

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.028

过氧化物交联聚乙烯挤出成型研究进展

郑乃祥,薛平,冯靖

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:介绍了过氧化物交联聚乙烯(PEXa)的交联机理。综述了国内外挤出 PEXa 所用原料和工艺的研究,其中包括 PEXa 专用料、加工助剂(过氧化物交联剂、抗氧化剂、稳定剂等)、交联温度、时间等;分析了挤出 PEXa 管材设备的研究现状,包括一步法挤出 PEXa 装备、两步法挤出 PEXa 装置及配套的生产线;最后展望了 PEXa 的未来研究方向。指出未来技术研究主要集中在以下几个方面:螺杆挤出的专用料研究、高速度、大口径的工艺研究、两步法螺杆挤出相关机理研究。

关键词:聚乙烯;过氧化物;螺杆挤出;交联

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0141-06

Research Progress of Peroxide Cross-Linked Polyethylene by Extrusion

Zheng Naixiang, Xue Ping, Feng Jing

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The cross-linking mechanism of peroxide cross-linked polyethylene (PEXa) was introduced. The research on raw materials and technology for extrusion PEXa at home and abroad was reviewed, including special materials, processing aids (peroxide cross-linking agent, antioxidant, stabilizer, etc.), cross-linking temperature and time. The research status of extrusion PEXa pipe equipment, including one-step extrusion equipment, two-step extrusion device and production line was analyzed. Finally, the research direction of PEXa was prospected. It was pointed out that the future technology research would mainly focus on the following aspects: the research of special materials for screw extrusion, the research of high speed and large diameter technology, and the research of related mechanism of two-step screw extrusion.

Keywords : polyethylene ; peroxide ; screw extrusion ; cross-linking

聚乙烯(PE)可通过挤出、注塑、吹塑、滚塑等加工方式,生产出薄膜、容器、管道、单丝、电线电缆、日用品等制品,并可作为电视、雷达等的高频绝缘材料^[1]。与其它聚合物相比,PE 的主要缺点是其使用温度较低^[2]。PE 交联技术是提高其材料性能的重要手段之一,经过交联改性的 PE 不仅能提高力学性能、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,而且耐温等级能得到大幅度提高(PE 的耐热温度从 70℃ 提高到 100℃ 以上),从而大大拓宽了 PE 的应用领域^[3-4]。目前交联 PE(XLPE)常用的种类有:辐射交联 PE(PEXc)、硅烷交联 PE(PEXb)和过氧化物交联 PE(PEXa)^[5-6]。

PEXa 管材具有优异的卫生性和综合性能。早在 20 世纪 80 年代初,德国、英国、韩国、日本等国就开始将其用于饮

用水、热水以及其它流体的输送。在我国北方地区,该管材在输送热水和地板采暖应用方面已引起人们的高度重视。PEXa 管材具有良好的综合性能,如:优异的抗应力开裂性能,良好的柔韧性和很强的恢复力(记忆效应),易于施工,优异的低温缺口冲击强度(-50℃ 以下)和优异耐热老化性能。该管材可在-40~100℃ 和 0.6~2 MPa 的压力范围内使用,寿命可达 50 年;具有优异化学性能和耐腐蚀性能,不仅可用于输送水,还可用于输送煤气、食品、酒类以及化工介质等^[7-9]。夏碧华等^[10]研究发现:XLPE 和非交联 PE 材料在-40℃ 条件下冷冻 16 h 后,其低温落锤强度均趋于稳定,并且 XLPE 材料低温落锤强度高于非交联 PE 材料。

1 PEXa 交联机理

PEXa 的原料包括高密度 PE(PE-HD)、过氧化物交联

通信作者: 薛平,教授,主要从事聚合物高端加工装备成型理论及技术、固体废弃物高值化利用研究 E-mail: xueping@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2021-01-28

引用格式: 郑乃祥,薛平,冯靖. 过氧化物交联聚乙烯挤出成型的研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(4):141-146.

Zheng Naixiang, Xue Ping, Feng Jing. Research progress of peroxide cross-linked polyethylene by extrusion[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):141-146.

剂、抗氧化剂等。PE-HD与过氧化物交联剂在一定条件下混合熔融后,过氧化物分解产生自由基,PE-HD分子通过自由基形成大量的碳碳键,形成三维网状结构^[11-12],最终实现PE-HD力学性能及耐热性能的显著提高。其交联机理为:(1)自由基的产生:过氧化物交联剂在高温分解下产生自由基。(2)脱氢:产生的自由基在PE分子链上脱氢,从而在分子链上产生活化点。(3)交联:PE分子链间通过活化点产生交联。

2 PEXa挤出原料研究

2.1 PEXa挤出专用料

PEXa挤出专用料指的是专用于生产挤出PEXa的PE-HD,其对最终交联效果起着关键作用。PEXa专用料的生产主要集中在韩国LG化学、三星化学公司、大韩油化株式会社等企业,国内的扬子石化、燕山石化、辽阳石化也先后研究出了能够工业化生产的专用料^[13]。

郭林敏等^[7]研究了韩国LG化学公司牌号为XL1800的PEXa专用料性能,其认为XL1800在分子量、分子量分布、颗粒度等方面严格控制,具有良好的物理力学性能(见表1)。赵长江^[14]分析了进口PEXa管材专用料的特性,并与国产PE80级树脂进行了比较,结果表明,进口专用料相对具有支链含量低、相对分子质量高且分布窄、熔点高和力学性能好等特点。王俊荣等^[15]利用扫描电子显微镜、凝胶渗透色谱分析仪、差示扫描量热仪等对进口XLPE专用料XL1800和中国石油辽阳石化公司研究院研发的XLPE专用料J0253P进行了表征,并对二者加工性能进行了评价。表征结果表明,自主研发的XLPE专用料J0253P具有接近球形结构,分子量为 27.64×10^4 ,分子量分布为5.01,结晶度为68.22%,平均粒径为 $244.3 \mu\text{m}$,可满足XLPE管材专用树脂要求。管材加工性能评价结果表明,XLPE专用料XL1800和J0253P的成型性能没有明显差异,J0253P制得的管材各项技术指标均达到GB/T 18992-2003要求。

表1 XL1800的物理力学性能

性能	测试方法	XL1800
熔体流动速率/[g·(10min) ⁻¹]		
(2.16 kg/190℃)	ASTM D1238-2010	< 0.1
(21.6 kg/190℃)		2.0
密度/(g·cm ⁻³)	ASTM D1505-2018	0.950
表观密度/(g·cm ⁻³)	DIN 53468	0.42
形态		粉状
平均颗粒大小/μm		250
熔融温度/℃		133
拉伸屈服强度/MPa	ASTM D638-2014	25
拉伸断裂强度/MPa	ASTM D638-2014	35
拉伸断裂伸长率/%	ASTM D638-2014	> 800
悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻¹)	ASTM D256-2010	不断
邵氏硬度D	ASTM D2240-2015	60
耐环境应力开裂ESCR(F50)/h	ASTM D1693-2012	> 500

国内关于专用料的研究也随其广泛应用而逐步展开。扬子石化公司研究院^[16]自行研究开发了专用料,产品各项性能指标均达到国外同类产品水平;该专用料是粉料,省去了造粒和助剂成本,最终成功实现了工业化生产;辽阳石化公司^[17]自主研发的XLPE专用树脂应用于管材的生产后,其各项性能均达到了国家标准,打破了国外公司技术和产品垄断的局面;燕山石化也在低压PE装置上采用淤浆法聚合工艺工业化生产出了牌号为8100XM的专用料。

国内一些厂家在使用德国THB催化剂制备专用料时发现,该催化剂活性偏低,催化剂残留含量较高,最终将影响到管材制品的外观颜色和力学性能。为此吕洁等^[13]制备了一种适合生产管材的PE-HD树脂的催化剂A,其活性大于700 kg/g,为进口催化剂THB的10倍,用催化剂A在实验室制备的PE-HD PEX0803与进口树脂的性能接近;在PEX0803配方和工艺条件的基础上工业化生产了PE-HD J0253P树脂。阚林等^[18]则采用负载型非茂金属(SSTS)催化剂催化乙烯淤浆聚合,制备了XLPE管材专用料(sPE)。实验结果表明,SSTS催化剂催化乙烯聚合的过程平稳、共聚效应显著,SSTS催化剂在乙烯-己烯共聚时的活性比乙烯均聚时的活性提高了43%;sPE中不含粒径小于75 μm的细粉,其重均分子量高达296 564,分子量分布=4.05;sPE的流变行为呈明显的“剪切变稀”,有利于挤出加工;管材在95℃、4.8 MPa静液压力下无泄漏和无破裂持续时间长于1 875 h,高于行业要求的1 000 h。

上述传统专用料形态多为粉状和颗粒状,存在添加剂不容易被均匀混合的缺点。M. Palmloef^[19]提供了一种专用料,其特征在于所述专用料被造粒成球,平均颗粒尺寸小于0.020 cm。与传统的粉末或颗粒状专用料相比,其在较低温度下浸泡时间较短,而且添加剂在交联PE-HD中易于分散。该专用料具有颗粒分布均匀的优点,可避免在成品中产生裂纹和失效,容易获得合理的工艺参数。

由于XLPE其三维网状结构受热不熔也不溶于大部分溶剂,因此回收比较困难。岂林霞^[20]采用机械粉碎法分解XLPE回收料(RXLPE)并对XLPE进行填充,以实现废弃XLPE的回收再利用。研究发现:增加回收料含量和减小其粒径会导致交联反应过程变慢,平衡后复数黏度降低;相同粒径下随着回收料含量的增加,模压制品冲击强度下降,弯曲弹性模量有一定提高;相同RXLPE含量下,随着粒径减小,模压制品冲击强度下降。

在管材的制造过程中,对其配方的研究至关重要,特别是准确的测量各成分含量。H. Melanie等^[21]将机器学习概念应用于红外光谱对XLPE管的配方进行分类过程,开发了一种使用主成分分析、机器学习技术和向量机的方法来比较

和分类不同的管道配方的技术,具有较高的分类精度。

2.2 PEXa 挤出加工助剂及工艺对性能的影响

在挤出 PEXa 过程中用到的加工助剂主要有过氧化物交联剂(作用是使烯烃类原料交联为三维网状结构)、抗氧化剂(作用在于保护聚合物中分子主链上的 C=C,使其不易发生氧化反应,从而减少聚合物降解、老化现象)及稳定剂(主要使高聚物保持稳定的化学性能,防止分解老化)等。

H. Hideo 等^[2]评价了多种稳定剂对管材交联度和氧化诱导时间的影响,并通过长期静水压力试验和长期水动力压力试验。结果表明 PEXa 管道中抗氧化剂的组合对延长氧化诱导时间而不抑制交联起着重要作用。

张洪波等^[8]使用 TSXL 型柱塞式挤出机研究了二叔丁基过氧化物(DTBP)、助交联剂 T 的用量对 PE-HD 交联复合材料结构和性能的影响。研究表明:(1)经过 DTBP 和助交联剂 T 交联后的 PE-HD 结晶度下降,密度变小,熔融温度变化不大;(2)交联 PE-HD 的断裂拉伸强度和断裂伸长率随交联剂质量分数的增加都呈先升高而后降低的趋势;(3)添加助交联剂 T 可进一步提高材料的交联度,保持材料达到较高的交联密度,稳定了力学性能及热性能。

夏正军等^[9]利用 S(X)M-1L-KA 型密炼机和 XLB-D350X350X2 型平板硫化机探讨了过氧化二异丙苯(DCP)用量对 PE-HD/硅橡胶/三元乙丙橡胶共混材料的力学性能和凝胶含量的影响。结果表明,随着 DCP 含量的增加,体系的凝胶含量提高,拉伸强度先增加后降低,且在 DCP 含量为 0.5%(质量分数)时出现最大值,而拉伸断裂伸长率则呈下降的趋势;采用复合抗氧剂可以使材料得到较好的耐老化性能。谭志勇等^[22]也研究了 DCP 含量对凝胶含量的影响,确定了 DCP 的最佳交联条件。即交联温度为 170℃、交联时间为 30 min 时,DCP 可完全分解,交联反应充分;随着 DCP 含量增加,PEXa 的熔融温度、结晶温度及结晶度均呈下降趋势,晶粒尺寸变小、晶型未发生改变。刘群等^[23]则利用 XLB-D550×550 型平板硫化机研究了 DCP 对交联超高分子量 PE(PE-UHMW)片材的凝胶含量、热稳定性、力学性能和抗蠕变性能的影响。结果表明,PE-UHMW 改性后,交联片材与未交联片材相比凝胶含量大幅提高,热稳定性也得到改善。交联 PE-UHMW 片材的拉伸强度和断裂伸长率均随 DCP 含量的增加而降低。与未交联片材的蠕变伸长率相比,2% DCP 交联 PE-UHMW 片材的 20 min 蠕变伸长率降低了 78.99%。

Kang Tae-Kyu 等^[24]通过混炼器研究了温度、剪切速率、交联剂(DTBP)用量等工艺参数对 PE-HD 的熔体转矩行为、交联度、热性能和密度的影响。结果表明:(1)DTBP 对 PE-HD 的交联行为是温度、剪切速率(搅拌机转速)和过氧

化物含量的综合作用。随着反应温度的升高,交联终止时间缩短,而与搅拌器转速无关;随着混合器转速的增加,剪切加热的作用使交联反应时间缩短;(2)在恒定过氧化物含量条件下,PE-HD 交联反应的终止时间与温度和剪切速率均有关系,但温度起主导作用;(3)交联 PE-HD 的最佳过氧化物含量为 0.6 份;(4)PE-HD 交联后结晶度下降,密度下降。

孙小杰等^[25]则利用平行双螺杆、Platen press P 300 PM 模压成型机对交联剂为 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的 PE 混合体系进行交联研究。研究表明:随着交联温度的升高,XLPE 的交联反应逐渐加快,凝胶含量由 30% 提高至 60%,交联密度也逐渐增加,在 180℃ 以上尤为明显;随着交联度的增加,体系的结晶度由 70% 逐渐下降到 58%,晶体尺寸逐渐增加。体系的冲击强度随交联度的增加而增加,而弯曲弹性模量略微下降;XLPE 在高凝胶含量时具有优异的高温蠕变性能,热变形率降低了 95%。

张忠峰等^[26]也利用平行双螺杆、Platen press P 300 PM 模压成型机对交联剂为双叔丁基过氧异丙基苯的 PE-HD/乙烯-辛烯共聚物共混物进行交联研究。结果表明,交联提高了共混物的复数黏度,降低了结晶度,晶片变薄;提高了抗冲击和拉伸韧性。

上述研究主要是基于使用柱塞式挤出机、平板硫化机和模压成型机等设备研究 PEXa 挤出加工助剂及工艺对性能的影响,鲜有使用螺杆挤出的二步法交联设备开展 PEXa 相关研究。两步法交联是未来 PEXa 管材高速化生产的主要方向,不同的设备结构、工艺参数等对生产过程与生产质量影响较大,因此很有必要开展螺杆挤出成型过氧化物 PE 过程的研究。

3 挤出管材工艺及装备的研究

目前 PEXa 挤出管材成型工艺主要分为一步法(超高压交联或 Engel 法)、二步法(低压交联)。

所谓一步法即是将挤出与交联在同一过程中完成。如图 1 所示,它先将具有一定分子量的树脂粉料(PE-HD)与过氧化物、抗氧化剂、催化剂等加工助剂高速混合制成母料,加入柱塞式挤出机中,对物料施加足够高的挤出压力,将物料压入温度维持在 240~260℃ 的加长口模中。在超高压及高温的作用下,口模中的过氧化物均匀扩散到 PE-HD 后发生分解与交联,直接挤出成型。这种方式的交联反应是发生在 PE-HD 的结晶熔点以上的无定型区,分子链比较柔顺,因而管材结构均匀、交联度较高、制品的收缩率低,易于保持其尺寸和形状,设备结构紧凑、设备投入低。但是这种方式的缺点也非常明显,由于交联和挤出发生在同一阶段,所以对制品加工过程中的影响因素并不容易控制,对操作人员的水平要求较高;同时交联挤出需要的压力特别大,对于柱塞式

挤出机来说虽然可以提供较大的压力,但是不能连续挤出,生产效率较低,而且必须定期对口模涂覆防粘涂层^[27],且很难挤出较大尺寸管材制品。

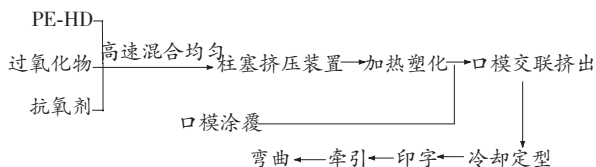


图1 一步法挤出 PEXa 工艺流程

两步法挤出 PEXa 工艺过程如图2所示,即先进行管坯挤出(挤出过程是低温挤出,不发生交联反应或者只发生部分交联反应),之后管坯进入高温加热装置进行最终交联。即先按配方比例在螺杆挤出装置内加入过氧化物交联剂、PE-HD、抗氧化剂等加工助剂的混合物,在低温条件下挤出管坯,然后管坯通过牵引装置经过一个高温加热炉,逐渐完成 PE-HD 的交联。其主要特点是,管坯成型时并不发生交联反应,因此可以采用螺杆式挤出机。物料在螺杆式挤出机中可实现连续输送和压缩熔融,由于是成型后再交联,交联的路程或可供交联的时间可以设置很长,因此两步法挤出成型管可以显著提高生产效率,还可生产较大口径的交联管材制品。但这种方式对工艺控制要求较高,因为在挤出时,若挤出温度过高,管坯提前发生交联,则需要的很大挤出力甚至无法挤出,甚至会导致设备损坏。

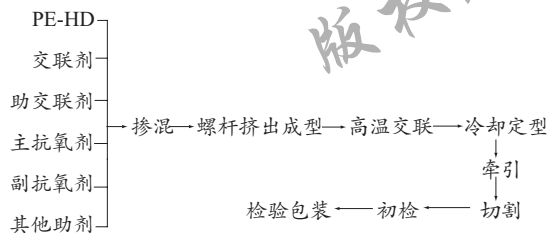
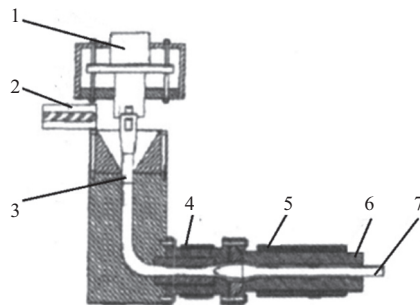


图2 两步法挤出 PEXa 工艺流程

3.1 一步法挤出 PEXa 装备研究

LG 公司^[28]为生产 PEXa 管材制造了专门的柱塞式挤出机。具体的工艺过程是物料在较高的压力下被压入管模头,模头中间通以热油,保持温度在 200℃左右,过氧化物在此温度下分解使 PE-HD 交联。该设备的缺点在于生产速度较慢,约为 1.5 m/min,每条生产线同时生产 2 根管;而且管材模头需要使用 LG 特殊方法镀膜,一次镀膜仅可使用 3 天左右。此外还有韩国的泰成机械、喜星化学昌原工厂也采用柱塞冲压挤出法生产 PEXa 管材。同时北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所也于 2003 年推出了 RAM-200 型曲柄冲压式 PEXa 生产线(如图3所示)。还有国内的潍坊凯德塑料机械有限公司也采用柱塞冲压挤出法用于生产 PEXa 管材^[29]。



1—电机;2—螺旋喂料装置;3—柱塞;4—预热区;
5—加热区;6—筒体;7—芯棒

图3 柱塞式挤出机结构原理图

3.2 两步法挤出 PEXa 装备研究

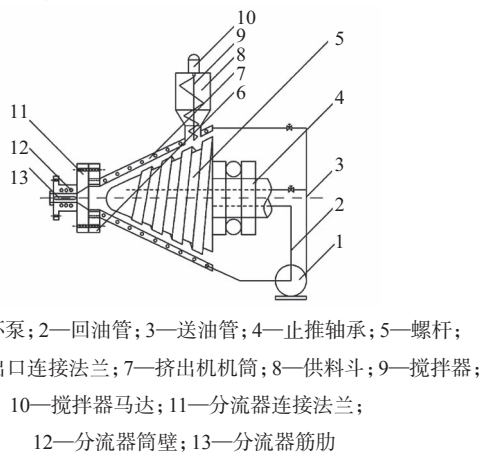
两步法挤出 PEXa 装备主要包括螺杆挤出装置(主要作用是低温挤出型坯)与后交联装置(主要作用是对挤出型坯进行高温加热)。

(1) 两步法挤出 PEXa 装置的研究。

普通的单、双螺杆挤出装置混合和建压能力较弱,难以挤出交联后的 PEXa 管材;同时普通螺杆旋转所产生的平行于挤出方向的推力和旋转分力同时作用在 PEXa 管坯上,易导致失去热塑性的 PEXa 管坯出口破裂。因此需要对 PEXa 挤出装置进行开发研究。

克劳斯玛菲-贝尔斯托夫公司^[30]开发了一种用于 PEXa 管材的生产的高性能双螺杆挤出机。该挤出机带有一个圆锥形的加工单元和直通到定型和冷却系统的管模头,从而可以保证 PE-HD、稳定剂和过氧化物进行均匀的混合,实现稳定的高度交联。

于东明等^[31]介绍一种用于制造 PEXa 管材的锥形单螺杆(如图4所示)。



1—油循环泵;2—回油管;3—送油管;4—止推轴承;5—螺杆;
6—挤出机出口连接法兰;7—挤出机机筒;8—供料斗;9—搅拌器;
10—搅拌器马达;11—分流器连接法兰;
12—分流器筒壁;13—分流器筋肋

图4 一种用于制造管材的螺杆式挤出装置

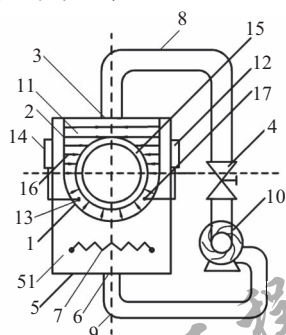
该锥形单螺杆主要由直角机头,分流器、机筒、螺杆及分流器的油循环恒温系统构成,其相对于普通双螺杆建压能力较强。其中分流器设计为“蜂窝煤”状,内设有多孔洞、所述孔洞之间为平行于其轴线的筋肋,其可以将物料的螺旋运

动转变为沿轴向的直线运动,避免出口破裂。

(2) 二步法 PEXa 后交联装置的研究。

陈肖勤^[32]研究认为,红外线辐照技术应用于二步法挤出 PEXa 的后交联过程,可将挤出、交联两个过程分开,进而提高生产效率。研究表明,管材的交联度与红外辐射温度及管材的挤出速度关系密切。即在一定挤出速度下,随着红外辐射温度提高,管材交联度也随之提高。相反,在一定红外辐射温度下,随着挤出速度的加快,管材交联度将明显降低。

上述红外辐射交联技术在加热过程中暴露于空气中,容易造成型坯氧化,甚至在与加热模块碰触的过程中会发生焦烧。于东明等^[33]描述了一种用于制备 PEXa 管材的浮床交联炉(如图 5 所示),管坯在惰性气体中悬浮完成交联。与红外加热交联相比,其运行阻力小,同时还降低了管坯热氧老化的可能和火灾风险。



1—浮床体;2—喷气口;3—出气口;4—气流调节阀;5—箱体;
6—第一进口;7—加热器;8—供气口;9—补气口;10—风机;
11—第一内腔;12—第一控制器;13—风速传感器;14—第二控制器;
15—管坯;16—惰性热气流;17—温度传感器;51—闭合腔体

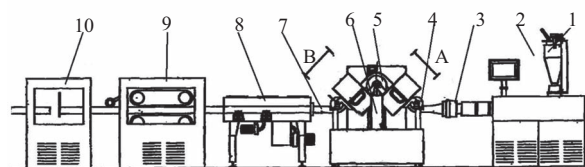
图 5 一种用于制备 PEXa 管材的浮床交联炉

(3) 二步法 PEXa 挤出管材生产线的研究。

瑞士挤出设备制造厂商 Maillefer 公司^[34]在其 Euublens 总部的产品推介会期间展出了小口径 PEXa 管材生产线。该生产线可以生产出直径为 16 mm、壁厚为 2 mm 的 PEXa 管材,生产速度可达 15 m/min。配置有独特设计的 NMC80-24D 挤出机并装有 ELH65 挤出机头、起交联作用的四单元红外线加热炉、定径装置、冷却水槽、控制与测量装置及全自动的双工位卷取装置。Battenfeld-Cincinnati 公司也有类似的 PEXa 管材生产线,其生产出的 RK63PEX 管模头外径最大为 63 mm,配套的双螺杆挤出机最大产量为 100~150 kg/h。德国的 iBA GmbH 公司生产的 PEXa 管材生产线挤出机也为双螺杆挤出机,除了上述装置外,还有单独的交联度测试装置(可以在线测试管道交联度,实时获得相关数据以调整工艺参数)和过氧化物输送技术(采用静态及动态混合保证固体 PE-HD 与液体过氧化物均匀混合,还有完整的泄漏检测系统)。

由于挤出软化的管材在离开挤出机机头后会发生膨

胀,为了生产出标称直径的管材,其在挤出线中必须被拉伸。J·施穆尔等^[35]提供了一种用于挤出生产线中牵伸 PEXa 管材的方法(如图 6 所示),该挤出生产线由挤出机、模具、交联炉和定型装置等组成。通过监控和调节在第一加热部分中的牵伸过程和在第一加热部分中的牵伸过程,使管材的必要的拉伸主要发生在第一加热部分中,并且在第二加热部分中的管材的拉伸尽量为零,最终生产标称直径的管材。



1—料斗;2—挤出机;3—管机头;4—入口导辊;5—电驱动转向辊;
6—提升油缸;7—管机头;8—冷却装置;9—牵引装置;10—切割装置;

A—第一加热部分;B—第二加热部分

图 6 挤出 PEXa 管材生产线

国内企业对二步法 PEXa 挤出管材生产线研究较少。曼瑞德公司从德国梅勒引进 PEXa 管材生产线,生产出五层阻氧后交联管材,线速度为 5~40 m/min,最大生产能力达 1200 万米/年。于东明等^[36]介绍了一种二步法螺杆挤出 PEXa 管材方法。与上述技术不同之处在于:其交联过程分为初交联和后交联二步完成,初交联发生在螺杆挤出过程,后交联发生在后续高温交联区间,使交联剂最终完全分解。此方法允许在挤出过程发生部分分解,因此可选择分解温度较低、卫生性好的过氧化物交联剂,避免产生异味与焦烧。

4 结语

在应用于建筑中的塑料热水管道中,PEXa 管材占绝大部分。欧洲的 PEXa 管材占有热水塑料管道市场的 50% 份额左右。我国自从在本世纪初从国外引进 PEXa 生产技术和设备以来,在低温地面辐射采暖管道方面应用广泛,目前仍具有较好的发展前景。预计未来 PEXa 技术研究主要集中在以下几个方面:

(1) 螺杆挤出 PEXa 的专用料研究。国内生产 PEXa 管材的专用料主要依赖于 LG 化学等国外企业,扬子石化、辽阳石化等也相继开发出针对于一步法柱塞挤出的专用料。对于二步法螺杆挤出 PEXa 管材专用料则未见相关研究,因此螺杆挤出管材 PEXa 专用料是亟需研究的问题之一;

(2) 高速度、大口径的工艺研究。二步法 PEXa 挤出交联生产线的生产速度远高于一步法交联速度,是未来的主要研究方向。同时随着 PEXa 管材的应用,小口径管材已经不能满足当前市场需求,市场上还鲜见口径 100~200 mm 的管材,满足高混合、高背压等相关的螺杆挤出设备和管材模具的开发也是未来的发展方向之一;

(3) 二步法螺杆挤出 PEXa 相关机理研究。原料在挤出过程中温度较低,可能会导致其在螺杆输送过程中尚未完全

熔融,挤出型坯韧性较差,容易发生出口破裂,将型坯引入高温交联区具有一定难度,不利于之后的高速化交联生产。因此被挤出物料处于何种状态更有利于挤出管材定型和后交联工艺等需要深入研究与探索。

参考文献

- [1] 刘生鹏,等. 武汉工程大学学报,2010,32(3):31-36.
Liu Shengpeng, et al. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2010,32(3):31-36.
- [2] Hideo H, et al. Materials Sciences and Applications,2013, 4(9):497-504.
- [3] 刘新民,等. 合成树脂及塑料,2003(5):52-55,60.
Liu Xinmin, et al. China Synthetic Resin and Plastics,2003(5):52-55,60.
- [4] 聂颖,等. 化工文摘,2006(6):22-25.
Nie Ying, et al. China Chemicals,2006(6):22-25.
- [5] Khaled Aljoumaa, et al. Khaled Aljoumaa ; Zaki Ajji,2016, 307(2):1 391-1 399.
- [6] Azizi, Morshedian, et al. Plastics, Rubber and Composites,2010, 39(8):357-363.
- [7] 郭林敏,等. 塑料,2002(4):69-72,19.
Guo Linmin, et al. Plastic,2002(4):69-72,19.
- [8] 张洪波,等. 合成树脂及塑料,2006(4):43-46.
Zhang Hongbo, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2006(4):43-46.
- [9] 夏正军,等. 现代塑料加工应用,2010,22(2):12-16.
Xia Zhengjun, et al. Modern Plastics Processing Applications, 2010,22(2):12-16.
- [10] 夏碧华,等. 塑料科技,2019,47(6):40-44.
Xia Bihua, et al. Plastics Science and Technology,2019, 47(6):40-44.
- [11] 刘群,等. 合成纤维工业,2018,41(6):21-25.
Liu Qun, et al. China Synthetic Fiber Industry,2018,41(6):21-25.
- [12] 周林平,等. 新材料产业,2013(5):48-51.
Zhou Linping, et al. Advanced Materials Industry,2013(5):48-51.
- [13] 吕洁,等. 合成树脂及塑料,2010,27(4):9-11,40.
Lyu Jie, et al. China Synthetic Resin and Plastics,2010,27(4):9-11,40.
- [14] 赵长江. 精细石油化工,2011,28(6):10-13.
Zhao Changjiang. Speciality Petrochemicals,2011,28(6):10-13.
- [15] 王俊荣,等. 石化技术与应用,2018,36(1):22-24.
Wang Junrong, et al. Petrochemical Technology & Application, 2018,36(1):22-24.
- [16] 孙可华. 国内外石油化工快报,2008(6):20.
Sun Kehua. Domestic and Foreign Petroleum Chemical Industry News,2008(6):20.
- [17] 郑宁来. 合成树脂及塑料,2015(2):65-65.
Zheng Ninglai. China Synthetic Resin and Plastics,2015(2):65-65.
- [18] 阚林,等. 石油化工,2012,41(2):199-203.
Kan Lin, et al. Petrochemical Technology,2012,41(2):199-203.
- [19] Palmloef M. Polyethylene composition for the production of peroxide crosslinked polyethylene : US8349423[P].2013-01-08.
- [20] 岂林霞. 交联聚乙烯回收粉料填充高密度聚乙烯加工性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2018.
Qi Linxia. Research on processibility of recycled crosslinked polyethylene powder filled high density polyethylene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2018.
- [21] Melanie H, et al. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics,2019,57(18):1 255-1 262.
- [22] 谭志勇,等. 中国塑料,2011,25(12):35-38.
Tan Zhiyong, et al. China Plastics,2011,25(12):35-38.
- [23] 刘群,等. 工程塑料应用,2018,46(11):48-52,57.
Liu Qun, et al. Engineering Plastics Application,2018,46(11):48-52,57.
- [24] Tae-Kyu Kang, et al. Polymer Testing,2000,19(7):773-783.
- [25] 孙小杰,等. 塑料工业,2016,44(11):108-111,33.
Sun Xiaojie, et al. China Plastics Industry,2016,44(11):108-111, 33.
- [26] 张忠峰,等. 中国塑料,2020,34(10):1-5.
Zhang Zhongfeng, et al. China Plastics,2020,34(10):1-5.
- [27] 史伟. 柱塞冲压挤出成型过程的研究及其在交联聚乙烯管材加工中的应用 [D]. 北京:北京化工大学,2004.
Shi Wei. Research on processing on the ram-punch extruder and application in peroxide-crosslinked polyethylene pipe[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2004.
- [28] 宋洪亮. 塑料加工,2001,34(6):42-43.
Song Hongliang. SuLiao JiaGong,2001,34(6):42-43.
- [29] 熊淑云,等. 工程塑料应用,2010,38(4):75-77.
Xiong Shuyun, et al. Engineering Plastics Application,2010, 38(4):75-77.
- [30] 佚名. 现代塑料,2012(1):61.
Yi Ming. Plastic Technology,2012(1):61.
- [31] 于东明,等. 用于制造过氧化物交联聚乙烯管材的螺杆式塑料挤出装置: CN209937615U[P].2020-01-14.
Yu Dongming, et al. Screw type plastic extrusion device for manufacturing peroxide cross-linked polyethylene pipe: CN209937615U[P].2020-01-14.
- [32] 陈肖勤. 石化技术,2008(1):70-73.
Chen Xiaoqin. Petrochemical Industry Technology,2008(1):70-73.
- [33] 于东明,等. 一种用于过氧化物交联聚乙烯管材制备的浮床交联炉: CN209063483U[P].2019-07-05.
Yu Dongming, et al. Floating bed cross-linking furnace for preparing peroxide cross-linked polyethylene pipe: CN209063483U[P].2019-07-05.
- [34] 杨中文. 国外塑料,2004,22(6):89.
Yang Zhongwen. World plastics,2004,22(6):89.
- [35] J·施穆尔,等. 在挤出生产线中生产过氧化物交联聚乙烯管的方法: CN102139538A[P].2011-08-03.
Schmuhl J, et al. Method for producing peroxide-crosslinked polyethylene pipe in extrusion line: CN102139538A[P].2011-08-03.
- [36] 于东明,等. 一种二步法制备过氧化物交联聚乙烯管材的方法: CN109161081A[P].2019-01-08.
Yu Dongming, et al. Method for preparing peroxide cross-linked polyethylene pipe by two-step method: CN109161081A[P].2019-01-08.