

硅烷交联 HDPE 铝塑复合管专用料加工工艺的研究

段景宽^{1,2} 王秀丽² 张广明² 李 静²

(1. 桂林电子工业学院材料中心, 桂林 541004; 2. 齐鲁石化公司树脂研究所, 淄博 255400)

摘要 以双螺杆挤出机为反应器,探讨了硅烷交联高密度聚乙烯铝塑复合管专用料的加工工艺,对原材料处理方式、造粒方式、接枝反应温度、挤出速度、接枝设备、交联时间、交联温度及交联制品厚度等进行了研究。在给定的基本配方下,最佳的接枝和交联工艺为:①原料在80℃下热处理2 h;②非反应段接枝温度130~190℃,反应段接枝温度200℃,挤出机主机转速、喂料转速分别为140、20 r/min;③接枝料在80℃下交联8 h。按上述工艺制备的专用料的综合性能与国外专用料性能相当。

关键词 加工工艺 交联 接枝 高密度聚乙烯 铝塑复合管

社会的发展使人们对生活质量提出了越来越高的要求,特别是近几年自来水的水质引起了社会的广泛关注。许多省市建设部门已相继发文,在新建及改造工程中禁止使用镀锌钢管。可以预见,镀锌钢管将大量地被各种新型塑料管材取代,其中铝塑复合管材具有较大的竞争力^[1]。尤其是硅烷交联高密度聚乙烯(HDPE)铝塑复合管材。

目前,硅烷交联 HDPE 铝塑复合管材专用料,大部分依赖于进口。硅烷交联技术的特点决定了其专用料的保存期较短,无法大量储存,加上专用料进口手续办理、运输又费时间,这些因素给铝塑复合管生产企业带来较大的困难和不便。国内虽然有工业化生产的专用料,但存在着很多问题,与国外专用料相比加工性能、对设备适应性有很大差距。为了解决上述问题,实现交联铝塑复合管专用料的国产化,笔者着重对专用料的接枝和交联加工工艺进行了细致研究,得出了合理的加工工艺,开发出交联稳定、加工性能优良、对国内设备适应性强的硅烷交联 HDPE 铝塑复合管专用料。该硅烷交联 HDPE 铝塑复合管专用料各项性能与国外料相当。

1 实验部分

1.1 原材料

HDPE: 7006A, 齐鲁公司塑料厂;

HDPE: 5000S, 大庆石化总厂;

载体树脂: α 聚烯烃类聚合物, 齐鲁公司塑料厂;

复配交联剂 I: 不饱和硅烷与引发剂的混合物, 市售;

酰胺类阻聚剂: 天津试剂厂;

硅烷类阻聚剂: 广州五洲贸易商行;

二月桂酸二丁锡: 上海试剂厂;

磷酸酯类抗氧剂: 天津晨光化工厂;

酚类抗氧剂: 天津晨光化工厂。

1.2 仪器与设备

老化试验箱: DL401A 型, 上海试验仪器总厂;

高速搅拌机: SHR - 10C 型, 江苏白熊集团公司;

耐环境应力开裂仪: XGY - 100 型, 意大利 CEAST 公司;

恒温水槽: SJ1 - DK 型, 上海国华电器有限公司;

凝胶含量测试装置: 自制;

密度测试仪: 意大利 CEAST 公司;

长期静水压试验仪: Sciteq - 2000B 型, 丹麦 HAMMER 公司;

维卡软化点测试仪: 6050/000 型, 意大利 CEAST 公司;

红外光谱测试仪: Magra 750 型, 美国尼高公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪: 6542/000 型, 意大利 CEAST 公司;

拉力机: CMT4503 型, 甘肃天水三思公司;

哈克流变仪: Polylab 型, 德国 Haake 公司;

双螺杆挤出机: L/D = 36 :1, 25 mm, 南京航空航天大学;

普通双螺杆挤出机: L/D = 36 :1, 40 mm, 南京航空航天大学;

反应性双螺杆挤出机: L/D = 44 :1, 40 mm, 南京航空航天大学;

反应性双螺杆挤出机: L/D = 26 :1, 65 mm, 南京科亚公司;

热分析测试仪: 2910 型, 美国 TA 公司;

红外水分测试仪: DHS16-A 型, 上海精密仪器厂。

1.3 制备工艺

接枝料、催化料、交联料的制备工艺路线见图 1。

1。

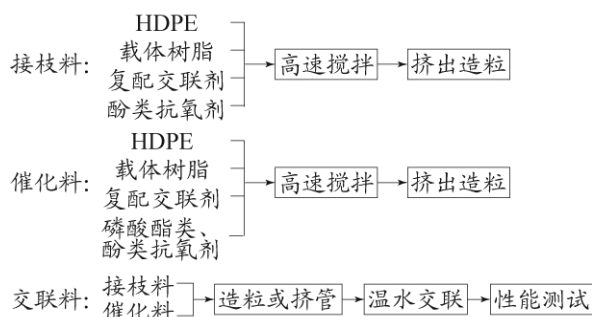


图 1 专用料制备工艺路线

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

维卡软化点按 GB/T 1633-1989 测试;

耐环境应力开裂按 GB/T 1842-1989 测试;

密度按 GB/T 1033-1986 测试;

凝胶含量按 ASTM D2765-1987 测试;

脆化温度按 GB/T 5470-1985 测试;

耐应力开裂按 GB/T 6111-1995 测试。

2 结果与讨论

2.1 专用料的基本配方

笔者主要考察接枝和交联的加工工艺, 故直接给出最佳的接枝料、催化料以及交联料配方。

(1) 接枝料的基本配方

5000S 55 份, 7006A 20 份, 载体树脂 25 份, 复配交联剂 2 份, 酚类抗氧剂 0.1 份, 酰胺类阻聚剂 0.12 份, 硅烷类阻聚剂 0.04 份。

(2) 催化料的基本配方

5000S 85 份, 载体树脂 15 份, 二月桂酸二丁锡 1 份, 磷酸酯类抗氧剂 0.3 份, 酚类抗氧剂 0.3 份。

(3) 交联料的配方

接枝料 95 份, 催化料 5 份。

2.2 原材料处理方式

硅烷交联剂很容易水解, 在 HDPE 的硅烷接枝过程中如含有水分, 很可能产生预交联, 严重影响接枝加工和专用料的综合性能, 因此在接枝前必须尽量降低原料中的含水量。图 2 和图 3 分别为原料热处理温度和热处理时间与水分含量的关系。从图 2

和图 3 可见, 热处理时间越长, 热处理温度越高, 则水分含量越低。综合考虑生产成本和加工性能, 笔者认为热处理条件应为时间 2 h, 温度 80℃。

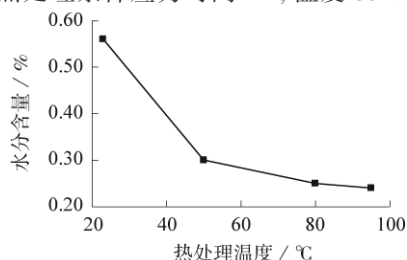


图 2 热处理温度与水分含量的关系图

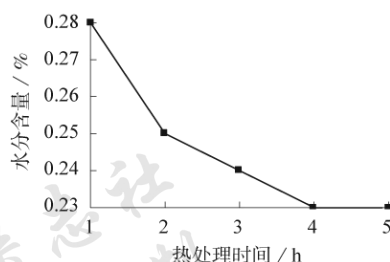


图 3 热处理时间与水分含量的关系

2.3 造粒方式的研究

塑料挤出造粒的方法通常有水冷却造粒和风冷却造粒。由于挤出造粒的接枝料温度很高, 若采用风冷却造粒, 造粒很困难, 而且不利于工业化生产, 所以笔者采用了水冷却造粒的方法。这样既解决了料条及时冷却的问题, 又能尽量降低因发生水解所产生的预交联。接枝料水冷却造粒后不可避免要残留部分水, 必须去掉这些水, 不然会严重影响接枝料的储存和成品加工性能, 因此对造粒后的接枝料要进行干燥处理。根据图 2 和图 3 的试验结果, 又考虑到生产的工业化和接枝料的性能, 笔者采用的干燥条件为温度 80℃, 时间 2 h。

2.4 接枝工艺对接枝、交联料性能的影响

在 HDPE 硅烷接枝过程中, 影响接枝率的主要因素是挤出机的挤出温度和挤出速度。在研究中, 主要考察这两方面的影响。

HDPE 接枝反应速率主要取决于接枝引发剂的分解速度, 接枝引发剂的分解速度又强烈地依赖于挤出温度。挤出温度升高, 引发剂的半衰期降低, 所以提高温度有利于提高接枝反应速度。表 1 是试验中挤出温度的设定, 表 2 是挤出温度对接枝和交联料的性能影响。从表 2 可以看出, 在试验配方下, 挤出机的温度按 2[#] 设定时专用料的综合性能最好。

挤出速度由挤出机的主机转速和喂料转速来控制, 因为挤出机主机转速决定物料在挤出机中的停

表 1 挤出温度的设定 ℃

编号	一段	二段	三段	四段	五段	六段	七段	八段
1 [#]	160	170	180	190	190	190	190	190
2 [#]	160	170	180	200	200	200	200	200
3 [#]	160	170	180	210	210	210	210	210

注：40 mm 反应性双螺杆挤出机，第一到第四段为非反应段，第五到第八段为反应段。

表 2 接枝加工温度对专用料的影响

项目	试验编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
熔压/MPa	2.8 ~3.0	2.7 ~3.0	2.6 ~3.0
扭矩/kN	19 ~20	19 ~21	19 ~22
MFR/g·(10 min) ⁻¹	0.29	0.33	0.18
凝胶含量/%	65.6	65.2	65.6

留时间(反应时间)和混合效果。停留时间太短，引发剂分解不完全，接枝率较低，更重要的是残留的引发剂会直接影响接枝料的长期稳定性以及制品的成型性和外观。停留时间过长，挤出物的粘度增加而影响加工性能。另外，挤出机螺杆的转速对固液相的混合均匀度也有一定的影响，所以对挤出速度要严格控制。一般来说 HDPE 在挤出机中的平均停留时间应控制在引发剂分解半衰期的 5 ~10 倍的时间^[2]。表 3 为挤出速度对专用料性能的影响。

表 3 挤出速度对专用料性能影响

主机(喂料)转速/r·min ⁻¹	停留时间/s	熔压/MPa	MFR/g·(10 min) ⁻¹	凝胶含量/%
120(20)	89	2.4 ~3.4	0.01	61.9
120(30)	88	3.0 ~3.2	0.02	64.1
140(20)	87	1.9 ~3.2	0.05	66.6
140(30)	84	3.0 ~3.3	0.09	66.9
140(40)	70	3.5 ~4.0	0.04	60.7
160(20)	84	1.9 ~2.3	0.23	54.4
160(30)	80	2.6 ~3.1	0.13	59.0
160(40)	68	2.9 ~3.3	0.21	57.6

注：40 mm 反应性双螺杆挤出机，反应段温度 200℃。

从表 3 可以看出，随着挤出机主机转速的增加，物料在料筒内的停留时间减少，接枝料的 MFR 增加，交联料的凝胶含量有所降低。随着喂料转速的增加，挤出机的熔压有所增加。喂料速度不同，挤出机螺杆的螺槽填充程度也不同，因而影响螺杆对物料的混合和剪切作用。研究中发现喂料过快，挤出的物料出料不均匀，表面不光滑，呈竹节状。当然喂料过慢，经济不合算。综合考虑，挤出机主机转速、喂料转速选择 140、20 r/min 为宜。

2.5 设备对接枝、交联料性能的影响

塑料的接枝反应强烈依赖于接枝加工设备，不同的加工设备即使在相同的条件下得到的接枝料其

性能有很大差别，所以很有必要对不同的挤出设备进行考察。

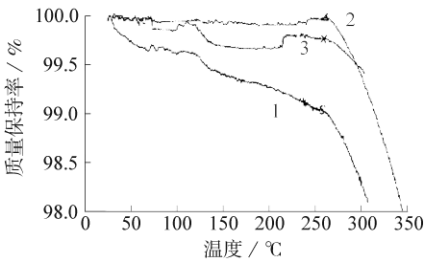
随着塑料技术的不断发展，塑料接枝加工设备也不断发展和完善。目前，用于硅烷接枝的挤出机主要有同向双螺杆/单螺杆双阶挤出机、同向双螺杆反应性挤出机以及最新研制的四段式单螺杆挤出机。笔者着重考察了三种机型对接枝和交联料的影响，结果见表 4。从表 4 可以看出，挤出机的螺杆直径越大，越有利于接枝和交联。

表 4 挤出机对专用料性能的影响

项 目	25 mm	40 mm ¹⁾	65 mm
MFR/g·(10 min) ⁻¹	0.08	0.22	0.64
加工性能	一般	较好	好
凝胶含量/%	70.5	70.0	68.8
接枝表面	料条不光滑	料条较为光滑	料条很光滑

注：1) 为反应性双螺杆挤出机。

热失重曲线可以间接地反映硅烷接枝料中残留物的含量。对于硅烷接枝料来说，残留物的多少关系到它的加工性能和长期储存稳定性等，所以在专用料的加工过程中采取措施尽量减少残留物的存在。减少残留物的含量的方法主要有：一，尽量使各种反应进行完全(包括引发反应和接枝反应)；二，在设备上增加抽提真空装置，把残留物中的小分子抽提走。在试验中，分别在 40 mm 双螺杆挤出机和 40 mm 反应性双螺杆挤出机上安装了抽真空装置。图 4 为不同接枝料的热失重曲线。从图 4 可以看出，即使在同样的抽提装置下，不同设备生产的硅烷接枝料中残留物的含量也不相同。可能是由于在不同的加工设备下，各种反应进行的程度不同所致。就相同配方来看，40 mm 反应性双螺杆挤出机生产接枝料的残留物的含量要小于 40 mm 双螺杆挤出机生产接枝料的残留物的含量，也就是说挤出机螺杆长径比越大对硅烷接枝料来说越好。同时，与国外料进行比较发现反应性挤出机生产的专用料在残留物的含量方面要好于国外料。



1— 40 mm 普通双螺杆挤出机接枝料；
2— 40 mm 反应性双螺杆挤出机接枝料；3—国外某接枝料

图 4 不同接枝料的热失重曲线

2.6 交联工艺的研究

硅烷接枝料的交联工艺包括交联温度、交联时间及制品的厚度, 这些因素直接影响着交联成品的最终性能。

图 5 和图 6 分别为交联时间对专用料凝胶含量和拉伸性能的影响。从图 5 可以看到, 随着交联时间的增加, 凝胶含量逐渐增加。这是因为水分在树脂中的渗透率与时间有关, 交联时间越长, 水分在树脂中渗透的距离越深, 从而提高了接枝料内部的水解和交联度, 致使凝胶含量随着交联时间的增加而增加。从图 6 可以看出, 随着交联时间的增加, 拉伸强度逐渐提高, 断裂伸长率逐渐降低。这是由于凝胶含量增加的缘故。综合图 5 和图 6, 得出最佳交联时间应为 8 h。

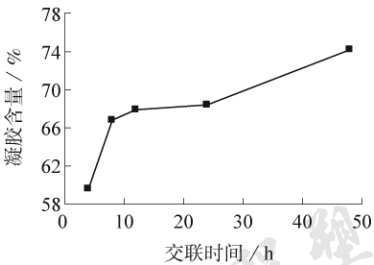


图 5 交联时间对凝胶含量的影响

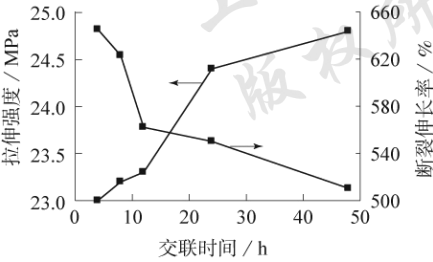


图 6 交联时间对拉伸性能的影响

图 7 和图 8 分别为交联温度对专用料凝胶含量和拉伸性能的影响。从图 7、图 8 可以看出, 随着交联温度的升高, 凝胶含量不断增高; 拉伸强度随着交联温度的升高逐渐提高, 断裂伸长率随着交联温度的升高而降低, 综合以上考虑, 交联温度应以 80 ℃ 为宜。

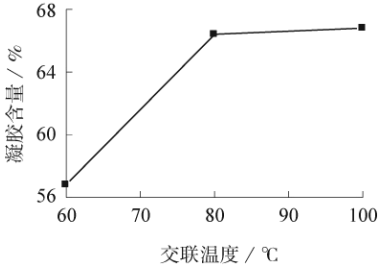


图 7 交联温度对凝胶含量的影响

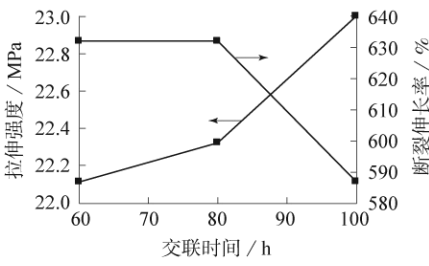


图 8 交联温度对拉伸性能影响

图 9 为试样厚度对凝胶含量的影响。从图 9 可以看出, 制品厚度越大, 凝胶含量越低, 所以制品在交联时应根据其厚度来选择其合适的交联工艺。

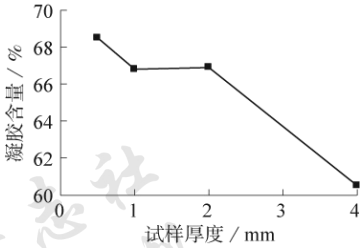


图 9 不同厚度对凝胶含量的影响

2.7 专用料的性能评价

图 10 是 HDPE、接枝料、交联料的红外谱图。从图 10 可见, 在接枝料和交联料中都存在波数为 1104 cm^{-1} 和 1081.9 cm^{-1} 的表示硅烷的特征吸收峰, 而在基础料中则没有, 从而可以说明按照该专用料的生产工艺和路线, 实现了在 HDPE 大分子上的接枝。另外, 在基础料和接枝料中不存在波数为 1261 cm^{-1} 的峰, 在交联料中却存在此峰。波数为 1261 cm^{-1} 的峰表示—Si—O—Si—基团的特征吸收峰, 这一基团正是一—Si—OH 基团缩合脱水的产物, 这表明在交联过程中发生了水解和交联反应。充分说明该专用料的生产工艺和路线完全实现了交联。综上所述, 该专用料的工艺路线完全可达到 HDPE 的接枝和交联的要求。

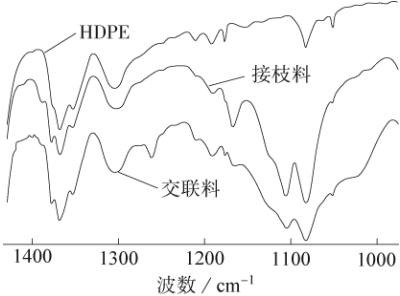


图 10 基础料、接枝料、交联料的红外谱图

表 5 为专用料与国外料的性能对比。从表 5 可以看到, 该专用料的性能与国外料相当, 有的指标甚至超过了国外料。

表 5 专用料与国外料的综合性能对比

项 目	专用料	赫斯公司	LG 化学
密度 /g · cm ⁻³	0.943		0.948
MFR/g · (10 min) ⁻¹	0.37		0.30
拉伸强度 /MPa	22.7	22.0 ~23.0	24.0
断裂伸长率 /%	458	350 ~550	400
维卡软化点 /℃	122.2		
凝胶含量 /% ¹⁾	69.5	73 ~80	70
耐环境应力开裂 /h	>1000		
脆化温度 /℃	< -70		
耐应力开裂 /h	>2		

注:1) 管材的指标。

3 结论

(1) 采用 55 份 5000S、20 份 7006A、25 份载体树脂、2 份复配交联剂、0.1 份酚类抗氧剂、0.12 份

酰胺类阻聚剂、0.04 份硅烷阻聚剂制备接枝料, 85 份 5000S、15 份载体树脂、1 份二月桂酸二丁锡、0.3 份磷酸脂类抗氧剂、0.3 份酚类抗氧剂制备催化料。其最佳工艺是: ①原料在 80℃, 热处理 2 h; ②非反应段接枝温度 130 ~190℃, 接枝反应段温度 200℃。挤出机主机转速、喂料转速分别为 140、20 r/min; ③接枝料在 80℃下交联 8 h。

(2) 用以上工艺制备的专用料性能与国外专用料性能相当。

参 考 文 献

1 张玉川. 铝塑复合管的应用性. 特种结构, 1999, 16(3): 35
2 吴大明. 四段式单螺杆反应挤出机的研制. 高分子材料科学与工程, 2000(3): 146

STUDY ON THE PROCESSING TECHNOLOGY OF SPECIAL MATERIAL FOR SILANE
CROSSLINKING HDPE ALUMINUM COMPOSITE PIPE

Duan Jingkuan^{1,2}, Wang Xiuli², Zhang Guangming², Li Jing²

(1. Research Center of Material Science and Engineering, Guilin Electronic and Engineering University, Guilin 541004, China;
2. Resin Research Institute of Qilu Petrochemical Co., Zibo 255400, China)

ABSTRACT The processing technology of special material for silane crosslinking HDPE/aluminum composite pipe was discussed by the twin screw extruder. The factors such as the disposal methods of raw materials, the methods of granulating, temperature of grafting, velocity of extrusion, the machineries of grafting, time and temperature of crosslinking and the thickness of crosslinking products were studied. The most suited technology of grafting and crosslinking under provided formula was as follows: 1) the raw materials was treated at 80℃ for 2 h; 2) the grafting temperature of no-reaction part was 130 ~190℃, the grafting part was 200℃, and the rates of extruders and feeding were 140 r/min and 20 r/min separately; 3) the grafting material was crosslinked at 80℃. The integrated properties of the special material corresponded with those of foreign relative special materials.

KEYWORDS processing technology, crosslinking, grafting, high density polyethylene, HDPE/aluminum composite pipe

欢迎订阅《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会于 2004 年 9 月 25 日 ~30 日在成都召开“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。为配合本次会议, 《工程塑料应用》杂志社从会议征集的众多来稿中精选出 88 篇优秀论文, 连同 12 篇深受读者欢迎的塑料成型加工实用技术讲座, 编辑出版了会议的《论文集》。在这些论文中, 既有对行业发展有指导意义的专论、综述, 也有反映塑料行业技术前沿的专项研究成果; 既有高屋建瓴的理论性分析, 又有丰富具体的技术实践。内容涉及工程塑料、改性塑料、加工、应用、测试、设备与模具及市场等方方面面。这篇百论文, 紧密结合科研、生产实际, 内容丰富翔实, 技术水平较高, 集中研讨了全行业人士关心的“热点”、“难点”问题, 对塑料行业今后的发展大有裨益。这篇百论文, 集中反映了我国塑料行业蓬勃发展的现状, 展示了我国工程塑料加工应用领域的高新技术成果。她以丰富的内容、翔实的资料为从事工程塑料研究、生产和教学的同行们提供了一本不可多得的宝贵文集, 架起了一座相互交流、共同发展的桥

梁。该《论文集》50 元/册。另我社尚有部分 2003 年、2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》, 价格优惠, 共 120 元。全套论文集 170 元, 欢迎广大读者同时订阅。
《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 45 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 30 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 25 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

邮局汇款

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮政编码: 250031 传真: 0531-5816706-808 5947355
电话: 0531-5816706-805, 802 5947355

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐号: 1602001209014424079