

耐低温输油软管用 PVC/PUR-T 共混材料研究

王海文

冯明华 赵 雷

[中国石油大学(华东)石油工程学院, 东营 257062] (中石化胜利油田分公司东辛采油厂, 东营 257094)

摘要 研究了耐低温输油软管用聚氯乙烯/热塑性聚氨酯弹性体(PVC/PUR-T)共混材料的制备。探讨了 PUR-T、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)及导电炭黑的用量对 PVC/PUR-T 共混材料性能的影响。结果表明,当 PVC 与 PUR-T 的配比为 100:100, DOP 用量为 30 份、导电炭黑为 10 份时制成的输油软管用材料性能优异,能够满足耐低温输油软管材料的使用要求。

关键词 耐低温性能 聚氯乙烯 热塑性聚氨酯 输油软管

目前石油输油软管大都由阻燃性能较好的聚氯乙烯(PVC)材料制成^[1],这是因为 PVC 具有良好的耐化学药品性、耐臭氧、阻燃和强度高等优点^[2,3],因此得到广泛应用。为了弥补 PVC 管材性能上的不足,通常采用丁腈橡胶(NBR)改性 PVC 以提高其耐油性和耐候性,添加导电炭黑以提高其抗静电性能,但是 NBR、导电炭黑改性的 PVC 输油软管材料仍存在着熔体粘结性能较差、不能满足低温(-30℃以下)的使用要求^[4,5]。比如,低温油品或气体如低温成品油、液化天然气、环氧乙烷、液态二氧化碳及压缩天然气等在储藏和使用过程中都要求使用耐低温的软管。因此笔者采用热塑性聚氨酯(PUR-T)改性 PVC,并配以导电炭黑和增塑剂等制备了 PVC/PUR-T 共混材料,解决了耐油性和低温脆性等问题,满足了低温(-30℃以下)下输油的使用要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC: 聚合度 1000, 青岛海晶化工品公司;

PUR-T: TM-90, 天津聚氨酯材料厂;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP): 通用级, 山东齐鲁增塑剂股份有限公司;

高导电炭黑: HG-1B, 山东临淄华光化工厂。

1.2 主要设备和仪器

双辊压延机: XYZ-5C635 型, 无锡市锡伟橡塑机械厂;

液压机: 45T, 温州鹤立液压机械设厂;

哈克流变仪: GH-90 型, 德国哈克公司;

电热鼓风干燥箱: ZB101 型, 淄博仪表厂;

万能制样机: HY-W 型, 河北承德试验机总厂;

导电橡塑电阻率测试仪: DB-4A 型, 上海电动工具研究所;

拉力试验机: LJ-1000 型, 广州实验仪器厂;

低温脆化试验机: GT-7601 型; 台湾高铁检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PVC 粉料加入到辊筒温度达 150~160℃的双辊压延机中混炼, 加入 PUR-T 进行混炼, 再加入导电炭黑、DOP 等填料、助剂混炼成片料。将片料置于烘箱内于 80℃预热 30 min, 再置于液压机模板上的温度升至 150~160℃、型腔尺寸为 260 mm × 160 mm × 2 mm 的模具内, 加压 5~8 MPa, 在 150~160℃保温 20 min, 冷却至 60℃以下出模, 制成 260 mm × 160 mm × 2 mm 的试样片材。分别从试样片材上裁切 40 mm × 6 mm × 2 mm 片材作为低温脆化温度试样; 裁切 10 个 200 mm × 15 mm × 2 mm 片材作为抗静电性能测试试样; 裁切 10 个 50 mm × 50 mm × 2 mm 片材作为耐溶剂试样; 裁切 10 个哑铃型片材作为拉伸性能测试试样。

1.4 性能测试

低温脆化温度按 HG2-162 测试;

表面电阻率按 GB 2439-1981 测试;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528-1998 测试;

耐介质性按 GB/T 1690-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 PUR-T 用量对 PVC/PUR-T 共混材料耐低温性能的影响

PUR-T 具有优异的耐磨性、耐低温性、柔韧性和耐热性, 极好的水解稳定性、耐油性、耐臭氧性和力学强度, 可用来对 PVC 进行共混改性。王庆海等^[6]试验发现, PUR-T 能显著提高 PVC 材料的耐低温性

能。笔者选取 PUR-T 的用量分别为 40、60、80、100、120 份与 PVC 进行共混试验,其结果如表 1 所示。

表 1 PUR-T 用量对 PVC/PUR-T 共混材料耐低温性能的影响

PVC 与 PUR-T 配比	脆化温度 /℃
100 40	-16
100 60	-19
100 80	-25
100 100	-31
100 120	-37

从表 1 可以看出,随着 PUR-T 用量的增加,PVC/PUR-T 共混材料的脆化温度逐渐降低,当 PUR-T 用量达到 100 份以上时,其脆化温度低于 -30℃。这主要是因为 PUR-T 具有很好的耐低温性能,改善了共混材料的低温脆性。

2.2 PVC/PUR-T 共混材料的耐溶剂性能

采用 120# 汽油为溶剂,在 25℃ 下浸泡 24 h,测定其质量变化,试验结果如图 1 所示。

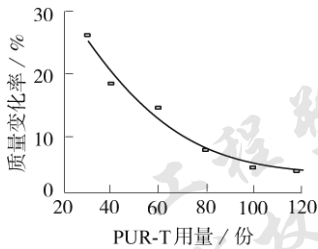


图 1 PUR-T 用量对 PVC/PUR-T 共混材料抗溶剂性能的影响

从图 1 可以看出,随着 PUR-T 用量的增加,共混材料的质量变化率减小,当 PUR-T 用量达到 100 份时,其质量变化率基本保持在 3% 左右,材料的耐溶剂性能趋于稳定,所以 PUR-T 与 PVC 的配比为 100 100 比较合适。

2.3 DOP 用量对材料性能的影响

DOP 是一种广泛使用的增塑剂,具有混合性能好、增塑效率高、挥发性低、低温柔韧性好、耐热性与耐候性良好等综合性能。而纯 PVC 材料硬度较大,加工性能差,在 PVC 中添加 DOP 不仅能改善 PVC 的加工性能,并且能降低 PVC 材料的玻璃化转变温度,改善其低温性能。

表 2 列出 DOP 不同用量对材料性能的影响。从表 2 可以看出,随着 DOP 用量的增加,材料的脆

表 2 DOP 用量对材料脆化温度和加工工艺性的影响

DOP 用量 / 份	脆化温度 /℃	加工工艺性
10	-13	一般
20	-22	较好
30	-30	好
40	-34	好
50	-40	好

化温度逐渐降低,加工工艺性得到改善,当 DOP 用量达到 30 份时,材料的脆化温度达 -30℃,且材料加工工艺性好。若继续增加 DOP 用量,虽能进一步降低脆化温度,但综合分析认为取 30 份用量较为合适。

2.4 导电炭黑对共混材料表面电阻率的影响

高分子材料使用的抗静电剂主要有阳离子表面活性剂、导电炭黑和金属粉末等。添加阳离子表面活性剂虽然能使材料的抗静电效果较好,但是不能保持长期有效;添加各种金属粉末将导致材料密度的增大;而填充炭黑不仅可改善材料的抗静电效果,而且还能提高材料的耐老化性能^[7,8]。

图 2 示出不同导电炭黑用量对共混材料表面电阻率 ρ_s 的影响。

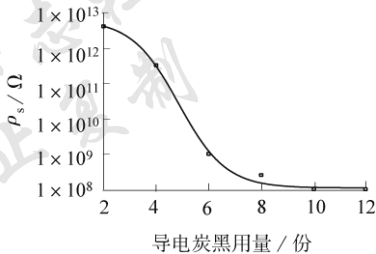


图 2 导电炭黑用量对共混材料表面电阻率的影响

由图 2 看出,共混材料的表面电阻率随导电炭黑用量的增加而下降,当导电炭黑用量达到 10 份时,共混材料的表面电阻率降至 $10^8 \Omega$ 数量级,而后再增加导电炭黑用量,共混材料的表面电阻率变化缓慢。这是由于导电炭黑用量达到临界值时,分散在基体中的炭黑粉末形成微观的链状导电通路,再继续增加炭黑用量对共混材料导电性能的影响已不明显,所以确定导电炭黑用量为 10 份。

2.5 PVC/PUR-T 共混材料的综合性能

在 PVC/PUR-T 体系(100 100)中添加 10 份导电炭黑、30 份 DOP 制得耐低温输油软管用材料。表 3 列出 PVC/PUR-T 共混材料的综合性能。

表 3 PVC/PUR-T 共混材料的综合性能

项 目	数 据
拉伸强度 /MPa	13.5
断裂伸长率 /%	480
硬度 (A)	80
表面电阻率 / Ω	10^6
脆化温度 /℃	-35
质量变化率 /% (耐溶剂性)	3.5

从表 3 可以看出,PVC/PUR-T 共混材料的综合性能接近或优于单项试验的结果,能够满足耐低温

输油软管材料的使用要求。

3 结论

在 PVC/PUR-T (100/100) 体系中加入 30 份 DOP、10 份导电炭黑制成的共混材料具有良好的耐低温性能、柔韧性和抗静电性能, 能够满足 -30℃ 下输油软管材料的使用要求。

参考文献

- 1 郭素华. PVC 抗静电材料的研究. 塑料, 2005, 35(4): 45
- 2 刘保成, 申欣, 李荣勋, 等. 软质聚氯乙烯材料的改性研究. 聚氯乙烯, 2005(7): 24
- 3 杨其. PVC/抗静电剂共混体系阻燃性能的研究. 聚氯乙烯, 2003

(4): 21

- 4 林兆安, 陈祖铭, 王平介, 等. 塑料橡胶加工助剂. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- 5 王海文. 炭黑填充聚偏二氟乙烯导电性研究. 工程塑料应用, 1996, 24(4): 5
- 6 王庆海, 唐颂超, 陆超. 共混型 PVC 热塑性弹性体的开发与利用. 上海塑料, 2001(3): 6
- 7 Aldo E J, Paulo S P, Hermann J R, et al. Comparison between different conditions of the chemical polymerization of polyaniline on top of PET film. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1200
- 8 Yin W, Li Y M. Conducting IPN based on polyaniline and crosslinked cellulose. Polym Int, 1997, 42: 276

STUDY ON PVC/PUR-T BLEND FOR OIL HOSE OF LOW TEMPERATURE RESISTANCE

Wang Haiwen

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257062, China)

Feng Minghua, Zhao Lei

(Dongxin Oil Extraction Mill of Shengli Oil Factory of China Petrochemical Corporation, Dongying 257094, China)

ABSTRACT The preparation of poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane(PVC/PUR-T) blend for oil hose of low temperature resistance was studied. The effects of PUR-T, DOP and conductive carbon black contents on the performance of PVC/PUR-T blend were discussed. The results showed that the material for oil hose developed by 100 parts PVC/PUR-T(100/100), 30 parts DOP and 10 parts conductive carbon black exhibited excellent performance, and the material could meet the requirement of low temperature transportation.

KEYWORDS low temperature resistance, poly(vinyl chloride), thermoplastic polyurethane, oil hose

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》已出版

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》共收录论文 100 篇, 尤其突出了中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 塑料分析测试新技术、新仪器, 塑料改性、加工、应用新技术, 欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 7 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐号: 1602001229014425546