



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109253320 B

(45) 授权公告日 2021.01.05

(21) 申请号 201810965499.8

F16L 57/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.08.23

F16L 57/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G08L 27/16 (2006.01)

申请公布号 CN 109253320 A

G08L 23/12 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.01.22

B29C 48/18 (2019.01)

(73) 专利权人 浙江巨化新材料研究院有限公司

B29C 48/49 (2019.01)

地址 311305 浙江省杭州市临安区青山湖

B29L 23/00 (2006.01)

科技城聚贤街258号

(56) 对比文件

专利权人 杭州鸿雁管道系统科技有限公司

CN 107166112 A, 2017.09.15

(72) 发明人 范文春 郑宏杰 张博文 毛明忠

US 2006293424 A1, 2006.12.28

盛仲夷

CN 207279067 U, 2018.04.27

(74) 专利代理机构 杭州华鼎知识产权代理事务
所(普通合伙) 33217

CN 202756779 U, 2013.02.27

代理人 胡根良

CN 103498979 A, 2014.01.08

(51) Int. Cl.

CN 201866421 U, 2011.06.15

F16L 9/12 (2006.01)

US 2005136205 A1, 2005.06.23

F16L 57/02 (2006.01)

EP 1885557 A2, 2008.02.13

审查员 殷学吉

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种多层复合管材及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多层复合管材及其制备方法。管材分为内、中、外三层,内层材料为氟烯烃聚合物,中间层材料为包含梳形相容剂的高分子合金,外层材料为无规聚烯烃。管材使用三层共挤一次成型技术,所得管材具有低析出,层间结合紧密,生产工艺简便等优点,在此基础上还具有纯聚偏氟乙烯管材环保、析出性小、化学稳定性好;抗冲击强度高、耐磨耗,耐蠕变、机械强度及韧性好;耐热性佳、长期使用温度-20-100℃;表面光滑,流体阻力小,阻氧性能突出等优秀品质。

1. 一种多层复合管材,其特征在于:由内层、紧贴于所述内层外侧的中间层和紧贴于所述中间层外侧的外层组成,所述内层为氟烯烃聚合物内层,所述中间层为合金粒料中间层,所述合金粒料中间层中包含相容剂,所述外层为无规聚烯烃外层,所述合金粒料中间层由相容剂、氟烯烃聚合物和无规聚烯烃的大分子互穿缠绕形成,所述相容剂的质量分数范围为5%-30%,所述氟烯烃聚合物的质量分数范围为10%-85%,所述无规聚烯烃的质量分数范围为10%-85%。

2. 根据权利要求1所述的一种多层复合管材,其特征在于:所述无规聚烯烃外层为无规聚丙烯外层。

3. 根据权利要求1所述的一种多层复合管材,其特征在于:所述相容剂为大分子侧链上同时含有C4及以上的烃基和C4及以上的酯基的梳形聚合物。

4. 根据权利要求1所述的一种多层复合管材,其特征在于:所述氟烯烃聚合物内层中包含偏氟乙烯均聚物或以偏氟乙烯为主的共聚物中的至少一种。

5. 采用如权利要求1所述的一种多层复合管材的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1、将不同物料分别加入挤出形成内层、中间层和外层的三台挤出机中,其中用于形成内层的挤出机中加入氟烯烃聚合物粒料,用于形成外层的挤出机中加入无规聚烯烃粒料,用于形成中间层的挤出机中加入合金粒料;

S2、使用三台挤出机分别挤出内层、中间层和外层,并通过同一复合挤出模头一次成型得到未定型的三层复合管材;复合挤出模头分为4个加热段,每段加热温度分别为:1段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $240 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$;

S3、未定型的三层复合管材通过真空定径后切割成所需长度,再用烘箱进行热定型后得到三层复合管材。

6. 根据权利要求5所述的一种多层复合管材的制备方法,其特征在于:所述合金粒料由相容剂、氟烯烃聚合物和无规聚烯烃混合后,经挤出造粒获得。

7. 根据权利要求6所述的一种多层复合管材的制备方法,其特征在于:所述步骤S2中的三台挤出机的机筒均分为6个加热段,用于内层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $220 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $225 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $230 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,5段加热温度为 $240 \pm 5^\circ\text{C}$,6段加热温度为 $245 \pm 5^\circ\text{C}$;用于中间层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $220 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $225 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $230 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,5段加热温度为 $240 \pm 5^\circ\text{C}$,6段加热温度为 $245 \pm 5^\circ\text{C}$;用于外层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $195 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $200 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $205 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,5段加热温度为 $215 \pm 5^\circ\text{C}$,6段加热温度为 $220 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

一种多层复合管材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于管材技术领域,具体涉及一种多层复合管材及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚偏氟乙烯是一种性能优良的材料,具有环保、析出性小、化学稳定性好;抗冲击强度高、耐磨耗,耐蠕变、机械强度及韧性好;耐热性佳、不燃性、长期使用温度-40-150℃;表面光滑,流体阻力小,阻氧性能突出等优秀品质,特别适用于纯水输送等领域,然而聚偏氟乙烯高昂的价格使该材料难以进入民用领域,也因此并未在管材领域得到广泛应用。为了开拓聚偏氟乙烯在医用、工业及高端生活场所高纯水输送领域中的应用范围,使其得到更广泛的应用,研制一种与聚偏氟乙烯纯管性能相近,而成本较低的管材作为代替是非常有必要的。

[0003] 通常而言,为了降低管材成本,使用价格稍低的材料制作性能相近的复合管材是行之有效的办法,常见的管材材料有聚氯乙烯、聚乙烯和无规聚丙烯等,其中聚氯乙烯耐热性能较差,聚乙烯不易加工,并且不易使用热熔连接,在铺设管道系统的过程中存在困难。从性能和用途上看,无规聚丙烯是最适用于与聚偏氟乙烯进行复合的材料之一,而从相容性角度看,聚偏氟乙烯与无规聚丙烯是两种热力学不相容的材料,无规聚丙烯/聚偏氟乙烯复合管材的界面结合力极差,即使制备无规聚丙烯/聚偏氟乙烯合金也常常需要对无规聚丙烯和聚偏氟乙烯分别作出改性,制备过程复杂,并且无规聚丙烯和聚偏氟乙烯的性能都有不同程度的下降,因此高品质的无规聚丙烯/聚偏氟乙烯复合管材制作难度很大,目前在市面上尚无品质优秀的商业化产品。

[0004] 现阶段,国内外公司都做了一些相关产品研究开发工作。如专利CN201866421U,公开了一种防腐隔氧自洁无规聚丙烯复合管,该复合管为内中外三层结构,通过三层共挤方法制备,内层由改性聚偏氟乙烯/聚酯合金构成,外层由无规聚丙烯材料构成,中间层由隔氧胶层即具有隔氧功能的高分子复合胶层构成,隔氧胶层采用EVA(乙烯-醋酸乙烯共聚物)、EVOH(乙烯-乙醇醇共聚物)或丙烯酸酯及其衍生物等。尽管该复合管材具有良好自洁功能,但是内层的聚偏氟乙烯/聚烯烃合金材料容易析出小分子化合物,从而对水质造成二次污染。另外由于中间隔氧胶采用的聚合物胶对聚偏氟乙烯与聚烯烃之间的层间粘结力较弱,且易吸水,容易造成复合管材的层间脱落,降低管材整体强度。

[0005] 国外专利US20080185065A1、US20060275572和US20150252918A1报道了类似三层结构的复合管材,内层材料采用聚偏氟乙烯共混合合金,中间粘结层材料采用马来酸酐接枝聚偏氟乙烯、硅烷基粘合剂、环氧化物、EVOH、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯或以上的混合物等或者通过辐射交联的方式对内外层材料进行粘结。

[0006] 尽管这些复合管材具有一定的自洁性能和阻隔性能,但是普遍存在下列缺点:

[0007] 1、内层必须使用改性或者复合聚偏氟乙烯材料,易析出小分子,难以通过卫生性能等测试;

[0008] 2、内外层材料粘结力不强,内外层易脱离,难以通过冷水内压、热水内压和热循环

等验证管材强度和寿命的静液压测试；

[0009] 3、无法做到一次共挤出成型，生产工艺复杂。

[0010] 因此需要研制一种新型复合管材，具有低析出，层间结合紧密，生产工艺简便等优点，在此基础上还具有纯聚偏氟乙烯管材环保、析出性小、化学稳定性好；抗冲击强度高、耐磨耗，耐蠕变、机械强度及韧性好；耐热性佳、长期使用温度-20-100℃；表面光滑，流体阻力小，阻氧性能突出等优秀品质。

发明内容

[0011] 本发明目的在于针对现有技术所存在的不足而提供一种低析出，层间粘结紧密，能够一次共挤出成型并具有聚偏氟乙烯纯管大部分优点的多层复合管材。

[0012] 为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案为一种多层复合管材，其特征在于：

[0013] 一种多层复合管材，其特征在于：由内层、紧贴于内层外侧的中间层和紧贴于中间层外侧的外层组成，内层为氟烯烃聚合物内层，中间层为合金粒料中间层，合金粒料中间层中包含相容剂，外层为无规聚烯烃外层。

[0014] 进一步，无规聚烯烃外层为无规聚丙烯外层，按重量计使用量为100份。

[0015] 进一步，合金粒料中间层由相容剂、氟烯烃聚合物和无规聚烯烃的大分子互穿缠绕形成，中间层经由混合造粒制得，按重量计使用量为20-80份，包括以下质量分数的材料：30-60%聚偏氟乙烯，10-30%相容剂材料，30-60%无规聚丙烯。

[0016] 进一步，相容剂的质量分数范围为5%-30%，氟烯烃聚合物的质量分数范围为10%-85%，无规聚烯烃的质量分数范围为10%-85%，通过控制这三者的质量分数，提高管材的质量。

[0017] 进一步，相容剂为大分子侧链上同时含有C4及以上的烃基和C4及以上的酯基的梳形聚合物。

[0018] 优选后，相容剂为大分子侧链上烃基为C4及以上烷基。

[0019] 优选后，相容剂为大分子侧链上酯基为C4及以上丙烯酸酯。

[0020] 进一步，氟烯烃聚合物内层中包含偏氟乙烯均聚物或以偏氟乙烯为主的共聚物中的至少一种，按重量计使用量为10-50份。

[0021] 一种多层复合管材的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

[0022] S1、将不同物料分别加入挤出形成内层、中间层和外层的三台挤出机中，其中用于形成内层的挤出机中加入氟烯烃聚合物粒料，用于形成外层的挤出机中加入无规聚烯烃粒料，用于形成中间层的挤出机中加入合金粒料；

[0023] S2、在一定的挤出工艺条件下，使用三台挤出机分别挤出内层、中间层和外层，并通过同一复合挤出模头一次成型得到未定型的三层复合管材；

[0024] S3、未定型的三层复合管材通过真空定径后切割成所需长度，再用烘箱进行热定型后得到三层复合管材。

[0025] 进一步，合金粒料由相容剂、氟烯烃聚合物和无规聚烯烃混合后，经挤出造粒获得。

[0026] 进一步，步骤S2中的三台挤出机的机筒均分为6个加热段，用于内层的挤出机的机

筒各段加热温度为:1段加热温度为 $220 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $225 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $230 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,5段加热温度为 $240 \pm 5^\circ\text{C}$,6段加热温度为 $245 \pm 5^\circ\text{C}$;用于中间层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $220 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $225 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $230 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,5段加热温度为 $240 \pm 5^\circ\text{C}$,6段加热温度为 $245 \pm 5^\circ\text{C}$;用于外层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $195 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $200 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $205 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,5段加热温度为 $215 \pm 5^\circ\text{C}$,6段加热温度为 $220 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

[0027] 进一步,步骤S2中3台挤出机共用一个复合挤出模头,复合挤出模头分为4个加热段,每段加热温度分别为:1段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $240 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

[0028] 进一步,步骤S3中,共挤出后的复合管材在0.01-0.04的真空中,在 20°C 下进行水冷定径后,置于烘箱中24h消除内应力,即得到本发明多层复合管材。

[0029] 本发明由于采用了上述技术方案,具有以下有益效果:

[0030] 本发明解决了以往在聚偏氟乙烯-聚烯烃复合管材中存在的内层材料易析出小分子、内外层材料易脱离和加工工艺复杂等问题,具有低析出,层间结合紧密,生产工艺简便等优点,在此基础上还具有纯聚偏氟乙烯管材环保、析出性小、化学稳定性好;抗冲击强度高、耐磨耗,耐蠕变、机械强度及韧性好;耐热性佳、不燃性、长期使用温度在 $-20-100^\circ\text{C}$;表面光滑,流体阻力小,阻氧性能突出等优秀品质。

具体实施方式

[0031] 本发明一种多层复合管材,由内层、紧贴于内层外侧的中间层和紧贴于中间层外侧的外层组成,内层为氟烯烃聚合物内层,氟烯烃聚合物内层中包含偏氟乙烯均聚物或以偏氟乙烯为主的共聚物中的至少一种,按重量计使用量为10-50份,中间层为合金粒料中间层,合金粒料中间层中包含相容剂,合金粒料中间层由相容剂、氟烯烃聚合物和无规聚烯烃的大分子互穿缠绕形成,中间层经由混合造粒制得,按重量计使用量为20-80份,包括以下质量分数的材料:30-60%聚偏氟乙烯,10-30%相容剂材料,30-60%无规聚丙烯,相容剂为大分子侧链上同时含有C4及以上的烃基和C4及以上的酯基的梳形聚合物,相容剂为大分子侧链上烃基为C4及以上烷基,相容剂为大分子侧链上酯基为C4及以上丙烯酸酯,外层为无规聚烯烃外层,无规聚烯烃外层为无规聚丙烯外层,按重量计使用量为100份,相容剂的质量分数范围为5%-30%,氟烯烃聚合物的质量分数范围为10%-85%,无规聚烯烃的质量分数范围为10%-85%,通过控制这三者的质量分数,提高管材的质量。

[0032] 一种多层复合管材的制备方法,包括如下步骤:

[0033] S1、将不同物料分别加入挤出形成内层、中间层和外层的三台挤出机中,其中用于形成内层的挤出机中加入氟烯烃聚合物粒料,用于形成外层的挤出机中加入无规聚烯烃粒料,用于形成中间层的挤出机中加入合金粒料,合金粒料由相容剂、氟烯烃聚合物和无规聚烯烃混合后,经挤出造粒获得;

[0034] S2、在一定的挤出工艺条件下,使用三台挤出机分别挤出内层、中间层和外层,三台挤出机的机筒均分为6个加热段,用于内层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $220 \pm 5^\circ\text{C}$,2段加热温度为 $225 \pm 5^\circ\text{C}$,3段加热温度为 $230 \pm 5^\circ\text{C}$,4段加热温度为 $235 \pm 5^\circ\text{C}$

℃,5段加热温度为 $240\pm 5^{\circ}\text{C}$,6段加热温度为 $245\pm 5^{\circ}\text{C}$;用于中间层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $220\pm 5^{\circ}\text{C}$,2段加热温度为 $225\pm 5^{\circ}\text{C}$,3段加热温度为 $230\pm 5^{\circ}\text{C}$,4段加热温度为 $235\pm 5^{\circ}\text{C}$,5段加热温度为 $240\pm 5^{\circ}\text{C}$,6段加热温度为 $245\pm 5^{\circ}\text{C}$;用于外层的挤出机的机筒各段加热温度为:1段加热温度为 $195\pm 5^{\circ}\text{C}$,2段加热温度为 $200\pm 5^{\circ}\text{C}$,3段加热温度为 $205\pm 5^{\circ}\text{C}$,4段加热温度为 $210\pm 5^{\circ}\text{C}$,5段加热温度为 $215\pm 5^{\circ}\text{C}$,6段加热温度为 $220\pm 5^{\circ}\text{C}$,并通过同一复合挤出模头一次成型得到未定型的三层复合管材,3台挤出机共用一个复合挤出模头,复合挤出模头分为4个加热段,每段加热温度分别为:1段加热温度为 $235\pm 5^{\circ}\text{C}$,2段加热温度为 $240\pm 5^{\circ}\text{C}$,3段加热温度为 $235\pm 5^{\circ}\text{C}$,4段加热温度为 $235\pm 5^{\circ}\text{C}$;

[0035] S3、未定型的三层复合管材通过真空定径后切割成所需长度,再用烘箱进行热定型后得到三层复合管材,共挤出后的复合管材在0.01-0.04的真空中,在 20°C 下进行水冷定径后,置于烘箱中24h消除内应力,即得到本发明多层复合管材。

[0036] 下面通过具体的实施例对本发明做进一步解释,这些实施例仅用于例证的目的,并不限制本发明的保护范围。

[0037] 实施例1

[0038] 外层材料使用无规聚丙烯,按重量计使用量为100份;中间层材料使用聚偏氟乙烯和无规聚丙烯的合金,按重量计使用量为20份,包括质量分数为45%的聚偏氟乙烯、10%的相容剂材料和45%的无规聚丙烯;内层材料为偏氟乙烯均聚物,按重量计使用量为20份。经三层共挤出一次成型得到复合管材。

[0039] 实施例2

[0040] 外层材料使用无规聚丙烯,按重量计使用量为100份;中间层材料使用聚偏氟乙烯和无规聚丙烯的合金,按重量计使用量为40份,包括质量分数为40%聚偏氟乙烯、20%相容剂材料和40%无规聚丙烯;内层材料为偏氟乙烯均聚物,按重量计使用量为40份。经三层共挤出一次成型得到复合管材。

[0041] 实施例3:

[0042] 外层材料使用无规聚丙烯,按重量计使用量为100份;中间层材料使用聚偏氟乙烯和无规聚丙烯的合金,按重量计使用量为60份,包括质量分数为40%聚偏氟乙烯、15%相容剂材料和45%无规聚丙烯;内层材料为偏氟乙烯均聚物,按重量计使用量为60份。经三层共挤出一次成型得到复合管材。

[0043] 实施例4:

[0044] 外层材料使用无规聚丙烯,按重量计使用量为100份;中间层材料使用聚偏氟乙烯和无规聚丙烯的合金,按重量计使用量为80份,包括质量分数为45%聚偏氟乙烯、20%相容剂材料和35%无规聚丙烯;内层材料为偏氟乙烯均聚物,按重量计使用量为50份。经三层共挤出一次成型得到复合管材。

[0045] 实施例5:

[0046] 外层材料使用无规聚丙烯,按重量计使用量为100份;中间层材料使用聚偏氟乙烯和无规聚丙烯的合金,按重量计使用量为80份,包括质量分数为45%聚偏氟乙烯、10%相容剂材料和45%无规聚丙烯;内层材料为偏氟乙烯共聚物,按重量计使用量为50份。经三层共挤出一次成型得到复合管材。

[0047] 对比例1:

[0048] 外层材料使用无规聚丙烯,按重量计使用量为100份;中间层材料使用EVOH,按重量计使用量为20份;内层材料为偏氟乙烯均聚物,按重量计使用量为30份。经多次挤出成型得到复合管材。

[0049] 对比例2:

[0050] 外层材料使用无规聚丙烯,按重量计使用量为100份;中间层材料使用聚偏氟乙烯和无规聚丙烯的合金,按重量计使用量为40份,包括质量分数为45%聚偏氟乙烯、10%相容剂材料和45%无规聚丙烯;内层材料为聚甲基丙烯酸甲酯改性聚偏氟乙烯,按重量计使用量为40份。经三层共挤出一次成型得到复合管材。

[0051] 性能测试结果:

编号	冷水内压实验	热水内压实验	热循环实验	卫生性能实验
实施例1	1h无破裂渗漏	22h无破裂渗漏	5000次无破裂渗漏	通过
实施例2	1h无破裂渗漏	22h无破裂渗漏	5000次无破裂渗漏	通过
实施例3	1h无破裂渗漏	22h无破裂渗漏	5000次无破裂渗漏	通过
实施例4	1h无破裂渗漏	22h无破裂渗漏	5000次无破裂渗漏	通过
实施例5	1h无破裂渗漏	22h无破裂渗漏	5000次无破裂渗漏	通过
对比例1	1h无破裂渗漏	11h渗漏	2533次破裂	不通过
对比例2	1h无破裂渗漏	9h破裂	2052次破裂	不通过

[0053] 实施例中样品性能测试标准:

[0054] (1) 耐内压实验:GB/T 6111-2003;

[0055] (2) 热循环实验:GB/T 18742.3-2002;

[0056] (3) 卫生性能实验:GB/T 17219-1998。

[0057] 本发明解决了以往在聚偏氟乙烯-聚烯烃复合管材中存在的内层材料易析出小分子、内外层材料易脱离和加工工艺复杂等问题,具有低析出,层间结合紧密,生产工艺简便等优点,在此基础上还具有纯聚偏氟乙烯管材环保、析出性小、化学稳定性好;抗冲击强度高、耐磨耗,耐蠕变、机械强度及韧性好;耐热性佳、不燃性、长期使用温度在-20-100℃;表面光滑,流体阻力小,阻氧性能突出等优秀品质。

[0058] 以上仅为本发明的具体实施例,但本发明的技术特征并不局限于此。任何以本发明为基础,为实现基本相同的技术效果,所作出地简单变化、等同替换或者修饰等,皆涵盖于本发明的保护范围之内。