

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/06

C08K 7/14 B29C 47/40

B29D 23/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310106223.8

[43] 公开日 2004年11月3日

[11] 公开号 CN 1542040A

[22] 申请日 2003.11.7

[21] 申请号 200310106223.8

[71] 申请人 江苏法尔胜技术开发中心

地址 214433 江苏省江阴市通江北路203号

[72] 发明人 谭佃龙 刘阳 刘礼华 田文彤

唐国强 牟启东 王卫

[74] 专利代理机构 南京苏高专利事务所

代理人 柏尚春 何军

权利要求书2页 说明书4页

[54] 发明名称 一种用于制备聚乙烯管材的复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是复合材料的主要成分为无机填料、基体树脂和改性剂，其各成分的重量百分比为：无机填料含量为30.3-92%，改性剂含量为0.3-2%，基体树脂含量为8-69.7%；其中无机填料由空心微珠和玻璃纤维、云母、超细碳酸钙、玻璃纤维/云母、玻璃纤维/超细碳酸钙、云母/超细碳酸钙或玻璃纤维/云母/超细碳酸钙组成，空心微珠是从粉煤灰中提炼出来，其粒径在3~10μm；改性剂为钛酸酯、铝酸酯、钛酸酯/铝酸酯或硅烷偶联剂；基体树脂为高密度聚乙烯。本发明还涉及复合材料的生产方法。该复合材料不仅能提高环刚度，而且能降低成本，是一种非常有前途的复合材料。

ISSN 1008-4274

1、一种用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是复合材料的主要成份为无机填料、基体树脂和改性剂，其各成份的重量百分比为：无机填料含量为30.3-92%，改性剂含量为0.3-2%，基体树脂含量为8-69.7%；其中无机填料由空心微珠和玻璃纤维、云母、超细碳酸钙、玻璃纤维/云母、玻璃纤维/超细碳酸钙、云母/超细碳酸钙或玻璃纤维/云母/超细碳酸钙组成，空心微珠是从粉煤灰中提炼出来，其粒径在3~10 μm ；改性剂为钛酸酯、铝酸酯、钛酸酯/铝酸酯或硅烷偶联剂；基体树脂为高密度聚乙烯。

2、根据权利要求1所述的用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是无机填料含量为70-85%，改性剂含量为0.6-1.5%，基体树脂含量为15-20%；其中无机填料由空心微珠与玻璃纤维/云母、玻璃纤维/超细碳酸钙、云母/超细碳酸钙或玻璃纤维/云母/超细碳酸钙组成，空心微珠粒径在4-6 μm ；改性剂为CT-114[三(二辛基焦磷酸氧基)钛酸异丙酯]、铝酞复合偶联剂或KH-550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)。

3、根据权利要求2所述的用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是无机填料由空心微珠与玻璃纤维/云母或玻璃纤维/超细碳酸钙组成；改性剂为CT-114[三(二辛基焦磷酸氧基)钛酸异丙酯]或KH-550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)。

4、根据权利要求1所述的用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是在无机填料和改性剂混合时，加入相对总量的0.1-0.2%(重量比)的润滑剂。

5、根据权利要求4所述的用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是润滑剂为EBS(乙撑双硬酯酸酰胺)。

6、根据权利要求1、2、3、4或5所述的任何一种用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是在无机填料和改性剂混合时，加入相对总量的0.1-0.4%(重量比)的辅助助剂，辅助助剂为增韧剂、分散剂、抗静电剂、有机阻燃剂、抗氧剂，增容剂中的一种或几种。

7、根据权利要求6所述的用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是辅助助剂为有机阻燃剂，其用量为相对总量的0.1-0.3%(重量比)。

8、根据权利要求7所述的用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是有机阻燃剂为三氧化二锑，其用量为相对总量的0.2-0.3%(重量比)。

9、权利要求1所述的制备聚乙烯管材的复合材料的生产方法，该方法包括如下步骤：

(1)、取无机填料和基体树脂分别在干燥机中进行烘干处理，使水分含量小于1%，备用；

(2)、将空心微珠放入高速混合机中先低速搅拌2-4分钟，在搅拌的过程中将改

性剂加入高混机中，之后高速搅拌 5-10min，搅拌温度在 80-105℃；

(3)、再取烘干备用的基体树脂放入高速混机中，与桶内物料一起搅拌 5-10min，制到混合料；

(4)、将混合料投入到双螺杆挤出机中，熔融挤出，切粒，制备得到复合材料。

10、权利要求 9 所述的制备聚乙烯管材的复合材料的生产方法，其特征是改性剂为钛酸脂或铝酸脂偶联剂时，用乙醇或白油以 1: 1 的比例稀释后加入；改性剂为硅烷偶联剂时在调节 PH 值为 4-9 的范围下水解后加入。

一种用于制备聚乙烯管材的复合材料及其制备方法

一、技术领域：

本发明涉及一种复合材料，尤其是一种用于制备聚乙烯管材的复合材料及其制备方法。

二、技术背景：

随着聚乙烯管材应用领域的不断扩大及激烈的市场竞争，如何以较低的成本生产出满足要求的管材成为各厂家追逐的主要目标。聚乙烯填充改性所用的复合材料以其耐阻燃性强、抗冲击性能优良、成材制品收缩率小、原料成本低等的优点成为各厂家的首选。在现有的复合材料中，普遍存在着密度高、抗冲击性能低、耐不同的气候环境及耐高温、低温和含化学介质环境较差等诸多缺点而难以广泛适用。如何使复合材料体系中所使用的无机填料既能综合各种填料的优点（如优异的耐阻燃性、刚性大、抗冲击等）屏弃其不良性能，同时在同一无机体系中可以互相兼容，以达到功能上互补的特性将它们有机的结合在一起；又能使填料体系中各相形态（如条状、片状、球型及其他不规则几何外型等）得到均匀的补充，弥补聚乙烯管材专用料的一些不足，既可在增强制品的强度、韧性、化学稳定性等性能的同时，又不削减聚乙烯一些原有的优异性能，同时又可以降低聚乙烯制品的成本成为目前主要研制开发聚乙烯填充改性用复合材料的方向。

三、技术内容：

本发明的目的在于提供一种用于改善聚乙烯管材韧性和环刚度、降低管材制品的成本的用于制备聚乙烯管材的复合材料及其制备方法。

发明内容：一种用于制备聚乙烯管材的复合材料，其特征是复合材料的主要成份为无机填料、基体树脂和改性剂，其各成份的重量百分比为：无机填料含量为 30.3-92%，改性剂含量为 0.3-2%，基体树脂含量为 8-69.7%；其中无机填料由空心微珠和玻璃纤维、云母、超细碳酸钙、玻璃纤维/云母、玻璃纤维/超细碳酸钙、云母/超细碳酸钙或玻璃纤维/云母/超细碳酸钙组成，空心微珠是从粉煤灰中提炼出来，其粒径在 3~10 μm ；改性剂为钛酸酯、铝酸酯、钛酸酯/铝酸酯或硅烷偶联剂；基体树脂为高密度聚乙烯。

改性剂使用的目的是使填料粒子与聚乙烯管料之间更加有效的结合。无机填料经过改性后，在填料表面覆盖一层有机膜，使填料粒子表面极性与聚乙烯表面极性相似，使无机填料在有机基体中更充分的融合，提高无机填料的填充量，相应减少聚乙烯的使用量，达到降低成本的目的，同时使改性料具有一定的增韧增强作用。

基体树脂选用高密度聚乙烯是因为基体树脂必须具有聚乙烯的通用性，使得制备出的复合材料与所选用的高密度聚乙烯之间有良好的相容性。

为了增加复合材料体系的润滑性，可在复合材料中加入润滑剂，加入量为复合材料总量的 0.1-0.2%（重量比）；此外，根据管材的使用场合，还可加入辅助助剂，如增韧剂、分散剂、抗静电剂、有机阻燃剂、抗氧剂，增容剂中的一种或几种，以满足管材的特殊

需求，加入量为复合材料总量的 0.1-0.2%(重量比)。

一种用于聚乙烯管材的复合材料的生产方法，该方法包括如下步骤：

(1)、取无机填料和基体树脂分别在干燥机中进行烘干处理，使水分含量小于 1%，备用；

(2)、将空心微珠放入高速混合机中先低速搅拌 2-4 分钟，在搅拌的过程中将改性剂加入高混机中，之后高速搅拌 5-10min，搅拌温度在 80-105℃；

(3)、再取烘干备用的基体树脂放入高速混机中，与桶内物料一起搅拌 5-10min，制到混合料；

(4)、将混合料投入到双螺杆挤出机中，熔融挤出，切粒，制备得到复合材料。

改性剂为钛酸脂或铝酸脂偶联剂时可用乙醇或白油以 1:1 的比例稀释后加入；改性剂为硅烷偶联剂时可在 PH 值为 4-9 的范围内水解后加入。

本发明复合材料与现有的聚乙烯材料相比的优点是，其强度和韧性均有所提高，耐阻燃和耐老化效果好，常温下不会发生脆性断裂，流动性好，成材制品尺寸稳定性高。是一种可以广泛应用于塑料制品领域的复合材料。

四、具体实施方式：

下面从实施例进一步描述和理解本发明，但未限于所举的实施例。

实施例中所用空心微珠为从粉煤灰中提炼出来的粒径在 4~6 μ m，成分组成如表 1 的空心微珠。

表 1

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	LOSS
含量，%	> 55	> 31	< 3	> 1.1	> 1	> 2	> 1	< 1

实例 1

(1)、取空心微珠 75.5kg、玻璃纤维 12.5kg、云母 12.5kg、和 23.7kg 的高密度聚乙烯分别在干燥机中进行烘干处理，使水分含量小于 1%；

(2)、取(1)中空心微珠、玻璃纤维、云母放入高混机 GHR 中先低速搅拌 2 分钟，在搅拌的过程中将 0.8kg 硅烷偶联剂 KH-550(γ-氨基三乙氧基硅烷)加入高混机中(偶联剂采用高压喷嘴喷洒)，之后高速搅拌 7min，搅拌温度在 90-105℃；

(3)、再取(1)中高密度聚乙烯放入高混机中，与桶内物料一起搅拌 8min；

(4)、将得到的混合料投入到 TE-65 的双螺杆挤出机中，熔融挤出，切粒，制备得到复合材料。

制得的复合材料其成分为无机填料 80.4%，基体树脂(高密度聚乙烯) 18.96%，硅烷偶联剂 0.64%。

将由实施例 1 所制得的复合材料与高密度聚乙烯分别按 1:1 的比例混合，将混合后的粒料分别在 CJ80M3V 注塑机中注塑，得到无机填料含量分别为 20%、25%的一系列标

准样条, 经过各项性能检测, 其测试结果如表 2 所示

表 2

填料含量, %	抗拉强度, MPa	断裂伸长率, %	抗弯强度, MPa	弯曲模量, MPa
20	22.37	1000	25.18	1595
25	21.69	580	24.94	1579

实例 2

(1)、取空心微珠 75.3kg, 玻璃纤维 12.5kg、云母 12.5kg、和 22.7kg 的高密度聚乙烯分别在干燥机中进行烘干处理, 使水分含量小于 1%;

(2)、取(1)中空微珠、玻璃纤维、云母放入高混机 GHR 中先低速搅拌 2 分钟, 在搅拌的过程中将 0.2kg 的 EBS (乙撑双硬酯酸酰胺)、1.8kg 的铝酞复合偶联剂按先后顺序加入高混机中, 之后高速搅拌 8min, 搅拌温度在 90-105℃;

(3)、再取(1)中高密度聚乙烯放入高混机中, 与桶内物料一起搅拌 8min;

(4)、将得到的混合料投入到 TE-65 的双螺杆挤出机中, 熔融挤出, 切粒, 制备得到复合材料。

制到的复合材料其成分为无机填料 80.24 %, 基体树脂 (高密度聚乙烯) 18.16 %, 铝钛复合偶联剂 1.44 %, 其他助剂 0.16%。

将由实施例 2 所制得的复合材料与高密度聚乙烯分别按 1: 1 的比例混合, 将混合后的粒料分别在 CJ80M3V 注塑机中注塑, 得到无机填料含量分别为 20%、25%的一系列标准样条, 经过各项性能检测, 其测试结果如表 3 所示:

表 3

填料含量, %	抗拉强度, MPa	断裂伸长率, %	抗弯强度, MPa	弯曲模量, MPa
20	21.35	950	24.59	1389
25	21.43	460	23.84	1351

实例 3、

(1)、取空心微珠 75kg, 玻璃纤维 12.5kg、云母 12.5kg 和 22.7 的高密度聚乙烯分别在干燥机中进行烘干处理, 使水分含量小于 1%;

(2)、取(1)中空微珠、玻璃纤维、云母放入高混机 GHR 中先低速搅拌 2 分钟, 在搅拌的过程中将 0.2kg 的 EBS、1.8kg 的酞酸酯偶联剂 CT-114[三(二辛基焦磷酰氧基)钛酸异丙酯]和 0.3kg 的三氧化二锑按先后顺序加入高混机中 (偶联剂采用高压喷嘴喷洒), 之后高速搅拌 8min, 搅拌温度在 90-105℃; 其中酞酸酯偶联剂 CT-114 先放入烧杯中, 再量取 1.8kg 的白油缓慢倒入装有偶联剂 CT-114 的烧杯中, 用玻璃棒搅拌均匀;

(3)、再取(1)中高密度聚乙烯放入高混机中, 与桶内物料一起搅拌 8min;

(4)、将得到的混合料投入到 TE-65 的双螺杆挤出机中, 熔融挤出, 切粒, 制备得到复合材料。

制得的复合材料其成分为无机填料 80%，基体树脂(高密度聚乙烯) 18.16%，钛酸脂偶联剂 1.44%，其他助剂 0.4%。

将由实施例 3 所制得的复合材料与高密度聚乙烯分别按 1: 15、1: 7、1: 13/3、1: 3、1: 9/5、1: 5/3 混合，将混合后的粒料分别在 CJ80M3V 注塑机中注塑，得到无机填料含量分别为 5%、10%、15%、20%、25%、30% 的一系列标准样条，经过各项性能检测，其测试结果如表 4 所示：

表 4

性能	纯 HDPE	5%填料	10%填料	15%填料	20%填料	25%填料	30%填料
拉伸强度, Mpa	23.32	22.86	22.56	21.80	21.67	21.07	10.06
断裂伸长率, %	500	642	675	790	543	493	483
抗弯强度, Mpa	19.85	20.43	20.82	20.9	20.99	21.4	22.3
弯曲模量, Mpa	1270	1304	1330	1336	1342	1368	1425
冲击强度, KJ/M ²	47.9	48.2	48.9	49.7	50.9	51.2	49.1
邵氏硬度	47.91	48.25	48.75	50.2	50.33	50.9	51.69
水平燃烧速度, mm/min	25.5	24.8	22.1	21.9	21.8	20.5	20.2
尺寸变化率, %	1.34	1.33	1.25	0.76	0.68	0.49	0.24

应用实例

取实例 1、实例 2 和实例 3 的复合材料各 100kg，分别与 300kg 的高密度聚乙烯混合，制作直径为 1000 mm 的缠绕管，其主要指标与纯高密度聚乙烯缠绕管相比如表 5 所示。

表 5

	环刚度, KPa	低温脆化温度	氧化诱导期, min	元/米	降本幅度, %
纯 PE	8.4	未断	>20min	462	
实例 1	10.1	未断	>20min	425	8.0
实例 2	9.3	未断	>20min	416	9.96
实例 3	9.5	未断	>20min	420	9.1

由此可见，采用该复合材料不仅能提高环刚度，而且能降低成本，是一种非常有前途的复合材料。