



(21) 申请号 202110287818.6

C08L 23/08 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.17

C08K 3/26 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112920513 A

(56) 对比文件

CN 102757603 A, 2012.10.31

CN 104387680 A, 2015.03.04

(43) 申请公布日 2021.06.08

CN 112210163 A, 2021.01.12

(73) 专利权人 南京联塑科技实业有限公司

JP 2009040950 A, 2009.02.26

地址 211299 江苏省南京市溧水经济开发区

审查员 马玉玲

(72) 发明人 郑先伟 宋科明 李统一

(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 陈娟

(51) Int. Cl.

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种低温高抗冲PPR管材及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种低温高抗冲PPR管材及其制备方法和应用。本发明的低温高抗冲PPR管材,包括如下按重量份计算的组分:无规共聚聚丙烯100份,乙烯-丙烯共聚物5~20份,成核剂0.1~0.5份,色母1~5份,受阻酚类抗氧剂0.08~2.4份,亚磷酸酯类抗氧剂0.02~0.6份;其中,所述乙烯-丙烯共聚物为无规乙烯-丙烯共聚物和嵌段乙烯-丙烯共聚物组成的混合物,乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的摩尔百分比为45~75%;PPR管材中橡胶相的粒子的粒径为1.0~1.6 μm 。通过控制PPR管材中橡胶相粒子的粒径和分散性,进而提高PPR管材的低温抗冲击性能和刚性强度。

1. 一种低温高抗冲PPR管材,其特征在于,包括如下按重量份计算的组分:

无规共聚聚丙烯100份;

乙烯-丙烯共聚物 5~20份;

成核剂 0.1~0.5份;

色母 1~5份;

受阻酚类抗氧化剂 0.08~2.4份;

亚磷酸酯类抗氧化剂 0.02~0.6份;

其中,所述乙烯-丙烯共聚物为无规乙烯-丙烯共聚物和嵌段乙烯-丙烯共聚物组成的混合物,乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的摩尔百分比为45~75%;PPR管材中的橡胶相由乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物形成,橡胶相的粒子的粒径为1.0~1.6 μm ;

所述低温高抗冲PPR管材的制备方法,包括如下步骤:

S1. 将成核剂、色母与部分无规共聚聚丙烯混合均匀后,在190~200 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融挤出造粒得到成核剂母粒;

S2. 将剩余无规共聚物聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、S1得到的成核剂母粒和抗氧化剂混合均匀后,在205~208 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融塑化6~10min,在12~20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度下冷却定型,即得所述低温高抗冲PPR管材。

2. 根据权利要求1所述低温高抗冲PPR管材,其特征在于,包括如下按重量份计算的组分:

无规共聚聚丙烯100份;

乙烯-丙烯共聚物 15份;

成核剂 0.3份;

色母 3份;

受阻酚类抗氧化剂 0.4份;

亚磷酸酯类抗氧化剂 0.1份。

3. 根据权利要求1所述低温高抗冲PPR管材,其特征在于,所述乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的摩尔百分比为50~60%。

4. 根据权利要求1所述低温高抗冲PPR管材,其特征在于,所述乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的摩尔百分比为55%。

5. 根据权利要求1所述低温高抗冲PPR管材,其特征在于,PPR管材中橡胶相的粒径为1.2~1.5 μm 。

6. 根据权利要求1所述低温高抗冲PPR管材,其特征在于,所述成核剂为纳米碳酸钙或纳米蒙脱土中的一种或两种的组合。

7. 根据权利要求1所述低温高抗冲PPR管材,其特征在于,所述受阻酚类抗氧化剂为抗氧化剂264、抗氧化剂1076、抗氧化剂1010或抗氧化剂1098中的一种或几种的组合;所述亚磷酸酯类抗氧化剂为抗氧化剂168、抗氧化剂618或抗氧化剂626中的一种或几种的组合。

8. 权利要求1~4任一项所述低温高抗冲PPR管材在制备冷热水输送管中的应用。

一种低温高抗冲PPR管材及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于塑料管道技术领域,具体涉及一种低温高抗冲PPR管材及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] PP-R(无规共聚聚丙烯)管以其优良的水力性能、耐腐蚀性能、安装方便快捷、使用寿命长等优点被广泛应用于建筑物内冷热水输送等领域。但PPR管道存在低温韧性差、易脆性开裂的缺点,极大地限制了PPR管道的应用和发展。因此,提升PPR管道产品的低温韧性、保证其低温使用安全性成为行业的研究热点和关键技术难题。

[0003] 目前对PPR管材的增韧改性中,主要通过无规共聚聚丙烯中加入 β 成核剂来改善低温抗冲击性能(如中国专利CN1944515、CN106750988A);也有加入聚合物弹性体来改善PPR的低温抗冲击性能,如中国专利CN103554673A公开了在PPR中加入聚1-丁烯作为增韧剂,协同乙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯-丁二烯共聚物等共聚物来提高材料的低温抗冲击性能。但是上述低温抗冲击改性的效果仍有待提高。

[0004] 因此,需要开发一种同时具有较好的低温韧性,同时还可以具有一定刚性的低温抗冲PPR管材。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术中PPR管材低温抗冲击性能仍有待进一步提高的问题,提供一种低温高抗冲PPR管材。本发明的低温高抗冲管材,在 -20°C 下的简支梁冲击强度可高达 $6.90\text{kJ}/\text{m}^2$,拉伸屈服强度为 $24.8\sim 26.6\text{MPa}$,在 20°C 、 16MPa 下静液压测试1h均无破裂无渗漏,刚性强度可满足使用要求。

[0006] 本发明的另一目的在于,提供上述低温高抗冲PPR管材的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于,提供上述低温高抗冲PPR管材在制备冷热水输送管中的应用。

[0008] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种低温高抗冲PPR管材,包括如下按重量份计算的组分:

[0010]	无规共聚聚丙烯	100 份;
	乙烯-丙烯共聚物	5~20 份;
	成核剂	0.1~0.5 份;
[0011]	色母	1~5 份;
	受阻酚类抗氧化剂	0.08~2.4 份;
	亚磷酸酯类抗氧化剂	0.02~0.6 份;

[0012] 其中,所述乙烯-丙烯共聚物为无规乙烯-丙烯共聚物和嵌段乙烯-丙烯共聚物组成的混合物,乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的摩尔百分比为 $45\sim 75\%$;PPR管材

中橡胶相的粒子的粒径为 $1.0\sim 1.6\mu\text{m}$ 。

[0013] 研究发现,PPR管材中的橡胶相可以增强PPR管材的韧性,而乙烯-丙烯共聚物中的无规乙烯-丙烯共聚物会在无规共聚聚丙烯(PPR)基体中形成橡胶相,形成“海岛结构”,可赋予PPR管材良好的抗冲击韧性;且其与PPR基体具有更好的相容性,因此,本发明选用乙烯-丙烯共聚物作为增韧剂。

[0014] 研究还发现无规乙烯-丙烯共聚物的含量、橡胶相的粒子的粒径大小会影响其增韧效果。

[0015] 成核剂可以诱导结晶,在保证橡胶相的粒径大小均一且分散均匀的同时,还可减小晶粒尺寸,提高结晶度,对PPR刚性的提升具有一定的作用,可弥补由于加入乙烯-丙烯共聚物而带来的刚性损失。因此,本发明通过控制乙烯-丙烯无规共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物和嵌段乙烯-丙烯共聚物的比例,达到优化PPR管材中橡胶相的含量,同时加入成核剂诱导结晶,来保证PPR管材中橡胶相粒子的粒径和分散性,进而提高PPR管材的低温抗冲击性能,PPR管材的刚性强度保持或提升。

[0016] 优选地,所述低温高抗冲PPR管材,包括如下按重量份计算的组分:

	无规共聚聚丙烯	100 份;
	乙烯-丙烯共聚物	15 份;
	成核剂	0.3 份;
[0017]	色母	3 份;
	受阻酚类抗氧化剂	0.4 份;
	亚磷酸酯类抗氧化剂	0.1 份。

[0018] 优选地,所述乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的摩尔百分比为50~60%。

[0019] 进一步优选地,所述乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的摩尔百分比为55%。

[0020] 优选地,PPR管材中橡胶相的粒径为 $1.2\sim 1.5\mu\text{m}$ 。

[0021] 优选地,PPR管材中的橡胶相由乙烯-丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物形成。

[0022] 优选地,所述成核剂为纳米碳酸钙或纳米蒙脱土中的一种或两种的组合。

[0023] 优选地,市售常规色母均可用于本发明的中。

[0024] 优选地,所述受阻酚类抗氧化剂为抗氧化剂264、抗氧化剂1076、抗氧化剂1010或抗氧化剂1098中的一种或几种的组合。

[0025] 优选地,所述亚磷酸酯抗氧化剂为抗氧化剂168、抗氧化剂618或抗氧化剂626中的一种或几种的组合。

[0026] 上述低温高抗冲PPR管材的制备方法,包括如下步骤:

[0027] S1.将成核剂、色母与部分无规共聚聚丙烯混合均匀后,通过熔融挤出造粒得到成核剂母粒;

[0028] S2.将剩余无规共聚物聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、S1得到的成核剂母粒和抗氧化剂混合均匀后,在 $205\sim 208^{\circ}\text{C}$ 下熔融塑化6~10min,在 $12\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度下冷却定型,

即得所述低温高抗冲PPR管材。

[0029] 需要说明的是,本发明先制备成核剂母粒,有利于提高成核剂在无规共聚聚丙烯(PPR)基体的分散性。

[0030] 研究发现,熔融塑化的温度和时间、冷却速率均会影响PPR管材中橡胶相粒子的粒径大小。其中,随着塑化温度 and 时间的增加,橡胶相的粒径减小,但是塑化温度太高或时间太长,一方面增加了生产成本,另一方面,粒径太小,容易发生团聚,在PPR管材中形成粒径较大的团簇,影响PPR管材的使用性能;随着冷却速度的增加,橡胶相的粒径增加。

[0031] 优选地,步骤S1中所述熔融挤出的温度为190~200℃。

[0032] 优选地,步骤S1中制备得到的成核剂母粒中成核剂的含量为0.1~1.5wt%。

[0033] 上述低温高抗冲PPR管材在制备冷热水输送管中的应用。

[0034] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0035] 本发明通过控制乙烯-丙烯无规共聚物中乙丙无规共聚物和乙丙嵌段共聚物的比例,同时协同成核剂诱导结晶,来保证PPR管材中橡胶相粒子的粒径和分散性,进而提高PPR管材的低温抗冲击性能,PPR管材的刚性强度保持或提升。本发明的PPR管材在-20℃下的简支梁冲击强度可高达6.90kJ/m²,拉伸屈服强度为24.8~26.6MPa,在20℃、16MPa下静液压测试1h均无破裂无渗漏,刚性强度可满足使用要求。

具体实施方式

[0036] 以下结合具体实施例来进一步说明本发明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0037] 实施例1~17

[0038] 本实施例提供一系列低温高抗冲PPR管材,按照表1和表2中的原料组成及具体工艺参数,按照如下方法制备得到,具体制备包括如下步骤:

[0039] S1. 将成核剂、色母与无规共聚聚丙烯原料的1/3加入到高速混合机中混合均匀后,通过双螺杆挤出机在190~200℃下熔融挤出造粒得到成核剂含量为0.1~1.5wt%的成核剂母粒;

[0040] S2. 将剩余2/3无规共聚物聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、S1得到的成核剂母粒和抗氧剂在高速混合机中混合均匀后,通过单螺杆挤出机在205~208℃下进行熔融塑化6~10min,然后经模具挤出进入到冷却水箱中以12~20℃/min的冷却速度冷却至室温(25℃)定型,即得所述低温高抗冲PPR管材。

[0041] 表1各实施例原料组成(重量份)及工艺参数

[0042]

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
无规共聚聚丙烯		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
乙烯-丙烯共聚物	无规乙烯-丙烯共聚物 55mol%； 嵌段乙烯-丙烯共聚物 45mol%	15	15	15	15	15	15	15	15	15	5	10	20
成核剂	纳米碳酸钙	0.3	0.1	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
色母		3	1	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
抗氧化剂	抗氧化剂 1010	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.08	0.8	2.4
	抗氧化剂 168	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	0.2	0.6
步骤 S2 中熔融塑化的温度 (°C)		206	206	206	205	208	206	206	206	206	206	206	206
步骤 S2 中熔融塑化的时间 (min)		8	8	8	8	8	6	10	8	8	8	8	8

[0043]

化的时间 (min)													
步骤 S2 中冷却的速度 (°C/min)	15	15	15	15	15	15	15	15	10	20	15	15	15

[0044]

表2各实施例原料组成(重量份)及工艺参数

[0045]

实施例		13	14	15	16	17
无规共聚聚丙烯		100	100	100	100	100
乙烯-丙烯共聚物	无规乙烯-丙烯共聚物 45mol%； 嵌段乙烯-丙烯共聚物 55mol%	15	/	/	/	15
	无规乙烯-丙烯共聚物 60mol%； 嵌段乙烯-丙烯共聚物 40mol%	/	15	/	/	/
	无规乙烯-丙烯共聚物 65mol%； 嵌段乙烯-丙烯共聚物 35mol%	/	/	15	/	/
	无规乙烯-丙烯共聚物 75mol%； 嵌段乙烯-丙烯共聚物 25mol%	/	/	/	15	/
成核剂	纳米碳酸钙	0.3	0.3	0.3	0.3	/
	纳米蒙脱土	/	/	/	/	0.3
色母		3	3	3	3	3
抗氧化剂	抗氧化剂 1010	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	抗氧化剂 168	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
步骤 S2 中熔融塑化的温度 (°C)		206	206	206	206	206
步骤 S2 中熔融塑化的时间 (min)		8	8	8	8	8
步骤 S2 中冷却的速度 (°C/min)		15	15	15	15	15

[0046]

对比例1

[0047]

本对比例与实施例1相比,不同之处在于,未添加成核剂。

[0048]

对比例2

[0049]

本对比例与实施例1相比,不同之处在于,成核剂的添加量为1份。

[0050]

对比例3

[0051]

本对比例与实施例1相比,不同之处在于,乙烯丙烯共聚物中无规乙烯-丙烯共聚

物的摩尔含量为40%，嵌段乙烯-丙烯共聚物的摩尔含量为60%。

[0052] 对比例4

[0053] 本对比例与实施例1相比，不同之处在于，步骤S2中塑化的温度为203℃。

[0054] 对比例5

[0055] 本对比例与实施例1相比，不同之处在于，步骤S2中塑化的时间为5min。

[0056] 对比例6

[0057] 本对比例与实施例1相比，不同之处在于，步骤S2中冷却的速度为22℃/min。

[0058] 性能测试

[0059] 对实施例及对比例制备得到的PPR管材进行性能测试，具体测试项目及测试方法如下：

[0060] 1. 抗低温冲击性能：通过测定制备得到的PPR管材的简支梁冲击强度来对PPR管材的抗低温冲击性能进行评价，按照《GB/T 18743-2002》标准在-20℃下进行测试。

[0061] 2. 刚度强度：选用静液压实验和拉伸强度对PPR管材的刚度进行评价：

[0062] a. 拉伸屈服强度 (MPa)：按照《GB/T 8804.3-2003》标准在20℃下进行测试；

[0063] b. 按照《GB/T 6111-2003》标准进行测试，具体测试条件为20℃、16MPa下静液压测试1h后观察PPR管材是否破裂和渗漏。

[0064] 测试的结果详见表3。

[0065] 表3测试结果

[0066]

性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
橡胶相粒径 (μm)	1.3	1.4	1.2	1.3	1.1	1.4	1.1	1.2	1.6	1.4
简支梁冲击强度 (kJ/m^2)	6.83	6.79	6.80	6.75	6.74	6.70	6.72	6.87	6.67	6.60
拉伸屈服强度 (MPa)	26.3	25.4	26.5	26.0	26.6	25.0	26.2	25.5	25.9	25.0
静液压实验	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏
性能	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	对比例 1	对比例 2	对比例 3
橡胶相粒径 (μm)	1.3	1.1	1.3	1.2	1.2	1.1	1.2	2.3	0.8	1.6
简支梁冲击强度 (MPa)	6.65	6.68	6.78	6.80	6.89	6.72	6.67	4.16	4.56	4.90
拉伸屈服强度 (MPa)	25.6	26.5	26.0	26.3	25.4	24.8	25.9	19.3	20.6	20.4
静液压实验	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	无破裂 无渗漏	0.7h 破裂	0.9h 破裂	0.9h 破裂
性能	对比例 4	对比例 5	对比例 6							
橡胶相粒径 (μm)	2.4	2.4	2.3							
简支梁冲击强度 (kJ/m^2)	4.12	4.15	4.13							
拉伸屈服强度 (MPa)	18.2	18.0	19.6							

[0067]

静液压实验	0.5h 破裂	0.5h 破裂	0.8h 破裂							
-------	---------	---------	---------	--	--	--	--	--	--	--

[0068] 由表3的结果可以看出:

[0069] 实施例1~17的结果表明,本发明制备得到的PPR管材具有优异的低温抗冲击性能,在 -20°C 下的简支梁冲击强度可高达 6.90kJ/m^2 ,拉伸屈服强度为 $24.8\sim 26.6\text{MPa}$,在 20°C 、 16MPa 下静液压测试1h均无破裂无渗漏,表明刚性强度可满足使用要求。

[0070] 其中,实施例1~3的结果表明,随着成核剂含量的增加,制备得到的PPR管材中的橡胶相的粒径呈现减小的趋势;实施例1与实施例4、5的结果表明,随着塑化温度的升高,橡胶相的粒径减小,制备得到的PPR管材的韧性提升;实施例1与实施例6、7的结果表明,随着塑化时间的增加,橡胶相的粒径减小,制备得到的PPR管材的韧性提升;实施例1与实施例8、9的结果表明,随着冷却速度的增加,橡胶相的粒径增加,制备得到的PPR管材的韧性降低;实施例1与实施例13~17的结果表明,本发明的各原料对制备得到的PPR管材的韧性和刚度的影响较小。

[0071] 对比例1未添加成核剂,制备得到的PPR管材的橡胶相的粒径较大,导致PPR管材的韧性和刚度均降低;对比例2由于添加过量的成核剂,导致制备得到的PPR管材的橡胶相的粒径太小,导致PPR管材的韧性和刚度均降低,同时,无机成核粒子加入过多,还会导致灰分

含量超标,同样会影响PPR管材的韧性和刚度;对比例3的结果表明,乙烯-丙烯无规共聚物中无规乙烯-丙烯共聚物的含量不合适,制备得到的PPR管材的韧性均较差,表明只有在特定的橡胶相含量,才对PPR管材的韧性的提高有帮助;对比例4-6的结果表明,塑化温度和时间、冷却速度等工艺均会对橡胶相的粒径大小会有影响,橡胶相的粒径不合适,则制备得到的PPR管材的韧性较差。

[0072] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。