



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102295799 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201010218808. 9

(56) 对比文件

(22) 申请日 2010. 06. 25

CN 1145921 A, 1997. 03. 26, 权利要求 1-9.

CN 1280054 A, 2001. 01. 17, 权利要求 1-3.

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9
号中国石油大厦

审查员 张爱欣

(72) 发明人 徐典宏 张宇 牛承祥 白竞冰

朱博 耿占杰 陈红 薛旭辉

梁滔 赵燕 谈敦礼 何连成

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理

有限责任公司 11013

代理人 张茵

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006. 01)

C08L 23/06 (2006. 01)

C08K 5/14 (2006. 01)

C08K 5/098 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

B29C 47/92 (2006. 01)

F16L 9/12 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

管材用聚乙烯树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种管材用聚乙烯树脂组合物,以高密度聚乙烯的重量为百分之百计,包括:高密度聚乙烯 100%,茂金属聚乙烯 10%~30%,复配交联助剂 0.05%~0.15%,润滑剂 0.1%~0.15%,抗氧剂 0.1%~0.2%,该管材树脂组合物具有良好耐环境应力开裂性能(>1000 小时),本发明解决了普通 HDPE 树脂耐环境应力开裂性不足的问题。

1. 一种管材用聚乙烯树脂组合物,以高密度聚乙烯的重量为百分之百计,包括:

高密度聚乙烯	100%
茂金属聚乙烯	10%~30%
复配交联助剂	0.05%~0.15%
润滑剂	0.1%~0.15%
抗氧剂	0.1%~0.2%

其中所述的复配交联助剂为叔丁基过氧化氢与 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷,二者的混合质量比为 0.2~0.7。

2. 一种如权利要求 1 所述的树脂组合物,其特征在于所述的茂金属聚乙烯为采用茂金属催化体系制备的聚乙烯,由乙烯和丁烯-1、己烯-1 共聚而得,或由乙烯均聚而得。

3. 一种如权利要求 1 所述的树脂组合物,其特征在于所述的高密度聚乙烯为粉状树脂。

4. 一种如权利要求 1 所述的树脂组合物,其特征在于所述的抗氧剂是酚类、受阻胺类、亚磷酸酯类抗氧剂中的一种或多种,其用量为 0.1%~0.2%。

5. 一种如权利要求 1 所述的树脂组合物,其特征在于所述的润滑剂为硬脂酸盐,用量为 0.1%~0.15%。

6. 一种如权利要求 1 所述的树脂组合物的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 将高密度聚乙烯、茂金属聚乙烯、复配交联助剂、润滑剂及抗氧剂在高速混合器中高速混合 2~10 分钟,其中在加入复配交联助剂时应分批加入;

2) 混合后的原料加入挤出机,反应温度 150~230℃,反应时间 3~6min,挤出、造粒。

管材用聚乙烯树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乙烯树脂组合物,具体涉及以高密度聚乙烯和茂金属聚乙烯为基料的管材用树脂组合物。

背景技术

[0002] 近年来,随着塑料工业的发展,聚乙烯管材以其重量轻、耐腐蚀、导热系数低、绝缘性能好、施工安装和维修方便等特点越来越受到人们的重视,并已经成为继 PVC 之后,世界消费量最大的塑料管道品种,应用领域遍及给水、农业灌溉、燃气输送、排污、矿山沙浆输送等工程及油田、化工及邮电通讯等领域。

[0003] 在聚乙烯管材中,高密度聚乙烯 (HDPE) 管具有质轻、力学性能优异、卷曲性和柔性优良等特点,是最有竞争能力的管材品种。但由于 HDPE 树脂本身的结构、形态,易导致管材在一定时间、一定负荷作用下会出现破裂现象,即耐环境应力开裂性能 (ESCR) 较差,从而影响了 HDPE 管材在室外给水管、燃气管、灌溉用管等领域的应用。因此,ESCR 是评价和影响 HDPE 管材寿命的一项重要指标。

[0004] 《供水用聚乙烯管材规范》(ISO4427:1996) 根据管材长期强度把 PE 分为 PE 32、PE 40、PE 63、PE 80、PE 100 等不同等级。在我国,市场上最常见的管材专用树脂是 PE63 级,如 6100M、HD4810EX 等牌号。PE63 级树脂的 ESCR 均小于 1000 小时,因此限制了使用范围,价格和档次都无法与 PE80、PE100 级别的管材专用树脂相抗衡。而 PE80、PE100 或更高级别的聚乙烯管材专用树脂,ESCR 均超过 1000 小时,但树脂是从聚合反应直接获得,技术复杂且成本较高。

[0005] 茂金属聚乙烯 (mPE) 是目前产量最大的茂金属烯烃品种,因其独特的结构特点而在物理机械性能方面具有明显的优势。尽管 mPE 的 ESCR 性能很好,一般均超过 1000 小时,但由于其生产采用的是单活性中心催化技术,乙烯及其共聚单体只能在催化剂的单一活性中心上反应,其分子量分布 (MWD) 很窄,缺少低分子量的“润滑剂”,也缺少高分子量的“增韧剂”,导致挤出扭矩升高,存在压力震荡现象,从而使挤出物粗细不均,甚至出现不流动的现象;同时由于其通常不含支链,链的缠结少,以致熔体强度降低,加工困难。因此使得 mPE 单独生产出质量合格的聚乙烯管材变得异常困难,极大限制了其应用领域。由于 mPE 所存在的这些优缺点,国内塑料管材制品厂一般很少将其单独使用,均采用掺混的方法与普通聚乙烯配合使用,一方面可以避免 mPE 的加工性不好的问题,一方面可以使得 mPE 优良的 ESCR 性能在制品中可以得到体现。但这种方法缺点也是明显的。其一,如果 mPE 含量过高,ESCR 性能达到了,但导致在加工工程中,挤出扭矩过高,影响正常生产;其二,如果 mPE 含量过低,加工性有所改善,但 ESCR 性能提高不明显。总得来说,这种方法最大的问题是掺混比例很难掌握,而且,就算掺混比例调整到位,ESCR 改善情况依然不能满足要求。

[0006] 有研究表明,HDPE 树脂的 ESCR 受温度、外力等外界因素的影响,但与树脂本身的分子量、分子量分布、支化度及支链长度、结晶情况等内因关系更大,因此,现有技术中,有从聚合的角度,通过反应器串联、加入长支链单体、控制反应条件、改变催化体系等方式

可生产高 ESCR 的聚乙烯树脂,如 CN1903896、CN1513002 等报道。但更多的是从树脂后加工改性的角度,通过调变树脂分子结构提高材料的 ESCR,主要途径有两种:一是树脂中混入聚烯烃、弹性体等第二组分进行改性,第二组分在聚乙烯中起到细化球晶、降低结晶度和阻止裂纹伸展的作用。该方法是目前最常用的方法,相关报道较多,如 CN1556835、CN1247204、CN1262972、US2007282071(A1)、US2006276593(A1)、US2003088021(A1)、US7153909、W00105852(A1)、JP57031945(A) 等。二是通过化学交联改性,形成交联的结构,增加分子链间的联结,提高聚乙烯材料的耐环境应力开裂性能。如 CN2492729 采用硅烷交联聚乙烯层;US4390666 将两种不同分子量的聚乙烯树脂进行混合,再利用有机过氧化物进行交联制备的聚乙烯组合物具有良好的物性,如具有高硬度、高 ESCR、高抗冲击性能等, CN200410066408.5 通过用红外线辐照,在制备管材的过程中促进过氧化物交联聚乙烯树脂,从而提高聚乙烯管材的机械性能和耐热性能。但是上述传统的化学交联方法普遍存在过程复杂的问题,而且交联剂加入量较大,使聚乙烯原本的线性分子结构变成互穿网络的体型结构,加工过程不易控制,回收困难。

发明内容

[0007] 本发明目的是提供一种聚乙烯管材树脂组合物,该管材树脂组合物具有良好耐环境应力开裂性能(> 1000 小时)。本发明进一步提出该组合物的制备方法。

[0008] 一种管材用聚乙烯树脂组合物,以高密度聚乙烯的重量为百分之百计,包括:

[0009] 高密度聚乙烯 100%

[0010] 茂金属聚乙烯 10%~30%

[0011] 复配交联助剂 0.05%~0.15%

[0012] 润滑剂 0.1%~0.15%

[0013] 抗氧化剂 0.1%~0.2%

[0014] 其中所述的复配交联助剂为叔丁基过氧化氢(TBHP)与 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷(BPDH)。

[0015] 组合物中所述的高密度聚乙烯为采用高效齐格勒-纳塔催化剂体系制备的丁烯-1 共聚高密度聚乙烯, MFR:0.1~0.5g/10min;密度:0.945~0.957g/cm³;Mw:10~20×10⁴;Mw/Mn:10~20,分子量可以是单峰分布,也可以是双峰分布。

[0016] 本发明中高密度聚乙烯可以是粉状或粒状树脂,以粉状树脂最佳。

[0017] 所述的抗氧化剂可以是酚类、受阻胺类、亚磷酸酯类抗氧化剂中的一种或数种复配物,其用量为 0.1%~0.2%,优选 0.1%~0.15%。而润滑剂可以为硬脂酸盐,如硬脂酸锌、硬脂酸钙等,用量一般为 0.1%~0.15%。

[0018] 在树脂组合物制备过程中可以加入一定量的稳定剂,同时也可以加入一定如紫外线吸收剂以及有机或无机的填料,不会对所制备的树脂性能产生大的影响。

[0019] 组合物中所述的茂金属聚乙烯(mPE)为采用单活性中心催化剂——茂金属催化体系制备的聚乙烯,可以和丁烯-1、己烯-1 共聚而得,也可以由乙烯均聚而得。重均分子量 Mw:6~15×10⁴,分子量分布 MWD:≤2.2,密度:0.865~0.941g/cm³,熔体流动速率:0.5~10g/10min。

[0020] 本发明的交联助剂为 TBHP 与 BPDH 进行不同比例复配组成, TBHP 与 BPDH 的混合

质量比为 0.2 ~ 0.7。

[0021] 本发明的复配交联助剂的总加入量的最佳范围为 0.05% ~ 0.15%，当加入的交联助剂的质量份超过 0.15% 时会出现降解反应的程度大于交联反应的程度，使树脂的 M_w 变小，造成熔融指数变大，而力学机械性能变差，同时耐环境应力开裂性能没有得到改善。而复配交联助剂的加入量低于 0.05%，交联的效果不明显，基础树脂的性能提高的幅度不大。

[0022] 叔丁基过氧化氢 (TBHP)、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷 (BPDH) 均为市售产品，过氧化物的半衰期温度因生产商的不同而略有差别，一般 TBHP 的半衰期 $T = 260 \sim 278^\circ\text{C} / 1\text{hr}$ ；BPDH 的半衰期 $T = 175 \sim 189^\circ\text{C} / 1\text{min}$ 。

[0023] 本发明所述的组合物中，一方面，选择两种交联效果以及半衰期相差较大的过氧化物交联体系，通过控制反应温度可以调节交联效果，在保证加工性的前提下，赋予树脂良好的物性，尤其是耐环境应力开裂性能。而单独使用 BPDH 易出现交联度过大，造成树脂加工性变差；单独使用 TBHP 的时候，用量小不能满足改性要求，而用量过大会造成加工改性的过程中出现起火、爆炸等不稳定因素。通过反应性挤出改性，树脂在过氧化物的作用下发生交联反应不属于完全交联，而是微观的交联反应，一方面能改善树脂的耐环境应力开裂等物理性能，另一方面可以保证良好的加工性。HDPE 与 mPE 的掺混料经过过氧化物交联改性得到的树脂组合物，具有良好的加工性，可以在未经任何改造的普通管材挤出机组上稳定地加工出各种内径的管材，而且用该树脂组合物加工出的管材具有良好的耐环境应力开裂性能 ($> 1000\text{h}$)。解决了普通 HDPE 树脂耐环境应力开裂性不足的问题。

[0024] 本发明所述的组合物中，一方面来讲，选择用 HDPE 与 mPE 掺混的方式，既可以使 mPE 优异的 ESCR 性能得到发挥，又可以赋予树脂良好的加工性能。但是，单独使用 mPE 作为 ESCR 改良剂用于 HDPE，效果达不到预定要求。也就是在保证加工性的前提下，无论以何种配比进行两种树脂的掺混，所得树脂的 ESCR 性能都小于 1000 小时。另一方面，通过反应性挤出改性，不但能改善树脂的耐环境应力开裂等物理性能，而且可以保证良好的加工性。

[0025] 过氧化物改性剂用于聚乙烯时，产生一种交联剂的作用，但是，由于本发明严格控制过氧化物的用量，使改性反应不会出现完全交联的状况，而是一种微观交联的效果，也可以叫做局部交联，它可以使 HDPE 与 mPE 的微观结构发生改变。具体来说，微观交联的作用不仅使 HDPE 和 mPE 的线性分子链的支化度有所上升，而且在一定程度上使分子链与分子链之间结合更加紧密。HDPE 与 mPE 以一定比例进行掺混，通过挤出机的混炼过程，混合后的树脂在微观结构上没有改变，但是由于 HDPE 与 mPE 两个相态的相互渗透，宏观结构上与单独一种树脂相比有明显改变，体现在性能上就表现为分子量分布与加工性有变化。掺混后的树脂分子量分布要比纯 HDPE 窄，而加工性强于 mPE。通过过氧化物化学改性与掺混改性相结合，改性效果远远高于采用单独一种的改性效果。本发明通过改性所得到的树脂组合物，在性能上表现为支化度提高、分子量增加、分子量分布宽窄适中。

[0026] 本发明树脂组合物具有良好的加工性，可以在未经任何改造的普通管材挤出机组上稳定地加工出各种内径的管材，而且用该树脂组合物加工出的管材具有良好的耐环境应力开裂性能 ($> 1000\text{h}$)，解决了普通 HDPE 树脂耐环境应力开裂性不足的问题。

[0027] 本发明中还可以根据产品应用的需要，加入紫外线吸收剂或填料等各种助剂。

[0028] 树脂组合物的制备可选择各种混炼机、混合机、挤出机作为反应设备，其中，在挤

出机中制备在工业化生产中更加可行。选择挤出机作为反应设备,可以采用原料预先混合、再进行挤出机中反应;也可以采用原料在挤出机中在线反应的工艺。以前一种方法为例,具体的制备过程包括如下步骤:

[0029] 1) 将 HDPE、mPE 树脂、复配交联助剂、润滑剂和抗氧剂在高速混合器中进行高速混合,其中在加入复配交联助剂时应分批加入,以保证助剂的分散,交联助剂加入后,高速混合 2 ~ 10 分钟。

[0030] 2) 混合后的原料加入挤出机,反应温度 150 ~ 230℃,反应时间 3 ~ 6min,挤出、造粒。

[0031] 本发明所述的组合物中,通过控制反应温度和过氧化物的用量,因过氧化物的自由基引发速率不同,使树脂实现微交联和分子结构适度调变,在保证加工性的前提下,赋予树脂良好的物性,尤其是耐环境应力开裂性能。所述的组合物可以在未经任何改造的普通管材挤塑机组上稳定地加工出各种内径的管材,管材具有良好的 ESCR(> 1000h)。

[0032] 通过化学改性的方法具有技术开发成本较低,开发周期短的优点,其中利用两种树脂掺混结合过氧化物进行交联是一个性价比较高的方法。本发明所采用的过氧化物进行微交联的方法与采用硅烷交联需要使用专门的设备,同时在生产制品时需要先进行混合,然后再进行第二步交联的方法相比,以工业化生产的高密度聚乙烯基料,普通双螺杆挤出机反应器,将 mPE 与交联剂一次加入基础树脂与其在双螺杆挤出机进行熔融混合,制备出一种交联的聚乙烯混合物,通过化学交联作用,提高和改善原来基础树脂的耐环境应力开裂性能,而可以维持基础树脂原有的其他性能。该发明具有流程短,工艺简单的特点。

具体实施方式

[0033] (1) 原料

[0034] 1) 树脂

树脂	HDPE		mPE
	6100M 粒料	HD4801EX 粒料	HPR18H10AX 粒料
MFR, g/10min	0.17	0.21	1.5
ρ , g/cm ³	0.945	0.947	0.920
生产商	中国石油 吉林石化公司	中国石油 独山子石化公司	中国石油 大庆石化公司

[0035] 2) 过氧化物

[0037] 叔丁基过氧化氢 (TBHP) 半衰期 $T = 264^\circ\text{C} / 1\text{min}$, 兰州助剂厂

[0038] 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷 (BPDH) 半衰期 $T = 186^\circ\text{C} / 1\text{min}$, 兰州助剂厂

[0039] 3) 助剂

[0040] 抗氧剂 B561 瑞士汽巴公司

[0041] 硬脂酸锌 重庆长江化工厂

[0042] (2) 性能测试标准

[0043] 熔体流动速率 MFR(g/10min) GB/T3682-2000

[0044] 密度 (g/cm³) GB/T1033-1986

[0045] 耐环境应力开裂 (h) GB/T1842-2008

[0046] 拉伸强度 (MPa) GB/T2567-2008

[0047] 悬臂梁冲击强度 (J/m) GB/T1843-2008

[0048] (3) 设备及仪器

[0049] $\Phi 67$ 双螺杆挤出机 长/径 = 34/1 德国 Lestreiz 公司

[0050] 10 升高速混合机 阜新塑料机械厂

[0051] 实施例：

[0052] 以基础树脂 HDPE 为 100 份,其他添加剂加入的份数为质量份。

[0053] 表 1 原料配方

[0054]

编号	基础树脂		mPE	TBHP (wt%)	BPDH (wt%)	TBHP+BPDH (wt%)	TBHP /BPDH	B561 (wt%)	硬脂酸 锌(wt%)
	6100M (wt%)	HD4801EX (wt%)	HPR18H10AX (wt%)						
实施例 1	100		10	0.03	0.12	0.15	0.25	0.15	0.1
实施例 2	100		20	0.03	0.07	0.10	0.43	0.15	0.1
实施例 3	100		30	0.02	0.03	0.05	0.67	0.15	0.1
实施例 4		100	10	0.03	0.12	0.15	0.25	0.15	0.1
实施例 5		100	20	0.03	0.07	0.10	0.43	0.15	0.1
实施例 6		100	30	0.02	0.03	0.05	0.67	0.15	0.1
对比例 1	100		10	0.15	—	0.15	—	0.15	0.1
对比例 2	100		20	—	0.10	0.10	—	0.15	0.1
对比例 3	100		30	0.07	0.14	0.21	0.50	0.15	0.1
对比例 4	100		30	0.01	0.02	0.03	0.50	0.15	0.1

[0055]

对比例 5		100	10	0.15	—	0.15	—	0.15	0.1
对比例 6		100	20	—	0.10	0.10	—	0.15	0.1
对比例 7		100	30	0.07	0.14	0.21	0.50	0.15	0.1
对比例 8		100	30	0.01	0.02	0.03	0.50	0.15	0.1

[0056] 表 2 制备工艺条件

[0057]

编号	双螺杆挤出机									转速 rpm	电流 A
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX		
实施例 1	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	147
实施例 2	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	141
实施例 3	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	152
实施例 4	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	154
实施例 5	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	156
实施例 6	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	162
对比例 1	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	137
对比例 2	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	153
对比例 3	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	电流过高无法加工
对比例 4	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	151
对比例 5	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	146
对比例 6	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	163
对比例 7	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	电流过高无法加工
对比例 8	150	180	200	220	225	230	230	210	210	120	153

[0058] 表 3 测试结果

[0059]

样品	熔体指数(g/10min)		密度 g/cm ³	拉伸断裂 强度 MPa	拉伸屈服强 度 MPa	伸长率%	悬臂梁冲击 强度*J/m	耐环境应力 开裂 (f ₅₀) h
	2.16kg	21.6kg						
实施例 1	0.06	4.32	0.945	38.6	31.7	972	191	>1000
实施例 2	0.07	5.55	0.942	39.8	33.9	856	192	>1000
实施例 3	0.08	6.98	0.937	43.5	37.5	823	211	>1000

[0060]

实施例 4	0.06	6.72	0.950	40.9	34.1	815	193	>1000
实施例 5	0.09	8.52	0.947	41.0	35.6	764	227	>1000
实施例 6	0.12	10.4	0.946	43.6	38.2	757	240	>1000
对比例 1	0.05	4.13	0.946	40.3	26.7	869	158	568
对比例 2	0.03	3.28	0.951	42.8	37.3	765	195	667
对比例 3	—	—	—	—	—	—	—	—
对比例 4	0.16	11.8	0.951	42.5	28.9	991	143	793
对比例 5	0.05	4.32	0.948	38.7	31.7	856	163	682
对比例 6	0.02	4.16	0.951	42.5	34.6	778	179	775
对比例 7	—	—	—	—	—	—	—	—
对比例 8	0.17	6.63	0.949	39.5	27.6	882	184	896