

文章编号: 1003-1480 (2021) 02-0005-05

# PE-g-MAH 增强 LDPE/CSW 改性导爆管的制备与研究

章彬彬<sup>1</sup>, 潘振学<sup>1</sup>, 丁健<sup>1</sup>, 桂继昌<sup>2</sup>, 闫涛<sup>1</sup>, 占汪妹<sup>1</sup>

(1.核工业井巷建设集团有限公司, 浙江 湖州, 313000; 2.安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南, 232001)

**摘要:** 为了进一步提高 LDPE/CSW 改性导爆管的强度、耐热性, 拟用 PE-g-MAH 增强 LDPE 与 CSW 界面相容性, 制备了 LDPE/CWS/PE-g-MAH 共融物试样及导爆管产品。通过观察试样断面, 测试试样及导爆管的抗拉性能、熔融与结晶峰值温度、动力学分析、热收缩性, 得到结果为: 仅 1% 的 PE-g-MAH 足以将 LDPE 与晶须之间结合力提升至饱和, 拉伸强度较 LDPE/CSW 试样提高 11.53%; 熔融温度、结晶温度均向高温区偏移, 且表观活化能升高; 1% PE-g-MAH 的改性导爆管的最大断裂力较普通导爆管提高 33.75%, 其耐热收缩性能增强, 且最大热收缩速率对应温度向高温区偏移了 4<sup>o</sup>。

**关键词:** 导爆管; 拉伸强度; 耐热性; 动力学分析; 最大断裂力

中图分类号: TJ45<sup>+</sup>7 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.002

## Preparation and Research of PE-g-MAH Reinforced LDPE/CSW Modified Nonel Tube

ZHANG Bin-bin<sup>1</sup>, PAN Zhen-xue<sup>1</sup>, DING Jian<sup>1</sup>, GUI Ji-chang<sup>2</sup>, YAN Tao<sup>1</sup>, ZHAN Wang-mei<sup>1</sup>

(1. Nuclear Industry Jingxiang Construction Group Co. Ltd., Huzhou, 313000; 2. College of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, 232001)

**Abstract:** In order to further improve the strength and heat resistance of LDPE/CSW modified nonel tube, PE-g-MAH was proposed to enhance the interfacial compatibility between LDPE and CSW, and LDPE/CWS/PE-g-MAH blends and nonel tube products were prepared. The observation of the interface between LDPE and whisker was carried out, the tensile properties, melting and crystallization peak temperature, kinetic analysis and thermal shrinkage of the sample or nonel tube were tested. Research shows that only 1% content of PE-g-MAH is enough to enhance the adhesion between LDPE and whisker to saturation, and the tensile strength of sample is increased by 11.53% compared to that of LDPE/CSW, the melting temperature, crystallization temperature are all shifted to high temperature zone and apparent activation energy is increased, the maximum fracture force of modified nonel tube with 1% content of PE-g-MAH is 33.75% higher than that of ordinary nonel tube, meanwhile, the thermal shrinkage resistance of the modified nonel tube is increased, and the temperature corresponding to maximum thermal shrinkage rate shifts 4<sup>o</sup>C to the high temperature region.

**Key words:** Nonel tube; Tensile strength; Heat resistance; Kinetic analysis; Maximum fracture force

近年来,随着数码电子雷管的推广与使用,普通塑料导爆管的使用占比逐渐减少。除了数码电子雷管延时精确,可自行设置延时时间等原因外,普通塑料

导爆管自身的强度低、耐热性差,易造成爆破安全事故也是因素之一。针对普通塑料导爆管强度低、耐热性差的问题,研究人员逐渐从导爆管的延期精度、导

收稿日期: 2020-11-26

作者简介: 章彬彬(1993-),男,硕士研究生,主要从事爆破理论与技术研究及各类工程施工管理。

爆药等方面转向对导爆管管壁材料的改性研究<sup>[1-3]</sup>。通过熔融共混的方式得到 LDPE 改性材料,之后控制导爆管,对导爆管的抗拉强度、耐热性等性能进行探究<sup>[4-6]</sup>。

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)是一种增容剂,常用来增加共融物的相容性,提高基体的理化性质<sup>[7-8]</sup>。如 PE-g-MAH 不仅能提高 LDPE/ESP 复合材料的热稳定性,还可以改善其界面结合性<sup>[7]</sup>;此外,PE-g-MAH 的加入可提高 LDPE/NR/WHF 复合材料的拉伸强度和杨氏模量<sup>[8]</sup>。本文基于 LDPE/CSW 熔融共混,引入马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)来增加 LDPE 与 CSW 共熔物相容性,使其界面结合力更大,得到 LDPE/CSW/PE-g-MAH 共融物,并制备高性能导爆管,探究其产品性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

LDPE (1I2A-1, 中国石化北京燕山分公司), 颗粒, 其密度为  $0.92\text{g/cm}^3$ , 熔体流动速率(MFR)为  $2.0\text{g}/10\text{min}$ 。CSW( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 武汉唐人兄弟有限公司), 粉末, 密度  $2.69\text{g/cm}^3$ , 长径比 30~70。PE-g-MAH(hg8790k, 美国陶氏公司产品), 颗粒, 熔体流动速率(MFR)为  $2.5\text{g}/10\text{min}$ , 密度  $0.95\text{g/cm}^3$ 。

### 1.2 实验思路

在 LDPE/CSW 基础上, 保持 CSW 占比 15% 不变, 依次加入 1%、3%、5%、7%、9% PE-g-MAH, 试样记为 LCP-1、LCP-3、LCP-5、LCP-7、LCP-9。观察 PE-g-MAH 加入前后 LDPE 与 CSW 结合面的变化, 结合各试样抗拉性能、熔融与结晶峰值温度、动力学分析, 选择最优试样进行导爆管控制及性能测试。思路流程图见图 1。

### 1.3 实验主要仪器

实验主要仪器与设备见表 1。

### 1.4 试样制备

1A 试样制备: 取适量一定比例的 LDPE、CSW、PE-g-MAH, 干燥后由双螺杆挤出机共融造粒, 冷却干燥后由立式注塑机按 GB/T 1040.2-2006 进行注塑

成型<sup>[5]</sup>。

导爆管控制: 选取适量共融造粒料, 经塑料挤出机挤导爆管, 其它参数须保持一致<sup>[6]</sup>。

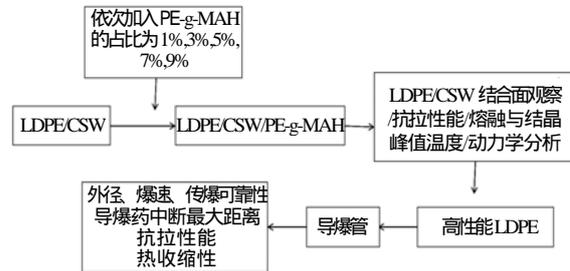


图 1 实验思路流程图

Fig.1 Experimental thought flow chart

表 1 实验主要仪器与设备

Tab.1 Main experimental instruments and equipment

仪器	型号	厂家
双螺杆挤出机	SHJ-20	南京杰亚公司
立式注塑机	FT-200	丰铁机械(苏州)有限公司
塑料挤出机	SJ50×25	上海铁园塑料机械有限公司
万能电子试验机	WDW-50	深圳凯强利公司
场发射扫描电镜	JSM 7600F	日本株式会社电子会社
差示扫描量热仪	Q200	美国 TA 公司
热重分析仪	Q500	美国 TA 公司
导爆管雷管	8 <sup>#</sup>	淮南舜泰化工有限公司

### 1.5 性能测试

观察 LDPE 与 CSW 结合面: 取相应 1A 试样置于液氮 0.5h 后脆断, 取断面小块在场发射扫描电镜下进行观察。

抗拉性能: 取相应 1A 试样或导爆管, 固定于万能电子试验机上按 GB/T 1040.1-2006、速率  $50\text{mm}/\text{min}$  进行单向拉伸。

熔融与结晶峰值温度: 取微量 1A 试样, 在差示扫描量热仪中由室温升至  $160^\circ\text{C}$ , 间隔 10min 后再降至室温。作出吸热——温度与放热温度曲线, 找到熔融与结晶峰值温度, 并记录。

动力学分析: 取微量 1A 试样, 在热重分析仪中由室温升至  $600^\circ\text{C}$ 。采集数据, 作出质量损失——温度曲线、质量损失速率——温度曲线, 记录相关参数。将质量损失速率——温度曲线一阶导, 作出  $(d^2\alpha)/(dT^2)$ ——温度曲线,  $d\alpha/dT$  为质量损失速率。计算热分解过程中试样的反应级数  $n$  与表观活化能  $E$ <sup>[9]</sup>:

$$E = nRT_p^2 \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_p \cdot (1 - \alpha_p)^{-1} \quad (1)$$

式(1)中:  $T_p$  为  $d\alpha/dT$  最大时的温度,  $\alpha_p$  为  $T_p$  时的转化率。

外观、外径：目视检查外观、导爆药在管壁内情况，手触导爆管，外径由螺旋测微器测量后取平均值。

爆速：由多功能爆速仪测得。

传爆可靠性：与爆速测试同时进行。

导爆药中断最大距离：采用空管连接法<sup>[10]</sup>测试。

热收缩性能：取若干 1m 导爆管，在水浴锅中进行恒温处理，从 50℃ 开始，升温梯度为 2℃，记录每一温度恒温 30min 后导爆管的长度。

## 2 结果与分析

### 2.1 观察 LDPE 与 CSW 结合面

图 2 为 LCP-0、LCP-1、LCP-5、LCP-9 试样断面电镜扫描图。

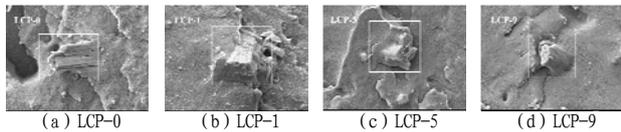


图 2 部分试样断面电镜扫描图  
Fig.2 Scanning electron microscope of fracture surface of some samples

从图 2(a) 可以清晰看到 LDPE 附着在晶须上面，但在拉伸断裂的过程中由于两段的牵引，附着在晶须上的 LDPE 与晶须之间存在间隙，说明 LDPE 与 CSW 之间的结合面并不牢靠。从图 2(b) 可以看到，晶须界面上紧紧地附着一层 LDPE，说明 PE-g-MAH 的引入增加了 LDPE 与 CSW 之间的界面结合力。图 2(c)~2(d) 试样 LCP-5、LCP-9 的现象更加明显。

### 2.2 1A 试样的抗拉性能

图 3 为 PE-g-MAH 增强 LDPE/CSW 应力—应变曲线， $\alpha$  为相应试样的弹性模量。由图 3 可知，CSW 对 LDPE 的应力具有增强作用，PE-g-MAH 的引入，增加了 LDPE 与晶须界面之间的相容性，使得抗拉性能进一步提高。PE-g-MAH 占比 1%~9% 时，对应力的提升较小，此时促使应力增加的原因不是 LDPE 与晶须界面相容性增加的结果，而是 PE-g-MAH 共融后在共融物中自身材料的性能原因。PE-g-MAH 增强 LDPE/CSW 后，使得 LDPE/CSW/PE-g-MAH 的拉伸性能出现了 3 个稳定性：(1) 拉伸强度稳定，波动范围为 14.28~14.79MPa；(2) 弹性模量稳定，波动范围为 181~200MPa；(3) 断裂伸长率稳定，波动范围为

149.41~175.20MPa。

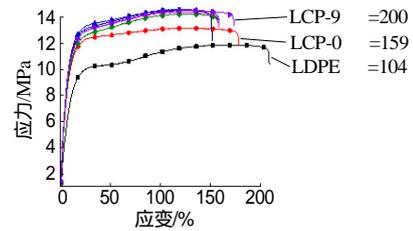


图 3 PE-g-MAH 增强 LDPE/CSW 应力—应变曲线  
Fig.3 Stress strain curve of LDPE/CSW reinforced by PE-g-MAH

LDPE 的拉伸强度为 12.01MPa，LCP-0 的拉伸强度为 12.92MPa (增加了 7.58%)，LCP-1 的拉伸强度为 14.41MPa (增加了 19.98%)，PE-g-MAH 的作用尤为重要。结合图 2，PE-g-MAH 改变了 LDPE 与晶须界面相容性，使得 LDPE 与晶须界面结合力突增，LDPE/CSW/PE-g-MAH 的拉伸强度相对于 LDPE 提高 19.98% 以上。

### 2.3 熔融与结晶峰值温度

部分试样在差示扫描量热仪中进行测试，结果见表 2。

表 2 部分试样熔融、结晶峰值温度  
Tab.2 Melting and crystallization peak temperature of some samples

试样	结晶峰温度/℃	熔融峰温度/℃
LDPE	99.7	113.7
LCP-0	99.1	113.1
LCP-1	100.0	113.3
LCP-5	99.6	113.9

由表 2 知，CSW 与 LDPE 共融后，LDPE/CSW 的熔融、结晶峰值温度出现了 0.6℃ 的下降，随着 PE-g-MAH 的加入，熔融、结晶峰值温度向高温区移动，耐热性增加。

### 2.4 动力学分析

部分试样在热重分析仪中进行测试，热分解参数见表 3。

表 3 部分试样热分解参数  
Tab.3 Thermal decomposition parameters of some samples

试样	$T_0/℃$	$T_p/℃$	$\alpha_p/\%$	$(da/dT)_p/(% \cdot °C^{-1})$
LDPE	428.9	470.3	58.7	2.62
LCP-0	428.3	473.3	54.4	2.25
LCP-1	437.1	473.1	47.7	2.45
LCP-5	442.7	483.4	55.5	2.42

注： $T_0$  为初始分解温度； $T_p$  为最大反应速率温度； $\alpha_p$  为转化率； $(da/dT)_p$  为最大反应速率。

由表 3 可知，LDPE/CSW/PE-g-MAH 的  $T_0$  及  $T_p$  均高于 LDPE 相应参数， $\alpha_p$  与  $(da/dT)_p$  均低于 LDPE 相应参数，LDPE 的热分解稳定性要弱于 LDPE/CSW/PE-g-MAH。试样 LCP-0 的  $T_0$  比 LCP-1 低 8.8℃，

$T_p$  相近,  $\alpha_p$  高 6.7%, 说明 LCP-1 的热分解稳定性远高于 LCP-0。LCP-5 的  $T_0$  比 LCP-1 的高,  $T_p$  也高, 但 LCP-5 的成本要比 LCP-1 的高。图 4 为 LDPE、LCP-0、LCP-1、LCP-5 试样的  $(d^2\alpha)/(dT^2)$ —温度曲线。

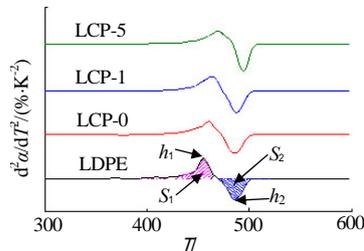


图 4 部分试样的  $(d^2\alpha)/(dT^2)$ —温度曲线  
Fig.4  $(d^2\alpha)/(dT^2)$ — $T$  curves of some samples

根据 Kissinger 法<sup>[11]</sup>有:

$$n = 1.26 \cdot \sqrt{\frac{h_1}{h_2}} \quad (2)$$

根据 Carrasco 法<sup>[12]</sup>, 有:

$$n = \frac{\int_{T_p}^{T_p} \left( \frac{d^2\alpha}{dT^2} \right)_{S_1} \cdot dT}{-\int_p^{T_p} \left( \frac{d^2\alpha}{dT^2} \right)_{S_2} \cdot dT} \quad (3)$$

联立公式 (1) ~ (2), 计算出  $n$  为 0.954~1.102,  $E$  依次为 317.66 kJ/mol、234.37 kJ/mol、239.37 kJ/mol、246.95 kJ/mol; 联立公式 (1) (3), 得出  $n$  为 0.917~1.041,  $E$  依次为 266.68 kJ/mol、215.16 kJ/mol、226.12 kJ/mol、238.41 kJ/mol。由  $n$  数值可知, 热分解过程仍为一级反应, CSW 使 LDPE 的  $E$  降低, PE-g-MAH 不仅使 LDPE/CSW 共融物的  $E$  升高, 而且还趋于稳定。PE-g-MAH 在导爆管管壁材料的改性过程中, 有利于导爆管的稳定性。

## 2.5 外观、外径、爆速等

按试样 LDPE、LCP-0、LCP-1 各物质占比重新熔融共混造粒拉制导爆管, LDPE 导爆管、LCP-0 导爆管、LCP-1 导爆管的外表面光滑无划痕, 内壁无硬块杂质, 孔内导爆药也均正常附着, 其它爆破参数见表 4。导爆药中断最大距离测试如图 5 所示。

由表 4 可知, LCP-0 导爆管、LCP-1 导爆管的外径在 2.8~3.2mm 之间, 极差小于 0.15mm, 爆速在 1 600~2 000m/s 之间, 极差小于 100m/s, 导爆药中断最大距离均大于 150mm, 满足普通塑料导爆管 (LDPE 导爆管) 的性能要求, 说明改性导爆管 LCP-0 与 LCP-1

符合使用要求。

表 4 导爆管外径、爆速、传爆可靠性等参数

Tab.4 The outer diameter of nonel tube, detonation velocity, detonation propagation reliability and so on

导爆管	外径 /mm	极差 /mm	传爆可靠性	爆速 / (m/s)	极差 / (m/s)	导爆药中断最大距离/mm
LDPE	2.933	0.121	正常传爆	1 732	81	220
LCP-0	3.014	0.115	正常传爆	1 765	79	225
LCP-1	2.961	0.124	正常传爆	1 804	71	235

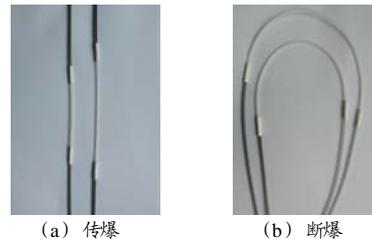


图 5 导爆药中断最大距离测试图  
Fig.5 Test chart of maximum interruption distance of the nonel

## 2.6 导爆管抗拉性能

导爆管的抗拉性能试验在万能电子试验机上进行, 试验结果见表 5。

表 5 导爆管抗拉性能参数

Tab.5 Tensile property parameters of nonel tube

导爆管	最大断裂力 /N	断裂力变形 /mm	断裂伸长率 /%
LDPE 导爆管	98	109	218
LCP-0 导爆管	112	61	128
LCP-1 导爆管	131	72	144

由表 5 可见 LCP-0 导爆管相对于 LDPE 导爆管最大断裂力仅提高了 14.29%, 引入 1%PE-g-MAH 后, LCP-1 导爆管相对于 LDPE 导爆管最大断裂力提高了 33.75%, 说明 PE-g-MAH 增强 LDPE/CSW 改性导爆管管壁材料的研究结论具有参考价值。

## 2.7 导爆管耐热收缩性能

根据导爆管在水浴锅中受热测试的结果, 作出收缩长度—温度曲线与收缩速率—温度曲线, 见图 6。

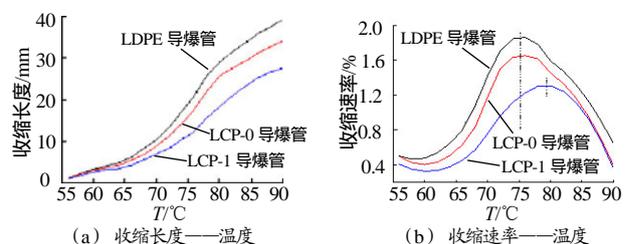


图 6 导爆管热收缩性能曲线  
Fig.6 Performance curve of heat shrinkage performance of nonel tube

由图 6 (a) 可知, 导爆管收缩长度从小到大依次为 LCP-1 导爆管、LCP-0 导爆管、LDPE 导爆管; 导爆管 80°C 的热收缩率从小到大依次为 LCP-1 导爆管 (1.91%)、LCP-0 导爆管 (2.61%)、LDPE 导爆管

(3.03%), 相对于普通塑料导爆管(LDPE 导爆管)的耐热收缩性, LCP-0 导爆管提高 1.16 倍, LCP-1 导爆管提高 1.59 倍。另外由收缩速率——温度曲线, LCP-0 导爆管的最大收缩速率温度较普通塑料导爆管提升甚微, 而 LCP-1 导爆管的最大收缩速率温度较普通塑料导爆管向高温区移动了 4℃。

### 3 结论

(1) PE-g-MAH 通过增强 LDPE 与 CSW 界面相容性来增加 LDPE/CSW/PE-g-MAH 的抗拉性能, 1%的 PE-g-MAH 足以使界面结合力达到饱和, 继续添加 PE-g-MAH, LDPE/CSW/PE-g-MAH 的力学性能变化很小, 由 PE-g-MAH 自身的力学性能所决定。

(2) LCP-1 相对于 LCP-0 的熔融和结晶峰值温度分别向高温区发生偏移, 说明 PE-g-MAH 提高了 LDPE/CSW 的热分解稳定性。

(3) 改性导爆管产品 LCP-1 导爆管、LCP-0 导爆管均满足普通塑料导爆管的要求, 另外, LCP-0 导爆管抗拉性能提高 14.29%, LCP-1 导爆管较 LCP-0 导爆管提高 16.96%; 相比普通塑料导爆管 LCP-1 导爆管 80℃的耐热收缩性提高 1.59 倍, 且最大收缩速率温度向高温区移动了 4℃。

以上研究表明 LCP-1 导爆管在抗拉性能和耐热性能上都有了很大的提升, 为改性管壁材料导爆管的系列研究提供了阶段性成果。

#### 参考文献:

- [1] 陈剑, 解立峰. 影响导爆管雷管延时精度的因素分析[J]. 火工品, 2012(6): 21-24.
- [2] 韩国. 秒延期导爆管雷管的制备及其性能研究[J]. 火工品, 2013(6): 16-18.
- [3] 李洪伟, 邓军, 徐飞扬, 等. 塑料导爆管激发后爆轰成长的试验研究[J]. 火工品, 2017(4): 19-22.
- [4] 李洪伟, 章彬彬, 杨继年, 等. Surlyn 和 HDPE 共混增强 LDPE 的微结构及性能比较[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6): 109-112.
- [5] 章彬彬, 李洪伟, 杨继年, 等. 高强韧低密度聚乙烯导爆管的制备及性能研究[J]. 火工品, 2018(6): 1-4.
- [6] 章彬彬, 李洪伟, 杨继年, 等. 硫酸钙晶须增强改性导爆管管壁材料的性能研究[J]. 火工品, 2019(3): 17-21.
- [7] Supri A. G., Ismail H., Shuhadah S. Effect of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MAH) on properties of low density polyethylene/eggshell powder (LDPE/ESP) composites [J]. Journal of Macromolecular Science: Part D - Reviews in Polymer Processing, 2010, 49(4): 347-353.
- [8] Tan S. J., Supri A. G., Teh P. L.. Effect of PE-g-MAH as compatibilizer on properties of LDPE/NR/WHF composites[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013(284-287): 87-93.
- [9] Yang J N, Nie S B. Effects of calcium sulfate whisker on the mechanical property, morphological structure and thermal degradation of poly (lactic acid) composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017(144): 270-280.
- [10] 陈雄胜. 导爆管性能测试研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(3): 48-50.
- [11] Kissinger HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1 702-1 706.
- [12] Carrasco F, Pagès P, Gámez-Pérez J, et al.. Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid)[J]. Polym Degrad Stab, 2010, 95(12): 2 508-2 514.
- [1] 陈剑, 解立峰. 影响导爆管雷管延时精度的因素分析[J]. 火工