



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104530566 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410842854. 4

C08K 3/22(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 12. 22

B29C 47/92(2006. 01)

(71) 申请人 青岛科技大学

地址 266000 山东省青岛市崂山区松岭路
99 号

(72) 发明人 邱桂学 潘炯玺 陈明 孟北
谢雁 李宁 赵猛 周泽衡

(51) Int. Cl.

C08L 23/12(2006. 01)

C08L 83/04(2006. 01)

C08L 51/04(2006. 01)

C08K 13/06(2006. 01)

C08K 9/04(2006. 01)

C08K 5/134(2006. 01)

C08K 3/34(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种聚丙烯微晶陶瓷复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚丙烯陶瓷复合材料,由以下组分按照重量份数制备而成:聚丙烯树脂基体体系:聚丙烯(PP)100份,硅酮粉1-5份,弹性体接枝物增韧改性剂5-10份,抗氧剂10100.5-1份;微晶陶瓷体系:硅酸盐类微晶陶瓷30-56份,氧化锌60-66份,蒙脱土2-3份,钛酸酯偶联剂2-3份;聚丙烯树脂基体体系和微晶陶瓷体系的重量比为:70-80:30-20。本发明的优点在于:本发明制备的复合材料解决传统的油气集输管道在使用过程中存在的腐蚀、磨损问题。配方体系中硅酮粉不仅改善体系的流动性,还能增加体系的韧性;同样,弹性体接枝物可以改善PP基体和微晶陶瓷的界面结合强度,提高复合材料力学强度,同时还对基体起到增韧作用。

1. 一种聚丙烯微晶陶瓷复合材料,其特征在于:由以下组分按照重量份数制备而成:
聚丙烯树脂基体体系:聚丙烯(PP)100份,硅酮粉1-5份,弹性体接枝物增韧改性剂5-10份,抗氧剂1010 0.5-1份;
微晶陶瓷体系:硅酸盐类微晶陶瓷30-56份,氧化锌60-66份,蒙脱土2-3份,钛酸酯偶联剂2-3份;
聚丙烯树脂基体和微晶陶瓷的重量比为:70-80:30-20。
2. 根据权利要求1所述的一种聚丙烯微晶陶瓷复合材料,其特征在于:由以下组分按照重量份数制备而成:
聚丙烯树脂基体体系:聚丙烯(PP)100份,硅酮粉3份,弹性体接枝物增韧改性剂5份,抗氧剂1010 0.5份
微晶陶瓷体系:硅酸盐类微晶陶瓷30份,氧化锌(细度 ≥ 800 目)60份,蒙脱土2份,钛酸酯偶联剂2份;
PP基体体系和微晶陶瓷体系的重量比为:(70/30)。
3. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯微晶陶瓷复合材料,其特征在于:所述硅酮粉为聚硅氧烷聚合物,平均粒径 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯微晶陶瓷复合材料,其特征在于:所述钛酸酯偶联剂为三异硬脂酰基钛酸异丙酯(TTS);弹性体接枝物增韧改性剂为马来酸酐功能化的三元乙丙橡胶(EPDM),接枝率0.8-1.2%。
5. 一种如权利要求3或4所述的聚丙烯微晶陶瓷复合材料,其特征在于:具体的制备方法如下:
 - 1) 按量称取微晶陶瓷体系中各组分,将各组分输入捏合机中,在捏合机搅拌叶片转速1000转/分,温度 $\geq 100^\circ\text{C}$ 的条件下捏合20分钟,然后放料冷却至室温;
 - 2) 按量称取聚丙烯(PP)、硅酮粉、弹性体接枝物增韧改性剂、抗氧剂1010等组份放入高速捏合机中,然后按量加入步骤1)制备的的复合材料进行高速共混;高速捏合机转速为1000转/分,捏合温度 80°C ,捏合时间10分钟,然后放料形成混合料,冷却至室温;
 - 3) 将混合料放入反应型双螺杆共混挤出造粒机中进行反应性共混、挤出造粒。其挤出过程中的工艺技术参数是:挤出温度控制区段 ≥ 6 段,温度梯度范围 $140-230^\circ\text{C}$,螺杆转速 $\leq 360\text{r}/\text{min}$,螺杆直径 $\leq 30\text{mm}$,长径比 $L/D = 30$,物料在机筒中的平均停留时间为2-5min.将挤出后的共混复合材料进行以水冷切粒方式进行造粒。
6. 权利要求5制备的复合材料用作管道防腐高耐磨耐热材料。
7. 根据权利要求6所述的防腐材料,其特征在于:用作金属管道的内衬或外部防腐材料。

一种聚丙烯微晶陶瓷复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料及其制备技术领域,特别涉及一种具有高防腐、高强度、高耐温、高耐磨等特殊性能的功能化、高性能聚丙烯微晶陶瓷复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国石油、天然气资源的输送主要依靠管道来实现,管道一般为钢制螺旋焊管。由于管道穿越的地形复杂,所处环境不仅在空间上不同,而且还会随时间的变化遭受各种介质的侵蚀。这些管道的泄露事故中有 28% 是由于腐蚀穿孔造成的。管道的腐蚀不仅会造成因穿孔而引起的油、气跑漏损失,引起火灾等,而且还有维修带来的材料和人力的浪费。

[0003] 本发明的复合材料主要针对油气输送管道特别是海洋油气输送管道的海水腐蚀问题,这种复合材料可用于钢塑复合管道的内外层塑管,复合材料吸收湿气使锌粉离子化,对金属起电化学保护作用,同时具有很好的耐磨和耐温性能。

[0004] 一般而言,通常在聚合复合材料中加入填料,以取代昂贵的聚合物成分,或改善复合材料整体的特定性能,或者同时实现这两个目的。通常,为了对性能产生明显的影响,必需采用大量的填料。然而,大量填料的加入在使复合材料的至少一种力学性能增强的同时,经常会对其它的力学性能产生不利的影响。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的是提供一种具有高防腐、高强度、高耐温、高耐磨的功能化、高性能聚丙烯微晶陶瓷复合材料及其制备方法。

[0006] 本发明的技术方案为:

[0007] 一种聚丙烯陶瓷复合材料,由以下组分按照重量份数制备而成:

[0008] 聚丙烯树脂基体体系:聚丙烯 (PP) 100 份,硅酮粉 1-5 份,弹性体接枝物增韧改性剂 5-10 份,抗氧剂 1010 0.5-1 份;

[0009] 微晶陶瓷体系:硅酸盐类微晶陶瓷 30-56 份,氧化锌(细度 ≥ 800 目)60-66 份,蒙脱土 2-3 份,钛酸酯偶联剂 2-3 份;

[0010] 聚丙烯树脂基体体系和微晶陶瓷体系的重量比为:70-80 : 30-20。

[0011] 在上述方案的基础上,一种复合材料,由以下组分按照重量份数制备而成:

[0012] 聚丙烯树脂基体体系:聚丙烯 (PP) 100 份,硅酮粉 3 份,弹性体接枝物增韧改性剂 5 份,抗氧剂 10100.5 份

[0013] 微晶陶瓷体系:硅酸盐类微晶陶瓷 30 份,氧化锌(细度 ≥ 800 目)60 份,蒙脱土 2 份,钛酸酯偶联剂 2 份;

[0014] PP 基体体系和微晶陶瓷体系的重量比为:(70/30)

[0015] 在上述方案的基础上,所述硅酮粉为聚硅氧烷聚合物,平均粒径 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 。

[0016] 在上述方案的基础上,所述钛酸酯偶联剂为三异硬脂酰基钛酸异丙酯 (TTS); 弹性体接枝物增韧改性剂为马来酸酐功能化的三元乙丙橡胶 (EPDM),接枝率 0.8-1.2%。

[0017] 一种如上所述的复合材料,具体的制备方法如下:

[0018] 1) 按量称取微晶陶瓷体系中各组分,将各组分输入捏合机中,在捏合机搅拌叶片转速 1000 转/分,温度 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 的条件下捏合 20 分钟,然后放料冷却至室温;

[0019] 2) 按量称取聚丙烯 (PP)、硅酮粉、弹性体接枝物增韧改性剂、抗氧剂 1010 等组份放入高速捏合机中,然后按量加入步骤 1) 制备的的复合材料进行高速共混;高速捏合机转速为 1000 转/分,捏合温度 80°C ,捏合时间 10 分钟,然后放料形成混合料,冷却至室温;

[0020] 3) 将混合料放入反应型双螺杆共混挤出造粒机中进行反应性共混、挤出造粒。其挤出过程中的工艺技术参数是:挤出温度控制区段 ≥ 6 段,温度梯度范围 $140\text{--}230^{\circ}\text{C}$,螺杆转速 $\leq 360\text{r}/\text{min}$,螺杆直径 $\leq 30\text{mm}$,长径比 $L/D = 30$,物料在机筒中的平均停留时间为 2-5min. 将挤出后的共混复合材料进行以水冷切粒方式进行造粒。

[0021] 上述复合材料,主要用作金属管道的内衬或外部防腐材料。

[0022] 本发明的优点在于:本发明制备的复合材料解决传统的油气集输管道在使用过程中存在的腐蚀、磨损问题。配方体系中硅酮粉不仅改善体系的流动性,还能增加体系的韧性;同样,弹性体接枝物可以改善 PP 基体和微晶陶瓷的界面结合强度,提高复合材料力学强度,同时还对基体起到增韧作用。总之,复合材料中各组分相互作用,充分发挥各组份的增韧和增强作用,成为制备高强度、高韧性、高耐磨复合材料的关键。

具体实施方式

[0023] 以下实施例仅用于对本发明做进一步的描述,并不是用来限制本发明的范围。

[0024] 硅酸盐类微晶陶瓷英杰惠能(北京)能源新技术有限公司与青岛科技大学高分子工程材料研究所合作生产,商品名:盖世盾类微晶无机陶瓷粉体

[0025] 氧化锌 天津市大茂化学试剂厂

[0026] 蒙脱土 上海谱振生物科技有限公司

[0027] 三异硬脂酰基钛酸异丙酯 (TTS) 浙江沸点化工有限公司

[0028] PP 中石化茂名

[0029] 硅酮粉 星贝达(北京)化工材料有限公司

[0030] 马来酸酐功能化的三元乙丙橡胶 (EPDM) 南京德巴高分子材料有限公司

[0031] 抗氧剂 1010 湖北兴银化工有限公司

[0032] 捏合机 南通福斯特机械制造有限公司 型号 10L

[0033] 反应型双螺杆共混挤出造粒机 南京聚力化工机械有限公司 型号 SHJ-65B

[0034] 实施例 1

[0035] 一种复合材料,具体的制备方法如下:

[0036] 1) 称取硅酸盐类微晶陶瓷 30kg,氧化锌(细度 ≥ 800 目)60kg,蒙脱土 2kg,三异硬脂酰基钛酸异丙酯 (TTS) 2kg,将各组分输入捏合机中,在捏合机搅拌叶片转速 1000 转/分,捏合机温度 100°C 的条件下捏合 20 分钟,然后放料冷却至室温;

[0037] 2) 将重量组分为聚丙烯 (PP) 100kg、马来酸酐功能化的三元乙丙橡胶 (EPDM) 5kg、硅酮粉 2kg、抗氧剂 1010 0.4kg 等组份混合,从混合物中取出 75kg,与步骤 1 中制备的复配材料 20kg,放入高速捏合机中,进行高速共混。高速捏合机转速为 1000 转/分,捏合温度 80°C ,捏合时间 10 分钟,然后放料形成混合料,冷却至室温。

[0038] 3) 将混合料放入反应型双螺杆共混挤出造粒机中进行反应性共混、挤出造粒。其挤出过程中的工艺技术参数是：挤出温度控制区段 6 段，温度梯度范围 140、180、190、200、210、200℃，螺杆转速 200r/min，螺杆直径 30mm，长径比 $L/D = 30$ ，物料在机筒中的停留时间为 2min，将挤出后的共混复合材料进行以水冷切粒方式进行造粒、包装。

[0039] 实施例 2

[0040] 一种复合材料，具体的制备方法如下：

[0041] 1) 称取硅酸盐类微晶陶瓷 30kg，氧化锌（细度 ≥ 800 目）60kg，蒙脱土 2kg，三异硬脂酰基钛酸异丙酯（TTS）2kg，将各组分输入捏合机中，在捏合机搅拌叶片转速 1000 转/分，捏合机温度 110℃ 的条件下捏合 20 分钟，然后放料冷却至室温；

[0042] 2) 将重量组分为聚丙烯（PP）100kg、弹性体接枝物增韧剂 5kg、硅酮粉 3kg、抗氧剂 1010 0.5kg 等组份按比例混合，从该混合物中取出 70kg 与步骤 1 中制备的复配材料 30kg，放入高速捏合机进行高速共混。然后高速捏合机转速为 1000 转/分，捏合温度 80℃ 左右，捏合时间 10 分钟，然后放料形成混合料，冷却至室温。

[0043] 3) 将混合料放入反应型双螺杆共混挤出造粒机中进行反应性共混、挤出造粒。其挤出过程中的工艺技术参数是：挤出温度控制区段 6 段，温度梯度范围 140、180、190、200、210、200℃，螺杆转速 200r/min，螺杆直径 30mm，长径比 $L/D = 30$ ，物料在机筒中的平均停留时间为 4min，将挤出后的共混复合材料进行以水冷切粒方式进行造粒、包装。

[0044] 实施例 3

[0045] 一种复合材料，具体的制备方法如下：

[0046] 1) 称取硅酸盐类微晶陶瓷 30kg，氧化锌（细度 ≥ 800 目）60kg，蒙脱土 2kg，三异硬脂酰基钛酸异丙酯（TTS）2kg，将各组分输入捏合机中，在捏合机搅拌叶片转速 1000 转/分，捏合机温度 100℃ 的条件下捏合 20 分钟，然后放料冷却至室温；

[0047] 2) 将重量组分为聚丙烯（PP）100kg、弹性体接枝物增韧剂 8kg、硅酮粉 2kg、1010 抗氧剂 0.4kg 等组份混合，从该混合物中取出 80kg 与步骤 1 中制备的复配材料 20kg，放入高速捏合机进行高速共混。高速捏合机转速为 1000 转/分，捏合温度 80℃ 左右，捏合时间 10 分钟，然后放料形成混合料，冷却至室温。

[0048] 3) 将混合料放入反应型双螺杆共混挤出造粒机中进行反应性共混、挤出造粒。其挤出过程中的工艺技术参数是：挤出温度控制区段 6 段，温度梯度范围 140、180、190、200、210、200℃，螺杆转速 200r/min，螺杆直径 30mm，长径比 $L/D = 30$ ，物料在机筒中的平均停留时间为 5min，将挤出后的共混复合材料进行以水冷切粒方式进行造粒、包装。

[0049] 实施例 4

[0050] 耐高温和低温的实验：

[0051] 测定高低温状态下的力学性能，特别是低温冲击强度：依据 GB/T2490-2007 和 GB/T17748-2008 标准，耐热性用维卡软化点表征，依照 GB/T 8802-2001 热塑性塑料管材、管件维卡软化温度的测定，测试结果如表 1 所示。

[0052] 表 1：复合材料力学性能和软化点测试结果

[0053]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3
抗拉强度	28.5	27.3	30.6
拉伸断裂伸长率 (%)	450	420	465
低温 (-20℃) 冲击强度 (KJ/m ²)	27.3	25.4	28.7
维卡软化点 (℃)	156.3	155.0	157.5

[0054] 实施例 5

[0055] 耐磨性试验,按照 GB/T 3960-1983 塑料滑动摩擦磨损试验方法进行测试。摩擦系数 0.19,实施例 1-3 中最大的体积磨损 $2.48 \times 10^{-4} \text{cm}^3$,比普通聚乙烯磨损量减少 2 倍。

[0056] 试验机为北京冠测试验仪器有限公司生产的 SLMC-04 塑料滑动摩擦试验机,技术参数如下:

[0057] 试样尺寸:30mm*7mm*6mm \pm 0.1mm

[0058] 转动速度:0-200 转/分连续可调(同类设备无此项功能)

[0059] 负荷:196N \pm 0.2%(可扩充到 392N)

[0060] 摩擦环尺寸: \varnothing 40 \times 10mm倒角 0.5 \times 45° 外圆表面与内圆同心度偏差小于 0.01

[0061] 摩擦力矩:0--4N·m \pm 0.5%

[0062] 测试结果如表 2 所示。

[0063] 表 2:耐磨性试验测试结果

[0064]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3
体积磨损 (cm ³)	2.50×10^{-4}	2.48×10^{-4}	2.51×10^{-4}

[0065] 实施例 6

[0066] 该复合材料用于钢塑复合管的内、外层连续复合挤出实验,挤出温度控制在 150-230℃,发现塑料层和钢结构层粘接良好,挤出顺利、稳定。

[0067] 将本发明制备的复合材料敷设在 1m * 1m 的不锈钢表面,在温度 150℃、压力 0.6 ~ 1Mpa 的条件下经过 15 分钟,即完全附着在不锈钢表面,之后进行下列测试:

[0068] 附着性测试

[0069] 根据 GB/T11211-2009 标准,本发明实施例 1-3 制备的复合材料进行附着性测试,附着力均达到 6Mpa 以上。

[0070] 耐热性测试

[0071] 根据 CNS 10757(1995) 标准,对实施例 1-3 制备的复合材料进行耐热性测试,在 120℃和 160℃分别测试 2h,-50℃测试 48h,均无膨胀、剥落、龟裂、气泡等异常现象。

[0072] 酸浸渍试验

[0073] 根据 CNS 10757(1995) 标准,对实施例 1-3 制备的复合材料进行酸浸渍试验,3%

H₂SO₄中浸泡 168h 均无异常。

[0074] 耐油性试验

[0075] 根据 CNS 10757 (1995) 标准,对实施例 1-3 制备的复合材料进行耐油性试验,无铅汽油中浸泡 72h 后均无异常。

[0076] 上述参照实施例对复合材料及其制备方法进行的详细描述,是说明性的而不是限定性的,可按照所限定范围列举出若干个实施例,因此在不脱离本发明总体构思下的变化和修改,应属本发明的保护范围之内。