



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102863711 A

(43) 申请公布日 2013.01.09

(21) 申请号 201110187283.1

C08K 13/02 (2006.01)

(22) 申请日 2011.07.06

B29B 9/06 (2006.01)

B29C 47/92 (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 255400 山东省淄博市临淄区桓公路
15号齐鲁石化公司科技部

(72) 发明人 贾小波 张新华 李静 张桦
刘容德 刘浩 桂俊杰 孙培培

(74) 专利代理机构 淄博佳和专利代理事务所
37223

代理人 孙爱华

(51) Int. Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 27/24 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

F16L 9/12 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种耐热型 PVC 高抗冲管材及其制备方法

(57) 摘要

一种耐热型 PVC 高抗冲管材及其制备方法，属于高分子材料领域，该管材包括下列以重量份数计的组份：PVC 树脂 70 ~ 90 份，氯化聚氯乙烯 (CPVC) 10 ~ 30 份，稳定剂 1 ~ 3 份，抗冲改性剂 8 ~ 20 份，润滑剂 1.5 ~ 4.0 份，抗氧剂 0.2 ~ 0.8 份，着色剂 0.01 ~ 0.10 份，填料 1 ~ 5 份。本发明采用耐热改性树脂 CPVC 和耐热抗冲改性剂，保证管材有较高的抗冲性能同时具有较高的维卡软化温度，其次采用先造粒再挤出成型的二步法工艺可大大提高管材挤出速度，有利于提高生产效率，且生产成本低。

1. 一种耐热型 PVC 高抗冲管材由下列以重量份数计的组份组成 :PVC 树脂 70 ~ 90 份, 氯化聚氯乙烯 (CPVC) 10 ~ 30 份, 稳定剂 1 ~ 3 份, 抗冲改性剂 8 ~ 20 份, 润滑剂 1.5 ~ 4.0 份, 抗氧化剂 0.2 ~ 0.8 份, 着色剂 0.01 ~ 0.10 份, 填料 1 ~ 5 份。

2. 根据权利要求 1 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于包括下列以重量份数计的组份 :PVC 树脂 70 份, 氯化聚氯乙烯 (CPVC) 30 份, 稳定剂 3 份, 抗冲改性剂 8 份, 润滑剂 4.0 份, 抗氧化剂 0.8 份, 着色剂 0.08 份, 填料 5 份。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于 :所述氯化聚氯乙烯 (CPVC) 中氯含量为 60 ~ 70%。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于 :所述 PVC 树脂平均聚合度为 1000。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于 :所述稳定剂为有机锡稳定剂。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于 :所述抗冲改性剂为耐热型丙烯酸酯类共聚物 (ACR)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元接枝共聚物 (MBS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS) 中的两种或多种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于 :所述润滑剂为聚乙烯蜡、微晶蜡、硬脂酸盐 (不包括硬脂酸铅) 中的两种或多种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于 :所述抗氧化剂为酚类抗氧化剂。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材, 其特征在于 :所述着色剂为炭黑。

10. 根据权利要求 1 所述的一种耐热型 PVC 高抗冲管材的制备方法, 其特征在于包括以下步骤 :

10.1、配混物料 :将 PVC 树脂、CPVC 树脂、稳定剂、抗冲改性剂、润滑剂、抗氧化剂、着色剂和填料在高低速混合机组混合 10 ~ 15min, 至混合温度 100 ~ 130°C 时将物料放到低速混合机, 待物料温度冷却至 35 ~ 45°C 时出料 ;

10.2、造粒和挤出成型 :将混合好的物料采用双螺杆造粒, 造粒温度为 100 ~ 150°C, 并将粒料在双螺杆挤出机上挤出管材, 挤出机温度为 160 ~ 190°C, 管材经冷却、切割、扩径、包装即为管材成品。

一种耐热型 PVC 高抗冲管材及其制备方法

技术领域

[0001] 一种耐热型 PVC 高抗冲管材及其制备方法,属于高分子材料领域,具体涉及一种耐热型的,且具有良好抗冲性能的 PVC 管材及其制备方法。

背景技术

[0002] 冲改性聚氯乙烯 (Modified PVC, 简称 PVC-M) 管材是在硬质聚氯乙烯 (PVC-U) 管材的基础上发展起来的,其特点是具有优异的韧性和抗冲击性能,能更好地抵抗管材安装和运输过程中产生的轻微划伤、点载荷和地基的不均匀下降;还可以有效的抵抗水锤,减少管线在运营过程中的破坏,在国内外广泛用作给水管网。

[0003] 由于抗冲改性剂的耐热性能较差,在改善 PVC 管材抗冲性能的同时,其耐热性能大大降低。开发具有耐热性能的 PVC 高抗冲管材是当前的研究热点。中国专利《树枝状聚醚酮及其与 PVC 的耐热性共混物》(专利申请号:00104981.X) 涉及一种树枝状聚醚酮,其玻璃转化温度 (T_g) 高于 160°C ,并研究了树枝状聚醚酮与 PVC 耐热改性共混物,但原料不易购置,生产成本低。日本专利(申请号 JP20010289372) 涉及可回收的耐热及工作稳定性较好的聚氯乙烯管材,其实例中管材的维卡软化温度虽然大于等于 80°C ,达到城镇建设行业标准 CJ/T272-2008《给水用抗冲改性聚氯乙烯 (PVC-M) 管材及管件》的指标,但是管材抗冲击性能不尽如人意,耐热性能仍然不显优异,且原料价格高,管材制作成本相对较高。众所周知,耐热改性和抗冲击改性是 PVC 改性中的一对矛盾,纯 PVC 的维卡软化温度很高,但冲击性能非常差;加入抗冲改性剂后,冲击性能得到改善,但维卡软化温度急剧下降。普通管材型材的维卡软化温度一般在 80°C 以下,要得到高维卡软化温度和高抗冲性能的 PVC 制品有相当大的研究的空间。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种耐热型 PVC 高抗冲管材及其制备方法,该制备方法工艺简单,该 PVC 管材的维卡软化温度可达 90°C ,同时具有良好的抗冲性能,在落锤冲击试验 (0°C) 中,管材 100% 合格,也即在耐热性和抗冲性之间达到平衡,满足大多数供水管材的材质要求。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种耐热型 PVC 高抗冲管材由下列以重量份数计的组份组成:PVC 树脂 70 ~ 90 份,氯化聚氯乙烯 (CPVC) 10 ~ 30 份,稳定剂 1 ~ 3 份,抗冲改性剂 8 ~ 20 份,润滑剂 1.5 ~ 4.0 份,抗氧剂 0.2 ~ 0.8 份,着色剂 0.01 ~ 0.10 份,填料 1 ~ 5 份。

[0006] 优选地,一种耐热型 PVC 高抗冲管材包括下列以重量份数计的组份:PVC 树脂 70 份,氯化聚氯乙烯 (CPVC) 30 份,稳定剂 3 份,抗冲改性剂 8 份,润滑剂 4.0 份,抗氧剂 0.8 份,着色剂 0.08 份,填料 5 份。

[0007] 所述氯化聚氯乙烯 (CPVC) 中氯含量为 60 ~ 70%。

[0008] 其中所述 PVC 树脂聚合度为 1000,优选齐鲁石化公司生产的牌号为 QS-1050P 的

pVC 管材专用树脂。

[0009] 所述稳定剂为有机锡稳定剂,优选管材专用有机锡 2903。

[0010] 所述抗冲改性剂为耐热型丙烯酸酯类共聚物 (ACR)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元接枝共聚物 (MBS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS) 的两种或多种。

[0011] 所述润滑剂为聚乙烯蜡、微晶蜡、硬脂酸盐 (不包括硬脂酸铅) 中的两种或多种。

[0012] 所述抗氧剂为酚类抗氧剂和磷系抗氧剂,优选酚类抗氧剂 1010。

[0013] 所述着色剂为炭黑。

[0014] 所述填料为碳酸钙,优选纳米活性碳酸钙。

[0015] 本发明还公开了一种耐热型 PVC 高抗冲管材的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0016] 1、配混物料:将 PVC 树脂、CPVC 树脂、稳定剂、抗冲改性剂、润滑剂、抗氧化剂、着色剂和填料在高低速混合机组混合 10 ~ 15min,至混合温度 100 ~ 130℃,优选 110 ~ 120℃ 时将物料放到低速混合机,待物料温度冷却至 35 ~ 45℃ 时出料;

[0017] 2、造粒和挤出成型:将混合好的物料采用双螺杆造粒,造粒温度为 100 ~ 150℃,并将粒料在双螺杆挤出机上挤出管材,挤出机温度为 160 ~ 190℃,管材经冷却、切割、扩径、包装即为管材成品。

[0018] 氯化聚氯乙烯 (CPVC) 具有耐热、耐候、耐化学介质腐蚀、阻燃、阻烟及无色、无味、无嗅、高耐磨性等优越的理化性能,其使用温度可以达到 90℃ 以上,维卡软化温度在 110℃ 以上。本发明利用 CPVC 与 PVC 树脂化学极性相同的原理,把它加入到 PVC 树脂中,用于改善 PVC 的耐热性能,价格低廉。并且在配方中添加相当量的改性剂,用以改善加入 CPVC 树脂后 PVC 的抗冲压性能。所述的改性剂可为耐热型丙烯酸酯类共聚物 (ACR)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元接枝共聚物 (MBS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS) 中的两种或多种。同时,为提高 PVC 管材的抗氧化性能,在配方中加入一定量的抗氧剂。所述抗氧剂为酚类抗氧剂和磷系抗氧剂,优选酚类抗氧剂 1010。其余组份同通常的 PVC 管材配方类似。借助于管材组合物承压能力高的特点,制造出价格低廉、耐热、耐冲压的 PVC 管材。

[0019] 与现有技术相比,本发明的一种耐热型 PVC 高抗冲管材及其制备方法具有以下有益效果:

[0020] 1、采用耐热改性树脂 CPVC 和耐热抗冲改性剂,保证管材有较高的抗冲性能同时具有较高的维卡软化温度,可达 92.4℃。

[0021] 2、采用先造粒再挤出成型的二步法工艺可大大提高管材挤出速度,有利于提高生产效率。

[0022] 3、本发明的生产工艺简单,生产成本较低。

具体实施方式

[0023] 实施例 1

[0024] 该一种耐热型 PVC 高抗冲管材以下述制备过程制得:

[0025] 1、原料配混:将 90 份牌号为 QC-1050P 的 PVC、10 份 CPVC (氯含量 60%)、1.0 份的有机锡稳定剂、5 份 MBS 助剂、5 份 ACR 助剂、3 份 AS 助剂、0.5 份的硬脂酸钙、1.0 份的 PE 蜡、0.2 份的抗氧剂 1010、0.01 份的炭黑以及 1 份的纳米活性碳酸钙,加入到高速混合机

混合 10 ~ 15min, 至混合温度 100 ~ 130℃时, 将物料放到低速混合机, 待物料温度冷却至 35 ~ 45℃时出料;

[0026] 2、造粒和挤出成型: 将混合好的物料采用双螺杆造粒, 挤出机温度为: 1 区 100℃、2 区 120℃、3 区 130℃、4 区 140℃、5 区 150℃、机头 150℃, 并将粒料在双螺杆挤出机上挤出管材, 挤出机温度为: 1 区 180℃、2 区 175℃、3 区 170℃、4 区 170℃、合流芯 160℃、机头 1 区 180℃、2 区 190℃, 管材经冷却、切割、扩径、包装即为管材成品。

[0027] 实施例 2 ~ 5

[0028] 实施例 2 ~ 5 的管材所用组合物的配比见表 1。

[0029] 表 1 实施例 2 ~ 5 的管材所用组合物的配比 (重量份数计, 单位: 份)

[0030]

| 组分 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| PVC 树脂 (QS-1050P) | 80 | 70 | 90 | 80 |
| CPVC | 20 (氯含量 70%) | 30 (氯含量 70%) | 10 (氯含量 70%) | 20 (氯含量 70%) |
| 有机锡稳定剂 2903 | 2.0 | 3.0 | 1.0 | 3.0 |
| MBS 助剂 | 10 | 0 | 5 | 5 |
| ACR 助剂 | 10 | 5 | 0 | 5 |
| AS 助剂 | 0 | 3 | 5 | 5 |
| 硬脂酸钙 | 1.0 | 1.5 | 1.5 | 1.0 |
| PE 蜡 | 1.5 | 2.5 | 1.5 | 2.0 |
| 抗氧化剂 1010 | 0.4 | 0.8 | 0.6 | 0.4 |
| 纳米活性碳酸钙 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 炭黑 | 0.06 | 0.08 | 0.10 | 0.06 |

[0031]

[0032] 该种 PVC 管材的制备方法同实施例 1 所述。

[0033] 对比例 1 ~ 3

[0034] 为说明本发明所述管材的优异性能, 特进行了对比试验, 对比例 1 ~ 3 所述管材的所用组合物的配比见表 2。

[0035] 表 2 对比例 1 ~ 3 管材所用组合物的配比 (重量份数计, 单位: 份)

[0036]

| 组分 | 对比例 1 | 对比例 2 | 对比例 3 |
|-----------------|-------|-------|-------|
| PVC 树脂 (S-1000) | 100 | 100 | 100 |
| 有机锡稳定剂 | 1.2 | 0 | 1.0 |
| 钙锌复合稳定剂 | 0 | 5 | 0 |
| CPE(氯化聚乙烯)135A | 6 | 8 | 7 |
| ACR | 2 | 0 | 0 |
| 硬脂酸钙 | 1.0 | 1.6 | 1.7 |
| 抗氧化剂 1010 | 0.5 | 0.4 | 0 |
| 填料 | 8 | 5 | 5 |
| 炭黑 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 钛白粉 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |

[0037] 对比例 1 ~ 3 所述管材的制备方法与实施例相近,可以不造粒直接成型管材,成型温度比实施例 1 ~ 5 低 5 ~ 10℃。

[0038] 上述对比例 1 ~ 3 的不同在于:与相对应的实施例 1 ~ 5 相比,对比例 1 和对比例 2 都是普通 PVC-U 管配方,对比例 1 采用有机锡稳定体系,对比例 2 采用钙锌复合稳定体系。对比例 3 是现有专利高抗冲管材配方。

[0039] 根据城镇建设行业标准 CJ/T272-2008《给水用抗冲改性聚氯乙烯 (PVC-M) 管材及管件》检测性能,实施例 1 ~ 5 及对比例 1 ~ 3 的结果分别见表 3 和表 4。

[0040] 表 3 实施例 1 ~ 5 所得管材的性能检测结果

[0041]

| 检测项目 | 技术指标 | 实施 例 1 | 实施 例 2 | 实施 例 3 | 实施 例 4 | 实施 例 5 |
|--------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 落锤冲击试验 (0℃), TIR | TIR≤5% | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 纵向回缩率 | ≤5% | 3.6 | 3.1 | 3.0 | 3.3 | 2.9 |
| 维卡软化温度 | ≥80℃ | 88.3 | 90.5 | 92.4 | 90.8 | 91.6 |
| 二氯甲烷浸渍试验 (15℃, 30min) | 无破裂、无渗漏 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |

[0042]

[0043] 表 4 对比例 1 ~ 3 所得管材的性能检测结果

[0044]

| 检测项目 | 技术指标 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 |
|--------------------------|---------|-------|-------|-------|
| 落锤冲击试验 (0℃), TIR | TIR≤5% | 不合格 | 不合格 | 不合格 |
| 纵向回缩率 | ≤5% | 4.2 | 4.8 | 4.3 |
| 维卡软化温度 | ≥80℃ | 79.3 | 80.1 | 80.6 |
| 二氯甲烷浸渍试验 (15℃, 30min) | 无破裂、无渗漏 | 合格 | 合格 | 合格 |

[0045] 相对于实施例,对比例管材的冲击性能较差、维卡软化温度较低;对比例 3 虽然是高抗冲管材配方,其采用混合粉料直接挤出成型,挤出速度为 1.5 ~ 2.05m/min,挤出速度较慢,实验室测试其落锤冲击性能不满足技术指标。而实施例是满足行业标准 CJ/T272-2008《给水用抗冲改性聚氯乙烯(PVC-M)管材及管件》的耐热型高抗冲管材。

[0046] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。