



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103589069 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201310608858. 1

(22) 申请日 2013. 11. 26

(71) 申请人 青岛科技大学

地址 266042 山东省青岛市四方区郑州路
53 号

(72) 发明人 贺爱华 邵华锋

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006. 01)

C08L 23/14 (2006. 01)

C08L 23/20 (2006. 01)

B29B 9/06 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料及其制备方法 and 用途

(57) 摘要

本发明涉及一种高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料及其制备方法和用途,属于高分子材料领域。该复合材料的基体树脂由 99 ~ 50wt% 聚丙烯树脂和 1 ~ 50wt% 聚丁烯树脂组成,并添加无机填料、抗氧剂、光稳定剂、耐刮擦助剂、色母料和成核剂。采用双螺杆挤出机挤出共混法制备。所制备的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料具有突出的抗冲击性和良好的刚性及加工性能,适用于车用塑料、托盘、电线电缆、电器外壳使用。

1. 一种高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 由以下原料构成(以重量份数计, 其中聚丙烯树脂与聚丁烯树脂的总质量份数为 100 份):

聚丙烯树脂 99 ~ 50 份

聚丁烯树脂 1 ~ 50 份

无机填料 0 ~ 30 份

抗氧化剂 0.1 ~ 3 份

光稳定剂 0.1 ~ 2 份

耐刮擦助剂 0 ~ 5 份

色母料 0.1 ~ 3 份

成核剂 0.1 ~ 5 份。

2. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 所述聚丁烯树脂为丁烯均聚物或者丁烯与除丁烯外 2 ~ 8 个碳原子的 α - 烯烃共聚物中的一种或两种混合, 熔体流动速率(190℃, 负荷 2.16kg)0.01 ~ 50g/10min, 由核磁共振测得的聚丁烯树脂等规度 mmm% 为 50 ~ 95%, 优选 75 ~ 95%。

3. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 所述聚丙烯树脂为均聚聚丙烯、共聚聚丙烯或抗冲聚丙烯的一种或几种混合, 其熔体流动速率(230℃, 负荷 2.16kg)0.1 ~ 50g/10min。

4. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 所述抗氧化剂为四 [β - (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯、 β - (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸正十八碳醇酯、硫代二丙酸二硬脂醇酯、三 [2,4- 二叔丁基苯基] 亚磷酸酯、双 (2,4- 二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯、2- 羟基 -4- 正辛氧基二苯甲酮、2-(2'- 羟基 -3'- 叔丁基 -5'- 甲基苯基) -5- 氯代苯并三唑、双 (2,2,6,6- 四甲基 -4- 哌啶基) 癸二酸酯中的一种或几种混合, 优选四 [β - (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯和三 [2,4- 二叔丁基苯基] 亚磷酸酯。

5. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 所述无机填料为碳酸钙、滑石粉、云母、氢氧化镁、二氧化硅、蒙脱土中的一种或几种混合, 用量为聚丙烯和聚丁烯树脂总用量的 0-30wt. %, 其中优选 5-15wt. %。

6. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 所述成核剂为二苯叉山梨醇、二(对-甲基苯叉)山梨醇、2,2'-亚甲基双(4,6-特丁基苯酚)磷酸铝、2,2'-亚甲基双(4,6-特丁基苯酚)磷酸钠、2,2'-亚甲基双(4,6-特丁基苯酚)磷酸钾、二酰胺类化合物及其衍生物中的一种或两种及两种以上混合, 优选二苯叉山梨醇 (DBS), 成核剂的用量为聚丙烯和聚丁烯树脂总用量的 0.1-5wt. %, 优选 0.2-2wt. %。

7. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 所述光稳定剂为二苯甲酮类和受阻胺类中的一种或两种以上混合, 优选受阻胺 783 光稳定剂; 耐刮擦剂为乙基三甲氧基硅烷低聚物、己基三甲氧基硅烷低聚物、乙基三乙氧基硅烷低聚物、乙烯基三乙氧基硅烷低聚物、烃类润滑油和滑石粉中的一种或两种以上混合, 优选乙基三甲氧基硅烷低聚物 (TMA), 用量分别为聚丙烯和聚丁烯树脂总用量的 0.1-2wt. % 和 0-5wt. %; 所述色母为聚丙烯专用色母。

8. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料, 其特征在于, 具体制备步骤是:

将聚丁烯、聚丙烯、光稳定剂、抗氧剂、无机填料、成核剂及耐刮擦剂等在高速混合机中混合后,加入到长径比 30-50:1 的双螺杆挤出机中熔融分散,挤出造粒,工艺为:一区 180 ~ 200℃,二区 200 ~ 215℃,三区 210 ~ 225℃,四区 220 ~ 230℃,机头 230℃,熔体压力 10-18MPa。

9. 权利要求 1 所述的高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料,其特征在于,具有突出的抗冲击性、良好的刚性和加工性能,适用于汽车内外饰件、托盘、电线电缆、电器外壳使用。

一种高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高抗冲聚丙烯 / 聚丁烯复合材料及其制备方法和用途,属于高分子材料领域。

背景技术

[0002] 近年来我国的汽车、电器等工业迅速发展,特别是轿车和家电的产销量一直保持较高增长速度,中国已成为全球举足轻重的汽车和家电的消费市场。在保证安全前提下,轻量化和塑料一体化是发展趋势。目前汽车用塑料占到塑料总量的 15% 以上,而聚丙烯材料占到车用塑料的 40% 以上,总消耗量已达 50 万吨。其中 80% 以上的聚丙烯材料适用于生产汽车保险杠,可以起到降低成本、易于轻量化、可循环再利用等。在家电行业,塑料用量占 40% 以上,产品塑料化已成为家电行业重要发展方向之一,塑料已成为家电领域应用量增长速度最快的材料。聚丙烯具有原料来源丰富、合成工艺简单且现代化大规模生产、密度较金属低、价格低、具有良好的强度、加工性能好等特点,但也存在耐低温冲击性能不佳、成型收缩率大、易老化、耐热性以及耐老化性差等缺点。

[0003] 由于聚丙烯存在的上述缺陷,在汽车及家电领域使用时常采用改性的方法来提高聚丙烯材料的使用性能,目前多采用共聚聚丙烯或者抗冲聚丙烯作为改性的基材:SP179 是中流动性超高冲击强度共聚聚丙烯的牌号,具有较高的冲击性能和良好的加工性能,是汽车保险杠的优选材料(现代塑料加工应用,2006,18(4):11-14)。CN 102649854 公布了一种聚丙烯组合物及其制备方法,采用高流动高抗冲共聚聚丙烯添加到聚丙烯树脂中,从而获得了具有良好刚韧平衡和涂装性能的聚丙烯组合物。CN 102558736 公布了一种可以在汽车仪表盘中使用的聚丙烯共混材料,采用了 POE 作为增韧剂,提高聚丙烯基体的抗冲击性能,并且为了解决 POE 弹性体和聚丙烯之间的相容性,加入 2 ~ 10 份聚丁烯作为相容剂改善挤出物的外观形貌。CN 102924807 和 CN 101759923 公布的汽车保险杠用料用聚丙烯共混材料,其中均需加入不同种类的增韧剂及极性聚合物和较大填充量的无机填料作为增韧改性剂和填充补强剂。家电行业目前使用最多的是 HIPS 和 ABS 作为塑料外壳,为提高材料的刚性、韧性、表面质量以及降低成本,通常采用无机填料和弹性体等进行改性。而目前无论是汽车用塑料材料还是家电行业,一体化、单一化的发展趋势所要求的是尽量减少塑料的使用品种,并且减少塑料中各种性质不同的助剂和无机填料的种类和用量。极大填充量的无机填料会影响到塑料回收和再利用。

[0004] 聚丁烯是丁烯单体经过配位聚合得到的,根据其等规度不同,可以作为高强度的塑料、热塑性弹性体以及弹性体材料使用。聚丁烯材料具有突出的耐蠕变性、抗冲击性和耐环境应力开裂性,尤其是其抗冲击性能优异,可以在汽车保险杠材料中使用。有研究报告聚丙烯和聚丁烯热塑性弹性体共混体系进行研究发现,随着聚丁烯热塑性弹性体用量的增加,共混体系的断裂伸长率和冲击强度均明显提高(中国塑料,2004,18(7):28;塑料,2006,35(3):13)。

发明内容

[0005] 针对上述提到的目前汽车和家电用塑料存在的问题,本发明的目的之一是提供一种质轻、易加工、性能优异、易于回收再利用的聚丙烯/聚丁烯复合材料。

[0006] 针对聚丙烯树脂存在的耐低温冲击性能不佳、成型收缩率大、易老化、耐热性以及耐老化性差等缺点,本发明的目的之二是提供具有突出抗冲击性、相容性和尺寸稳定性良好的聚丙烯/聚丁烯复合材料的配方及制备方法。

[0007] 本发明的高抗冲聚丙烯/聚丁烯复合材料的配方(质量份数,聚丙烯树脂与聚丁烯树脂的总质量份数为100份):

[0008] 聚丙烯树脂 99~50份

[0009] 聚丁烯树脂 1~50份

[0010] 无机填料 0~30份

[0011] 抗氧剂 0.1~3份

[0012] 光稳定剂 0.1~2份

[0013] 耐刮擦助剂 0~5份

[0014] 色母料 0.1~3份

[0015] 成核剂 0.1~5份

[0016] 所述聚丙烯树脂为均聚聚丙烯、共聚聚丙烯或抗冲型聚丙烯中的一种或及几种混合,树脂在温度为230℃,负荷为2.16kg条件下测试的熔体流动速率为0.1~50g/10min。

[0017] 所述的聚丁烯树脂为丁烯均聚物或者丁烯与除丁烯外2~8个碳原子的 α -烯炔共聚物中的一种或两种混合,树脂在温度为190℃,负荷为2.16kg条件下测试的熔体流动速率为0.01~50g/10min;核磁测试等规度mmmm=50~95%,优选75~95%。所述聚丁烯树脂的加入可以提高聚丙烯树脂的韧性和尺寸稳定性,改善加工性能。

[0018] 所述抗氧剂为受阻酚类、亚磷酸酯类抗氧剂、受阻胺类或两者及以上混合。包括但不限于四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、硫代二丙酸二硬脂醇酯、三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,优选四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(1010)和三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯(168)。

[0019] 所述成核剂为芳基羧酸盐类、山梨醇类、支化酰胺类或两种及两种以上混合。包括但不限于二苯叉山梨醇、二(对-甲基苯叉)山梨醇、2,2'-亚甲基双(4,6-特丁基苯酚)膦酸铝、2,2'-亚甲基双(4,6-特丁基苯酚)膦酸钠、2,2'-亚甲基双(4,6-特丁基苯酚)膦酸钾、二酰胺类化合物及其衍生物,优选二苯叉山梨醇(DBS),成核剂的用量为聚丙烯和聚丁烯树脂总用量的0.1~5wt.%,优选0.2~2wt.%。

[0020] 所述的高抗冲聚丙烯/聚丁烯复合材料,其特征在于,所述无机填料为碳酸钙、滑石粉、云母、氢氧化镁、二氧化硅、蒙脱土中的一种或几种混合,用量为聚丙烯和聚丁烯树脂总用量的0~30wt.%,其中优选5~15wt.%。

[0021] 所述光稳定剂为二苯甲酮类和受阻胺类中的一种或两种以上混合,优选受阻胺783光稳定剂;耐刮擦剂为乙基三甲氧基硅烷低聚物、己基三甲氧基硅烷低聚物、乙基三

乙氧基硅烷低聚物、乙烯基三乙氧基硅烷低聚物、烃类润滑油和滑石粉中的一种或两种以上混合,优选乙基三甲氧基硅烷低聚物(TMA)。用量分别为聚丙烯和聚丁烯树脂总用量的 0.1-2wt.% 和 0-5wt.%。

[0022] 所述色母为聚丙烯专用色母。

[0023] 本发明所述的汽车保险杠用聚丁烯 / 聚丙烯共混材料的制备方法包括以下步骤:

[0024] (1) 将聚丁烯、聚丙烯、无机填料、抗氧化剂、光稳定剂、耐刮擦助剂、色母料和成核剂按照所述比例进行配料,并在高速搅拌机混合均匀;

[0025] (2) 将步骤(1)得到的混合好的物料,通过双螺杆挤出机挤出、造粒。

[0026] 所述的双螺杆挤出机的长径比 30-50:1。

[0027] 所述的挤出造粒工艺为:一区 180 ~ 200°C,二区 200 ~ 215°C,三区 210 ~ 225°C,四区 220 ~ 230°C,机头 230°C,熔体压力 10-18MPa。

[0028] 本发明制备的聚丁烯 / 聚丙烯复合材料,具有突出的抗冲击性能、优良的相容性、尺寸稳定性和加工性,没有添加任何极性聚合物,适用于汽车外饰件和内饰件,如仪表板、控制台、门板、保险杠、侧面防护面板、门槛等以及托盘、电线电缆、电器外壳等。

具体实施方式

[0029] 以下实施例是为了更好地解释本发明,但,并不是对本发明权利要求书的限制。

[0030] 拉伸屈服强度依据 GB/T1040-2006 测试,采用 I 型哑铃型试样,测试温度 23°C;熔体流动速率(MFR)依据 GB/T3682-2000 的标准测试;弯曲模量依据 GB/T9341-2008 测试,测试温度为 23°C;室温 Izod 缺口冲击强度依据 GB/T1843-2008 标准测试, A 型缺口,摆锤 2.75J;维卡软化温度依据 GB/T1633-2000 标准测试,负荷 50N,升温速度 50°C/min;收缩率依据 GB15585-1995 标准测试。

[0031] 实施例 1 ~ 3

[0032] 按表 1 提供的组分和配方(按照重量百分比计,以下实施例均同)称重物料,在高速搅拌机中混合 5 分钟后,在长径比 45、直径 50 的双螺杆挤出机中挤出造粒得到聚丁烯 / 聚丙烯复合材料。所用聚丁烯为均聚聚丁烯,核磁测试的等规度 mmmm=90%,其熔体流动速率(190°C,负荷 2.16kg)为 5.5g/10min;聚丙烯为抗冲聚丙烯 8003,等规度 92%,其熔体流动速率(230°C,负荷 2.16kg)为 13g/10min,弯曲模量 1250MPa,冲击强度 60J/M。挤出机各个区间温度为:一区 180°C,二区 200°C,三区 200°C,四区 230°C,机头 230°C,熔体压力 17MPa。

[0033] 性能测试结果见表 2。

[0034] 表 1 实施例 1 ~ 3 及对比例 1 的组分及配方

[0035]

组分(重量份数)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
聚丙烯	80	70	99	100
聚丁烯	20	30	1	0
成核剂 DBS	1.5	1.5	1.5	1.5

抗氧剂 1010	0.1	0.1	0.1	0.1
抗氧剂 168	0.2	0.2	0.2	0.2
碳酸钙	25	25	25	25
光稳定剂 783	0.8	0.8	0.8	0.8
耐刮擦剂 TMA	2	2	2	2
聚丙烯专用色母 zzcy	2	2		2

[0036] 表 2 实施例 1 ~ 3 及对比例 1 的性能

[0037]

测试项目	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
熔体流动速率	g/10min	11	10.5	12	13.8
拉伸屈服强度	MPa	25	23	25	33
收缩率	%	0.6	0.5	0.5	3
室温 Izod 缺口冲击强度	kJ/M ²	32	40	30	85
弯曲强度	MPa	41	40	43	50
弯曲模量	MPa	1100	1050	1120	1240
维卡软化温度	°C	112.5	110	107	104

[0038] 对比例 1

[0039] 按表 1 提供的组分和配方(按照重量百分比计,以下实施例均同)称重物料,在高速搅拌机中混合 5 分钟后,在长径比 45 的、直径 50 的双螺杆挤出机中挤出造粒得到聚丙烯材料。除不使用聚丁烯外,其余参数和加工条件同实施例 1。

[0040] 从对比例和实施例的测试结果能够看出,通过适当的配比和优化的加工工艺条件,能够制备出具有汽车保险杠性能要求的聚丙烯 / 聚丁烯复合材料。在弯曲模量基本变化不大的前提下,室温悬臂梁缺口冲击强度比纯聚丙烯增加了 5 倍以上,冲击性能大大提高。

[0041] 实施例 4 ~ 6

[0042] 按表 3 提供的组分和配方(按照重量百分比计,以下实施例均同)称重物料,在高速搅拌机中混合 5 分钟后,在长径比 45 的、直径 50 的双螺杆挤出机中挤出造粒得到聚丁烯 / 聚丙烯复合材料。所用聚丁烯为核磁测试的等规度 $m_{mm} = 78\%$ 均聚聚丁烯,其熔体流动速率(190°C, 负荷 2.16kg)为 0.8g/10min;聚丙烯为均聚聚丙烯,其熔体流动速率(230°C, 负荷 2.16kg)为 20g/10min,弯曲模量 1.4GPa,冲击强度 30J/M。挤出机各个区间温度为:一区 180°C,二区 200°C,三区 200°C,四区 230°C,机头 230°C,熔体压力 17MPa。

[0043] 性能测试结果见表 4。

[0044] 从表 4 测试结果能够看出,通过适当的配比和优化的加工工艺条件,能够制备出满足汽车和家电用塑料要求的聚丙烯 / 聚丁烯复合材料。通过改变成核剂的用量,其聚丙烯 / 聚丁烯复合材料的室温悬臂梁缺口冲击强度和弯曲模量均可以达到汽车保险杠用料的指标。韧性优于纯聚丙烯。

[0045] 表 3 实施例 4 ~ 6 的组分及配方

[0046]

组分	实施例 4	实施例 5	实施例 6
聚丁烯	27	5	30
聚丙烯	73	95	70
成核剂 DBS	0	1	2
抗氧化剂 1076	0.1	0.1	0.1
抗氧化剂 168	0.2	0.2	0.2
碳酸钙	25	25	25
光稳定剂 783	0.8	0.8	0.8
耐刮擦剂 TMA	2	2	2
聚丙烯专用色母 zcy	2	2	2

[0047] 表 4 实施例 4 ~ 6 的性能

[0048]

测试项目	单位	实施例 4	实施例 5	实施例 6
拉伸屈服强度	MPa	23	26	29
收缩率	%	0.6	0.8	0.8
室温 Izod 缺口冲击强度	kJ/M ²	260	220	280
弯曲模量	MPa	900	1160	1280
维卡软化温度	°C	112.5	110	115

[0049] 实施例 7 ~ 8

[0050] 按表 5 提供的组分和配方(按照重量百分比计,以下实施例均同)称重物料,在高速搅拌机中混合 5 分钟后,在长径比 45 的、直径 50 的双螺杆挤出机中挤出造粒得到聚丁烯 / 聚丙烯复合材料。所用聚丁烯 a 为核磁测试等规度 mmmm=91% 的均聚聚丁烯,其熔体流动速率(190°C, 负荷 2.16kg)为 0.8g/10min;聚丁烯 b 为核磁测试等规度 mmmm=63% 的均聚聚丁烯,其熔体流动速率(190°C, 负荷 2.16kg)为 0.8g/10min;聚丙烯为共聚聚丙烯 EPF30R,其

熔体流动速率(230℃, 负荷 2.16kg)为 15g/10min。挤出机各个区间温度为:一区 180℃, 二区 200℃, 三区 200℃, 四区 230℃, 机头 230℃, 熔体压力 17MPa。

[0051] 性能测试结果见表 6。

[0052] 从表 6 测试结果能够看出, 采用高等规度的聚丁烯在保持聚丙烯原有的高弯曲模量的同时冲击强度大幅度提高。而采用低等规度聚丁烯所制得的共混材料冲击强度优异, 但弯曲模量降低较多。两种聚丁烯改性的聚丙烯复合材料的韧性均优于纯共聚聚丙烯。可以满足在汽车、托盘、家电用塑料场合使用。

[0053] 表 5 实施例 7 ~ 8 的组分及配方

[0054]

组分	实施例 7	实施例 8
聚丁烯 a	20	0
聚丁烯 b	0	20
聚丙烯	80	80
成核剂 DBS	1	1
抗氧化剂 1076	0.1	0.1
抗氧化剂 168	0.2	0.2
碳酸钙	25	25
光稳定剂 783	0.8	0.8
耐刮擦剂 TMA	2	2
聚丙烯专用色母 zzcy	2	2

[0055] 表 6 实施例 7 ~ 8 的性能

[0056]

测试项目	单位	实施例 7	实施例 8
拉伸屈服强度	MPa	30	20
收缩率	%	0.7	0.5
室温 Izod 缺口冲击强度	kJ/M ²	330	410
弯曲模量	MPa	1235	980
维卡软化温度	℃	112.5	110