



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102875877 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201210376871. 4

C08J 3/24 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 27

B29C 47/92 (2006. 01)

F16L 11/04 (2006. 01)

(73) 专利权人 厦门建霖工业有限公司

地址 361000 福建省厦门市莲前路 859 号莲
前大厦 12 楼 1208 室

审查员 祝鹏

(72) 发明人 黄贤明 周东波 李明仁

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08K 5/5425 (2006. 01)

C08K 5/5419 (2006. 01)

C08K 5/14 (2006. 01)

C08K 5/57 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种动态交联改性耐热聚乙烯材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

一种动态交联改性耐热聚乙烯材料及其制备方法与应用,涉及一种塑胶材料。动态交联改性耐热聚乙烯材料的原料组成为:聚乙烯粉末、硅烷偶联剂、有机过氧化物、有机锡和耐热聚乙烯。

1) 将聚乙烯粉末与硅烷偶联剂、有机过氧化物和有机锡混合,搅拌;2) 将步骤1)的混合物干燥,烘烤,使聚乙烯粉末发生硅烷交联反应;3) 将步骤2)得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出造粒机中共混挤出造粒,得到改性好的动态交联改性耐热聚乙烯材料。将一般耐热聚乙烯材料改性成为局部交联的热塑性交联聚乙烯材料,在保证耐热聚乙烯加工优点的同时,使得材料的性能达到甚至超越交联聚乙烯性能。

1. 一种动态交联改性耐热聚乙烯材料,其特征在于其原料组成按质量百分比为:

聚乙烯粉末	5%~20%;
硅烷偶联剂	0.1%~0.4%;
有机过氧化物	0.01%~0.1%;
有机锡	0.01%~0.04%;

余量为耐热聚乙烯;

所述聚乙烯粉末选自低密度聚乙烯粉末,中密度聚乙烯粉末,高密度聚乙烯粉末,超高分子量聚乙烯粉末中的至少一种;

所述聚乙烯粉末的粒径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$;

所述一种动态交联改性耐热聚乙烯材料由以下方法制备:

- 1) 将聚乙烯粉末与硅烷偶联剂、有机过氧化物和有机锡混合,搅拌;
- 2) 将步骤 1) 的混合物干燥,烘烤,使聚乙烯粉末发生硅烷交联反应;

3) 将步骤 2) 得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出造粒机中共混挤出造粒,得到改性好的动态交联改性耐热聚乙烯材料;所述造粒的方法为:将步骤 2) 得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出造粒机中,经熔融挤出成线,冷却,切粒的工艺参数为:利用辅助喂料系统加入混合原料,喂料速度为 $40 \sim 120\text{r/min}$,主机螺杆转速为 $200 \sim 300\text{r/min}$,加工温度为 $190 \sim 220^\circ\text{C}$,模头压力为 $1.0 \sim 6.0\text{MPa}$,切粒机切粒速度为 $200 \sim 400\text{r/min}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一种动态交联改性耐热聚乙烯材料,其特征在于所述硅烷偶联剂选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷中的一种。

3. 如权利要求 1 所述的一种动态交联改性耐热聚乙烯材料,其特征在于所述有机过氧化物选自过氧化二异丙苯、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷、过氧化叔丁基丙苯、双叔丁基过氧化异丙基苯中的一种。

4. 如权利要求 1 所述的一种动态交联改性耐热聚乙烯材料,其特征在于所述有机锡选自辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、四苯基锡中的一种。

5. 如权利要求 1 所述的一种动态交联改性耐热聚乙烯材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

- 1) 将聚乙烯粉末与硅烷偶联剂、有机过氧化物和有机锡混合,搅拌;
- 2) 将步骤 1) 的混合物干燥,烘烤,使聚乙烯粉末发生硅烷交联反应;

3) 将步骤 2) 得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出造粒机中共混挤出造粒,得到改性好的动态交联改性耐热聚乙烯材料;所述造粒的方法为:将步骤 2) 得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出造粒机中,经熔融挤出成线,冷却,切粒的工艺参数为:利用辅助喂料系统加入混合原料,喂料速度为 $40 \sim 120\text{r/min}$,主机螺杆转速为 $200 \sim 300\text{r/min}$,加工温度为 $190 \sim 220^\circ\text{C}$,模头压力为 $1.0 \sim 6.0\text{MPa}$,切粒机切粒速度为 $200 \sim 400\text{r/min}$ 。

6. 如权利要求 5 所述的一种动态交联改性耐热聚乙烯材料的制备方法,其特征在于在

步骤 1) 中,所述搅拌的条件为,转速为 500r/min,时间为 5 ~ 20min。

7. 如权利要求 5 所述的一种动态交联改性耐热聚乙烯材料的制备方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述烘烤的条件是在 85℃的条件下烘烤 2h。

一种动态交联改性耐热聚乙烯材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种塑胶材料,尤其是涉及一种动态交联改性耐热聚乙烯材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 交联技术是提高 PE 性能的一种重要技术。经过交联改性的 PE 可使其性能得到大幅度的改善,不仅显著提高了 PE 的力学性能、耐环境应力开裂性能、耐化学药品腐蚀性能、抗蠕变性和电性能等综合性能,而且非常明显地提高了耐温等级,可使 PE 的耐热温度从 70℃ 提高到 100℃ 以上,从而大大拓宽了 PE 的应用范围。

[0003] 在家居及卫浴行业中会使用到大量的聚乙烯软管,主要有交联聚乙烯(PEX)和耐热聚乙烯(PE-RT)。但是一般的交联聚乙烯(PEX)材料由于交联度过高,属于热固性材料,无法直接回收再利用。同时,由于不能热融粘结,因此影响到交联聚乙烯管的加工应用。而耐热聚乙烯通过特殊的分子链结构,提升了材料的内热温度,还可直接回收利用和热熔粘结。但是由于分子链之间没有形成化学键,因此在高温时,材料的强度较小,无法满足高温高压条件下的使用要求。

[0004] 为了发挥交联聚乙烯材料的优点,人们发明了交联聚乙烯和一般热塑性聚乙烯材料组合而成的复合管,就是把交联聚乙烯作为内管或外观,然后再包覆一层热塑性聚乙烯材料,达到方便加工又保证软管强度的目的。例如:中国专利 00220438.X 就是内层为交联聚乙烯管,在其端部有一外层为热塑性塑料层的塑料管。中国专利 02133610.5 公开一种利用交联聚乙烯为内层,耐热聚乙烯为外层的软管技术。但是以上方法,在生产时,必须增加设备投入,同时,软管的壁厚和粘结强度也无法保证。另外,为了保证软管的强度达到交联聚乙烯管的要求,必须增加软管的厚度,使得软管的材料成本和加工成本明显增加。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对耐热聚乙烯材料的优点,利用动态交联技术,提供一种将一般耐热聚乙烯材料改性成为局部交联的热塑性交联聚乙烯材料,在保证耐热聚乙烯加工优点的同时,使得材料的性能达到甚至超越交联聚乙烯性能的动态交联改性耐热聚乙烯材料及其制备方法与应用。

[0006] 所述动态交联改性耐热聚乙烯材料的原料组成按质量百分比为:

[0007] 聚乙烯粉末 5%~20%;

[0008] 硅烷偶联剂 0.1%~0.4%;

[0009] 有机过氧化物 0.01%~0.1%;

[0010] 有机锡 0.01%~0.04%;

[0011] 余量为耐热聚乙烯。

[0012] 所述聚乙烯粉末可选自低密度聚乙烯(LDPE)粉末,中密度聚乙烯(MDPE)粉末,高密度聚乙烯(HDPE)粉末,超高分子量聚乙烯(UHMWPE)粉末等中的至少一种。

[0013] 所述聚乙烯粉末的粒径可为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[0014] 所述硅烷偶联剂可选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)-乙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷等中的一种。

[0015] 所述有机过氧化物可选自过氧化二异丙苯、2,2-二叔丁基过氧化丁烷、过氧化叔丁基丙苯、双叔丁基过氧化异丙基苯等中的一种。

[0016] 所述有机锡可选自辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二丁基锡、四苯基锡等中的一种。

[0017] 所述耐热聚乙烯可采用市场上普通用于软管挤出的耐热聚乙烯(PE-RT)材料,例如:韩国SK公司的DX800,美国DOW化学公司的DOWLEX 2344、2388,道达尔石化公司的XRT70等。

[0018] 所述动态交联改性耐热聚乙烯材料的制备方法包括以下步骤:

[0019] 1) 将聚乙烯粉末与硅烷偶联剂、有机过氧化物和有机锡混合,搅拌;

[0020] 2) 将步骤1)的混合物干燥,烘烤,使聚乙烯粉末发生硅烷交联反应;

[0021] 3) 将步骤2)得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出造粒机中共混挤出造粒,得到改性好的动态交联改性耐热聚乙烯材料。

[0022] 在步骤1)中,所述搅拌的条件可为,转速为 500r/min ,时间为 $5 \sim 20\text{min}$ 。

[0023] 在步骤2)中,所述烘烤的条件,可在 85°C 的条件下,烘烤 2h 。

[0024] 在步骤3)中,所述造粒的方法可为:将步骤2)得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出造粒机中,经熔融挤出成线,冷却,切粒的工艺参数为:利用辅助喂料系统加入混合原料,喂料速度为 $40 \sim 120\text{r/min}$,主机螺杆转速为 $200 \sim 300\text{r/min}$,加工温度为 $190 \sim 220^\circ\text{C}$,模头压力为 $1.0 \sim 6.0\text{MPa}$,切粒机切粒速度为 $200 \sim 400\text{r/min}$ 。

[0025] 在步骤3)中,将步骤2)得到的反应物与耐热聚乙烯材料混合,再投入到双螺杆挤出机中共混挤出造粒,使得耐热聚乙烯材料局部与已经交联的聚乙烯粉末发生过氧化物交联反应,最终得到改性好的动态交联耐热聚乙烯材料。

[0026] 所述动态交联改性耐热聚乙烯材料可用于制备软管等。

[0027] 与现有的耐热聚乙烯材料相比,本发明所制备的所述动态交联改性耐热聚乙烯材料具有以下优点:

[0028] 1) 改性后的动态交联耐热聚乙烯材料性能大大提升,如表1所示。

[0029] 表1

[0030]

性能项目	PE-RT	硅烷交联 PE-RT	动态交联 PE-RT	PEXb(硅烷交 联聚乙烯)	PEXc(辐射交 联聚乙烯)
拉伸强度 (MPa)	15.27	20.91	24.48	20.1	22
断裂拉伸应变 (%)	312.63	344.58	383.03	78.6	216
弯曲强度 (MPa)	11.85	12.13	11.14	18.6	17.4
弯曲弹性模量 (MPa)	337.49	369.57	334.95	628	483
冲击强度(J/m)	716.85	727.14	692.55	833	782

[0031] 由表 1 可见,采用动态交联改性的耐热聚乙烯,比一般的交联聚乙烯的强度更高,并且更加柔软,更适合挤出成型软管。

[0032] 2) 动态交联耐热聚乙烯属于热塑性材料,可以二次熔融加工,方便软管的加工成型,同时次料可以直接回收再利用,节能环保。

[0033] 3) 动态交联耐热聚乙烯交联剂用量少,反应充分。残余物少,达到卫生环保要求。

具体实施方式

[0034] 实施例 1

[0035] 按照以下配方:低密度聚乙烯粉末 5%;乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂 0.15%;过氧化二异丙苯 0.015%;辛酸亚锡 0.01%;余量为耐热聚乙烯。共混挤出造粒成动态交联耐热聚乙烯材料并成型产品。

[0036] 具体实施步骤为:

[0037] 步骤 1:将低密度聚乙烯粉末按质量百分比称取,加入高速混合机内搅拌 5min(转速为 500r/min)。

[0038] 步骤 2:按质量百分比称取乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂,将乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂均匀的喷洒到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0039] 步骤 3:按质量百分比称取过氧化二异丙苯,将过氧化二异丙苯加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0040] 步骤 4:按质量百分比称取辛酸亚锡,将辛酸亚锡加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0041] 步骤 5:继续搅拌 20min(转速为 500r/min),取出搅拌好的粉末。放置于干燥箱内烘烤反应,温度为 85℃,时间为 2h。

[0042] 步骤 6:将烘烤好的粉末取出,按照配方比例称取耐热聚乙烯与之一起投入到高速搅拌机中混合 10min(转速为 500r/min);

[0043] 步骤 7:将步骤 6 所得到的混合原料投入到双螺杆挤出造粒机中,经熔融挤出成线、冷却、切粒得到动态交联耐热聚乙烯材料,工艺参数为:利用辅助喂料系统加入混合原料,喂料速度为 80r/min;主机螺杆转速为 260r/min;一区温度 190℃,二区温度 190℃,三区温度 190℃,四区温度 200℃,五区温度 200℃,六区温度 210℃,七区温度 215℃,八区温

度 215℃,九区温度 220℃,十区温度 220℃,模头温度 220℃;切粒机切粒速度为 300r/min。材料物性如表 2 所示。

[0044] 步骤 8:将动态交联耐热聚乙烯材料粒料投入到软管挤出机中,按以下工艺挤出成型外径 9.6 毫米,内径 6.2 毫米的软管:一段温度 190℃,二段温度 200℃,三段温度 210℃,四段温度 220℃,射嘴温度 220℃,喂料速度为 80r/min,牵引速度 100r/min。

[0045] 步骤 9:将得到的软管进行高温爆破压测试,在 82℃的水温下,软管可承受 1405PSI 的压力。

[0046] 表 2

[0047]	项目	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	冲击强度 (J/m)
	性能	24.12	481	10.4	247	712

[0048] 实施例 2

[0049] 按照以下配方:低密度聚乙烯粉末 10%;乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂 0.2%;过氧化二异丙苯 0.02%;辛酸亚锡 0.015%;余量为耐热聚乙烯。共混挤出造粒成动态交联耐热聚乙烯材料并成型产品。

[0050] 具体步骤为:

[0051] 步骤 1:将低密度聚乙烯粉末按质量百分比称取,加入高速混合机内搅拌 5min(转速为 500r/min)。

[0052] 步骤 2:按质量百分比称取乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂,将乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂均匀的喷洒到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0053] 步骤 3:按质量百分比称取过氧化二异丙苯,将过氧化二异丙苯加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0054] 步骤 4:按质量百分比称取辛酸亚锡,将辛酸亚锡加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0055] 步骤 5:继续搅拌 20min(转速为 500r/min),取出搅拌好的粉末。放置于干燥箱内烘烤反应,温度为 85℃,时间为 2h。

[0056] 步骤 6:将烘烤好的粉末取出,按照配方比例称取耐热聚乙烯与之一起投入到高速搅拌机中混合 10min(转速为 500r/min);

[0057] 步骤 7:将步骤 6 所得到的混合原料投入到双螺杆挤出造粒机中,经熔融挤出成线、冷却、切粒得到动态交联耐热聚乙烯材料,工艺参数为:利用辅助喂料系统加入混合原料,喂料速度为 80r/min;主机螺杆转速为 260r/min;一区温度 190℃,二区温度 190℃,三区温度 190℃,四区温度 200℃,五区温度 200℃,六区温度 210℃,七区温度 215℃,八区温度 215℃,九区温度 220℃,十区温度 220℃,模头温度 220℃;切粒机切粒速度为 300r/min。材料物性如表 3 所示。

[0058] 步骤 8:将动态交联耐热聚乙烯材料粒料投入到软管挤出机中,按以下工艺挤出成型外径 9.6 毫米,内径 6.2 毫米的软管:一段温度 190℃,二段温度 200℃,三段温度 210℃,四段温度 220℃,射嘴温度 220℃,喂料速度为 80r/min,牵引速度 100r/min。

[0059] 步骤 9:将得到的软管进行高温爆破压测试,在 82℃的水温下,软管可承受

1534PSI 的压力。

[0060] 表 3

[0061]	项目	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	冲击强度 (J/m)
	性能	24.82	513	11.4	254	772

[0062] 实施例 3

[0063] 按照以下配方：超高分子量聚乙烯粉末 5%；乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂 0.15%；过氧化二异丙苯 0.015%；二月桂酸二丁基锡 0.01%；余量为耐热聚乙烯。共混挤出造粒成动态交联耐热聚乙烯材料并成型产品。

[0064] 具体实施步骤为：

[0065] 步骤 1：将低密度聚乙烯粉末按质量百分比称取，加入高速混合机内搅拌 5min（转速为 500r/min）。

[0066] 步骤 2：按质量百分比称取乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂，将乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂均匀的喷洒到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0067] 步骤 3：按质量百分比称取过氧化二异丙苯，将过氧化二异丙苯加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0068] 步骤 4：按质量百分比称取辛酸亚锡，将辛酸亚锡加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0069] 步骤 5：继续搅拌 20min（转速为 500r/min），取出搅拌好的粉末。放置于干燥箱内烘烤反应，温度为 85℃，时间为 2h。

[0070] 步骤 6：将烘烤好的粉末取出，按照配方比例称取耐热聚乙烯与之一起投入到高速搅拌机中混合 10min（转速为 500r/min）。

[0071] 步骤 7：将步骤 6 所得到的混合原料投入到双螺杆挤出造粒机中，经熔融挤出成线、冷却、切粒得到动态交联耐热聚乙烯材料，工艺参数为：利用辅助喂料系统加入混合原料，喂料速度为 80r/min；主机螺杆转速为 260r/min；一区温度 190℃，二区温度 190℃，三区温度 190℃，四区温度 200℃，五区温度 200℃，六区温度 210℃，七区温度 215℃，八区温度 215℃，九区温度 220℃，十区温度 220℃，模头温度 220℃；切粒机切粒速度为 300r/min。材料物性如表 4 所示。

[0072] 步骤 8：将动态交联耐热聚乙烯材料粒料投入到软管挤出机中，按以下工艺挤出成型外径 9.6 毫米，内径 6.2 毫米的软管：一段温度 190℃，二段温度 200℃，三段温度 210℃，四段温度 220℃，射嘴温度 220℃，喂料速度为 80r/min，牵引速度 100r/min。

[0073] 步骤 9：将得到的软管进行高温爆破压测试，在 82℃ 的水温下，软管可承受 1316PSI 的压力。

[0074] 表 4

[0075]	项目	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	冲击强度 (J/m)
	性能	22.82	428	11.9	312	697

[0076] 实施例 4

[0077] 按照以下配方:超高分子量聚乙烯粉末 10%;乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂 0.3%;过氧化二异丙苯 0.03%;二月桂酸二丁基锡 0.02%;余量为耐热聚乙烯。共混挤出造粒成动态交联耐热聚乙烯材料并成型产品。

[0078] 具体实施步骤为:

[0079] 步骤 1:将低密度聚乙烯粉末按质量百分比称取,加入高速混合机内搅拌 5min(转速为 500r/min)。

[0080] 步骤 2:按质量百分比称取乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂,将乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂均匀的喷洒到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0081] 步骤 3:按质量百分比称取过氧化二异丙苯,将过氧化二异丙苯加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0082] 步骤 4:按质量百分比称取辛酸亚锡,将辛酸亚锡加到搅拌中的低密度聚乙烯粉末上。

[0083] 步骤 5:继续搅拌 20min(转速为 500r/min),取出搅拌好的粉末。放置于干燥箱内烘烤反应,温度为 85℃,时间为 2h。

[0084] 步骤 6:将烘烤好的粉末取出,按照配方比例称取耐热聚乙烯与之一起投入到高速搅拌机中混合 10min(转速为 500r/min);

[0085] 步骤 7:将步骤 6 所得到的混合原料投入到双螺杆挤出造粒机中,经熔融挤出成线、冷却、切粒得到动态交联耐热聚乙烯材料,工艺参数为:利用辅助喂料系统加入混合原料,喂料速度为 80r/min;主机螺杆转速为 260r/min;一区温度 190℃,二区温度 190℃,三区温度 190℃,四区温度 200℃,五区温度 200℃,六区温度 210℃,七区温度 215℃,八区温度 215℃,九区温度 220℃,十区温度 220℃,模头温度 220℃;切粒机切粒速度为 300r/min。材料物性如表 5 所示。

[0086] 表 5

[0087]	项目	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	冲击强度 (J/m)
	性能	24.32	528	11.0	321	712

[0088] 步骤 8:将动态交联耐热聚乙烯材料粒料投入到软管挤出机中,按以下工艺挤出成型外径 9.6mm,内径 6.2mm 的软管:一段温度 190℃,二段温度 200℃,三段温度 210℃,四段温度 220℃,射嘴温度 220℃,喂料速度为 80r/min,牵引速度 100r/min。

[0089] 步骤 9:将得到的软管进行高温爆破压测试,在 82℃的水温下,软管可承受 1458PSI 的压力。