

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710168261.4

[51] Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

B29C 47/40 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 101148522A

[22] 申请日 2007. 10. 29

[21] 申请号 200710168261.4

[71] 申请人 浙江万马高分子材料股份有限公司

地址 311300 浙江省临安市万马路 2 号

[72] 发明人 陈文卿 郭伟杰

[74] 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公司

代理人 王洪新

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

自然交联聚乙烯电缆料制造工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种聚乙烯电缆绝缘材料的制造工艺。所要解决的技术问题是提供的工艺应能在自然条件下完成所需的交联反应，并且反应速度快，生产工艺简单，操作方便。技术方案是：自然交联聚乙烯电缆料制造工艺，依次包括以下步骤：1) 将两组原料分别投入到双螺杆挤出机中进行熔融、共混造粒，分别得到 A 料和 B 料，A 料的成分及重量份是：聚乙烯 100，引发剂 0.05 - 0.2，硅烷偶联剂 0.5 - 5.0，抗预交联剂 0.1 - 0.5；B 料的成分及重量份是：聚乙烯 100，催化剂 0.5 - 5，抗氧剂 1 - 10，加工助剂 1 - 10，抗预交联剂 0.5 - 5。2) 将 A 料和 B 料混合，混合重量比是 18 - 20 : 1，通过双螺杆挤出机熔融制成电缆绝缘层。

1、自然交联聚乙烯电缆料制造工艺，依次包括以下步骤：

1) 将两组原料分别投入到双螺杆挤出机中进行熔融、共混造粒，分别得到 A 料和 B 料，其中 A 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯	100
引发剂	0.05---0.2
硅烷偶联剂	0.5-----5.0
抗预交联剂	0.1-----0.5

B 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯	100
催化剂	0.5-----5
抗氧剂	1-----10
加工助剂	1-----10
抗预交联剂	0.5-----5

2) 电缆厂生产时将 A 料和 B 料混合，混合重量比是 18-20:1，通过双螺杆挤出机熔融制成电缆绝缘层；

所述的催化剂为盐酸、硫酸、磷酸、草酸、醋酸、苯磺酸、萘磺酸、烷基磺酸、苯甲酸、烷基苯磺酸中的一种或几种的组合。

2、根据权利要求 1 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的 A 料中还可加入水扩散剂 1-----10。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的 A 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯	100
引发剂	0.1
硅烷偶联剂	3

水扩散剂 5

抗预交联剂 0.3

B 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯 100

催化剂 0.1

抗氧剂 5

加工助剂 5

抗预交联剂 3。

4、根据权利要求 3 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的聚乙烯为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯及超低密度聚乙烯中的一种或几种的组合。

5、根据权利要求 3 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的引发剂为过氧化二异丙苯（DCP）、BPO、TBPB 中的一种。

6、根据权利要求 3 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲氧乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基硅烷、乙烯基二乙氧基硅烷中的一种或几种的组合。

7、根据权利要求 3 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的水扩散剂为 EVA、PEG、EEA、PE-g-MA、EVA-g-MA、中的一种或几种的组合。

8、根据权利要求 3 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的抗氧剂是 3114、300、1010、168、双酚 A、DLTP 中的一种或几种的组合。

9、根据权利要求 3 所述的自然交联聚乙烯制造工艺，其特征在于所述的抗预交联剂为碳酸氢钠、碳酸氢胺、苯胺、己内酸酯、联碳二亚胺、三乙醇胺、异丙胺、L-焦谷氨酸、N-甘氨酸甘氨酸类化合物中的一种或几种的组合。

自然交联聚乙烯电缆料制造工艺

技术领域

本发明涉及一种高分子材料制造工艺，尤其聚乙烯电缆绝缘材料的制造工艺。

背景技术

由于聚乙烯自身的结构特点，决定了它不能在较高的温度下使用，强度也较低，从而不能拥有更宽的应用领域；为了改善聚乙烯耐高温和机械性能的不足，最好的办法是对其进行改性；改性的方法很多，其中交联改性是用途最广，最成功的改性方法之一。交联改性以后的聚乙烯耐热性能，抗冲击性能，耐蠕变性能，耐化学品性能等等都优于未改性的聚乙烯。在工业上对聚乙烯交联改性主要有三种方法：辐射交联法、过氧化物交联法和硅烷接枝交联法。辐射交联生产的交联聚乙烯纯度高，生产工艺简单，但设备昂贵，又有辐射污染，不容易控制交联程度，使其推广使用受到局限。过氧化物交联法对加工温度要求控制准确，制造工艺稍有偏差产品的性能改变很大，造成的损失巨大。硅烷接枝交联法是首先通过接枝或共聚在聚乙烯链上引入可交联的基团，然后再通过水解使其交联成为交联产品；由于不需要专用的设备，普通的挤出机就可加工生产，工艺上有独特的优势，所以此种方法成为研究的热点。

硅烷接枝聚乙烯的方法主要有共聚法，一步法和两步法；共聚法受反应条件的影响极大，反应的时间长，设备占用量大，共聚技术受到限制。一步法由于受干扰因素较多，推广使用受到局限。

两步法的工艺过程是：第一步是将硅烷接枝到聚乙烯的分子链上，形成 A 料，催化母粒在混炼挤出造粒形成 B 料；第二步 A 料和 B 料按一定的比例混合后挤出成型，成型后的产品在热水或低压蒸汽下进行水解交联；两步法的接枝

过程工艺容易控制，成型过程中物料流动性好，易于加工；由于是采用两种料所以可以根据客户要求改变所添加的助剂以得到相应性能的产品，而且产品性能稳定。目前，两步法硅烷交联是硅烷交联市场的主流产品。

但是，两步法生产的硅烷接枝的聚乙烯，需要浸泡在温水或者水蒸气中完成水解交联，水是通过扩散进入产品内部的，水的扩散速度比较慢从而使其交联速度慢，需要的时间长，设备的占用率较大，而且产品厚度对交联速度也有直接影响。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服上述现有技术的不足，提供一种自然交联聚乙烯的制造工艺，该工艺应能在自然条件下完成所需的交联反应，并且反应速度快，生产工艺简单，操作方便。

本发明提供的技术方案是：自然交联聚乙烯电缆料制造工艺，依次包括以下步骤：

1) 将两组原料分别投入到双螺杆挤出机中进行熔融、共混造粒，分别得到A料和B料，其中A料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯	100
引发剂	0.05---0.2
硅烷偶联剂	0.5-----5.0
抗预交联剂	0.1-----0.5

B料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯	100
催化剂	0.5-----5
抗氧剂	1-----10

加工助剂 1-----10

抗预交联剂 0.5-----5

2) 电缆厂生产时将 A 料和 B 料混合, 混合重量比是 18-20:1, 通过双螺杆挤出机熔融制成电缆绝缘层。

所述的催化剂为盐酸、硫酸、磷酸、草酸、醋酸、苯磺酸、萘磺酸、烷基磺酸、苯甲酸、烷基苯磺酸中的一种或几种的组合。

所述的 A 料中还可加入水扩散剂 1-----10。

所述的 A 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯 100

引发剂 0.1

硅烷偶联剂 3

水扩散剂 5

抗预交联剂 0.3

B 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯 100

催化剂 0.1

抗氧剂 5

加工助剂 5

抗预交联剂 3。

所述的聚乙烯为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯及超低密度聚乙烯中的一种或几种的组合。

所述的引发剂为过氧化二异丙苯 (DCP)、BPO、TBPB 中的一种。

所述的硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基

甲氧乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基硅烷、乙烯基二乙氧基硅烷中的一种或几种的组合。

所述的水扩散剂为 EVA、PEG、EEA、PE-g-MA、EVA-g-MA、中的一种或几种的组合。

所述的抗氧化剂是 3114、300、1010、168、双酚 A、DLTP 中的一种或几种的组合。

所述的加工助剂为聚乙烯用润滑剂或流变剂或两者的组合。

所述的抗预交联剂为碳酸氢钠、碳酸氢胺、苯胺、己内酸酯、联碳二亚胺、三乙醇胺、异丙胺、L-焦谷氨酸、N-甘氨酸甘氨酸类化合物中的一种或几种的组合。

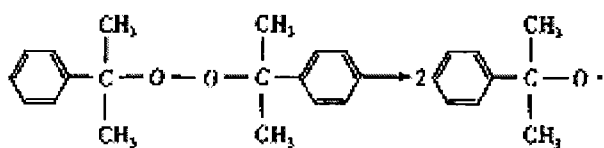
本发明提供的自然交联工艺与两步法硅烷交联比较，采用了强催化剂（常规硅烷交联的催化剂活性比较弱），具有交联时间短，可在自然条件下完成所需的交联反应（无须浸泡在温水或者水蒸气中）；若想得到更快的交联速度，可以在温水或者水蒸气中处理，则只需相当于其他硅烷交联工艺四分之一的的时间，大大地缩短了生产周期；对挤出设备要求等同于两步法硅烷交联，生产工艺简单且容易操作控制。

具体实施方式

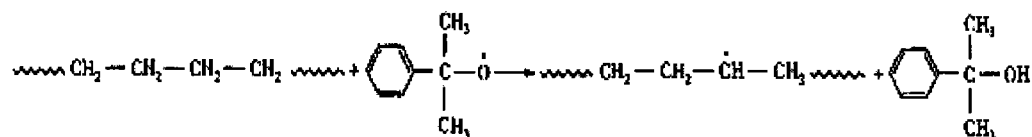
硅烷接枝聚乙烯的机理

硅烷接枝聚乙烯的反应历程如下：

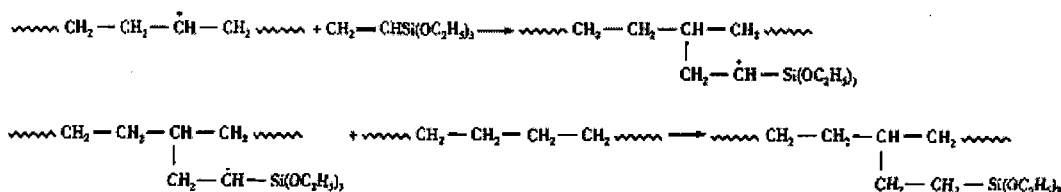
DCP 的分解：



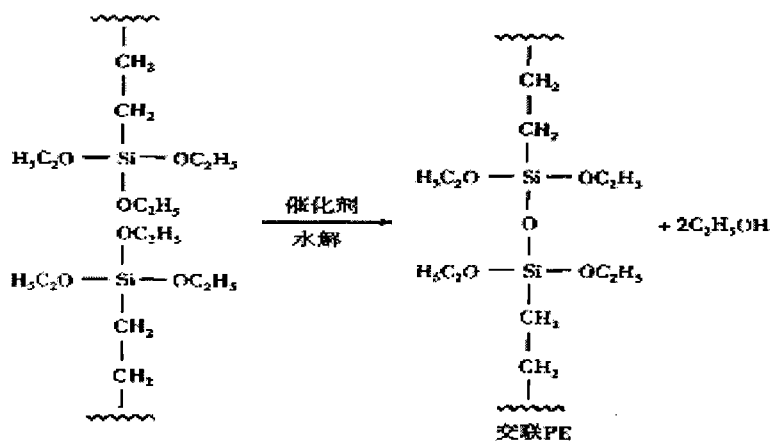
聚乙烯分子链的脱氢反应：



乙烯基硅烷的接枝反应:



硅烷接枝聚乙烯的水解交联反应:



在两步法中, 首先完成硅烷对聚乙烯接枝反应, 可水解的硅烷接到聚乙烯的分子链上, 通常用的硅烷是乙烯基硅烷, 要引发硅烷接枝就必须有相应的引发剂, 通常用过氧化物来引发, 首先过氧化物一定的温度下自身分解产生自由基, 自由基夺取分子链上的氢原子, 使分子链上产生自由基, 乙烯基硅烷接到分子链上完成接枝反应, 生成可水解交联的 A 料, 为了使水解速度能在理想的状态下进行, 必须加入能加速反应的催化剂, 这种催化剂需要附着在载体上加入到整个混合体系中, 这样加入混合比例只需要调节 A, B 料即可。

本发明提供的自然交联聚乙烯电缆料制造工艺, 依次包括以下步骤:

- 1) 将两组原料分别投入到双螺杆挤出机中进行熔融、共混造粒, 分别得到 A 料和 B 料, 其中 A 料包括的成分及其重量份是:

聚乙烯	100
引发剂	0.05---0.2
硅烷偶联剂	0.5-----5.0
抗预交联剂	0.1-----0.5

B 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯	100
催化剂	0.5-----5
抗氧剂	1-----10
加工助剂	1-----10
抗预交联剂	0.5-----5

2) 电缆厂生产时将 A 料和 B 料混合，混合重量比是 18-20:1，通过双螺杆挤出机熔融制成电缆绝缘层。

所述的催化剂为盐酸、硫酸、磷酸、草酸、醋酸、苯磺酸、萘磺酸、烷基磺酸、苯甲酸、烷基苯磺酸中的一种或几种的组合。

为提高交联速度，所述的 A 料中还可加入水扩散剂 1-----10。

本发明推荐的配方（成分及其重量份）是：

聚乙烯	100
引发剂	0.1
硅烷偶联剂	3
水扩散剂	5
抗预交联剂	0.3

B 料包括的成分及其重量份是：

聚乙烯	100
-----	-----

催化剂	0.1
抗氧剂	5
加工助剂	5
抗预交联剂	3

所述的聚乙烯为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯及超低密度聚乙烯中的一种或几种的组合。

所述的引发剂为过氧化二异丙苯、BPO、TBPB 中的一种。

所述的硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲氧乙氧基硅烷、乙烯基二甲氧基硅烷、乙烯基二乙氧基硅烷中的一种或几种的组合。

所述的水扩散剂为 EVA、PEG、EEA、PE-g-MA、EVA-g-MA、丙烯酸酸接枝物中的一种或几种的组合。

所述的抗氧剂是 3114、300、1010、168、双酚 A、DLTP 中的一种或几种的组合。

所述的加工助剂为聚乙烯用润滑剂（如油酸酰胺，聚丙烯蜡）、聚乙烯用流变剂（如氟流变剂，PPA）中的一种或几种的组合。

抗预交联剂（即抗水解剂）为碳酸氢钠、碳酸氢胺、苯胺、己内酸酯、联碳二亚胺、三乙醇胺、异丙胺、L-焦谷氨酸、N-甘氨酰甘氨酸中的一种或几种的组合。

以上所述的所有原材料均可外购获得。

所述的工艺中，生产 A 料、B 料和 AB 料混合时，双螺杆挤出机的各项工艺参数设定均与前述的两步法工艺相同。

按本发明推荐的配方生产的自然交联聚乙烯，经检测后的对比数据如下：

以热延伸数据衡量在自然状态下交联速度的对比测试数据:

时间(小时)	温度	湿度	自然交联	正常硅烷交联
24	30	72	120%/10% (1.52)	断 (1.0)
36	29	83	90%/0(1.49)	200%/断(1.10)
48	29.5	79	80%/0(1.50)	165%/15%(1.07)
60	29.5	96	75%/0(1.53)	120%/15%(1.05)

在 20℃, 湿度为 50 的条件下以热延伸数据衡量交联速度对比测试数据:

时间 (天)	自然交联	正常硅烷交联
1	80%/5%	断
2	65%/0	断
3	45%/-5%	250%/断
4	40%/-2.5%	90%/15%

表中可知: 交联时间明显短于现有的正常硅烷交联工艺。

以热延伸数据衡量在自然状态下交联速度数据:

时间 (天)	温度 (℃)	湿度	自然交联
1	11.5	55	断(2.93)
2	9.5	68	断(2.90)
3	9.5	59	断(2.89)
4	7.5	54	断(2.92)
5	8	56	断(2.92)
6	9.5	59	150%/断(2.93)
7	11	61	125%/20%(2.93)
8	13	56	100%/20%(2.92)
9	14	64	90%/20(2.92)
10	15	67	80%/10(2.93)
11	13	71	65%/5%(2.93)

自然交联聚乙烯电性能的典型值

试样厚度	介质损耗角正切	介电常数	体积电阻	介电强度(KV)
1.06	3.7×10^{-4}	2.21	2.0×10^{15}	39.6
1.04	3.5×10^{-4}	2.19	1.8×10^{15}	35.58
0.91	4.3×10^{-4}	2.11	1.42×10^{15}	36.26
1.14	3.8×10^{-4}	2.19	1.86×10^{15}	34.21

以上数据均采用常规检测方法获得。

实施例 1:

1)、制 A 料:

(包括的原料名称及重量份):

LDPE, 90; 线型低密度聚乙烯 LLDPE, 10; 乙烯基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂) 1.5; 过氧化二异丙苯 (DCP) 引发剂, 0.5; 碳酸氢钠(抗预交联剂), 0.03。

将以上原料共混后, 通过双螺杆挤出机发生反应接枝, 熔融造粒, 得到 A 料。

2)、制 B 料:

(包括的原料名称及重量份):

LDPE, 10; 线型低密度聚乙烯 LLDPE, 90; 苯磺酸(催化剂), 0.5; 碳酸氢胺(抗预交联剂), 0.5; 3114(抗氧化剂) 10; 油酸酰胺(加工助剂) 1。

将以上原料通过双螺杆挤出机混合熔融造粒, 得到 B 料。

3)、混合熔融

电缆厂生产时将 A 料和 B 料混合, A 料和 B 料混合重量比是 18:1, 通过双螺杆挤出机制成电缆绝缘层。

实施例 2:

1)、制 A 料:

(包括的原料名称及重量份):

超低密度聚乙烯, 100; 乙烯基二乙氧基硅烷(硅烷偶联剂) 1.5; TBPB (引发剂), 0.1; 苯胺(抗预交联剂), 0.01; EVA(水扩散剂), 1。

将以上原料共混后, 通过双螺杆挤出机发生反应接枝, 熔融造粒, 得到 A 料。

2)、制 B 料:

(包括的原料名称及重量份):

高密度聚乙烯, 100; 硫酸(催化剂), 5; 联碳二亚胺(抗预交联剂), 5;
DLTP(抗氧剂) 1, 聚丙烯蜡(加工助剂) 5。

将以上原料通过双螺杆挤出机混合熔融造粒, 得到 B 料。

3)、混合熔融

电缆厂生产时将 A 料和 B 料混合, A 料和 B 料混合重量比是 20:1, 通过双螺杆挤出机制成电缆绝缘层。

实施例 3:

1)、制 A 料:

(包括的原料名称及重量份):

中密度聚乙烯, 100; 乙烯基二甲氧基硅烷(硅烷偶联剂) 1.5; BPO(引发剂), 0.2; 异丙胺(抗预交联剂), 0.05; EVA-g-MA(水扩散剂) 10。

将以上原料共混后, 通过双螺杆挤出机发生反应接枝, 熔融造粒, 得到 A 料。

2)、制 B 料:

(包括的原料名称及重量份):

低密度聚乙烯, 100; 烷基苯磺酸(催化剂), 3; L-焦谷氨酸(抗预交联剂), 3; 双酚 A(抗氧剂) 5, PPA(加工助剂) 10。

将以上原料共混, 通过双螺杆挤出机熔融, 共混造粒, 得到 B 料。

3)、混合熔融

电缆厂生产时将 A 料和 B 料混合, A 料和 B 料混合重量比是 19:1, 通过双螺杆挤出机制成电缆绝缘层。