

过氧化物交联聚乙烯管材的生产工艺

史 伟 王伟明

(北京化工大学塑料机械与工程研究所,北京 100029)

摘要 超高压交联聚乙烯管材挤出工艺是利用柱塞对物料施加 200 ~500 MPa 的超高压,使物料在温度 240 ~260℃的加长口模中发生交联的一种直接挤出技术。该技术无需后续的交联工艺,而且具有生产设备简单、产品质量稳定、结构均一等特点。使用专用的柱塞挤出机,保障挤出过程中所需的温度和压力,可以得到高性价比的管材产品。

关键词 过氧化物 交联聚乙烯 柱塞式挤出机 高密度聚乙烯

交联聚乙烯(PE-X)管作为一种新型的绿色塑料管道,具有良好的卫生性和物理力学性能。它是高密度聚乙烯(HDPE)为主要原料,通过高能射线或化学引发剂的作用,将线形大分子结构转变为空间网状结构,其耐热性及热强度、耐热老化性、耐环境应力开裂性、电绝缘性、阻隔性、耐汽油和芳烃性、抗蠕变性等都得到较大提高;尤其是适用温度范围宽,可以在-70 ~95℃下长期使用;质地坚实而有韧性,抗内压强度较高,95℃时爆破压力大于2 MPa,使用寿命长达50 a。

西方工业发达国家自20世纪80年代起,已经将PE-X用于饮用水、热水等各种流体输送管道,同时还制定了相应的标准。在国内PE-X管已被作为地板取暖和输水管道逐步应用起来。到目前为止,成功用于聚乙烯交联的工业化方法主要有:辐射交联、过氧化物交联、偶氮交联和硅烷交联。其中过氧化物交联是一种主要的加工方法,但由于它对温度的要求比较高,且以前大都利用大型硫化机进行加工,限制了它的推广应用。近些年来,由于PE-X良好的物理力学性能和经济性,过氧化物交联又重新得到人们的认可。

1 过氧化物交联聚乙烯交联机理

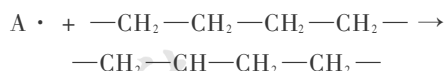
过氧化物交联适用性强、交联制品的性能好,尤其是在PE-X管的加工过程中,可以以较低的成本获得高质量的产品。其在工业中也得到广泛的应用,但有两个必要条件:(1)交联过程必须有交联剂,即过氧化物的存在;(2)交联反应必须在一定温度下进行。当交联剂是单纯过氧化物时,其反应过程如下:

①过氧化物A受热分解生成自由基:

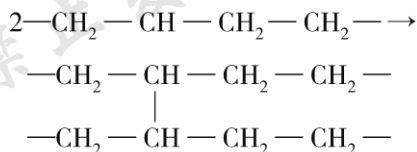


②自由基进攻PE大分子链,夺取分子链上的

氢原子,生成PE大分子链自由基:



③PE分子链自由基具有高度的反应灵活性,当两个PE分子链自由基相遇时,相互结合,形成高分子链的化学键而交联:



2 过氧化物交联聚乙烯管材加工工艺^[1~4]

过氧化物交联聚乙烯管的加工工艺是在电缆生产技术上发展起来的,特别是作为热水管的PE-X管,主要采用HDPE作基础树脂,赋予PE-X管较高的强度。通常过氧化物交联聚乙烯管材主要有低压交联和超高压交联两种加工工艺。

2.1 低压交联工艺

低压交联工艺利用专用的挤出机,在适当温度下挤出成型管材,然后通过连续的高温管道交联,通常有PAM和Daoplas两种加工方法。PAM法用于加工相对分子量稍低(20万~50万)的HDPE。HDPE先与过氧化物混合,挤出成管,然后通过温度超过200℃的盐浴进行交联。Daoplas法中过氧化物并不直接混入HDPE中,而是先直接挤出HDPE管,再让管材通过含有过氧化物的介质,使过氧化物渗入管材完成交联反应。但由于HDPE的塑化温度与通常使用的过氧化物的分解温度很接近,所以这种工艺对交联HDPE不适合。

2.2 超高压交联工艺

超高压交联工艺及设备是1967年由T. Engel

开发成功的。它利用锻造原理,先将分子量 50 万左右的 HDPE 树脂粉料与过氧化物高速混合,再加入往复柱塞挤出机中,对物料施加 200 ~500 MPa 的超高压,将物料压入温度维持在 240 ~260℃ 的加长口模中。在超高压及高温作用下,过氧化物均匀扩散到树脂中并分解交联,直接成型。图 1 是超高压交联工艺流程。

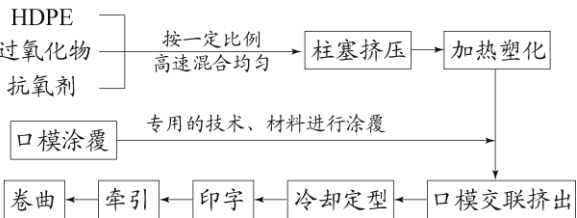


图 1 超高压交联工艺流程

在超高压交联工艺中无需后续工艺,且交联反应发生在 HDPE 的熔点以上,因而管材结构均一,交联度较高,制品的性能好,特别适合于成型交联 HDPE 管。这是目前加工过氧化物交联聚乙烯管材的主要方法。

在使用单螺杆挤出机加工 PE-X 管材的过程中,挤出温度必须保持很低,一旦挤出温度高于过氧化物的分解温度,早期的交联可能出现焦化,影响制品的质量或损坏设备,并且需要后续的高压连续交联管道,设备投资大限制了该技术的发展。而采用超高压交联工艺,利用柱塞挤出机产生的非常高的压力,克服了口模中由于物料交联而产生的高粘度流体的阻力。使用超高压交联工艺加工聚乙烯管材,工艺过程简单,能够提供高的挤出压力,具有良好的自洁能力,可以保证准确的停留时间。

在使用柱塞挤出机加工过氧化物交联聚乙烯时,主要原料有 HDPE、过氧化物、抗氧剂等。其中 HDPE 为最关键的原材料,其分子量高,且分子量分布较窄,一般为颗粒度 250 μm 的粉末。在国内主要采用韩国 LG 化学公司供应的柱塞挤出专用粉料 XL1800,经大量实验和实践,过氧化物采用过氧化二叔丁基(DTBP)、主抗氧剂采用 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八酯(A/O1076)、副抗氧剂采用硫化二丙酸双十八烷基酯(DSTDP)比较理想。

在过氧化物交联聚乙烯管材生产过程中,为保证管材的外表面质量和连续化生产,需要对口模的内表面进行涂覆。先用细砂纸将口模清洗干净,再用丙酮清洗除去油脂;然后使用韩国 LG 化学公司开发的专用涂覆材料特氟龙进行底涂和面涂,分别

在 300 ~400℃ 高温下固化 15 min(底涂),在 400 ~460℃ 高温下固化 45 ~80 min(面涂),最后分别在空气或水中冷却和干燥即可。

在超高压交联工艺的交联过程中,挤出温度的控制十分重要,为了保证良好的塑化质量,温度不能太低。但温度升高,过氧化物的分解速度加快,会提前引发聚乙烯交联。随着交联度的提高,聚乙烯的熔体粘度会急剧增大,造成挤出困难。因此,要严格控制挤出温度和物料在挤出机中的停留时间,以防止物料在挤出机中提前交联。通常挤出机的温度设置为进料段 110 ~130℃、连接段 150 ~170℃、料筒 180 ~220℃、口模 240 ~260℃。

3 交联聚乙烯加工方法比较^[5~11]

PE-X 的生产技术发展很快。1954 年,美国通用电气公司用辐射交联法制得 PE-X,并实现了工业化生产;20 世纪 70 年代后期,美国 Dow Corning 公司、瑞士的 Mailefer 公司、日本的三菱油化公司相继开发了硅烷交联聚乙烯的生产技术。表 1 是不同交联方法比较。由表 1 可以看出,采用辐射交联技术能耗较高,易对环境造成污染;目前硅烷交联虽然是国内加工交联聚乙烯管材应用最广泛的方法,但由于生产助剂昂贵,交联时间长,速度慢等特点,在一定程度上也限制了它的应用。使用超高压交联工艺生产的 PE-X 管材生产设备和生产工艺简单,容易控制,且生产出的管材质量比较均一,特别是成本较低,适合于大量推广使用。

表 1 不同交联方法比较

项目	过氧化物交联 (超高压交联工艺)	偶氮交联	硅烷交联	辐射交联
优点	直接挤出交联,交联度较高;生产工艺、设备简单;生产成本很低;交联产品质量高,结构均一;机筒清洁方便	混合物稳定性好;加工过程容易控制	高速挤出;设备投资小、容易操作	易于实现生产自动化;高速挤出;产品的化学纯度高
缺点	生产速度较慢,为 1.5 m/min 左右;生产前需要对口模涂覆		助剂昂贵,成本较高;后交联且交联速度慢;厚壁制品芯层难以充分水解交联	挤出后交联深度有限;设备投资大;交联制品性能不均匀
应用场合	主要用于生产管材,且管材的口径较大,如工业、燃气输送管	常用于熔融温度较低的橡胶类材料	主要用于加工小口径的管材	用于电线包覆、薄膜、发泡材料生产,很少应用于管材

使用不同的加工方法,加工出的管材的性能也不同。表 2 是不同工艺制备的 PE-X 的性能。由表

2 可以看出, 过氧化物交联聚乙烯管的综合性能良好。

表 2 不同工艺制备的 PE-X 的性能比较¹⁾

项 目	过氧化物交联 (超高压交联工艺)	硅烷 交联	辐射 交联
热稳定性(95℃)	A	B ~C	B
破坏时间(95℃)	A	B ~C	B
耐应力开裂	A	A ~B	B ~D
导热性	B	B	B
柔性	A	B ~C	B
冲击强度	A	A	A
表面特征	A	B ~D	B
尺寸稳定性	A	B ~D	B ~D
氧化诱导时间(200℃)	C	A	B ~C
耐蠕变性	A	A	A

注: A—优异; B—良好; C—一般; D—有问题。

4 结论

PE-X 管材以其优越的性能被广泛应用于冷热水及各种化学液体的输送, 特别是在地板采暖方面, 将逐步成为热水管中最具有竞争力的管材。过氧化物交联(超高压交联工艺)生产设备、工艺过程简单, 特别是生产成本较低, 在以后的应用中将会得到

逐步推广。

参 考 文 献

1 孙逊. 聚烯烃管道. 北京: 化学工业出版社, 2002.

2 宋洪亮. 过氧化物交联聚乙烯管加工技术. 塑料加工, 2001(6): 42

3 郭林敏, 李珍馥. 过氧化物交联聚乙烯管及专用料性能研究. 塑料, 2002, 31(4): 69

4 Engel T. “Forging” and crosslinking of thermoplastics. Modern Plastics, 1967, 44(9): 175

5 胡发亨, 郭奕崇. 聚乙烯交联改性研究进展. 现代塑料加工应用, 2002, 14(2): 61

6 黄德骏. 交联聚乙烯管的应用及评价方法. 现代塑料加工应用, 1993(2): 45

7 王硕, 魏国峰. 交联聚乙烯的生产技术及应用. 弹性体, 1999, 9(4): 55

8 刘春林, 成民联, 宋平生, 等. 过氧化物交联聚乙烯的研究. 现代塑料加工应用, 1998, 10(2): 14

9 刘颖, 龙文保, 吴大鸣, 等. 硅烷交联聚乙烯管材生产过程中的化学反应及其主要影响因素. 塑料, 2001, 30(4): 29

10 吴大鸣, 刘颖, 龙文保. 几种用于建筑冷热水输送的塑料管材的比较. 塑料, 2001, 30(2): 49

11 吴大鸣, 王伟明, 任冬云, 等. 特种塑料管材. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.

PRODUCTION PROCESS OF PEROXIDE-CROSSLINKED PE PIPE

Shi Wei, Wang Weiming

(Institute of Plastics Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The production process of ultra-high pressure extruding PE-X pipe adopts the direct extrusion technology that materials are forced at the pressure of 200 ~500 MPa by the ram-extruder, and cross linked in the lengthened die whose temperature is between 240 ~260 ℃. The technology needn’t follow-up crosslinking process, the production equipment is simple, and the pipe has steady quality and even structure. By using the special ram-extruder, the temperature and pressure in the extrusion course can be ensured and the pipe of high quality and low cost can be obtained.

KEYWORDS peroxide, crosslinked polyethylene, ram-extruder, high density polythylene

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031