



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107383693 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(21)申请号 201710713907.6

C08K 9/04(2006.01)

(22)申请日 2017.08.18

C08K 3/38(2006.01)

(66)本国优先权数据

201610703675.1 2016.08.22 CN

(71)申请人 广东纳路纳米科技有限公司

地址 510670 广东省广州市高新技术产业
开发区科丰路31号自编一栋华南新材
料创新园G1栋220号

(72)发明人 段曦东 李晓丰

(74)专利代理机构 广州容大益信专利代理事务

所(普通合伙) 44397

代理人 牛丽霞 汪小梅

(51)Int.Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材
及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及塑料管道技术领域，具体公开了一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材，其质量份数组成为100份管材级聚氯乙烯树脂、5~30份偶联剂、0.1~15份改性白石墨烯、5~40份填料、0.1~10份热稳定剂、0.5~15份润滑剂。还公开了该管材的制备方法，包括白石墨烯改性、共混、母粒制备、挤出成型得到改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材成品。本发明充分利用塑料改性、成型加工产业化现有设备，改性白石墨烯少量添加即可提高复合硬质聚氯乙烯管材的力学性能、抗老化性能，同时导热性和耐化学腐蚀性也得到提高，且易于加工、成本较低，普遍适用于建筑给排水、电缆穿线管和化工生产等管材领域，具有很大的应用价值。

1. 一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材，其特征在于，质量份数组成为100份管材级聚氯乙烯树脂、5~30份偶联剂、0.1~15份改性白石墨烯、5~40份填料、0.1~10份热稳定剂、0.5~15份润滑剂。

2. 根据权利要求1所述的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材，其特征在于，所述偶联剂为硅烷偶联剂KH-550、KH-570、钛酸正丁酯中的一种；

所述填料为滑石粉、轻质纳米碳酸钙、钛白粉中的一种或多种；

所述热稳定剂包括二盐基亚磷酸铅、硬脂酸钙、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡中的一种或多种；

所述润滑剂包括硬脂酸钙、石蜡、聚乙烯蜡中的一种或多种。

3. 根据权利要求1或2所述的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材，其特征在于，所述改性白石墨烯为选用5~10层的白石墨烯，用0.1~0.5%表面活性剂溶液浸泡22~26小时，经离心、真空干燥后得到。

4. 根据权利要求3所述的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材，其特征在于，所述表面活性剂溶液包括长链路易斯碱、长链路易斯酸、磺酸化物、季胺化物、非离子型表面活性剂溶液中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材，其特征在于，所述长链路易斯碱溶液为油胺水溶液；所述长链路易斯酸溶液为长链硼烷乙醇溶液；所述磺酸化物为十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液；所述季胺化物为溴化十六烷基吡啶乙醇溶液；非离子型表面活性剂为聚环氧乙烷烷基醇酰胺乙醇溶液。

6. 一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 白石墨烯改性：选用5~10层的白石墨烯制备改性白石墨烯；

2) 共混：按重量份数分别称取一定量管材级聚氯乙烯树脂、偶联剂、改性白石墨烯、填料、热稳定剂以及润滑剂，经高速混合机均匀混合；

3) 母粒的制备：将步骤2)混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出，水冷拉条切粒后得到改性白石墨烯聚氯乙烯母粒；

4) 挤出成型：将步骤3)得到的改性白石墨烯聚氯乙烯母粒再经聚氯乙烯管材挤出机挤出成型，得到改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材成品。

7. 根据权利要求6所述的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材的制备方法，其特征在于，步骤3)中所述双螺杆挤出机各区温度为120~210℃、机头温度为140~220℃。

8. 根据权利要求6所述的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材的制备方法，其特征在于，步骤4)所述挤出机挤出成型温度为130~210℃。

9. 根据权利要求6所述的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材的制备方法，其特征在于，步骤2)所述高速混合机混合时间为1~20min。

一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及塑料管道技术领域,具体涉及一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯(PVC)作为一种通用塑料,具有难燃、抗化学腐蚀、耐磨、优良的电绝缘性能和较高的机械强度等特点。因此,PVC被广泛应用于化工、建材、轻工、家电、包装等领域。

[0003] 塑料管材是塑料制品中用量很大的产品,而硬质聚氯乙烯(U-PVC)管材的产量占整个塑料管材产量的55%以上。由于其具有强度好、耐酸碱腐蚀、绝缘性好、流体输送性能好、管口连接方便、使用寿命长、二次加工方便、原材料来源充足和价格低等优点,被广泛应用于化工生产、水产养殖业、矿山通风、人畜引水工程、排水设施及电缆穿线管等领域。但由于PVC本身的热稳定性、抗冲击性和低温韧性较差的缺陷,导致硬质聚氯乙烯管材同样具有热稳定性差、抗冲击强度低以及低温使用时的韧性较差的问题,进一步使用时带来一定的限制。

[0004] 目前市场上采用改性石墨粉、改性石墨烯复合聚氯乙烯管材来提高硬质聚氯乙烯管材的热稳定性、低温时的韧性和抗冲击性能。但管材中改性石墨粉、锌氧粉的添加量很大时,性能才复合要求,不利于挤出工艺和管材成型工艺,且成本较大。

发明内容

[0005] 有鉴于此,有必要针对上述问题,提供一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材及其制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采取以下技术方案:

[0007] 本发明的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材,其质量份数组成为100份管材级聚氯乙烯树脂、5~30份偶联剂、0.1~15份改性白石墨烯、5~40份填料、0.1~10份热稳定剂、0.5~15份润滑剂。

[0008] 作为优选的,所述改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材,其质量份数组成为100份管材级聚氯乙烯树脂、5~15份偶联剂、0.5~10份改性白石墨烯、10~30份填料、0.3~5份热稳定剂、1~10份润滑剂。

[0009] 进一步的,所述偶联剂为硅烷偶联剂KH-550、KH-570、钛酸正丁酯中的一种;

[0010] 所述填料为滑石粉、轻质纳米碳酸钙、钛白粉中的一种或多种;

[0011] 所述热稳定剂包括二盐基亚磷酸铅、硬脂酸钙、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡中的一种或多种;

[0012] 所述润滑剂包括硬脂酸钙、石蜡、聚乙烯蜡中的一种或多种。

[0013] 进一步的,所述改性白石墨烯为选用5~10层的白石墨烯,用0.1~0.5%表面活性剂溶液浸泡22~26小时,经离心、真空干燥后得到。

[0014] 作为优选的,所述改性白石墨烯为选用10层的白石墨烯用0.4%表面活性剂溶液

浸泡24小时,经离心、真空干燥后得到。

[0015] 作为优选的,所述表面活性剂溶液包括长链路易斯碱、长链路易斯酸、磺酸化物、季胺化物、非离子型表面活性剂溶液中的一种或多种。

[0016] 作为优选的,所述长链路易斯碱溶液为油胺水溶液;所述长链路易斯酸溶液为长链硼烷乙醇溶液;所述磺酸化物为十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液;所述季胺化物为溴化十六烷基吡啶乙醇溶液;非离子型表面活性剂为聚环氧乙烷烷基醇酰胺乙醇溶液。

[0017] 一种改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 1)白石墨烯改性:选用5-10层的白石墨烯制备改性白石墨烯;

[0019] 2)共混:按重量份数分别称取一定量管材级聚氯乙烯树脂、偶联剂、改性白石墨烯、填料、热稳定剂以及润滑剂,经高速混合机均匀混合;

[0020] 3)母粒的制备:将步骤2)混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出,水冷拉条切粒后得到改性白石墨烯聚氯乙烯母粒;

[0021] 4)挤出成型:将步骤3)得到的改性白石墨烯聚氯乙烯母粒再经聚氯乙烯管材挤出机挤出成型,得到改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材成品。

[0022] 进一步的,步骤3)中所述双螺杆挤出机各区温度为120-210℃、机头温度为140-220℃。

[0023] 作为优选的,所述双螺杆挤出机各区温度为160-190℃、机头温度为200℃。

[0024] 进一步的,步骤4)所述挤出机挤出成型温度为130-210℃。

[0025] 作为优选的,步骤4)所述挤出机挤出成型温度为160-200℃。

[0026] 进一步的,步骤2)所述高速混合机混合时间为1-20min,优选3-15min。

[0027] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0028] 5~10层的改性白石墨烯,因其为单层或少层六方氮化硼,具有类似石墨烯原子级厚度的二维特性,耐高温达2000℃,并有良好的隔离气体性能和化学惰性等特性,且强度、导热系数及柔韧性非常好。本发明的改性白石墨烯与复合的聚氯乙烯管材采用恰当的配比组合,在管材级聚氯乙烯中添加少量改性白石墨烯时,改性的白石墨烯与聚氯乙烯基体有更好的亲和性,致密分散于基体中,使得复合聚乙烯管材的力学强度得到很大提高,具有增强增韧的双重效果。

[0029] 本发明的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材在力学性能、抗老化性能、韧性、耐化学腐蚀性等得到明显提升的同时,又充分利用塑料改性、成型加工产业化现有设备,易于加工、成本较低,可广泛应用于建筑给排水、电缆穿线管和化工生产等管材领域,具有很大的应用价值。

具体实施方式

[0030] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案作进一步清楚、完整地描述。需要说明的是,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 实施例1

[0032] 步骤1)白石墨烯改性:选用5-10层的白石墨烯用0.5%油胺水溶液浸泡24小时,经

离心、真空干燥后得改性白石墨烯；

[0033] 步骤2) 共混:按重量份数分别称取100份管材级聚氯乙烯树脂、5份硅烷偶联剂KH-550、0.5份改性白石墨烯、20份纳米轻质碳酸钙、0.5份二月桂酸二丁基锡以及5份硬脂酸钙,经高速混合机均匀混合6min后出料;

[0034] 步骤3) 母粒的制备:将步骤2) 均匀混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出,挤出机各区温度170℃、机头温度200℃,再经水冷拉条切粒后得到改性白石墨烯聚氯乙烯母粒;

[0035] 步骤4) 挤出成型:将步骤3) 得到的改性白石墨烯聚氯乙烯母粒再经聚氯乙烯管材挤出机挤出成型,挤出温度为180℃,得到改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材成品。

[0036] 实施例2

[0037] 步骤1) 白石墨烯改性:选用5-10层的白石墨烯用0.5%油胺水溶液浸泡24小时,经离心、真空干燥后得改性白石墨烯;

[0038] 步骤2) 共混:按重量份数分别称取100份管材级聚氯乙烯树脂、8份硅烷偶联剂KH-570、5份改性白石墨烯、25份纳米轻质碳酸钙、0.5份硬脂酸钙以及7份聚乙烯蜡,经高速混合机均匀混合10min后出料;

[0039] 步骤3) 母粒的制备:将步骤2) 均匀混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出,挤出机各区温度180℃、机头温度200℃,再经水冷拉条切粒后得到改性白石墨烯聚氯乙烯母粒;

[0040] 步骤4) 挤出成型:将步骤3) 得到的改性白石墨烯聚氯乙烯母粒再经聚氯乙烯管材挤出机挤出成型,挤出温度为190℃,得到改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材成品。

[0041] 实施例3

[0042] 步骤1) 白石墨烯改性:选用5-10层的白石墨烯用0.5%长链硼烷乙醇溶液浸泡24小时,经离心、真空干燥后得改性白石墨烯;

[0043] 步骤2) 共混:按重量份数分别称取100份管材级聚氯乙烯树脂、10份硅烷偶联剂钛酸正丁酯、10份改性白石墨烯、30份钛白粉、1份马来酸二丁基锡以及10份聚乙烯蜡经高速混合机均匀混合15min后出料;

[0044] 步骤3) 母粒的制备:将步骤2) 均匀混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出,挤出机各区温度190℃、机头温度200℃,再经水冷拉条切粒后得到改性白石墨烯聚氯乙烯母粒;

[0045] 步骤4) 挤出成型:将步骤3) 得到的改性白石墨烯聚氯乙烯母粒再经聚氯乙烯管材挤出机挤出成型,挤出温度为200℃,得到改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材成品。

[0046] 实施例4

[0047] 步骤1) 白石墨烯改性:选用5-10层的白石墨烯用0.3%十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液浸泡24小时,经离心、真空干燥后得改性白石墨烯;

[0048] 步骤2) 共混:按重量份数分别称取100份管材级聚氯乙烯树脂、10份硅烷偶联剂KH570、15份改性白石墨烯、30份滑石粉、1份马来酸二丁基锡以及10份石蜡经高速混合机均匀混合15min后出料;

[0049] 步骤3) 母粒的制备:将步骤2) 均匀混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出,挤出机各区温度190℃、机头温度200℃,再经水冷拉条切粒后得到改性白石墨烯聚氯乙烯母粒;

[0050] 步骤4) 挤出成型:将步骤3) 得到的改性白石墨烯聚氯乙烯母粒再经聚氯乙烯管材挤出机挤出成型,挤出温度为200℃,得到改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材成品。

[0051] 对比实施例1

[0052] 步骤1) 共混:按重量份数分别称取100份管材级聚氯乙烯树脂、5份硅烷偶联剂KH-550、20份纳米轻质碳酸钙、0.5份二月桂酸二丁基锡以及5份硬脂酸钙经高速混合机均匀混合6min后出料;

[0053] 步骤2) 母粒的制备:将步骤1) 均匀混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出,挤出机各区温度170℃、机头温度200℃,再经水冷拉条切粒后得到改性聚氯乙烯母粒;

[0054] 步骤3) 挤出成型:将步骤2) 得到的聚氯乙烯母粒再经聚氯乙烯管材挤出机挤出成型,挤出温度为180℃,得到硬质聚氯乙烯管材成品。

[0055] 表一各实施例对应的性能检测数据

[0056]

指标 项目	拉伸性能 (MPa)	导热性 (W/m.k)	抗冲击强度 (KJ/m ²)
实施例 1	29	0.41	25
实施例 2	32	0.56	39
实施例 3	36	0.79	46
实施例 4	44	0.95	58
对比实施例 1	27	0.33	20

[0057] 与未添加改性白石墨烯的硬质聚氯乙烯管材性能相比,本发明制备的改性白石墨烯复合硬质聚氯乙烯管材,拉伸性能最大提高63%,导热性最高提高了188%,抗冲击强度提高了190%,同时柔韧性、耐化学腐蚀性和抗老化性能也得到相应的增强,易于加工、成本较低,具有很大的应用空间。

[0058] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。