



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103275274 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201310228093.9

(22) 申请日 2013.06.08

(73) 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 李磊 张爱娟

(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

(56) 对比文件

CN 2334574 A, 1999.08.25,

CN 1699457 A, 2005.11.23,

审查员 徐靖

(51) Int. Cl.

C08F 255/02(2006.01)

C08F 2/01(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

F16L 11/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法

(57) 摘要

单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法,涉及热水软管。提供可明显减少设备投资,降低工艺技术难度,提高产品竞争力的单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法。步骤如下:将原料加入单螺杆挤出机中,经过熔融段和均化段后完成接枝反应和组分间的混合,再经机头磨口挤出成型,挤出的管材经真空定径、冷却、牵引和卷曲后得到接枝的聚乙烯管材,所得的接枝的聚乙烯管材在热水中交联,即得硅烷交联聚乙烯热水软管;所述原料按质量比的组成为基体树脂:100;硅烷交联剂:0.5~5;接枝引发剂:0.05~0.5;交联催化剂:0.02~0.4;抗氧剂:0.05~0.5。

1. 单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法, 其特征在于具体步骤如下:

将原料加入单螺杆挤出机中, 经过熔融段和均化段后完成接枝反应和组分间的混合, 再经机头磨口挤出成型, 挤出的管材经真空定径、冷却、牵引和卷曲后得到接枝的聚乙烯管材, 所得的接枝的聚乙烯管材在热水中交联, 即得硅烷交联聚乙烯热水软管; 所述原料按质量比的组成为基体树脂:100; 硅烷交联剂:0.5~5; 接枝引发剂:0.05~0.5; 交联催化剂:0.02~0.4; 抗氧剂:0.05~0.5;

所述基体树脂采用熔融指数为5~20g/10min的聚乙烯;

所述硅烷交联剂采用乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷中的至少一种;

所述接枝引发剂采用过氧化二异丙苯;

所述交联催化剂采用二月桂酸二丁锡酯、二月桂酸二辛锡酯中的至少一种;

所述抗氧剂采用抗氧剂330、抗氧剂168、抗氧剂1010、防老剂RD中的至少一种。

2. 如权利要求1所述单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法, 其特征在于所述单螺杆挤出机的各段温度为, 第一区加料段165℃; 第二区熔融段190℃; 第三区均化段200℃; 机头口模200℃。

3. 如权利要求1所述单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法, 其特征在于所述交联的具体方法为: 将所得的接枝的聚乙烯管材先在30~50℃热水中交联2~5h, 再升温至80℃交联5h。

单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热水软管,尤其是涉及主要适用于热水器水管、地热水管等热水管的单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法。

背景技术

[0002] 特殊流体,如热水、石油以及天然气的输送一般采用各种金属管材。金属管材不但笨重,而且可能因腐蚀或者结垢等引起二次污染,造成资源浪费。目前,代替金属管材的材料主要是聚氯乙烯、三元乙丙橡胶、高密度聚乙烯、硅烷交联聚乙烯或者金属塑料复合管材,其中由于硅烷交联聚乙烯管材耐静压强度高、耐高低温、耐老化、耐腐蚀且环保卫生,是最具竞争力的一种管材。

[0003] 硅烷交联聚乙烯是采用将硅烷接枝到聚乙烯主链上,在水和催化剂的作用下,引起硅氧烷键交联而获得交联聚乙烯的一种方法。目前,硅烷交联聚乙烯生产工艺主要有以下三种:

[0004] 第一种是 1968 年美国道康宁公司最早开发的硅烷交联聚乙烯生产技术——Siopas-E 法(两步法),第一步先生产出接枝料和催化母料,第二步把两种料混合挤出交联制品的工艺。两步法硅烷交联工艺将聚乙烯的接枝改性与制品的成型和交联过程分为明显的 3 个阶段:接枝改性可交联料的生产、制品的成型制作和温水交联。

[0005] 第二种是 1974 年瑞士 Nextrom 公司(原 Nokia Maillefer 公司)和英国 BICC 公司开发的硅烷交联聚乙烯的 Monosil 法(一步法),聚乙烯的接枝反应与产品的形成在同一台特制的挤出机一次完成。一步法减少了材料的污染,只是其工艺技术难度大,设备投资相对较大。

[0006] 第三种是 1986 年日本三菱油化公司推出的 Visico 法,也就是乙烯与硅烷共聚法。共聚法是在传统的高压聚乙烯反应釜中乙烯与乙烯基硅烷在高压下发生共聚。由于共聚法的合成工艺先进独特,所制备的硅烷交联聚乙烯具有下列优点:制备的乙烯—硅烷共聚物的储存稳定性大大提高;共聚法杂质极少,因此可改善交联料的电气性能,并且耐热性能、化学性能和力学性能也有相应的提高;成型加工稳定性提高及加工时产生的气体较少等。近年来,英国 BP 公司、美国联合碳化公司(UCC)等先后推出了乙烯—硅烷共聚物电缆料。

[0007] 在硅烷交联聚乙烯的生产方法中,共聚法由于合成工艺复杂,大规模推广还存在很大的难度;一步法虽然生产过程短,控制精密,引入杂质少,有利于工业化生产,而且由于接枝聚合物不需要贮存因而避免了水交联的危险,但是工艺技术要求高,投资较大,限制了其工业化的发展速度;二步法中,挤出成型过程仅是一种物理挤出过程,因此对挤出机无特殊要求,挤出成型线速度较高,还可以根据用户需要在 A 料和 B 料混合时方便地加入其他改性剂,生产出具有某些特性的制品;生产工艺简单,过程易于控制,因此,是目前国内大部分公司生产硅烷交联聚乙烯的优先选择方法。但现有一步法工艺,技术要求高,设备投资大,限制了其发展。

[0008] 中国专利 CN1351237 公开一种拉伸定向的硅烷交联聚乙烯管材。管材管壁中有至

少一层硅烷可交联聚乙烯材料经过径向单向或径向和轴向双向拉伸定向工艺处理后再水解缩合交联反应为硅烷交联聚乙烯的结构层。本管材内承压能力高，抗环境应力开裂和抗应力口开裂性能好。该发明还提供了拉伸定向的硅烷交联聚乙烯管材的制造方法。

[0009] 中国专利 CN101323174 公开一种硅烷交联聚乙烯管的生产方法，是通过以下步骤实现的：生产原料由硅烷交联聚乙烯、引发剂、加工助剂组成，其重量百分比是硅烷交联聚乙烯 99 - 100%、引发剂 0.08 - 0.15%、加工助剂 0.5 - 2%；一起加入高速搅拌机中在 $80 \pm 10^\circ\text{C}$ 以 $2000 \pm 300\text{r}/\text{min}$ 转速混合 2 - 5min 后，将混合均匀的物料加入聚乙烯单螺杆挤出机中；所述的聚乙烯单螺杆挤出机是在压缩段末端与均化段的界面处加工为排气式螺杆；出料；管材水煮 $8\text{h} \pm 5\text{min}$ 后进行萃取；该发明的有益效果是：既能在现有的聚乙烯生产上生产出只有专用设备才能生产的硅烷交联聚乙烯管，又能避免物料在挤出过程中产生早期交换现象。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于针对一步法工艺技术要求高、设备投资少的发展限制，提供可明显减少设备投资，降低工艺技术难度，提高产品竞争力的单螺杆挤出机一步法生产硅烷交联聚乙烯热水软管的方法。

[0011] 本发明的具体步骤如下：

[0012] 将原料加入单螺杆挤出机中，经过熔融段和均化段后完成接枝反应和组分间的混合，再经机头磨口挤出成型，挤出的管材经真空定径、冷却、牵引和卷曲后得到接枝的聚乙烯管材，所得的接枝的聚乙烯管材在热水中交联，即得硅烷交联聚乙烯热水软管；所述原料按质量比的组成为基体树脂：100；硅烷交联剂：0.5 ~ 5；接枝引发剂：0.05 ~ 0.5；交联催化剂：0.02 ~ 0.4；抗氧剂：0.05 ~ 0.5。

[0013] 所述基体树脂可采用熔融指数(MI)为 5 ~ 20g/10min 的聚乙烯；所述硅烷交联剂可采用乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等中的至少一种；所述接枝引发剂可采用过氧化二异丙苯等；所述交联催化剂可采用二月桂酸二丁锡酯、二月桂酸二辛锡酯等中的至少一种；所述抗氧剂可采用抗氧剂 330、抗氧剂 168、抗氧剂 1010、防老剂 RD 等中的至少一种；

[0014] 所述单螺杆挤出机的各段温度可为，第一区加料段 165°C （加料口带冷却水套）；第二区熔融段 190°C ；第三区均化段 200°C ；机头口模 200°C ；

[0015] 所述交联的具体方法可为：将所得的接枝的聚乙烯管材先在 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 热水中交联 2 ~ 5h，再升温至 80°C 交联 5h。

[0016] 本发明将常规单螺杆挤出机用于一步法工艺，与现有的技术相比本发明的优点和积极效果如下：

[0017] 1、本发明所涉及的原材料配方适用于常用三段式或四段式单螺杆挤出机一步法生产工艺，对于生产设备无特殊要求，生产效率高，工艺简单。

[0018] 2、本发明所生产的交联聚乙烯软管，除具有较好的热强度、耐辐射、耐环境应力开裂外，还具有很好的卫生性能，SGS 对欧洲化学品管理署截止 2012 年 6 月 18 日公布的供授权审议的 84 种高关注物质进行筛分测试，浓度均 $\leq 0.1\%$ 。

[0019] 3、经过交联改性的聚乙烯软管，与市面上通用的聚氯乙烯、三元乙丙橡胶、高密度

聚乙烯、等软管相比,可以拓展到生活用热水供应系统和食品工业中饮料、酒类、牛奶等流体的输送管线。

具体实施方式

[0020] 实施例 1 :制备内径为 8mm,壁厚为 1mm 的交联改性聚乙烯软管。

[0021] 本实施例采用以下原料配方 :

[0022] 聚乙烯 : 100kg ;

[0023] 乙烯基三甲氧基硅烷 : 1.5kg ;

[0024] 过氧化二异丙苯 : 0.6kg ;

[0025] 二月桂酸二丁锡酯 : 0.15kg ;

[0026] 抗氧剂 330 : 0.2kg。

[0027] 按照以下方法用上述配方组合物制备软管 :

[0028] 1、将配比好的交联聚乙烯组合物混合均匀。

[0029] 2、将混合好的组合物一次性加入到单螺杆反应挤出机中,控制挤出机各段的温度,第一区加料段 165℃ (加料口带冷却水套);第二区熔融段 190℃ ;第三区均化段 200℃ ;机头口模 200℃。挤出速度 40m/min,负压定径成型,控制挤出机的定径套内径为 15.6mm。

[0030] 3、将步骤 2 所得的管材先在 50℃交联 3h,再升温至 80℃交联 5h,使线性聚乙烯转变为三维网状的聚乙烯管材。

[0031] 上述方法制备的交联聚乙烯软管,交联度达 65% 以上,通过 20℃、12MPa、1h 以及 95℃、4.6MPa、165h 耐液压性能测试。

[0032] 实施例 2 :制备内径为 8mm,壁厚为 2mm 的交联改性聚乙烯软管。

[0033] 本实施例采用以下原料配方 :

[0034] 聚乙烯 : 100kg ;

[0035] 乙烯基三甲氧基硅烷 : 1kg ;

[0036] 乙烯基三乙氧基硅烷 : 0.5kg ;

[0037] 过氧化二异丙苯 : 0.7kg ;

[0038] 二月桂酸二丁锡酯 : 0.2kg ;

[0039] 抗氧剂 330 : 0.15kg ;

[0040] 抗氧剂 168 : 0.1kg。

[0041] 按照以下方法用上述配方组合物制备软管 :

[0042] 1、将配比好的交联聚乙烯组合物混合均匀。

[0043] 2、将混合好的组合物一次性加入到单螺杆反应挤出机中,控制挤出机各段的温度,第一区加料段 165℃ (加料口带冷却水套);第二区熔融段 190℃ ;第三区均化段 200℃ ;机头口模 200℃。挤出速度 43m/min,负压定径成型,控制挤出机的定径套内径为 16.5mm。

[0044] 3、将步骤 2 所得的管材先在 50℃交联 3h,再升温至 80℃交联 5h,使线性聚乙烯转变为三维网状的聚乙烯管材。

[0045] 上述方法制备的交联聚乙烯软管,交联度达 65% 以上,通过 20℃、12MPa、1h 以及 95℃、4.6MPa、165h 耐液压性能测试。

[0046] 对实施例 2 中多制得的软管极性卫生标准检测,检测结果如表 1 所示。

[0047] 表 1

物质名称	CAS 编号	浓度 (%)	检测限 (%)
4,4'-二(二甲氨基)三苯甲醇	561-41-1	未检出	0.050
C.I. 碱性紫 3	548-62-9	未检出	0.050
C.I. 碱性蓝 26	2580-56-5	未检出	0.050
C.I. 碱性蓝 4	6786-83-0	未检出	0.050
1,2-苯二酸二(C6-8 支链)烷基酯(富 C7)	71888-89-6	未检出	0.050
1,2-苯二酸二(C7-11 支链与直链)烷基(醇)酯	68515-42-4	未检出	0.050
三乙二醇二甲醚(TEGDME)	112-49-2	未检出	0.050
1,2-二氯乙烷	107-06-2	未检出	0.050
乙二醇二甲醚(EGDME)	110-71-4	未检出	0.050
1,2,3-三氯丙烷	96-18-4	未检出	0.050
1-甲基-2-吡咯烷酮	872-50-4	未检出	0.050
4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷	101-14-4	未检出	0.050
2,4-二硝基甲苯	121-14-2	未检出	0.050
乙二醇乙醚	110-80-5	未检出	0.050
乙二醇乙醚醋酸酯	111-15-9	未检出	0.050
2-甲氧基苯胺	90-04-0	未检出	0.050
乙二醇单甲醚	109-86-4	未检出	0.050
4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)	101-77-9	未检出	0.050
对特辛基苯酚	140-66-9	未检出	0.050
2,4,6-三硝基-5-叔丁基间二甲苯(二甲苯麝香)	81-15-2	未检出	0.050
丙烯酰胺	79-06-01	未检出	0.050
C10-13 氯代烃(短链氯化石蜡)	85535-84-8	未检出	0.050
硅酸铝耐火陶瓷纤维	650-017-00-8	未检出	0.050
重铬酸铵	7789-09-5	未检出	0.050
葱	120-12-7	未检出	0.050
葱油	90640-80-5	未检出	0.050
葱油, 葱糊	90640-81-6	未检出	0.050
葱油, 葱糊, 葱馏分	91995-15-2	未检出	0.050
葱油, 葱糊, 轻油	91995-17-4	未检出	0.050
葱油, 含葱量少	90640-82-7	未检出	0.050

[0048]

[0049]

砷酸	7778-39-4	未检出	0.050
邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	85-68-7	未检出	0.050
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	117-81-7	未检出	0.050
乙二醇二甲醚	111-96-6	未检出	0.050
邻苯二甲酸二甲氧基乙酯	117-82-8	未检出	0.050
氧化双三丁基锡 (TBTO)	56-35-9	未检出	0.050
硼酸	10043-35-3	未检出	0.050
磷酸钙	7778-44-1	未检出	0.050
铬酸, 铬酸及重铬酸低聚物, 重铬酸	7738-94-5	未检出	0.050
三氧化铬	1333-82-0	未检出	0.050
碳酸钴	513-79-1	未检出	0.050
乙酸钴	71-48-7	未检出	0.050
三氯化钴	7646-79-9	未检出	0.050
硝酸钴	10141-05-6	未检出	0.050
硫酸钴	10124-43-3	未检出	0.050
五氧化二砷	1303-28-2	未检出	0.050
三氧化二砷	1327-53-3	未检出	0.050
三氧化二硼	1303-86-2	未检出	0.050
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	84-74-2	未检出	0.050
铬酸铬	24613-89-6	未检出	0.050
邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	未检出	0.050
无水四硼酸钠	1303-96-4	未检出	0.050
甲醛与苯胺的低聚物	25214-70-4	未检出	0.050
甲酰胺	75-12-7	未检出	0.050
六溴环十二烷 (HBCDD) 及其非对映异构体 (α -HBCDD, β -HBCDD, γ -HBCDD)	25637-99-4	未检出	0.050
联氨	7803-57-8	未检出	0.050
铬酸铅	7758-97-6	未检出	0.050
钼铬红 (C. I. 颜料红 104)	13656-85-8	未检出	0.050
叠氮化铅	13424-46-9	未检出	0.050
苦味酸铅	5477-64-1	未检出	0.050
砷酸氢铅	7784-40-9	未检出	0.050
史蒂芬酸铅	15245-44-0	未检出	0.050

[0050]

铅铬黄 (C.I. 颜料黄 34)	1344-37-2	未检出	0.050
甲基磺酸铅	17570-76-2	未检出	0.050
N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	101-61-1	未检出	0.050
4,4'-二(二甲氨基)二苯甲酮(米氏酮)	90-94-8	未检出	0.050
N,N-二甲基乙酰胺	127-19-5	未检出	0.050
氢氧化铬酸锌	49663-84-5	未检出	0.050
酚酞	77-09-8	未检出	0.050
沥青, 煤焦油, 高温	65996-93-2	未检出	0.050
铬酸钾	7789-00-6	未检出	0.050
重铬酸钾	7778-50-9	未检出	0.050
氢氧化铬酸锌铋	11103-86-9	未检出	0.050
铬酸钠	7775-11-3	未检出	0.050
重铬酸钠	7789-12-0	未检出	0.050
铬酸铋	7789-06-2	未检出	0.050
水合硼酸钠	12267-73-1	未检出	0.050
1,3,5-三(环氧乙基甲基)-1,3,5-三嗪 -2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(TGIC)	2451-62-9	未检出	0.050
三氯乙烯	79-01-6	未检出	0.050
三乙基砷酸钾	15606-95-8	未检出	0.050
砷酸铅	3687-31-8	未检出	0.050
磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	未检出	0.050
氧化锆硅酸铝耐火陶瓷纤维	650-017-00-8	未检出	0.050
1,3,5-三-[(2S和2R)-2,3-环氧丙基]-1,3,5-三嗪 -2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(β -TGIC)	59653-74-6	未检出	0.050

[0051] 由以上测试结果可知,本发明涉及的硅烷交联聚乙烯软管不仅具有良好的耐静压性能、耐热性能,而且具有很好的卫生性能,因此可以作为生活用热水管使用。

[0052] 实施例 3:制备内径为 10mm,壁厚为 2mm 的交联改性聚乙烯软管。

[0053] 本实施例采用以下原料配方:

- [0054] 聚乙烯: 100kg ;
- [0055] 乙烯基三甲氧基硅烷: 1kg ;
- [0056] 乙烯基三乙氧基硅烷: 0.5kg ;
- [0057] 过氧化二异丙苯: 0.7kg ;
- [0058] 二月桂酸二辛锡酯: 0.3kg ;
- [0059] 抗氧剂 1010: 0.15kg ;

- [0060] 防老剂 RD : 0.15kg。
- [0061] 按照以下方法用上述配方组合物制备软管：
- [0062] 1、将配比好的交联聚乙烯组合物混合均匀。
- [0063] 2、将混合好的组合物一次性加入到单螺杆反应挤出机中，控制挤出机各段的温度，第一区加料段 165℃（加料口带冷却水套）；第二区熔融段 190℃；第三区均化段 200℃；机头口模 200℃。挤出速度 43m/min，负压定径成型，控制挤出机的定径套内径为 18.1mm。
- [0064] 3、将步骤 2 所得的管材先在 50℃交联 3h，再升温至 80℃交联 5h，使线性聚乙烯转变为三维网状的聚乙烯管材。
- [0065] 上述方法制备的交联聚乙烯软管，交联度达 65% 以上，通过 20℃、12MPa、1h 以及 95℃、4.6MPa、165h 耐液压性能测试。