



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106832503 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201611079014.2 *C08K 5/14*(2006.01)
(22)申请日 2016.11.30 *C08K 5/57*(2006.01)
(71)申请人 陕西省石油化工研究设计院 *C08K 5/00*(2006.01)
地址 710054 陕西省西安市西延路61号 *C08J 3/24*(2006.01)
(72)发明人 刘旭 田小艳 杨金明 汤粤豫 *C08F 255/02*(2006.01)
王波 黄捷 高超峰 王悦 *C08F 230/08*(2006.01)
(74)专利代理机构 西安文盛专利代理有限公司 *B29B 9/06*(2006.01)
61100 *B29C 47/92*(2006.01)
代理人 李中群

(51) Int. Cl.
C08L 23/06(2006.01)
C08K 5/134(2006.01)
C08K 5/372(2006.01)
C08K 5/20(2006.01)
C08K 5/5425(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法,具体步骤是:将聚乙烯粒料和阻聚剂701及三种抗氧剂1010、412S、697混合后加入挤出机,将硅烷偶联剂VTMS和引发剂DCP通过雾化喷淋方式泵入挤出机,熔体挤出后冷却切粒制得管材专用料A料;将烘干的聚乙烯粒料与二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二正丁基锡及三种抗氧剂1010、412S、697混合后喂入挤出机,经挤出机挤出冷却造粒制得管材专用料B料;将A料B料按比例混合,制得管材专用料。本发明采用添加阻聚剂避免聚乙烯预交联的产生,通过加入DCP、VTMS提高了交联度和交联均匀度,防止了凝胶块的产生,选取三种抗氧剂共同作为防老剂体系提升了产品的抗老化性能,提升管材耐环境开裂能力。

1. 一种聚乙烯交联改性制备管材用专料的方法,其特征在于包括以下的制备步骤:

1.1) 将聚乙烯粒料在75~85℃烘箱中烘干5~8小时后,将聚乙烯粒料和0.05~0.15phr的阻聚剂701、0.1~0.3phr的抗氧剂1010、0.1~0.2phr的抗氧剂412S和0.1~0.2phr抗氧剂697置于高速混合机中以800~1200r/min的高速混合10~30min;

1.2) 调节加热双螺杆挤出机一区至七区温度,设定一区至七区温度从120℃到210℃温度范围内依次递增,将经步骤1.1)后混合好的物料由挤出机进料口加入,将1.5~2.5phr的硅烷偶联剂VTMS和0.04~0.08phr的引发剂DCP由计量泵在挤出机筒体第三区通过雾化喷淋方式泵入,控制螺杆转速为300~500r/min、进料口喂料速率为12~15Hz、液体计量泵速率为0.5~1.5Hz,使各原料同时反应完全,熔体挤出后冷却至20~45℃后,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料的A料;

1.3) 将烘干的聚乙烯粒料与0.15~0.2phr的催化剂二月桂酸二丁基锡、0.05~0.15phr的二月桂酸二正丁基锡、0.1~0.3phr的抗氧剂1010、0.1~0.2phr的抗氧剂412S和0.1~0.2phr的抗氧剂697置于高速混合机中以800~1200r/min的高速混合10~30min;

1.4) 开启双螺杆挤出机,将经步骤1.3)后混合好的物料由料斗均匀喂入,控制挤出机螺杆转速为300~500r/min,喂料速率为12~15Hz,设定双螺杆挤出机一区至七区温度从120℃到210℃温度范围内依次递增,挤出机挤出冷却至20~45℃后,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料B料;

1.5) 将经步骤1.2)制得的A料和经步骤1.4)制得的B料按照95:5的比例添加混合,即制得管材专用料产品。

一种聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料的制备技术领域,涉及一种聚乙烯(PE)交联改性制备管材专用料的方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯(PE)是五大通用塑料(PVC、PE、PS、PP、ABS)中的主要塑料原料之一,也是乙烯衍生产品产量最大的化工产品,约占乙烯消费量的50%左右。但是聚乙烯耐高温性能很差,力学性能及耐老化学性能也不能满足使用要求,而交联聚乙烯由于具有独特的分子结构(三维网状热固性结构)和优异的性能(如耐压强度大、耐热等级高、耐腐蚀性能好),恰好能够弥补这一空白,故其制品迄今已广泛用于地板采暖、冷暖给水、农业种养殖调温、医药、制冷等领域。

[0003] 交联聚乙烯管材与聚氯乙烯管材和普通聚乙烯管材相比较,交联聚乙烯管材不含增塑剂,不会霉变和滋生细菌;不含有害成分,符合美国食品药品安全法规(FDA)标准,可用于饮用水管;耐热性好。普通聚氯乙烯和聚乙烯管材耐热为60~75℃,而交联聚乙烯管材为90℃,最高瞬时温度可以达到185℃,可耐-75℃低温;交联聚乙烯管材的使用温度范围宽,可以在-75℃~50℃条件下长期使用,使用寿命长达50年。

[0004] 传统的用于制备交联聚乙烯管材的交联聚乙烯主要为硅烷制造交联聚乙烯,这种交联聚乙烯易由于硅烷和引发剂的分散不均以及专用料在储运过程中容易吸收空气中水分产生预交联现象,从而导致在挤出机中形成凝胶块,即乙烯基硅烷水解形成硅醇缩聚物,得到的管材粒料交联度降低,且交联不均匀,力学性能欠佳,需要使用大量耦合剂;而且形成的凝胶块需要定期清理,相应设备能耗也大,同时市面上的许多交联聚乙烯管材未到使用寿命就已出现渗漏问题,尤其各个连接点更是薄弱之处。基于以上问题,研究高交联度、高抗老化性、生产工艺简便的交联聚乙烯管材专用料势在必行。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题,提供一种具有高交联度、高抗老化性能和高抗压性能且操作工艺简便的聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法。

[0006] 为实现以上发明目的而采用的技术方案如下所述。

[0007] 一种聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法,其特征在于包括以下的制备步骤:

[0008] 1) 将聚乙烯粒料在75~85℃烘箱中烘干5~8小时后,将聚乙烯粒料和0.05~0.15phr的阻聚剂701、0.1~0.3phr的抗氧剂1010、0.1~0.2phr的抗氧剂412S和0.1~0.2phr抗氧剂697置于高速混合机中以800~1200r/min的高速混合10~30min;

[0009] 2) 调节加热双螺杆挤出机一区至七区温度,设定一区至七区温度从120℃到210℃温度范围内依次递增,将经步骤1.1)后混合好的物料由挤出机进料口加入,将1.5~2.5phr的硅烷偶联剂VTMS和0.04~0.08phr的引发剂DCP由计量泵在挤出机筒体第三区通过雾化喷淋方式泵入,控制螺杆转速为300~500r/min、进料口喂料速率为12~15Hz、液体计量泵

速率为0.5~1.5Hz,使各原料同时反应完全,熔体挤出后冷却至20~45℃后,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料的A料;

[0010] 3) 将烘干的聚乙烯粒料与0.15~0.2phr的催化剂二月桂酸二丁基锡、0.05~0.15phr的二月桂酸二正丁基锡、0.1~0.3phr的抗氧剂1010、0.1~0.2phr的抗氧剂412S和0.1~0.2phr的抗氧剂697置于高速混合机中以800~1200r/min的高速混合10~30min;

[0011] 4) 开启双螺杆挤出机,将经步骤1.3)后混合好的物料由料斗均匀喂入,控制挤出机螺杆转速为300~500r/min,喂料速率为12~15Hz,设定双螺杆挤出机一区至七区温度从120℃到210℃温度范围内依次递增,挤出机挤出冷却至20~45℃后,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料B料;

[0012] 5) 将经步骤2)制得的A料和经步骤4)制得的B料按照95:5的比例添加混合,即制得管材专用料产品。

[0013] 与现有的制备交联聚乙烯管材用料的方法相比,本发明采用提前烘干PE粒料,加入阻聚剂701(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基)以及采用雾化喷淋方式加入硅烷偶联剂VTMS的工艺方法,削弱甚至消除了在生产过程中凝胶块的产生,也避免了聚乙烯预交联的产生,提高了硅烷分散性,抑制了硅烷在接枝反应前的聚集,有效降低偶联剂的用量,提高了交联度和交联均匀度;采用引发剂DCP(过氧化二异丙苯)引发硅烷偶联剂VTMS接枝交联改性PE,通过雾化喷淋技术将DCP、硅烷偶联剂VTMS均匀加入基体材料中,提高了交联度和交联均匀度,提升了产品性能,具有较高的使用温度,优异的抗压力裂解性、记忆性、耐磨性和抗冲击性;又将二月桂酸二丁基锡和二月桂酸二正丁基锡共同作为催化剂,两种催化剂具有协同效果加速管材专用料在加工成品时的交联速度,可提高交联速率从而提高了工作效率,减少了能源消耗;采用抗氧剂1010(四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)、抗氧剂412S(季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯))、抗氧剂697((3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸草酰(二亚氨基-2,1-亚乙基酯))共同作为防老化助剂体系协同使用具有优异的抗抽提性和抗迁移性,大幅度延长氧化诱导期和耐老化寿命,提升了管材耐环境开裂能力,效果明显优于现有技术,提高了管材的抗老化性,防止了管材在使用过程中的老化滴漏现象,解决接头及管材易老化脆裂现象,减少了埋藏的管道渗水难于维修的问题。

具体实施方式

[0014] 下面结合实例对本发明作进一步说明。

[0015] 实施例一

[0016] 一种聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法,其生产步骤是:

[0017] 第一步,将聚乙烯粒料在75℃的烘箱中烘干8小时,将烘干后聚乙烯粒料和0.05phr的阻聚剂701、0.1phr抗的氧剂1010、0.1phr的抗氧剂412S、0.1phr的抗氧剂697置于高速混合机中以800r/min的转速高速混合20min;

[0018] 第二步,调节加热双螺杆挤出机一区至七区温度,设定温度从一区140℃逐渐升至七区温度210℃,将第一步所得物料由挤出机进料口加入,将1.5phr的硅烷偶联剂VTMS和0.04phr的引发剂DCP由计量泵在挤出机筒体第三区通过雾化喷淋方式泵入,控制螺杆转速为300r/min、进料口喂料速率为12Hz、液体计量泵速率为0.5Hz,使各原料同时反应完全,熔体挤出后经冷却水冷却至20~45℃,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料

的A料；

[0019] 第三步,将烘干的聚乙烯粒料与0.15phr的催化剂二月桂酸二丁基锡、0.05phr的二月桂酸二正丁基锡、0.1phr的抗氧剂1010、0.1phr的抗氧剂412S、0.1phr的抗氧剂697置于高速混合机中以800r/min高速混合30min；

[0020] 第四步,开启双螺杆挤出机,将第三步混合料由料斗均匀喂入,控制挤出机螺杆转速为300r/min,喂料速率位12Hz,调节加热温度从一区140℃逐渐升至七区温度210℃,熔体挤出后经冷却水冷却至20~45℃,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料B料,制得管材专用料B料。

[0021] 注:在客户使用其制备管材时,将A料和B料按照95:5的比例添加即可。

[0022] 由于本实施例采用过氧化二异丙苯DCP引发剂、硅烷偶联剂VTMS接枝交联改性聚乙烯,采用催化剂二月桂酸二丁基锡和二月桂酸正二丁基锡作为催化剂,选取阻聚剂701、抗氧剂1010/412S/697共同制备管材专用料,可以使反应均匀稳定,产品质量高,且产品稳定性好。具有能耗低、产率高、抗老化性能好、抗压力性能佳的特点。

[0023] 实施例二

[0024] 一种聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法,其生产步骤是:

[0025] 第一步,将聚乙烯粒料在75℃的烘箱中烘干8小时,将烘干后聚乙烯粒料和0.05phr的阻聚剂701、0.1phr抗氧剂1010、0.1phr的抗氧剂412S、0.1phr的抗氧剂697置于高速混合机中以1000r/min的转速高速混合25min；

[0026] 第二步,调节加热双螺杆挤出机一区至七区温度,设定温度从一区130℃逐渐升至七区温度205℃,将第一步所得物料由挤出机进料口加入,将2.0phr的硅烷偶联剂VTMS和0.06phr的引发剂DCP由计量泵在挤出机筒体第三区通过雾化喷淋方式泵入,控制螺杆转速为400r/min、进料口喂料速率为13Hz、液体计量泵速率为1.0Hz,使各原料同时反应完全,熔体挤出后经冷却水冷却至20~45℃,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料的A料；

[0027] 第三步,将烘干的聚乙烯粒料与0.18phr的催化剂二月桂酸二丁基锡、0.1phr的二月桂酸二正丁基锡、0.2phr的抗氧剂1010、0.2phr的抗氧剂412S、0.1phr的抗氧剂697置于高速混合机中以1000r/min混合25min；

[0028] 第四步,开启双螺杆挤出机,将第三步混合料由料斗均匀喂入,控制挤出机螺杆转速为400r/min,喂料速率位13Hz,调节加热温度从一区130℃逐渐升至七区温度205℃,熔体挤出后经冷却水冷却至20~45℃,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料B料,制得管材专用料B料。

[0029] 注:在客户使用其制备管材时,将A料和B料按照95:5的比例添加即可。

[0030] 由于本实施例采用过氧化二异丙苯DCP引发剂、硅烷偶联剂VTMS接枝交联改性聚乙烯,采用催化剂二月桂酸二丁基锡和二月桂酸正二丁基锡作为催化剂,选取阻聚剂701、抗氧剂1010/412S/697共同制备管材专用料,可以使反应均匀稳定,产品质量高,且产品稳定性好。具有能耗低、产率高、抗老化性能好、抗压力性能佳的特点。

[0031] 实施例三

[0032] 一种聚乙烯交联改性制备管材专用料的方法,其生产步骤是:

[0033] 第一步,将聚乙烯粒料在85℃的烘箱中烘干5小时,将烘干后聚乙烯粒料和

0.15phr的阻聚剂701、0.3phr抗的氧剂1010、0.1phr的抗氧剂412S、0.2phr的抗氧剂697置于高速混合机中以1200r/min高速混合30min;

[0034] 第二步,调节加热双螺杆挤出机一区至七区温度,设定温度从一区120℃逐渐升至七区温度200℃,将第一步所得物料由挤出机进料口加入,将2.5phr的硅烷偶联剂VTMS和0.08phr的引发剂DCP由计量泵在挤出机筒体第三区通过雾化喷淋方式泵入,控制螺杆转速为500r/min、进料口喂料速率为15Hz、液体计量泵速率为1.5Hz,使各原料同时反应完全,熔体挤出后经冷却水冷却至20~45℃后,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料的A料;

[0035] 第三步,将烘干的聚乙烯粒料与0.2phr的催化剂二月桂酸二丁基锡、0.15phr的二月桂酸二正丁基锡、0.3phr的抗氧剂1010、0.1phr的抗氧剂412S、0.2phr的抗氧剂697置于高速混合机中以1200r/min混合30min;

[0036] 第四步,开启双螺杆挤出机,将第三步混合料由料斗均匀喂入,控制挤出机螺杆转速为500r/min,喂料速率位13Hz,调节加热温度从一区120℃逐渐升至七区温度200℃,熔体挤出后经冷却水冷却至20~45℃,经切粒机切成粒径为2~3mm的粒料,制得管材专用料B料,制得管材专用料B料。

[0037] 注:在客户使用其制备管材时,将A料和B料按照95:5的比例添加即可。

[0038] 由于本实施例采用过氧化二异丙苯DCP引发剂、硅烷偶联剂VTMS接枝交联改性聚乙烯,采用催化剂二月桂酸二丁基锡和二月桂酸正二丁基锡作为催化剂,选取阻聚剂701、抗氧剂1010/412S/697共同制备管材专用料,可以使反应均匀稳定,产品质量高,且产品稳定性好。具有能耗低、产率高、抗老化性能好、抗压力性能佳的特点。