

铝/改性PE复合管的研究

郭红革^{1,2} 葛涛² 段予忠² 杨金平² 郭晓红²

(1. 天津大学, 天津 370002; 2. 青岛科技大学, 青岛 266042)

摘要 研究了在铝塑复合管的PE层配方中加入不同种类 CaCO_3 和分散剂对PE层力学性能的影响,并对改性后的铝塑复合管的爆破强度、耐静压时间、环拉力等进行了测试。结果表明,加入适当分散剂处理的纳米 CaCO_3 改性的PE层的性能明显提高,并且制得的管材各项性能指标均满足标准要求。

关键词 纳米 CaCO_3 铝塑复合管 爆破强度 耐静压时间 环拉力

聚乙烯(PE)作为压力管道材料已有50年的历史,与其它管道材料相比,PE本身具有韧性好、耐腐蚀、质量轻及成本低等优点,在管道应用中具有独特优势。20世纪80年代末期,世界上出现了用作压力管的高密度聚乙烯(HDPE)树脂,称为PE100。PE100最早是比利时SOLVAY公司利用双峰聚合工艺和丁烯共聚单体于1989年开发出来的。BOREALIS公司于1993年、BP和HOECHST公司于1996年相继推出了各自的PE100产品。PE100不仅提高了管材的长期静液压强度,其最小爆破强度可达到10 MPa,而且具有优异的耐裂缝快速增长的能力^[1]。

铝塑复合管是20世纪70年代英国发明的新一代化学建材管道,可用于冷热自来水、酸、碱、盐等各种液体,燃气等工业和民用介质的输送。冷水铝塑管的塑料部分通常采用HDPE,热水铝塑管通常采用硅烷交联的HDPE。

纳米材料改性的PE复合管材可提高致密性、强度、环刚度,同时还可提高耐冲击、耐腐蚀、耐低温等性能,制品无毒、使用寿命长^[2]。

在通用塑料中加入纳米粒子能使其达到工程塑料的某些性能。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变化,产生了普通 CaCO_3 所不具备的体积效应、表面效应和宏观量子隧道效应,将其应用到铝塑复合管的PE原料中,期望能提高管材表面光泽度,并达到增韧、抗菌杀菌等功能化和工程塑料化的目的^[3~5],以拓宽铝塑复合管的应用领域。

1 实验部分

1.1 主要原料

硅烷交联PE: 韩国LG公司;

耐高温PE: HT-100, 北京化工研究院;

氧化聚乙烯蜡: 美国联合信号公司;

纳米 CaCO_3 : 内蒙古纳米高新材料公司;

超细 CaCO_3 : 山东淄博双丰化工有限公司;

普通 CaCO_3 : 山东泗水化工厂。

1.2 仪器与设备

注塑机: SP-130型, 香港震雄机械有限公司;
开放式炼胶机: S(X)K-160型, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: XLB-400型, 上海橡胶机械厂;
电子拉伸试验机: WDS-10型, 济南试验机厂;
冲击试验机: X CJ-40型, 承德市试验机厂;
软化点试验机: RW-3型, 承德市试验机厂。

1.3 性能测试

(1) 试样 拉伸性能按GB/T 1040-1992测试; 冲击性能按GB/T 1843-1996测试。

(2) 管材交联度 按德国标准DIN 2655的B法测试。

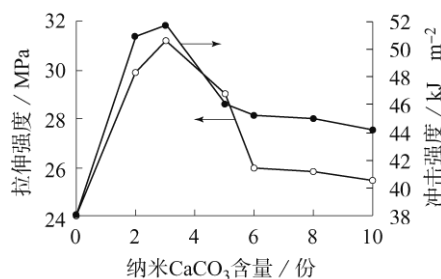
(3) 管材环拉力 截取长度为 (25 ± 1) mm的试样, 管环两端面与轴心线呈 $(90 \pm 2)^\circ$ 角, 将试样置于温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度 $(50 \pm 5)\%$ 的环境中静置40 h以上, 用两根直径为4 mm钢棒插入管中, 固定在电子拉伸试验机两端, 焊缝与拉伸方向成 90° 角, 以 (50 ± 2.5) mm/min的速度拉伸至破坏, 读取峰值。

(4) 爆破强度与耐静压时间 根据CJ/T 108-1999标准, 由4DY-15/80型电动试压泵、Y90-4三相异步电动机、D₁-L₂H₁型高压直通单向阀、夹具、恒温水箱等自制而成的压力试验机测定。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 含量对PE力学性能的影响

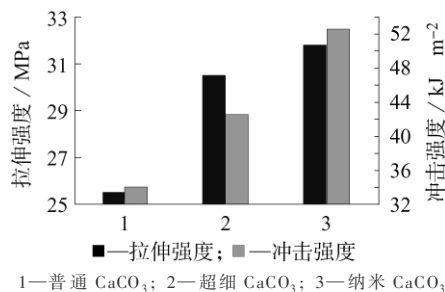
考察了纳米 CaCO_3 含量对PE力学性能的影响, 结果如图1所示。

图1 纳米CaCO₃含量对PE力学性能的影响

由图1可知,加入3份纳米CaCO₃时,其拉伸强度和冲击强度值最大,其后强度先快速后缓慢降低。这是因为纳米粒子与PE之间既有物理作用又有化学作用,当加入量少时,粒子因尺寸小、比表面积大且表面活性中心多,与PE基体结合加强,相容性比较好。当受到外力时粒子不易与基体脱离,且由于应力场的作用,在基体内产生很多的微变形区,吸收大量能量,同时纳米粒子的存在使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,这决定了纳米粒子能较好地传递所承受的外力,消耗大量冲击能,从而达到增韧增强的目的。但若纳米粒子含量过多,微裂纹容易发展成宏观开裂,体系性能变差^[6]。

2.2 CaCO₃ 粒径对PE力学性能的影响

由于纳米CaCO₃在含量3份时性能最好,因此选择添加3份不同粒径的CaCO₃考察对PE力学性能的影响,结果见图2。

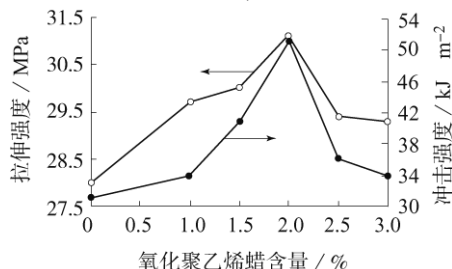
图2 CaCO₃粒径对PE力学性能的影响

由图2可知,随着CaCO₃粒径减小,拉伸强度和冲击强度显著提高。由于不同粒径CaCO₃的比表面积不同,活性不同,因而呈现不同的体积效应。当粒径较大时,粒子与基体的结合较差,受到外力时,易与基体脱离,产生空化效应,引起应力集中,从而引发裂纹导致整个材料的破坏,所以不同粒径CaCO₃对PE改性效果不同,以纳米CaCO₃的改性效果最好。

2.3 分散剂对纳米CaCO₃改性PE力学性能的影响

优选了氧化聚乙烯蜡作为纳米CaCO₃的分散

剂,添加不同用量进行试验,结果如图3所示。

图3 氧化聚乙烯蜡含量对纳米CaCO₃改性PE力学性能的影响

由图3可知,当氧化聚乙烯蜡含量为纳米CaCO₃含量的2%时,力学性能最好。纳米粒子具有粒径小、比表面积大、孔隙率大、表面能高等特点,因此纳米粒子本身极易团聚,要想得到单个分散的纳米粒子非常困难,加入氧化聚乙烯蜡作为分散剂比不加效果要好。据文献报道^[7],氧化聚乙烯蜡的加入既起到分散剂的作用又起到表面活性剂的作用,可增加表面活性,改善分散效果。PE是非极性聚合物,纳米CaCO₃是一种表面极性的粒子,两者相容性差,不能形成具有较高结合强度的相界面,氧化聚乙烯蜡的加入一方面使纳米CaCO₃表面导入非极性键,改善了相容性,另一方面使PE基体自由体积在纳米CaCO₃表面附近增加,改善复合体系的力学性能。加入氧化聚乙烯蜡有一最佳值,是因为加入量对纳米CaCO₃颗粒尺寸分布有影响,随着加入量的增加,颗粒尺寸分布趋向均匀且粒径减小,随之出现一个颗粒分布最佳值,高于该值,颗粒之间形成絮凝结构^[8]。

2.4 改性PE层的铝塑复合管性能

将加入纳米CaCO₃和分散剂的最佳配方用于铝塑复合管的试生产,取样测其性能,以检验是否满足CJ/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。

将最佳纳米CaCO₃配方加入硅烷交联PE热水管原料中,检测其交联度,结果见表1。由表1可知,三组结果均满足标准要求。

表1 交联聚乙烯管交联度

序号	试验值 / %	标准值 / %
1	71.11	≥65
2	68.80	
3	73.96	

对纳米CaCO₃改性PE层的1216 mm铝塑复合热水管进行了三组爆破强度、耐静压时间和环拉力试验,并与未改性的1216 mm热水管进行对比,

结果见表 2。

表 2 1216 mm 铝塑复合热水管性能

试样	爆破强度		耐静压时间		环拉力	
	试验值/MPa	标准值/MPa	试验值/h	标准值/h	试验值/kN	标准值/kN
未改性	7.3	≥5.0	13	≥10	2.602	≥2.5
改性 1	6.7		11		2.523	
改性 2	7.6		11.5		2.595	
改性 3	6.6		12.5		2.528	

由表 2 可知,与未改性管材相比,性能变化不大,均满足标准要求。

据理论推断,经纳米 CaCO₃ 改性的铝塑复合管性能应该有显著提高,但实际变化不大,可能与多方面因素有关,一是由于纳米 CaCO₃ 的加入导致 PE 熔体粘度增加,使流动性不好;二是纳米 CaCO₃ 还存在分散不完善的情况。上述问题加以解决后有望拓宽铝塑复合管在不同介质中的应用。

3 结论

(1) 在聚乙烯中加入 3 份纳米 CaCO₃ 其拉伸强度和冲击强度达到最大值。

(2) 在聚乙烯中加入等量的纳米 CaCO₃、超细 CaCO₃、普通 CaCO₃,以纳米 CaCO₃ 的改性效果最好。

(3) 选用氧化聚乙烯蜡作分散剂,用量为纳米 CaCO₃ 的 2%,使体系性能最佳。

(4) 所得最佳配方生产的纳米 CaCO₃ 改性铝塑复合管的各项性能指标均满足标准要求。

参考文献

1 宁家成,柳春琦.聚乙烯管材发展概况.塑料工业,2002,30(2):1
2 杨安.我国铝塑复合管市场.现代塑料加工应用,1999,11(2):44
3 杨中文,刘西文.纳米技术在高分子材料改性中的应用.现代塑料加工应用,1999,11(6):38
4 鲁德平,管蓉,王必勤.纳米塑料在高分子材料中的应用.现代塑料加工应用,2001,13(5):55
5 李振中,李东红,温变英.无机纳米粒子填充改性聚合物的研究进展.塑料,2001,30(1):44
6 罗忠富,黄锐,卢艾.纳米 CaCO₃ 增强增韧 HDPE 复合材料的研究.中国塑料,2000,14(8):25
7 于建,毛宇.PP/CaCO₃ 复合体系性能及其影响因素.中国塑料,1999,13(9):52
8 吕彦梅,唐华杰,侯馨.刚性增韧材料.塑料科技,1999(1):33

Al/MODIFIED PE COMPOSITE PIPES

GuoHongge^{1,2}, Ge Tao², Duan Yuzhong², Yang Jinping², Guo Xiaohong²

(1. Tianjin University, Tianjin 370002, China; 2. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT The reflection of adding different kinds of CaCO₃ and dispersing agent on the mechanical properties of PE layer in Al/plastic pipe was studied, and the hoop tensile force, bursting strength and time resisting the static pressure of the modified Al/Plastic pipe were also tested. The results show that adding appropriate amount of dispersing agent can apparently improve the property of nano-CaCO₃ modified PE layer and the Al/plastic pipe made of it meet the requirement of CJ/T 108-1999 standard.

KEYWORDS nano-CaCO₃, Al/plastic pipe, bursting strength, time resisting static pressure, hoop tensile force

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

- 1. 阻燃剂:十溴联苯醚(DE - 83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酞、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS - 64HW)(适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC - 58、BC - 52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯系列阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)。
- 2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。
- 3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。
- 4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址:北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编:100085
电话:(010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真:(010) 82895068
http://www.polyadd.com E-mail:ustczh@sina.com sales@polyadd.com