



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116135923 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202310178201.X

F16L 9/12 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.28

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107903540 A, 2018.04.13

申请公布号 CN 116135923 A

CN 114874603 A, 2022.08.09

CN 110628217 A, 2019.12.31

(43) 申请公布日 2023.05.19

CN 107189283 A, 2017.09.22

(73) 专利权人 广东联塑科技实业有限公司

CN 109942982 A, 2019.06.28

地址 528318 广东省佛山市顺德区龙洲路

CN 103756268 A, 2014.04.30

龙江段联塑工业村

WO 2015060292 A1, 2015.04.30

(72) 发明人 李支松 余华林 宋科明

审查员 马霖

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

公司 44102

专利代理师 苏晶晶

(51) Int. Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种聚氯乙烯材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种聚氯乙烯材料及其制备方法和应用,涉及高分子复合材料技术领域。本发明的聚氯乙烯材料,以重量份数计,包括如下组分:聚氯乙烯树脂粉100份、聚酰亚胺纳米短纤维5~25份、润滑剂0.3~1.1份、其他助剂0~13份,所述聚酰亚胺纳米短纤维的平均长度为0.1~2mm,平均直200~1500nm。本发明的聚氯乙烯材料制备得到的聚氯乙烯管的冲击实验性能显示无破损,且液压性能测试显示在42MPa下1h无破损,无渗漏,具有良好的抗冲击和液压性能,聚氯乙烯管的拉伸强度可达45MPa,纵向回缩率可降低至4.1%及以下,从而提高了聚氯乙烯材料的耐冲击强度和拉伸强度,减少了聚氯乙烯材料的脆性、提高了强度,满足使用需求,可以广泛应用于PVC-U管的制备。

1. 一种聚氯乙烯材料,其特征在于,以重量份数计,包括如下组分:

聚氯乙烯树脂粉100份、聚酰亚胺纳米短纤维5~25份、润滑剂0.3~1.1份、其他助剂0~13份,

所述聚酰亚胺纳米短纤维的平均长度为0.1~2mm,平均直径200~1000 nm,所述聚酰亚胺纳米短纤维的断裂强度 \geq 1GPa,断裂伸长率 \geq 5%。

2. 如权利要求1所述聚氯乙烯材料,其特征在于,所述聚酰亚胺纳米短纤维的断裂强度为1~2.9GPa,断裂伸长率为5~20%。

3. 如权利要求2所述聚氯乙烯材料,其特征在于,所述聚酰亚胺纳米短纤维的断裂强度为1~1.2GPa,断裂伸长率为15~20%。

4. 如权利要求1所述聚氯乙烯材料,其特征在于,所述聚酰亚胺纳米短纤维的平均长度为1.5mm,平均直径1000 nm。

5. 如权利要求1所述聚氯乙烯材料,其特征在于,以重量份数计,所述其他助剂包括纳米钙2~6份、钙锌稳定剂3~5份、加工助剂0.5~2份、钛白粉2~5份。

6. 如权利要求5所述聚氯乙烯材料,其特征在于,所述加工助剂为甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/醋酸乙烯共聚物和丙烯腈/苯乙烯共聚物的一种或多种。

7. 一种权利要求1~6任意一项所述聚氯乙烯材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将各组分混合后搅拌升温,待温度达到115~125℃时搅拌冷却,待温度降至50℃以下时停止搅拌,挤出塑化得到聚氯乙烯材料。

8. 一种权利要求1~6任意一项所述聚氯乙烯材料在制备聚氯乙烯管中的应用。

9. 一种聚氯乙烯管,其特征在于,所述聚氯乙烯管由权利要求1~6任意一项所述聚氯乙烯材料混合挤出塑化、模塑成型、切割得到。

一种聚氯乙烯材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子复合材料技术领域,更具体地,涉及一种聚氯乙烯材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯(PVC)是一种是由氯乙烯单体(VCM)通过自由基聚合而成的通用塑料,可通过添加适当的助剂制得满足不同用途的硬聚氯乙烯(PVC-U)制品和软聚氯乙烯制品。硬聚氯乙烯制品主要包括管材、管件、门窗型材、板材和片材、电线绝缘皮、医疗用品、薄膜、密封条等。硬聚氯乙烯(PVC-U)管材因其具有铸铁管和水泥管无以比拟的长久寿命、内外壁光滑、耐腐蚀等优点;在施工上更有搬运效率高、连接方便可靠等特点,被广泛应用于建筑物排水排污、化工厂排放腐蚀性污水、雨水等领域。现阶段的硬聚氯乙烯(PVC-U)管材配方主要由聚氯乙烯树脂粉、碳酸钙、钙锌稳定剂、抗冲剂、加工助剂、润滑剂及钛白粉等组成,由于聚氯乙烯材料本身的局限性及助剂选配的不合理。PVC-U管材投入市场多年后,普遍反馈管材脆性较大,在储运或安装时受到外力冲击时易开裂破碎,特别是气温在零度以下时特别明显;PVC-U管材在作为供水承压管道时,长期承压运行时易开裂漏水,直接或间接造成了客户的非必要损失,严重降低了PVC-U管材口碑,影响了PVC-U管材的发展前景。行业内一般的解决方法是配方中添加抗冲改性剂共混改性,如CPE、MBS、ACR等弹性体以增加PVC-U管材韧性,减少脆性,从而提高抗冲击性能,但韧性的增加必然导致拉伸强度的降低,直接导致液压性能下降,长期承压运行时易开裂漏水。另一解决方法是在配方中添加玻璃纤维等无机纤维共混,在增强冲击性能的同时也兼顾拉伸强度有所提高,以保证液压性能。但玻璃纤维等无机纤维与PVC相容性差,且玻璃纤维本身脆且耐磨性差,实际使用时均要提前进行共混进行表面处理,不仅工艺流程复杂,且由于表面处理方法的原因会破坏纤维的基本结构,导致增强冲击性能及液压性能效果下降。

[0003] 现有技术提供了一种聚氯乙烯管材材料,按质量份计,包括PVC树脂100份、ABS树脂30-60份、抗冲改性剂2-5份、增溶剂5-8份、润滑剂1-3份、抗氧剂0.5-2份、稳定剂1-2份、阻燃剂6-8份、玻璃纤维10-20份、金属纤维10-15份、聚酰亚胺纤维3-12份、加工助剂1-3份、颜料0.1-4份、阻尼改性剂16-18份、硅烷偶联剂0.5-6份和碳酸钙纳米晶须6-8份。该聚氯乙烯管材材料虽然提升了聚氯乙烯管材材料的韧性和强度,但并未解决液压性能不足的问题。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有聚氯乙烯管材材料不能同时兼顾良好的抗冲击性能和液压性能,拉伸强度不够的缺陷和不足,提供一种聚氯乙烯管材材料,通过各组分协同作用解决了硬聚氯乙烯管材脆性大导致的冲击性能差与拉伸性能差现象,以及由拉伸性能差导致的液压性能不足的问题,显著提高了硬聚氯乙烯管材的冲击性能和液压性能。

- [0005] 本发明的另一目的是提供一种聚氯乙烯管材材料的制备方法。
- [0006] 本发明的再一目的是提供一种聚氯乙烯管材材料在制备聚氯乙烯管中的应用。
- [0007] 本发明的又一目的是提供一种聚氯乙烯管。
- [0008] 本发明上述目的通过以下技术方案实现：
- [0009] 一种聚氯乙烯材料，以重量份数计，包括如下组分：
- [0010] 聚氯乙烯树脂粉100份、聚酰亚胺纳米短纤维5~25份、润滑剂0.3~1.1份、其他助剂0~13份，
- [0011] 所述聚酰亚胺纳米短纤维的平均长度为0.1~2mm，平均直径200~1500nm。
- [0012] 其中，需要说明的是
- [0013] 聚酰亚胺(Polyimide,PI)是指分子结构主链中含有酰亚胺结构的高分子聚合物，PI具有最高的阻燃等级(UL-94)，机械性能、电气绝缘性能、化学稳定性、耐老化性能、耐辐照性能、低介电损耗等都很好，且在很宽的温度范围(-269℃~400℃)内不会发生显著变化，是综合性能最佳的有机高分子材料之一。聚酰亚胺纤维是一种重要的高性能纤维，是使用温度最高的有机合成纤维之一，可以在250~350℃长期使用。
- [0014] 本发明使用的聚酰亚胺纳米短纤维具有高长径比、尺寸微小、高分散性等特点。聚酰亚胺与聚氯乙烯同为极性材料，因而二者分子界面易于粘合，从而提高了界面黏结力，使二者具有良好的相容性。同时，本发明的聚酰亚胺纳米短纤维尺寸微小，在聚氯乙烯基体中不易团聚、分散均匀，使聚氯乙烯材料质地均匀，聚氯乙烯材料在受外部载荷冲击或拉伸强迫取向时，受到的能量可有效传递到聚酰亚胺纳米短纤维，由聚酰亚胺纳米短纤维来承受冲击能量，聚酰亚胺纳米短纤维由于具有高强度，不会被破坏，从而提高了聚氯乙烯材料的耐冲击强度和拉伸强度，减少了聚氯乙烯材料的脆性、提高了强度。聚氯乙烯材料承受载荷的是高强度的聚酰亚胺纳米短纤维，聚氯乙烯的作用在于保护聚酰亚胺纳米短纤维不与外界直接接触，固定纤维在基体中的位置，并将载荷能量传递和分散给聚酰亚胺纳米短纤维。
- [0015] 在本发明的聚氯乙烯材料中聚酰亚胺纳米短纤维的用量也是至关重要的，聚酰亚胺纳米短纤维添加量过少，在聚氯乙烯材料基体中处于分离相，聚酰亚胺纳米短纤维之间距离相对较远，未能搭接在一起，或搭接在一起的较少，不能高效的承担外来冲击或拉伸能量，大部分的能量仍由聚氯乙烯来承担，由此导致管材冲击和液压性能较差。
- [0016] 聚酰亚胺纳米短纤维添加量过多，在聚氯乙烯材料基体中分布太密集，导致聚酰亚胺纳米短纤维与聚氯乙烯接触的界面较少，导致二者总的界面黏结力不足，在受到外界冲击或拉伸能量时，因界面黏结力不足而受到破坏，反映在测试上就是冲击、液压、拉伸性能均差。
- [0017] 优选地，所述聚酰亚胺纳米短纤维的断裂强度 $\geq 1\text{GPa}$ ，断裂伸长率 $\geq 15\%$ 。
- [0018] 聚酰亚胺纳米短纤维具有良好的断裂强度和断裂伸长率更有利于承受冲击能量，不会被破坏，从而提高了聚氯乙烯材料的耐冲击强度和拉伸强度，
- [0019] 在具体实施方式中，本发明所述聚酰亚胺纳米短纤维的断裂强度为1~2.9GPa，断裂伸长率为5~20%。
- [0020] 更优选地，所述聚酰亚胺纳米短纤维的断裂强度为1~1.2GPa，断裂伸长率为15~20%。
- [0021] 优选地，所述聚酰亚胺纳米短纤维的平均长度为1.5mm，平均直径1000nm。

- [0022] 在具体实施方式中,本发明所述聚氯乙烯树脂粉为SG-5、K66或S1000中的一种或几种。
- [0023] 优选地,以重量份数计,包括如下组分:
- [0024] 聚氯乙烯树脂粉100份、聚酰亚胺纳米短纤维15份、润滑剂0.6份、其他助剂0~13份,
- [0025] 在具体实施方式中,根据实际加工生产需要,本发明的聚氯乙烯材料中还可以包括其他助剂,所述其他助剂包括纳米钙2~6份、钙锌稳定剂3~5份、加工助剂0.5~2份、钛白粉2~5份。
- [0026] 其中,本发明的其他助剂均可为本领域的常规助剂。
- [0027] 其中,需要说明的是:
- [0028] 在本发明的聚氯乙烯材料中,
- [0029] 纳米钙的作用为:降低熔体粘度,提高加工性和熔体脱模性,降低PVC管材配方成本。
- [0030] 钙锌稳定剂的作用为:延长PVC分解时间,拓宽加工范围,延长管材运行寿命。
- [0031] 钛白粉的作用为:调整管材外观颜色,提高管材耐候性,延长管材运行寿命。
- [0032] 加工助剂其作用为:调节熔体粘度,提高熔体均匀一致性,拓宽加工窗口。
- [0033] 本发明的加工助剂可以为甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯/醋酸乙烯共聚物和丙烯腈/苯乙烯共聚物的一种或多种。
- [0034] 本发明还具体保护一种聚氯乙烯材料的制备方法,具体包括如下步骤:
- [0035] 将各组分混合后搅拌升温,待温度达到115~125℃时搅拌冷却,待温度降至50℃以下时停止搅拌,挤出塑化得到聚氯乙烯材料。
- [0036] 其中搅拌温度为到115~125℃,温度过高容易造成PVC分解,温度过低则水分含量过高,影响材料性能和外观。
- [0037] 本发明还具体保护一种所述聚氯乙烯管材材料在制备聚氯乙烯管中的应用。
- [0038] 本发明还具体保护一种聚氯乙烯管,所述聚氯乙烯管由所述聚氯乙烯材料混合挤出塑化、模塑成型、切割得到。
- [0039] 优选地,所述模塑成型的温度为165~195℃。模塑成型温度过高则PVC易分解,过低塑化不良,管材性能差。
- [0040] 其中,聚氯乙烯管的制备方法可以具体参考如下:
- [0041] 将原料依次投入热混缸中,升温并搅拌,待温度达到115~125℃时将物料排入冷混缸中搅拌冷却,待温度降至50℃以下时停止搅拌,挤出塑化、模塑成型、切割,即得所述硬聚氯乙烯管。
- [0042] 其中,在具体实施方式中,所述挤出塑化所用机器为锥形双螺杆挤出机,机筒的温度为160℃~185℃。
- [0043] 本发明的聚氯乙烯管可以满足市场应用的各种尺寸需求,优选聚氯乙烯管的外径为110mm,壁厚为4.2mm,符合国标GB/T 10002.1-2006规定。
- [0044] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:
- [0045] 本发明的聚氯乙烯材料采用特定尺寸的聚酰亚胺纳米短纤维与其他原料共混制备的硬聚氯乙烯管材,解决了硬聚氯乙烯管材脆性大导致的冲击性能差与拉伸性能差现

象,以及由拉伸性能差导致的液压性能不足的问题,显著提高了硬聚氯乙烯管材冲击性能和液压性能,并且制备方法简单,易于操作,适用于大规模产业化生产。

[0046] 本发明的聚氯乙烯材料制备得到的聚氯乙烯管的冲击实验性能显示无破损,且液压性能测试显示在42MPa下1h无破损,无渗漏,具有良好的抗冲击和液压性能,聚氯乙烯管的拉伸强度可达45MPa,纵向回缩率可降低至4.1%及以下,从而提高了聚氯乙烯材料的耐冲击强度和拉伸强度,减少了聚氯乙烯材料的脆性、提高了强度,满足使用需求,可以广泛应用于PVC-U管的制备。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明,本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

[0048] 其中,本发明的实施例和对比例的具体原料说明如下:

[0049] 聚氯乙烯树脂粉:SG-5,中泰化学股份有限公司。

[0050] 聚酰亚胺纳米短纤维:

[0051] 聚酰亚胺纳米短纤维-1,江西先材纳米纤维科技有限公司,平均长度为1.5mm,平均直径1000nm,断裂强度为1.1GPa,断裂伸长率为18%。

[0052] 聚酰亚胺纳米短纤维-2,江西先材纳米纤维科技有限公司,平均长度为0.1mm,平均直径1000nm,断裂强度为2.7GPa,断裂伸长率为6%。

[0053] 聚酰亚胺纳米短纤维-3,江西先材纳米纤维科技有限公司,平均长度为2mm,平均直径200nm,断裂强度为2.0GPa,断裂伸长率为10%。

[0054] 聚酰亚胺纤维,江苏奥神新材料股份有限公司,平均长度为3mm,平均直径0.17mm,断裂强度为0.55GPa,断裂伸长率为10%。

[0055] 纳米钙为CCR-5,广西华纳新材料股份有限公司。

[0056] 钙锌稳定剂为R618R,百尔罗赫塑料添加剂(江苏)有限公司。

[0057] 加工助剂为HPA-40,山东日科化学股份有限公司。

[0058] 外润滑剂为RL-100,上海瑞勒化工有限公司。

[0059] 钛白粉为SR-2400,山东东佳集团股份有限公司。

[0060] 实施例1~5

[0061] 一种聚氯乙烯材料,以重量份数计,包括如下表1所示组分:

[0062] 表1

| 原料 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 聚氯乙烯树脂粉 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 聚酰亚胺纳米短纤维-1 | 5 | 15 | 25 | / | / |
| 聚酰亚胺纳米短纤维-2 | / | / | / | 15 | / |
| 聚酰亚胺纳米短纤维-3 | / | / | / | / | 15 |
| 润滑剂 | 0.3 | 0.6 | 1.1 | 0.6 | 0.6 |
| 纳米钙 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 钙锌稳定剂 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 加工助剂 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 钛白粉 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |

[0063] 实施例6~10

[0064] 一种聚氯乙烯管,分别采用实施例1-5的聚氯乙烯材料制备得到,具体制备方法如下:

[0065] 将原料依次投入热混缸中,升温并搅拌,待温度达到120℃时将物料排入冷混缸中搅拌冷却,待温度降至50℃以下时停止搅拌,用锥形双螺杆挤出机挤出塑化,机筒温度为175℃,然后用模具在185℃条件下模塑成型,切割,得所述硬聚氯乙烯管。

[0066] 聚氯乙烯管的外径为110mm,壁厚为4.2mm。

[0067] 对比例1~3

[0068] 一种聚氯乙烯材料,以重量份数计,包括如下表2所示组分:

[0069] 表2

| 原料 | 对比例1 | 对比例2 | 对比例3 |
|-------------|------|------|------|
| 聚氯乙烯树脂粉 | 100 | 100 | 100 |
| 聚酰亚胺纳米短纤维-1 | 2 | 35 | / |
| 聚酰亚胺纤维 | / | / | 15 |
| 润滑剂 | 0.3 | 0.6 | 0.8 |
| 纳米钙 | 5 | 5 | 5 |
| 钙锌稳定剂 | 4 | 4 | 4 |
| 加工助剂 | 1 | 1 | 1 |
| 钛白粉 | 3 | 3 | 3 |

[0070] 一种聚氯乙烯管,分别采用对比例1-3的聚氯乙烯材料制备得到,具体制备方法如下:

[0071] 将原料依次投入热混缸中,升温并搅拌,待温度达到120℃时将物料排入冷混缸中搅拌冷却,待温度降至50℃以下时停止搅拌,用锥形双螺杆挤出机挤出塑化,机筒温度为175℃,然后用模具在185℃条件下模塑成型,切割,得所述硬聚氯乙烯管。

[0072] 聚氯乙烯管的外径为110mm,壁厚为4.2mm。

[0073] 结果检测

[0074] 参照GB/T 10002.1-2006《给水用硬聚氯乙烯(PVC-U)管材》对实施例1~5和对比

例1~3制备得到的硬聚氯乙烯管材进行性能检测,检测结果参见表3。

[0077] 表3实施例1~5和对比例1~3硬聚氯乙烯管材性能检测

| | | | | | | |
|--------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| [0078] | 检测项目 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 |
| | 冲击实验性能 (破损数/样品数) | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 | 0/50 |
| | 液压性能,42MPa,1h | 1h 无破损、 无渗漏 | 1h 无破损、 无渗漏 | 1h 无破损、 无渗漏 | 1h 无破损、 无渗漏 | 1h 无破损、 无渗漏 |
| | 拉伸强度, MPa | 45.1 | 46.7 | 48.3 | 44.5 | 44.9 |
| | 纵向回缩率,% | 2.4 | 3.5 | 4.1 | 4.7 | 4.4 |
| [0079] | 检测项目 | 对比例 1 | 对比例 2 | 对比例 3 | / | / |
| | 冲击实验性能 (破损数/样品数) | 2/50 | 5/50 | 15/50 | / | / |
| | 液压性能, 42MPa,1h | 0.8h 破裂 | 0.5h 破裂 | 0.3h 破裂 | / | / |
| | 拉伸强度, MPa | 42.2 | 43.8 | 41.6 | / | / |
| | 纵向回缩率,% | 4.8 | 1.7 | 1.6 | / | / |

[0080] 由表2可见,本发明实施例1~5制备的硬聚氯乙烯管材冲击性能、液压性能、拉伸强度、纵向回缩率均显著高于对比例中的硬聚氯乙烯管材的测试结果。

[0081] 对比例1中聚酰亚胺纳米短纤维添加量过少,在聚氯乙烯材料基体中处于分离相,聚酰亚胺纳米短纤维之间距离相对较远,未能搭接在一起,或搭接在一起的较少,不能高效的承担外来冲击或拉伸能量,大部分的能量仍由聚氯乙烯来承担,由此导致管材冲击和液压性能较差。

[0082] 对比例2中聚酰亚胺纳米短纤维添加量过多,在聚氯乙烯材料基体中分布太密集,导致聚酰亚胺纳米短纤维与聚氯乙烯接触的界面较少,导致二者总的界面黏结力不足,在受到外界冲击或拉伸能量时,因界面黏结力不足而受到破坏,反映在测试上就是冲击、液压、拉伸性能均差。但是由于聚酰亚胺纳米短纤维稳定强性的特点,添加量增大后管材的纵向回缩率优秀。

[0083] 对比例3中采用聚酰亚胺纤维替代本发明的聚酰亚胺纳米短纤维,显然其冲击试验测试无法通过,破损数达到15个,且无法通过静压性能测试,0.3h出现破裂,无法达到本发明要求的冲击性能差与液压性能。

[0084] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可

以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。