

改性 MDPE 铝塑复合管的研制

王睿 谢雁 潘炯奎

(青岛科技大学高分子工程材料研究所,青岛 266042)

摘要 探讨了在中密度聚乙烯(MDPE)中加入不同含量的纳米 CaCO_3 和分散剂对材料性能的影响,制备了改性 MDPE 铝塑复合管,并对改性后的铝塑复合管的各项性能进行了测试。结果表明,加入适量的经分散剂处理的纳米 CaCO_3 可使铝塑复合管的塑料层性能明显提高,管材的各项指标均满足标准要求。

关键词 中密度聚乙烯 铝塑管 纳米 CaCO_3 分散剂

中密度聚乙烯(MDPE)一般指密度为 $0.926 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 的聚乙烯(PE),即 ASTM D 1248 所述的第 II 类 PE 树脂。近十几年来,国际上的 MDPE 应用大大增加,尤其是在燃气输送、配水压力管和电缆护套方面,MDPE 因具有良好的抗环境应力开裂性、焊接性和长期使用寿命而占有绝对的优势。在欧洲,MDPE 在配气和配水压力管市场上已确立了优势地位。在大直径配气管(外径 100 mm 以上)、输气管(外径 300 mm 以上)和配水管(外径 200 mm 以上)领域,MDPE 具有进入金属和聚氯乙烯领地的巨大潜力。仅在配水管方面,欧洲 MDPE 树脂的年用量就达到了 16 万 t。在上述领域的广泛应用基础上,国外又在考虑拓宽应用范围,尝试用其输送丙烷、丙烯、乙烯等有机介质。而国内对 MDPE 的研究比较少,在已投产的 PE 产品中 MDPE 树脂很少,即使有少量密度在 0.940 g/cm^3 左右的 MDPE,无论是韧性还是结构的规整性与国外的 MDPE 树脂都有差距。因此笔者试图通过对 MDPE 铝塑复合管的研究,推动 MDPE 在我国的开发和应用。

纳米材料(粒径小于 100 nm 的粒子)改性 PE 管可提高其致密性、强度、环刚度,同时使耐冲击性、耐腐蚀性和耐低温性能提高,使用寿命延长。纳米 CaCO_3 由于其粒子的超细化,晶体结构和表面电子结构发生了变化,具有普通 CaCO_3 所不具备的体积效应、表面效应和宏观量子隧道效应,将其应用到 MDPE 铝塑复合管的塑料层中可望提高管材的表面光泽度,并起到增韧等功能化和工程塑料化的目的^[1]。

1 实验部分

1.1 主要原料

MDPE: 2344E, 美国 Dow 化学公司;

纳米 CaCO_3 : 青岛卓新新材料助剂有限公司;

氧化聚乙烯蜡: 美国联合信号公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混炼机: S(X)K-160 型, 上海橡胶机械

厂;

平板硫化仪: XLB-400 型, 青岛化工学院机械

厂;

万能材料试验机: AI-7000S 型, 台湾高铁科技

股份公司;

冲击试验机: JC-25 型, 承德精密试验机厂;

压力试验机: 由 4DY-15/80 型电动试压泵、

Y90-4 型三相异步电动机、D1-12H1 型高压直通

单向阀、夹具、恒温水箱等组成, 自制;

透射电子显微镜(TEM): JSM-840 型, 日本 Je-

ol 公司;

毛细管流变仪: RH2000 型, 德国 Bohlin 公司;

热变形温度仪: XRW-300 型, 河北承德市试验

机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: MPXRZ-400C 型, 吉

林大学科教仪器厂。

将 MDPE 粒料放于烘箱内于 80°C 左右干燥 2

h, 然后取出放于高速混合机中加入氧化聚乙烯蜡均

匀混合 20 min 后再在烘箱内干燥 2 h。

(2) MDPE/纳米 CaCO_3 复合材料的制备

按配方将上述处理好的 MDPE 与纳米 CaCO_3 置

于混炼机中进行塑炼, 前辊温度 $150 \sim 160^\circ\text{C}$, 后辊

温度 $165 \sim 170^\circ\text{C}$, 薄通、包辊 5 min 后下片。

(3) 铝塑复合管的制备

采用一步成型法, 按铝管成型工艺将铝板焊接

成型后, 由专用五层共挤复合模具将内层挤出机及

内层胶挤出机同时挤出的热熔材料在压力下吹胀在

薄壁铝管的内壁上, 随后将由外层挤出机及外层胶挤出机挤出的热熔材料挤到薄壁铝管的外壁上, 然后进行冷却, 在牵引机的作用下, 连续不断地挤出铝塑复合管。

1.4 性能测试

材料拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率 100 mm/min; 冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试。

管材环拉强度: 截取长度为 (25 ± 1) mm 的试样, 管环两端面与轴心线呈 $(90 \pm 2)^\circ$ 角, 将试样置于温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 的环境中静置 40 h 以上, 用电子拉伸试验机以 (50 ± 2.5) mm/min 的拉伸速率拉伸至破坏, 读取峰值。

爆破强度与静内压强度按 J/T 108 - 1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 的尺寸与形貌

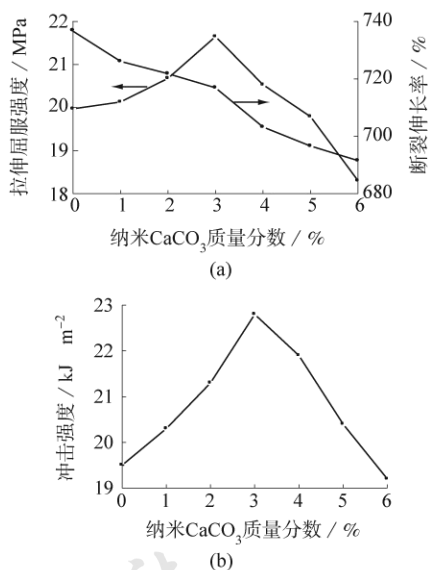
将约 1 g 纳米 CaCO_3 用 5 mL 无水乙醇浸泡, 超声分散 15 min, 通过 TEM 观察纳米 CaCO_3 的尺寸与形貌。图 1 是纳米 CaCO_3 的 TEM 照片。从图 1 可以看出, 纳米 CaCO_3 的颗粒呈立方体型, 粒径为 40 ~ 100 nm。



图 1 纳米 CaCO_3 的 TEM 照片

2.2 纳米 CaCO_3 含量对复合材料力学性能的影响

纳米 CaCO_3 含量对复合材料力学性能的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在纳米 CaCO_3 质量分数为 3% 时, 复合材料的拉伸屈服强度和冲击强度达最大值, 当加入量超过 3% 后性能降低。其原因是纳米 CaCO_3 粒子与 MDPE 之间既有物理作用又有化学作用, 当加入量少时, 纳米粒子因尺寸小、比表面积大且表面活性中心多, 与 MDPE 基体结合较好, 当受到外力时纳米 CaCO_3 粒子不易与基体脱离, 同时由于应力场的作用, 在基体内部产生很多的微变形区, 可吸收大量能量, 另外纳米 CaCO_3 粒子的存在还使 MDPE 基体的裂纹扩展受阻和钝化, 能较好



a—拉伸性能; b—冲击性能

图 2 纳米 CaCO_3 含量对复合材料力学性能的影响

地传递所承受的外应力, 消耗大量的冲击能, 从而达到增韧增强的目的。而纳米 CaCO_3 加入量过大时, 微裂纹发展成宏观开裂, 体系性能变差。

2.3 分散剂含量对复合材料拉伸性能的影响

MDPE 是非极性材料, 而 CaCO_3 是一种具有极性表面的填料, 两者相容性差, 界面结合差。因此用分散剂改善 MDPE 树脂与纳米 CaCO_3 间的相容性是至关重要的。

选择氧化聚乙烯蜡作为纳米 CaCO_3 的分散剂, 在固定纳米 CaCO_3 质量分数为 3% 的条件下添加不同用量的氧化聚乙烯蜡, 考察其对复合材料拉伸性能的影响, 结果如图 3 所示。

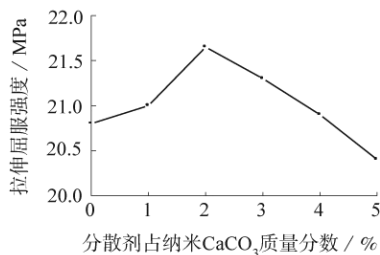


图 3 分散剂含量对复合材料拉伸性能的影响

由图 3 可以看出, 在氧化聚乙烯蜡质量分数为纳米 CaCO_3 的 2% 时, 复合材料的拉伸性能最好。当超过 2% 时, 拉伸性能随分散剂含量的增加而降低。其原因可能是氧化聚乙烯蜡既有分散剂的作用又有表面活性剂的作用, 它的加入一方面使纳米 CaCO_3 表面导入非极性键, 改善了其与 MDPE 的相容性, 另一方面使纳米 CaCO_3 表面附近 MDPE 基体的自由体积增加, 改善了复合材料的拉伸性能。在

氧化聚乙烯蜡质量分数为纳米 CaCO_3 的 2% 时, 纳米 CaCO_3 颗粒尺寸分布均匀, 改性效果最好, 拉伸性能出现峰值。当加入量增大时, 由于纳米 CaCO_3 的高表面能使得纳米 CaCO_3 颗粒之间形成絮凝结构, 出现团聚现象, 从而使得复合材料的拉伸性能降低^[2, 3]。

2.4 纳米 CaCO_3 含量对复合材料流动性能的影响

表 1 示出纳米 CaCO_3 含量对复合材料 MFR 的影响。由表 1 可以看出, 随着纳米 CaCO_3 的加入, 复合材料的 MFR 呈降低趋势, 即粘度增加, 流动性能降低。

表 1 纳米 CaCO_3 含量对复合材料 MFR 的影响

项目	纳米 CaCO_3 质量分数 /%					
	1	2	3	4	5	6
MFR/g · (10 min) ⁻¹	0.82	0.80	0.77	0.76	0.72	0.69

注: 测试温度 190℃、载荷 21.6 N。

为了更进一步探讨其流变行为, 在 190℃ 下用毛细管流变仪观测表观粘度随剪切速率的变化情况, 如表 2 所示。

表 2 表观粘度随剪切速率的变化情况

材料	剪切速率 /s ⁻¹	表观粘度 /Pa · s
MDPE	151.93	600.37
	755.49	221.48
	1747.57	114.05
	2953.42	76.56
	4391.27	52.54
	6100.69	37.73
	8135.42	29.65
	10567.04	23.97
	13503.90	19.67
MDPE/纳米 CaCO_3 复合材料	175.13	615.78
	836.03	209.93
	1832.17	113.28
	2933.40	73.84
	4121.88	55.04
	5391.81	44.11
	6737.85	37.16
	8157.27	32.14
	9648.56	28.30

由表 2 可以看出, 总体来说, 无论是 MDPE 还是 MDPE/纳米 CaCO_3 复合材料, 其表观粘度都随剪切速率的增加而降低, 出现“剪切变稀”现象, 这说明两体系均为典型的假塑性流体。由表 2 还可以看到, 在低剪切速率时, MDPE/纳米 CaCO_3 复合材料的表观粘度要比纯 MDPE 的表观粘度大, 非牛顿流动性更加显著。这说明纳米 CaCO_3 的加入降低了 MDPE 的流动性。当加入纳米 CaCO_3 后, 纳米 CaCO_3 夹杂在 MDPE 分子链之间, 吸附分子链, 增大了分

子链之间的缠结, 并且纳米 CaCO_3 本身还呈现出一定的刚性, 从而使得低剪切速率下的粘度上升。但是表 2 中表观粘度增加的程度并不大, 这可能与纳米 CaCO_3 的加入量较少 (6%) 有关。随着剪切速率的增大, 复合材料的表观粘度与纯 MDPE 的表观粘度逐渐接近。一般塑料挤出成型中剪切速率在 $10^2 \sim 10^3$ 数量级 (s^{-1}) 之间, 注射成型中剪切速率在 $10^3 \sim 10^5$ 数量级 (s^{-1}) 之间, 因此, MDPE/纳米 CaCO_3 复合材料仍然具有良好的加工性能。

2.5 改性塑料层的铝塑复合管性能

将纳米 CaCO_3 和分散剂用于铝塑复合管生产, 满足 J/T 108-1999《中华人民共和国城镇建设行业标准》对铝塑复合管的要求。对纳米 CaCO_3 改性的 MDPE 铝塑复合管进行了 3 组爆破强度、静内压强度和环拉强度试验, 并与未改性的铝塑复合管进行比较, 数据列于表 3。

表 3 几种铝塑复合管的性能比较

塑料层材料	爆破强度 /MPa		静内压强度 /h		环拉强度 /kN	
	实验值	标准值	实验值	标准值	实验值	标准值
未改性料	6.9	≥ 5.0	10.8	≥ 10	2.595	≥ 2.5
改性料 1	7.0		11.0		2.593	
改性料 2	7.4		13.5		2.611	
改性料 3	7.5		12.8		2.608	

注: 改性料 1、改性料 2、改性料 3 即纳米 CaCO_3 的质量分数分别为 1%、3%、5% 的 MDPE/纳米 CaCO_3 复合材料。

由表 3 可以看出, 纳米 CaCO_3 改性 MDPE 铝塑复合管的性能有显著提高, 且在纳米 CaCO_3 的质量分数为 3% 时有最佳值, 达到了预期目标, 改性铝塑复合管的性能均满足标准要求。纳米 CaCO_3 的加入也改变了以往 MDPE 因依赖进口而引起的价格及其它问题, 极大促进了 MDPE 的实际应用。

3 结论

- (1) 在 MDPE 树脂中加入质量分数为 3% 的纳米 CaCO_3 时, 复合材料的力学性能达到最佳值。
- (2) 以氧化聚乙烯蜡作为分散剂, 当其质量分数为纳米 CaCO_3 的 2% 时, 复合材料的性能最佳。
- (3) MDPE/纳米 CaCO_3 复合材料的流动性随纳米 CaCO_3 的增加而略微降低, 但是仍具有良好的加工性能。
- (4) MDPE/纳米 CaCO_3 铝塑复合管的各项性能指标有较大提高, 均满足标准要求。

参考文献

1 李振中, 李冬红, 温变英. 无机纳米粒子填充改性聚合物的研究进展. 塑料, 2001, 14(8): 25

2 于建, 毛宇. PP/ CaCO_3 复合体系性能及其影响因素. 中国塑料,

1999, 13(9): 52

3 吕彦梅,唐华杰,候馨. 刚性增韧塑料. 塑料科技, 1999(1): 33

DEVELOPMENT OF Al/MODIFIED MDPE COMPOSITE PIPE

Wang Rui, Xie Yan, Pan Jiongxi

(Institute of Polymer Materials and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT The influence of different dosages of nano-CaCO₃ and dispersant on the properties of middle density polyethylene (MDPE) plastic layer in Al/plastic composite pipe was studied, and Al/modified MDPE composite pipe was developed. The properties of modified Al/plastic composite pipe was tested. The results showed that proper amount of nano-CaCO₃ treated by dispersant could apparently improve the properties of plastic layer, and the Al/plastic composite pipe could satisfy the requirements of standard.

KEYWORDS middle density polyethylene, Al/plastic pipe, nano-CaCO₃, dispersant

欢迎订阅 《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 90 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠价 500 元。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 45 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	4	24	30
1997	6	5	30	36
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
合计	152		664.8	700(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	42
1999	4	3.5	14	64
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
合计	47		247	260(优惠)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079