



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101759934 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200810207579. 3

*C08K 3/34* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 23

*C08K 3/26* (2006. 01)

(73) 专利权人 上海普利特复合材料股份有限公司

(56) 对比文件

地址 200081 上海市虹口区四平路 421 弄 20 号 2 楼

CN 1986627 A, 2007. 06. 27, 说明书第 2 页第 18 行至第 3 页第 3 行、第 3 页第 29 行至第 4 页第 29 行.

(72) 发明人 张新亚 张鹰 张祥福 周文

CN 1406792 A, 2003. 04. 02, 说明书第 1 页第 4-7 段.

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有限公司 31227

审查员 祝鹏

代理人 傅戈雁

(51) Int. Cl.

*C08L 23/16* (2006. 01)

*C08L 23/06* (2006. 01)

*C08K 13/04* (2006. 01)

*B29B 9/00* (2006. 01)

*B29C 47/92* (2006. 01)

*B29C 47/10* (2006. 01)

*C08K 7/08* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高流动、高韧性、低收缩率填充改性聚丙烯材料

(57) 摘要

本发明公开了一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,按以下重量百分比计的原料配制成:聚丙烯 45~80%,粉状聚乙烯 5~18%,无机填料 8~25%,钙盐晶须 5~12%,抗氧剂 0.1~1%,其他助剂 0~2%,本发明的优点是:1、本发明通过加入适量粉状聚乙烯明显改善了无机填料在复合材料体系中的分散能力,进而提高聚丙烯复合材料的流动性;2、通过采用粒径较小的无机填料,克服以往无机填料填充聚丙烯材料韧性不足的缺点;3、同时通过侧向喂料的办法,将钙盐晶须加入到挤出机中,保持了晶须原有的长径比特性,充分发挥了晶须降低收缩率的作用。

CN 101759934 B

1. 一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,按以下重量百分比计的原料配制成:

聚丙烯	45~80%
粉状聚乙烯	5~18%
无机填料	8~25%
钙盐晶须	5~12%
抗氧化剂	0.1-1%;

所述的粉状聚乙烯是由合成塔直接合成出来的未经加工处理的粉状聚乙烯,其粉体粒径在 45 微米~850 微米之间,在  $190^{\circ}\text{C} \times 2.16\text{kg}$  测试条件下,熔体流动速率在 20~40g/10min 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,其特征在于:在  $230^{\circ}\text{C} \times 2.16\text{kg}$  的测试条件下,所述的聚丙烯为熔体流动速率在 20~60g/10min 之间的嵌段共聚聚丙烯。

3. 根据权利要求 2 所述的一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,其特征在于:所述的嵌段共聚聚丙烯的共聚单体为乙烯,其含量在 4~10mol% 的范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,其特征在于:所述的无机填料为滑石粉、碳酸钙和硅灰石中的一种或几种的混合物,其粒径范围为 0.5~2.5 微米。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,其特征在于:所述的钙盐晶须是硫酸钙晶须和碳酸钙晶须中的一种或它们的混合物,其长径比  $L/D > 40$ , 粒径  $< 8$  微米。

6. 根据权利要求 1 所述的一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,其特征在于:所述的抗氧化剂包括主抗氧化剂和辅抗氧化剂,其中主抗氧化剂选自受阻酚或硫酯类抗氧化剂;辅抗氧化剂选用亚磷酸盐或酯类抗氧化剂。

7. 根据权利要求 6 所述的一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料,其特征在于:主抗氧化剂为 3114、1010 和 DSTP 中的一种或几种;辅抗氧化剂为 618 和 168 中的一种或几种。

8. 一种制备权利要求 1 所述的高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料的方法,其步骤如下:

(1) 按权利要求 1 配比称取原料;

(2) 将步骤(1)称取的原料置于高速混合器中,以高于 600r/min 的转速搅拌 5~10 分钟;

(3) 将混合的原料置于双螺杆机中挤出造粒,通过侧向喂料的办法,将钙盐晶须加入到挤出机中,双螺杆挤出机的转速为 180~600 转/分,温度为一区  $190 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,二区  $200 \sim 210^{\circ}\text{C}$ ,三区  $210 \sim 220^{\circ}\text{C}$ ,四区  $205 \sim 215^{\circ}\text{C}$ ;整个挤出过程的停留时间为 1~2 分钟,压力为 12~18MPa。

## 一种高流动、高韧性、低收缩率填充改性聚丙烯材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高流动、高韧性、低收缩率填充改性聚丙烯材料，是一种工艺简单、成本低、综合性能较好的改性聚丙烯材料，主要应用于汽车饰件。

### 背景技术

[0002] 聚丙烯具有加工性能优良、耐汽油和化学药品性好的优点，同时质轻、价廉，广泛应用于汽车内外饰件、电子和家用电器产品的外壳等，是目前增长速度最快的通用型热塑性塑料。但是聚丙烯也有易翘曲、收缩率大，韧性尤其是低温冲击冲击性能差的显著缺点。

[0003] 通常通过加入玻璃纤维，滑石粉等无机填料的方法来大幅度降低材料的收缩率，但存在成型加工性能差、制品表面质量差，并能导致复合材料的韧性下降的缺点。也可以通过加入 POE、EPDM 等弹性体等材料来提高材料的韧性降低材料的收缩率，但是 POE、EPDM 等弹性体与聚丙烯相比价格偏高，所以这种方法也存在成本较高的缺陷。申请号为 02144845.0 的中国专利公布了一种新型超低收缩率聚丙烯材料，通过云母和三元乙丙橡胶填充达到降低收缩率和增加韧性的办法，但是该聚丙烯复合物也仍然存在流动性能较差，冲击性能不高的问题，不适合用于制造冲击性能要求高，结构复杂，尺寸偏大和薄壁的部件。申请号 200710047775.4 的中国专利公布了一种低收缩率高流动高韧性聚丙烯的制备方法，主要是通过弹性体来达到增韧的目的，这种增韧的方法成本很高，而且同样也会对材料的熔体流动速率等性能带来不利的影响。

[0004] 通常，在聚丙烯中加入粒径小于 5 微米的超细矿物填料（滑石粉、碳酸钙、硅灰石等）可以改善聚丙烯的刚性、韧性以及尺寸稳定性。但是粒径较小的矿物填料在加入到挤出机的时候很容易出现“搭桥”现象，造成进料困难，从而使得矿物填料的计量不准确或者不能在聚丙烯复合材料中的有效分散，最终造成聚丙烯复合材料力学性能降低。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了提供一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料，以解决现有技术的上述问题。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现。

[0007] 一种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料，按以下重量百分比计的原料配制成：

[0008]	聚丙烯	45 ~ 80%
[0009]	粉状聚乙烯	5 ~ 18%
[0010]	无机填料	8 ~ 25%
[0011]	钙盐晶须	5 ~ 12%
[0012]	抗氧剂	0.1-1%
[0013]	其他助剂	0-2%。

[0014] 本发明所适用的聚丙烯复合材料体系中，在 230℃ × 2.16kg 的测试条件下，所述

的聚丙烯为熔体流动速率在 20 ~ 60g/10min 之间的嵌段共聚聚丙烯,其中嵌段共聚聚丙烯的共聚单体为乙烯,其含量在 4 ~ 10mol% 的范围内。

[0015] 所述的粉状聚乙烯是由合成塔直接合成出来的未经加工处理的粉状聚乙烯,其粉体粒径在 45 微米 ~ 850 微米之间,在 190℃ × 2.16kg 测试条件下,熔体流动速率在 20 ~ 40g/10min 之间。

[0016] 所述的无机填料为滑石粉、碳酸钙和硅灰石中的一种或几种的混合物,其粒径范围为 0.5 ~ 2.5 微米。

[0017] 所述的钙盐晶须是硫酸钙晶须和碳酸钙晶须中的一种或它们的混合物,其长径比  $L/D > 40$ , 粒径  $< 8$  微米。

[0018] 所述的抗氧化剂为主抗氧化剂和辅抗氧化剂,其中主抗氧化剂选自受阻酚或硫酯类抗氧化剂。为 3114、1010 和 DSTP 中的一种或几种;辅抗氧化剂选用亚磷酸盐或酯类抗氧化剂。为 618 和 168 中的一种或几种。

[0019] 所述的其他添加剂是各种润滑剂、抗紫外线剂和颜料。

[0020] 制备这种高流动、高韧性、低收缩率的填充改性聚丙烯材料的方法,其步骤如下:

[0021] (1) 按重量配比称取原料;

[0022] (2) 将聚丙烯、粉状聚乙烯、无机填料、其他添加剂在高速混合器中,以高于 600r/min 的转速搅拌 5 ~ 10 分钟;

[0023] (3) 将混合的原料置于双螺杆机中挤出造粒,通过侧向喂料的办法,将钙盐晶须加入到挤出机中,双螺杆挤出机的转速为 180 ~ 600 转 / 分,温度为一区 190 ~ 200℃,二区 200 ~ 210℃,三区 210 ~ 220℃,四区 205 ~ 215℃;整个挤出过程的停留时间为 1 ~ 2 分钟,压力为 12 ~ 18Mpa。

[0024] 本发明的技术方案是在聚丙烯材料的基础配方中引入粉状聚乙烯和无机填料复配,这种粉状聚乙烯材料能够有效地改善无机填料在聚丙烯复合材料中的分散,进而改善聚丙烯材料的流动性及韧性。同时通过侧向喂料将钙盐晶须加入聚丙烯复合物中,由于保持了晶须原有的长径比特性,充分发挥了晶须能降低材料收缩率的作用,因此得到了一种高流动、高韧性、低收缩率填充改性聚丙烯材料。

[0025] 本发明的优点是:

[0026] 1、本发明通过加入适量粉状聚乙烯明显改善了无机填料在复合材料体系中的分散能力,进而提高聚丙烯复合材料的流动性;

[0027] 2、通过采用粒径较小的无机填料,克服以往无机填料填充聚丙烯材料韧性不足的缺点;

[0028] 3、同时通过侧向喂料的办法,将钙盐晶须加入到挤出机中,保持了晶须原有的长径比特性,充分发挥了晶须降低收缩率的作用。

## 具体实施方式

[0029] 下面结合实施例,对本发明作进一步详细说明:

[0030] 在实施例及对比例复合材料配方中,聚丙烯为燕山石化生产的共聚聚丙烯,商品名为 K9026,其熔体流动速率为 30g/10min(测试条件:230℃ × 2.16kg);所述的粉状聚乙烯是由合成塔直接合成出来的未经加工处理的粉状聚乙烯,熔体流动速率

(190℃ × 2.16kg) 为 30g/10min, 粉体粒径为 100 微米;所述的无机矿物为粒径为 2 μm 的超细滑石粉;所述的钙盐晶须为长径比 L/D 为 50、粒径为 8 μm 的硫酸钙晶须;所用的主抗氧化剂为英国 ICE 公司产的 DSTP, 商品牌号为 Negonox DSTP, 化学名称为硫代二丙酸十八酯, 以及 Ciba 公司产的 3114, 商品牌号为 Irganox 3114, 化学名称为 3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯。辅抗氧化剂为 Ciba 公司产的 168, 商品牌号为 Irgafos 168, 化学名称为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。此外还包括各种颜色添加剂等。

[0031] 按重量百分比称取原料, 将聚丙烯、粉状聚乙烯、无机填料、其他添加剂在高速混合器中, 以高于 600r/min 的转速搅拌 5 ~ 10 分钟。将混合的原料置于双螺杆机中挤出造粒, 通过侧向喂料的办法, 将钙盐晶须加入到挤出机中, 双螺杆挤出机的转速为 180 ~ 600 转/分, 温度为一区 190 ~ 200℃, 二区 200 ~ 210℃, 三区 210 ~ 220℃, 四区 205 ~ 215℃; 整个挤出过程的停留时间为 1 ~ 2 分钟, 压力为 12 ~ 18Mpa。

[0032] 性能评价方式及实行标准:

[0033] 将按上述方法完成造粒的粒子材料事先在 90 ~ 100℃ 的鼓风烘箱中干燥 2 ~ 3 小时, 然后再将干燥好的粒子材料在注射成型机上进行注射成型制样。

[0034] 熔体流动速率测试按 ISO1133 进行, 测试条件为 230℃ \* 2.16Kg; 弯曲性能测试按 ISO 178 进行, 试样尺寸为 80 × 10 × 4mm, 弯曲速度为 2mm/min, 跨距为 64mm; 简支梁冲击强度按 ISO179 进行, 试样尺寸为 80 × 6 × 4mm, 缺口深度为试样厚度的三分之一; 收缩率按 ISO2577 进行, 试样尺寸为 150 × 100 × 3.2mm。

[0035] 材料的综合力学性能通过测试所得的熔体流动速率、拉伸强度、弯曲模量、缺口冲击强度收缩率的数值进行评判。实施例及对比例配方及各项性能测试结果见下各表:

[0036] 表 1 实施例 1-5 及对比例 1、2 配方 (重量%)

[0037]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
聚丙烯 (%)	79.35	64.35	59.35	54.35	49.35	74.35	64.35
粉状聚乙烯 (%)	5	10	15	10	15	-	-
滑石粉 (%)	10	20	15	25	25	25	35
硫酸钙晶须 (%)	5	5	10	10	10	-	-
3114, %	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
DSTP, %	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
168, %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0038] 各配方的测试结果如下:

[0039]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
熔体流动速率 (g/10min)	30	25	26	22	23	19	16
弯曲模量 (MPa)	1430	1750	1600	2050	2320	1800	2450
缺口冲击强度 (kJ/m <sup>2</sup> ), 23°C	31	25	27	22	22.5	18	13
缺口冲击强度 (kJ/m <sup>2</sup> ), -20°C	4.6	3.4	3.8	3.1	3.0	2.5	2.0
收缩率 (%) 24h 后	0.98	0.91	0.89	0.78	0.77	1.05	0.98

[0040] 从实施例 2、3 与对比例 1 的对比以及实施例 4、5 与对比例 2 的对比可以看出,在聚丙烯材料中添加粉状聚乙烯和硫酸钙晶须确实可以提高材料的流动性,并且明显降低材料的收缩率。而从实施例 1-5 之间的比较可以发现随着粉状聚乙烯的增加,聚丙烯复合材料的熔体流动速率逐渐增加,而随着硫酸钙晶须的增加,整个聚丙烯复合材料的收缩率则逐渐降低。