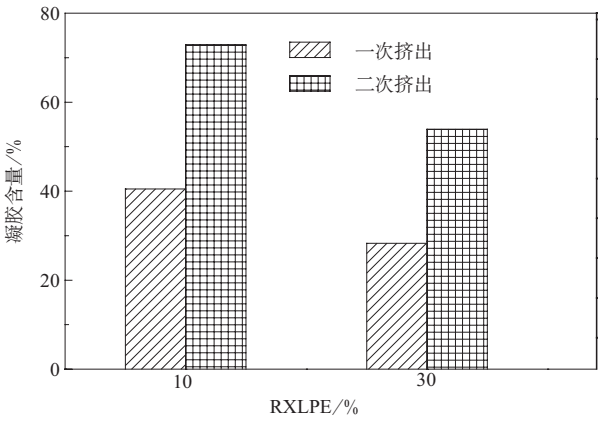

图 2 两种混料方式下制品凝胶含量

Fig.2 Gel content of products by two different methods for mixing

2.2 不同粒径 RXLPE 对 XLPE 流变性能的影响

平行板旋转流变仪除了可以测定聚合物动态黏弹性之外，还可以反应交联过程。若材料储能模量随温度或时间变化快速升高，即认为交联开始发生；而当储能模量值基本恒定不变则认为交联完成。而且 G' 和 η^* 也可以反映交联材料的交联度。

图 3 为 30∶70 不同目数 RXLPE/XLPE 材料及纯 XLPE 材料的交联复数黏度随时间变化曲线。未交联时的复合黏度反映材料的可加工性，而交联完成之后的复合黏度可间接反映材料的交联度。可以看出随着回收料粒径的减小，共混物起始黏度增加，交联过程中斜率减小，说明交联反应变慢，交联反应完成后随回收料粒径减小，黏度下降，即交联度下降。说明回收料的加入减慢了交联反应速率，阻碍了交联网络的形成。

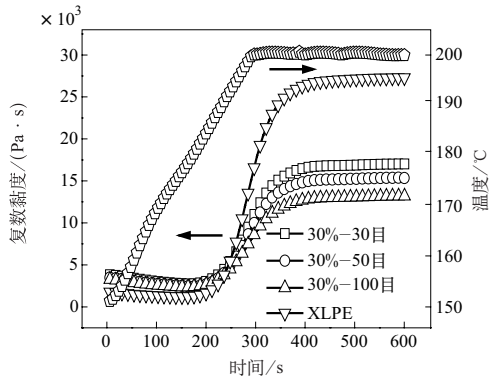

图 3 30∶70 不同目数 RXLPE/XLPE 交联复数黏度随时间变化曲线

Fig.3 Complex viscosity curves of 30∶70 RXLPE/XLPE with the variety of time

图 4 为 30 目 RXLPE/XLPE 材料交联复数黏度随时间变化曲线。发现随着回收料含量的增加，共混物起始黏度增加，交联过程中斜率变慢，交联完成后复数黏度降低。即可说明相同粒径的回收料，回收料含量的增加也会导致交联反应变慢。

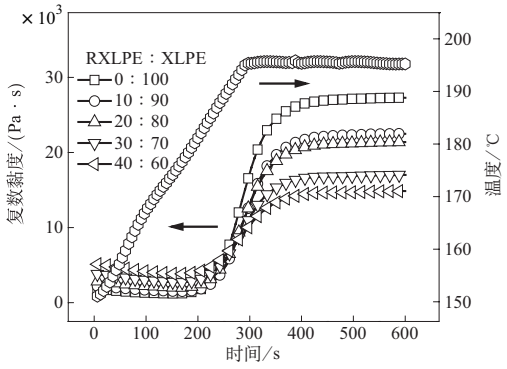

图 4 RXLPE（30 目）/XLPE 材料交联复数黏度随时间变化曲线

Fig.4 Complex viscosity curves of RXLPE（30mesh）/XLPE with the variety of time

2.3 不同粒径 RXLPE 对 XLPE 力学性能的影响

图 5、图 6 为 30 目 RXLPE/XLPE 复合材料模压制品冲击强度和弯曲模量图。发现 RXLPE 填充 XLPE 后会明显降低制品的冲击强度，且随着回收料含量的增加制品冲击强度下降速率越快，这与图 4 中材料交联完成后复数黏度变化趋势对应，而对其弯曲模量有一定的提高。

图 7 为 30∶70 不同粒径 RXLPE/XLPE 复合材料模压制品冲击强度。可以看出在本文所制备回收料粒径范围内，相同回收料含量条件下，随着回收料粉体粒径的减小，冲击强度减小。

因此，在保证达到制品性能要求的前提下，可选择粒径为 30 目，低于 30% 含量的 RXLPE 填充 XLPE，同时实现交联聚乙烯的回收再利用。

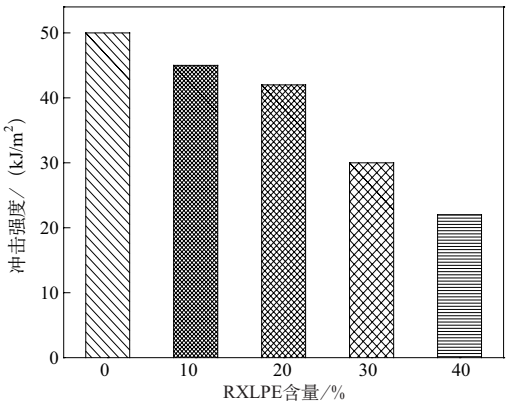

图 5 RXLPE（30 目）/XLPE 复合材料模压制品冲击强度

Fig.5 Impact strength of RXLPE（30 mesh）/XLPE molded products

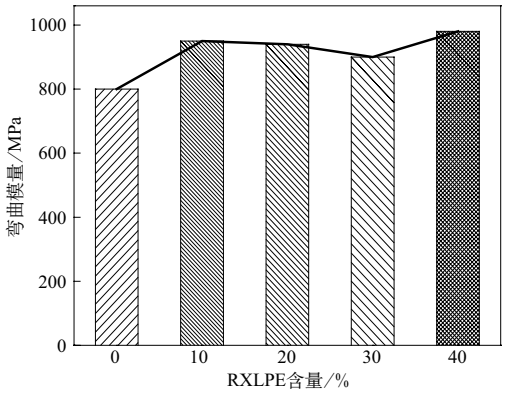

图 6 RXLPE（30 目）/XLPE 复合材料模压制品弯曲模量

Fig.6 Bending modulus of RXLPE（30 mesh）/XLPE molded product

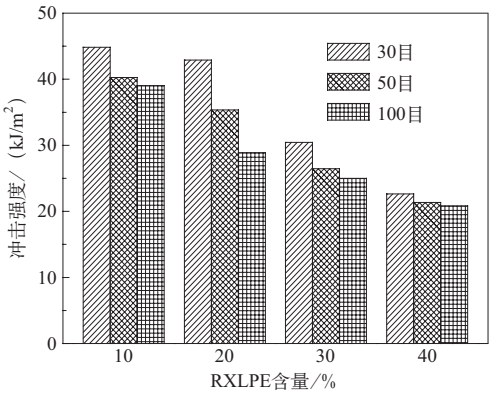

图 7 30∶70 RXLPE/XLPE 复合材料模压制品冲击强度

Fig.7 Impact strength of 30∶70 RXLPE/XLPE molded products

3 结论

通过研究，可以得出以下结论：

（1）采用机械粉碎法部分解交联 RXLPE 填充 XLPE

以实现废弃XLPE的回收再利用。RXLPE/XLPE材料二次挤出比一次挤出所得制品冲击强度高，原因是二次挤出先用HDPE包覆RXLPE，使得RXLPE均匀分散于新的回收料体系中，从而使交联剂可以充分与新交联料中的交联剂接触，更充分地完成交联，因此凝胶含量更高。

（2）增加回收料含量和减小其粒径会导致交联反应过程变慢，平衡后复数黏度降低。

（3）相同粒径下随着回收料含量的增加，模压制品冲击强度下降，弯曲模量有一定提高；相同RXLPE含量下，随着粒径减小，模压制品冲击强度下降。

参考文献

[1] 张燕春．我国废旧聚乙烯的回收及其利用 [J]. 中国资源综合利用，2003（12）：8-10.
Zhang Yanchun. Recovery and utilization of waste polyethylene in China[J]. Comprehensive Utilization of China Resources，2003（12）：8-10.（in Chinese）

[2] 胡彪，吴贺君，卢灿辉．废弃交联聚乙烯回收利用研究进展 [J]. 中国塑料，2015，29（9）：1-5.
Hu Biao，Wu Hejun，Lu Canhui. Research progress of waste crosslinked polyethylene recovery and utilization[J]. China Plastics，2015，29（9）：1-5.（in Chinese）

[3] 怀韬．聚乙烯交联改性研究进展研究 [J]. 科技信息：学术研究，2007（10）：103-104.
Huai Tao. Research progress of polyethylene crosslinking modification[J]. Science & Technology Information：Academic Research，2007（10）：103-104.（in Chinese）

[4] 胡发亭，郭奕崇．聚乙烯交联改性研究进展 [J]. 现代塑料加工应用，2002，14（2）：61-64.
Hu Fating，Guo Yichong. Research progress of crosslinking modification of polyethylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications，2002，14（2）：61-64.（in Chinese）

[5] 刘新民，许春霞，葛涛，等．过氧化物交联聚乙烯的力学性能研究 [J]. 现代塑料加工应用，2003，15（6）：14-17.
Liu Xinmin，Xu Chunxia，Ge Tao，et al. Mechanical properties of peroxide crosslinked polyethylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications，2003，15（6）：14-17.（in Chinese）

[6] Sirisinha K，Chuaythong P. Reprocessable silane-crosslinked polyethylene：property and utilization as toughness enhancer for high- density polyethylene [J]. Journal of Materials Science，2014，49（14）：5182-5189.

[7] Baek B K，Yun H L，Lee A S，et al. Decrosslinking reaction kinetics of silane-crosslinked polyethylene in sub- and supercritical fluids[J]. Polymer Degradation & Stability，2016，130：103-108.

[8] Isayev A I，Huang K. Decrosslinking of crosslinked high-density polyethylene via ultrasonically aided single-screw extrusion [J]. Polymer Engineering & Science，2015，54（12）：2715-2730.

[9] Wu H，Mei L，Lu C. Morphological and structural development of recycled crosslinked polyethylene during solid-state mechano-chemical milling[J]. Journal of Applied Polymer Science，2011，122（1）：257-264.

[10] 李万庆，卢灿辉，梁梅．废弃交联PE的力化学再生及其与PE-HD共混物性能的研究 [J]. 中国塑料，2009（1）：95-98.
Li Wanqing，Lu Canhui，Liang Mei. Mechanical chemical recycling of disposed cross-linked polyethylene and their performance with PE-HD blends[J]. China Plastics，2009（1）：95-98.（in Chinese）

[11] Navratil J，Manas M，Mizera A，et al. Recycling of irradiated high-density polyethylene[J]. Radiation Physics & Chemistry，2015，106（106）：68-72.

[12] Sirisinha K，Chuaythong P. Reprocessable silane-crosslinked polyethylene：property and utilization as toughness enhancer for high-density polyethylene[J]. Journal of Materials Science，2014，49（14）：5182-5189.

作者简介

岂林霞（1993- ）女，硕士研究生。主要研究方向：高分子材料加工成形。

Tel：18810463889

E-mail：qilinxia188@126.com

王克俭（1971- ）男，博士，博士生导师。主要研究方向：聚合物复合材料加工成形。

Tel：13911728601

E-mail：wangkj@mail.buct.edu.cn

Effects of Recycled Crosslinked Polyethylene on the Crosslinking Behavior of Crosslinked Polyethylene

Qi Linxia[1], Wang Kejian[1,*], Sun Xiaojie[2], Chen Xuelian[2], Liang Wenbin[2]

1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2. National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102209, China

Abstract: Cross-linked polyethylene (XLPE) was partially decomposed by mechanical grinding method and then recycled XLPE (RXLPE) was abtained, which was further used to fill in XLPE. The cross-linking process and product mechanical properties of RXLPE/XLPE were studied. The results showed that the extrusion of RXLPE/XLPE resulted in lower gel conten, because the RXLPE did not take part in the cross-linking reaction. The twice extrusion reduced the absorption and resulted in higher gel content. Thus the impact strength of the product was higher. The rheological results showed that both the increasing of RXLPE content and the decreasing of particle size led to slower cross-linking reaction, and the complex viscosity decreased after equilibrium. At the same particle size, the impact strength of molded products decreased and the flexural modulus increased with the increasing of RXLPE content. And at the same RXLPE content, the impact strength of molded products decreased with the decreasing of the particle size of RXLPE.

Key Words: cross-linked polyethylene; recycling; gel content; crosslinking process; impact strength

Received: 2018-04-27; **Revised:** 2018-05-10; **Accepted:** 2018-08-18

Foundation item: Aeronatuical Science Foundation of China (201535S9001)

***Corresponding author.Tel.:** 13911728601 **E-mail:** wangkj@mail.buct.edu.cn