



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109206784 A

(43)申请公布日 2019.01.15

(21)申请号 201810979275.2

C08K 7/06(2006.01)

(22)申请日 2018.08.27

C08K 3/34(2006.01)

(71)申请人 安徽江杰实业有限公司

地址 233300 安徽省蚌埠市五河县城南工  
业区青年南路中小企业产业园内

(72)发明人 李中江

(74)专利代理机构 合肥广源知识产权代理事务  
所(普通合伙) 34129

代理人 付涛

(51)Int.Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08L 75/06(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,通过本发明提供的方法制备的聚氯乙烯管材具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,同时其TIR为0-1%,具有优异的韧性和抗冲击性能,耐蠕变、易加工;利用特殊的分段煅烧处理,使得由碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁和二氧化硅制备的硅酸盐结构紧密,且分层明显,层与层之间的流动性能较好,使硅酸盐具有较大的比表面积,同时增强了其与聚氯乙烯管材基底的界面结合,使共挤出材料具有优异的抗拉伸性能和抗冲击性能,力学性能较好,同时减小了管材熔体的黏度,易加工。

1. 一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,其制备方法包括以下步骤:

(1) 将以重量份计的3-5份碳酸钙、2-4份碳酸钡、1-2份碳酸镁、和5-15份二氧化硅放入球磨罐中,球磨混合1-2h后,加入5-10份无水乙醇、3-5份蓖麻油,继续球磨3-5h,然后将所得物放入真空干燥箱中,在150-155℃下干燥20-24h后,转入管式炉中,以2-4℃/min的速率升温至360-380℃,煅烧1-2h,再以4-5℃/min的速率降温至280-300℃,煅烧30-40min,接着以2-4℃/min的速率升温至590-600℃,煅烧50-60min后,以4-5℃/min的速率降温至500-510℃,煅烧40-50min,最后以2-4℃/min的速率升温至820-830℃,煅烧80-85min,以4-5℃/min的速率降温至700-705℃煅烧90-100min后,以6-8℃/min的速率降至室温即可。

(2) 将步骤(1)所得物加入到其体积5-10倍的聚酯多元醇溶液中,在40-45℃、700-900rpm下搅拌2-3h,然后在-0.08~-0.1MPa,80-85℃下放置2-3h后,接着在70-75℃、400-500rpm下搅拌1-2h,降至室温,并过滤,冷冻干燥;

(3) 将步骤(2)所得物加入到其体积5-10倍的水性聚氨酯预聚体中,并加入2-3份三乙胺,300-400rpm下搅拌20-30min后加入5-8份蒸馏水,在700-800rpm下搅拌乳化分散50-90min,然后加入10-12份扩链剂,继续搅拌反应2-3h后,静置4-5h,过滤,并洗涤,在50-60℃下干燥;

(4) 将80-120份聚氯乙烯、步骤(3)所得物、3-5份米糠油脂脂肪酸酯、1-3份抗氧剂放入混合机中,在100-108℃、1200-1500rpm下搅拌混合12-16min,然后在55-60℃、600-650rpm下搅拌混合20-30min,然后将所得物转移至挤出机中挤出成型,冷却切割即可。

2. 根据权利要求1所述的一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,步骤(2)所述聚酯多元醇为聚己二酸-1,4-丁二醇酯或聚碳酸酯。

3. 根据权利要求1所述的一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,步骤(3)所述扩链剂为1,4-丁二醇二甲烷磺酸盐。

4. 根据权利要求1所述的一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,步骤(4)所述挤出温度为190-198℃。

5. 根据权利要求1所述的一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,步骤(3)所述水性聚氨酯预聚体经过碳纤维改性,具体改性方法为:将碳纤维与钛酸酯偶联剂一起加入到混合机中,在60-70℃、1000-1300rpm下搅拌反应10-15min,然后洗涤烘干后加入到水性聚氨酯预聚体中,超声分散30-40min即可,所述超声条件为100-110Hz。

## 一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于管材制备技术领域,尤其是一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法。

### 背景技术

[0002] 我国聚氯乙烯管材市场正处于上升阶段,巨大的市场容量和较低的准入门槛,使聚氯乙烯管材在过去的几年中,一直是国内各方投资的热点项目。聚氯乙烯管材具有重量轻、耐腐蚀性能好、电绝缘性能好、摩擦阻力小、导热系数小等优点,是塑料管产品中的重要品种,在许多方面都具有明显的优势。

[0003] 但是在聚氯乙烯管材的制备过程中,还存在着脆性较大、韧性较低、易破裂、耐候性欠佳等问题。

### 发明内容

[0004] 针对上述问题,本发明旨在提供一种韧性较好、不易破裂,且耐候性能优越的水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法。

[0005] 本发明通过以下技术方案实现:

一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,其制备方法包括以下步骤:

(1) 将以重量份计的3-5份碳酸钙、2-4份碳酸钡、1-2份碳酸镁、和5-15份二氧化硅放入球磨罐中,球磨混合1-2h后,加入5-10份无水乙醇、3-5份蓖麻油,继续球磨3-5h,然后将所得物放入真空干燥箱中,在150-155℃下干燥20-24h后,转入管式炉中,以2-4℃/min的速率升温至360-380℃,煅烧1-2h,再以4-5℃/min的速率降温至280-300℃,煅烧30-40min,接着以2-4℃/min的速率升温至590-600℃,煅烧50-60min后,以4-5℃/min的速率降温至500-510℃,煅烧40-50min,最后以2-4℃/min的速率升温至820-830℃,煅烧80-85min,以4-5℃/min的速率降温至700-705℃煅烧90-100min后,以6-8℃/min的速率降至室温即可。

[0006] (2) 将步骤(1)所得物加入到其体积5-10倍的聚酯多元醇溶液中,在40-45℃、700-900rpm下搅拌2-3h,然后在-0.08~-0.1MPa,80-85℃下放置2-3h后,接着在70-75℃、400-500rpm下搅拌1-2h,降至室温,并过滤,冷冻干燥;

(3) 将步骤(2)所得物加入到其体积5-10倍的水性聚氨酯预聚体中,并加入2-3份三乙胺,300-400rpm下搅拌20-30min后加入5-8份蒸馏水,在700-800rpm下搅拌乳化分散50-90min,然后加入10-12份扩链剂,继续搅拌反应2-3h后,静置4-5h,过滤,并洗涤,在50-60℃下干燥;

(4) 将80-120份聚氯乙烯、步骤(3)所得物、3-5份米糠油脂肪酸酯、1-3份抗氧剂放入混合机中,在100-108℃、1200-1500rpm下搅拌混合12-16min,然后在55-60℃、600-650rpm下搅拌混合20-30min,然后将所得物转移至挤出机中挤出成型,冷却切割即可。

[0007] 进一步的,步骤(2)所述聚酯多元醇为聚己二酸-1,4-丁二醇酯或聚碳酸酯。

[0008] 进一步的,步骤(3)所述扩链剂为1,4-丁二醇二甲烷磺酸盐。

[0009] 进一步的,步骤(4)所述挤出温度为190-198℃。

[0010] 进一步的,步骤(3)所述水性聚氨酯预聚体经过碳纤维改性,具体改性方法为:将碳纤维与钛酸酯偶联剂一起加入到混合机中,在60-70℃、1000-1300rpm下搅拌反应10-15min,然后洗涤烘干后加入到水性聚氨酯预聚体中,超声分散30-40min即可,所述超声条件为100-110Hz。

[0011] 本发明的有益效果:通过本发明提供的方法制备的聚氯乙烯管材具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,同时其TIR为0-1%,具有优异的韧性和抗冲击性能,耐蠕变、易加工;利用特殊的分段煅烧处理,使得由碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁和二氧化硅制备的硅酸盐结构紧密,且分层明显,层与层之间的流动性能较好,使硅酸盐具有较大的比表面积,同时增强了其与聚氯乙烯管材基底的界面结合,使共挤出材料具有优异的抗拉伸性能和抗冲击性能,力学性能较好,同时减小了管材熔体的黏度,易加工;蓖麻油的存在,提高了管材的韧性,使其具有良好的力学性能和耐低温性;将硅酸盐利用聚酯多元醇进行处理,增强了硅酸盐与水性聚氨酯预聚体的相容性和界面作用,使其参与到水性聚氨酯的制备中去,为后续水性聚氨酯在其表面的均匀包裹创造了条件,从而进一步的增强了管材的韧性;利用碳纤维改性水性聚氨酯预聚体,然后生成改性聚氨酯后对硅酸盐进行改性,一方面硅酸盐促进了水性聚氨酯在聚氯乙烯中的分散,使得增韧效果明显,同时改性水性聚氨酯也促进了硅酸盐在聚氯乙烯中的分散,增强其与基底的界面结合力,增强管材的韧性,同时,也很大程度上提高了管材的抗冲击性能。

## 具体实施方式

[0012] 下面用具体实施例说明本发明,但并不是对本发明的限制。

### [0013] 实施例1

一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,其制备方法包括以下步骤:

(1)将以重量份计的3份碳酸钙、2份碳酸钡、1份碳酸镁、和5份二氧化硅放入球磨罐中,球磨混合1h后,加入5份无水乙醇、3份蓖麻油,继续球磨3h,然后将所得物放入真空干燥箱中,在150℃下干燥20h后,转入管式炉中,以2℃/min的速率升温至360℃,煅烧1-2h,再以4℃/min的速率降温至280℃,煅烧30min,接着以2℃/min的速率升温至590℃,煅烧50min后,以4℃/min的速率降温至500℃,煅烧40min,最后以2℃/min的速率升温至820℃,煅烧80min,以4℃/min的速率降温至700℃煅烧90min后,以6℃/min的速率降至室温即可。

[0014] (2)将步骤(1)所得物加入到其体积5倍的聚酯多元醇溶液中,在40℃、700rpm下搅拌2h,然后在-0.08MPa,80℃下放置2h后,接着在70℃、400rpm下搅拌1h,降至室温,并过滤,冷冻干燥;

(3)将步骤(2)所得物加入到其体积5倍的水性聚氨酯预聚体中,并加入2份三乙胺,300rpm下搅拌20min后加入5份蒸馏水,在700rpm下搅拌乳化分散50min,然后加入10份扩链剂,继续搅拌反应2h后,静置4h,过滤,并洗涤,在50℃下干燥;

(4)将80份聚氯乙烯、步骤(3)所得物、3份米糠油脂肪酸酯、1份抗氧剂放入混合机中,在100℃、1200rpm下搅拌混合12min,然后在55℃、600rpm下搅拌混合20min,然后将所得物转移至挤出机中挤出成型,冷却切割即可。

[0015] 进一步的,步骤(2)所述聚酯多元醇为聚己二酸-1,4-丁二醇酯或聚碳酸酯。

[0016] 进一步的,步骤(3)所述扩链剂为1,4-丁二醇二甲烷磺酸盐。

[0017] 进一步的,步骤(4)所述挤出温度为190℃。

[0018] 进一步的,步骤(3)所述水性聚氨酯预聚体经过碳纤维改性,具体改性方法为:将碳纤维与钛酸酯偶联剂一起加入到混合机中,在60℃、1000rpm下搅拌反应10min,然后洗涤烘干后加入到水性聚氨酯预聚体中,超声分散30min即可,所述超声条件为100Hz。

[0019] 实施例2

一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,其制备方法包括以下步骤:

(1)将以重量份计的4份碳酸钙、3份碳酸钡、2份碳酸镁、和10份二氧化硅放入球磨罐中,球磨混合2h后,加入8份无水乙醇、4份蓖麻油,继续球磨4h,然后将所得物放入真空干燥箱中,在152℃下干燥22h后,转入管式炉中,以3℃/min的速率升温至370℃,煅烧2h,再以5℃/min的速率降温至290℃,煅烧35min,接着以3℃/min的速率升温至595℃,煅烧55min后,以5℃/min的速率降温至505℃,煅烧45min,最后以3℃/min的速率升温至825℃,煅烧82min,以5℃/min的速率降温至702℃煅烧95min后,以7℃/min的速率降至室温即可。

[0020] (2)将步骤(1)所得物加入到其体积8倍的聚酯多元醇溶液中,在42℃、800rpm下搅拌3h,然后在-0.09MPa,82℃下放置3h后,接着在72℃、450rpm下搅拌2h,降至室温,并过滤,冷冻干燥;

(3)将步骤(2)所得物加入到其体积7倍的水性聚氨酯预聚体中,并加入3份三乙胺,350rpm下搅拌25min后加入7份蒸馏水,在750rpm下搅拌乳化分散70min,然后加入11份扩链剂,继续搅拌反应3h后,静置5h,过滤,并洗涤,在55℃下干燥;

(4)将100份聚氯乙烯、步骤(3)所得物、4份米糠油脂肪酸酯、2份抗氧剂放入混合机中,在105℃、1300rpm下搅拌混合15min,然后在58℃、620rpm下搅拌混合25min,然后将所得物转移至挤出机中挤出成型,冷却切割即可。

[0021] 进一步的,步骤(2)所述聚酯多元醇为聚己二酸-1,4-丁二醇酯或聚碳酸酯。

[0022] 进一步的,步骤(3)所述扩链剂为1,4-丁二醇二甲烷磺酸盐。

[0023] 进一步的,步骤(4)所述挤出温度为195℃。

[0024] 进一步的,步骤(3)所述水性聚氨酯预聚体经过碳纤维改性,具体改性方法为:将碳纤维与钛酸酯偶联剂一起加入到混合机中,在65℃、1200rpm下搅拌反应12min,然后洗涤烘干后加入到水性聚氨酯预聚体中,超声分散35min即可,所述超声条件为105Hz。

[0025] 实施例3

一种水性聚氨酯增韧聚氯乙烯管材制备方法,其特征在于,其制备方法包括以下步骤:

(1)将以重量份计的5份碳酸钙、4份碳酸钡、2份碳酸镁、和15份二氧化硅放入球磨罐中,球磨混合2h后,加入10份无水乙醇、5份蓖麻油,继续球磨5h,然后将所得物放入真空干燥箱中,在155℃下干燥24h后,转入管式炉中,以4℃/min的速率升温至380℃,煅烧2h,再以5℃/min的速率降温至300℃,煅烧40min,接着以4℃/min的速率升温至600℃,煅烧60min后,以5℃/min的速率降温至510℃,煅烧50min,最后以4℃/min的速率升温至830℃,煅烧85min,以5℃/min的速率降温至705℃煅烧100min后,以8℃/min的速率降至室温即可。

[0026] (2)将步骤(1)所得物加入到其体积10倍的聚酯多元醇溶液中,在45℃、900rpm下搅拌3h,然后在-0.1MPa,85℃下放置3h后,接着在75℃、500rpm下搅拌2h,降至室温,并过滤,冷冻干燥;

(3) 将步骤(2)所得物加入到其体积10倍的水性聚氨酯预聚体中,并加入3份三乙胺,400rpm下搅拌30min后加入8份蒸馏水,在800rpm下搅拌乳化分散90min,然后加入12份扩链剂,继续搅拌反应3h后,静置5h,过滤,并洗涤,在60℃下干燥;

(4) 将120份聚氯乙烯、步骤(3)所得物、5份米糠油脂肪酸酯、3份抗氧剂放入混合机中,在108℃、1500rpm下搅拌混合16min,然后在60℃、650rpm下搅拌混合30min,然后将所得物转移至挤出机中挤出成型,冷却切割即可。

[0027] 进一步的,步骤(2)所述聚酯多元醇为聚己二酸-1,4-丁二醇酯或聚碳酸酯。

[0028] 进一步的,步骤(3)所述扩链剂为1,4-丁二醇二甲烷磺酸盐。

[0029] 进一步的,步骤(4)所述挤出温度为198℃。

[0030] 进一步的,步骤(3)所述水性聚氨酯预聚体经过碳纤维改性,具体改性方法为:将碳纤维与钛酸酯偶联剂一起加入到混合机中,在70℃、1300rpm下搅拌反应15min,然后洗涤烘干后加入到水性聚氨酯预聚体中,超声分散40min即可,所述超声条件为110Hz。

[0031] 对比实施例1

本对比实施例相比于实施例2,将碳酸钙、碳酸钡、碳酸镁、二氧化硅干燥后直接放入管式炉中在825℃下煅烧3h,除此之外的方法步骤均相同。

[0032] 对比实施例2

本对比实施例相比于实施例2,省略了蓖麻油的加入,除此之外的方法步骤均相同。

[0033] 对比实施例3

本对比实施例相比于实施例2,省略了步骤(2)的处理,除此之外的方法步骤均相同。

[0034] 对比实施例4

本对比实施例相比于实施例2,省略了水性聚氨酯预聚体的改性处理,除此之外的方法步骤均相同。

[0035] 对各实施例和对比实施例所得样品的拉伸强度、冲击性能进行性能测试,其中抗冲击性能利用落锤冲击实验,在20℃、2Kg、2M条件下测试其冲击性能TIR,测试结果如表1所示:

表1

°	拉伸强度 (MPa) °	断裂伸长率 (%) °	冲击性能 TIR (%) °
实施例 1 °	62 °	158 °	1 °
实施例 2 °	65 °	159 °	0 °
实施例 3 °	62 °	154 °	1 °
对比实施例 1 °	34 °	120 °	8 °
对比实施例 2 °	46 °	98 °	3 °
对比实施例 3 °	38 °	105 °	8 °
对比实施例 4 °	32 °	107 °	7 °

由表1可以看出,本发明制备的聚氯乙烯管材具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,同时

其TIR为0-1%,具有优异的韧性和抗冲击性能。