

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B29C 47/04

C08F 2/46

B29C 35/08

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96117564.8

[45]授权公告日 2000年11月29日

[11]授权公告号 CN 1058932C

[22]申请日 1996.5.24 [24]颁证日 2000.10.21

[21]申请号 96117564.8

[73]专利权人 四川联合大学

地址 610065 四川省成都市磨子桥

[72]发明人 徐 僖 雷景新

[56]参考文献

CN1062149 1992. 6. 24 C08J3/24

JP5 - 339403 1993. 12. 21 C08J7/16

审查员 张美静

[74]专利代理机构 成都科技大学专利代理事务所

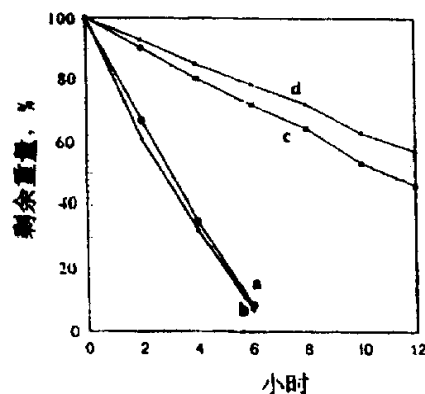
代理人 邓继轩

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 辐照增容方法制备高阻隔性高密度聚乙烯材料

[57]摘要

一种通过辐照增容方法制备高阻隔性高密度聚乙烯(HDPE)材料,其特点是将经过波长为280—400nm紫外线辐照的HDPE与尼龙6(PA6)在挤出机头温度210—240℃下共混挤出成型。由于在辐照过程中HDPE分子链上被引入了极性基团,在高压挤出过程中与尼龙6(PA6)相互作用,使PA6沿挤压方向拉伸,在HDPE基材中形成相当于有多层PA6阻隔层。与未经辐照HDPE对比,该材料对有机溶剂具有优良的高阻隔性能。



ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

---

一种辐照增容方法制备高阻隔性高密度聚乙烯材料，其特征在于：

## 1 紫外线辐照 HDPE 的制备

采用波长为 280~400nm 紫外灯，在室温下空气中，将 HDPE 材料辐照 48 至 150 小时，在其分子链上引入 COOH、OH、C=O、OOH 或 C-O 极性基团，

## 2 高阻隔性材料的制备

将紫外线辐照 HDPE 95~80 份与 PA6 5~20 份机械混合后，采用挤出机加工成型，或先挤出型坯再采用真空或中空成型，挤出机头温度 210~240℃，螺杆转速 10~60rpm。

# 说 明 书

## 辐照增容方法制备高阻隔性高密度聚乙烯材料

本发明属于聚合物加工领域。这种高阻隔材料主要用于汽车油箱或其它有机溶剂储运、包装容器制造工业。

油箱是汽车的重要功能结构件。聚乙烯(PE)由于比重小、成型加工性能优良、综合机械性能好,已成为汽车油箱的首选材料。欧洲PE汽车油箱普及率已达60%,但采用PE制备的燃油箱在天气炎热时可释放出高达20g/24小时的燃油蒸汽,大大超过法定排放标准(5g/24小时),为此必须对PE进行阻隔处理。美国Du Pont公司在HDPE中加入7%的Sclar阻隔尼龙片,据报导该制品比未改性的HDPE燃油箱烃类化合物的渗透减少97%,已用于Lous Elan车上,其缺点是加入的尼龙与HDPE混合时必须添加第三组分作为增容剂,产品制备工艺复杂,成本高。

本发明的目的是提供一种通过辐照增容方法制备高阻隔性高密度聚乙烯材料,其特点是将波长为280~400nm紫外线辐照HDPE与对有机溶剂阻隔性优良的尼龙-6(PA6),在挤出机机头温度为210~240℃进行共混加工成型。由于在辐照过程中HDPE分子链上被引入了极性基团,在高压挤出过程中与PA6相互作用,使PA6沿挤压方向拉伸,在HDPE基材中形成相当于有多层PA6阻隔层,对有机溶剂具有优良的阻隔性能。

本发明的目的由以下技术方案实现:

### 1 紫外线辐照HDPE(u-HDPE)的制备

采用波长为280~400nm的紫外灯,在室温空气中,将PE粉料辐照48~150小时,在其分子链上引入COOH、OH、C=O、OOH或C-O等极性基团。

### 2 高阻隔性制品的制备

将u-HDPE 95-80份与PA6 5-20份机械混合后,采用挤出机加工成型,或先挤出型坯再采用真空或中空成型,挤出机头温度210-240℃,螺杆转速10-60rpm。

图1所示为采用此法成型的厚度为0.08 mm的HDPE/PA6(90/10)包装袋,在温度40℃时,用于甲苯阻隔性能测试结果。HDPE对甲苯的阻隔性能差,6.8小时左右甲苯100%渗漏掉,u0-HDPE/PA6(90/10)材料包装袋对甲苯的渗透率较HDPE还大,6.2小时左右100%甲苯渗漏掉,而6.8小时u72-HDPE/PA6(90/10)和u144-HDPE/PA6(90/10)材料包装袋分别有72%和80%的甲苯未渗漏,

直到12小时后包装袋中仍分别有48%和60%的甲苯。甲苯是HDPE的优良溶剂,因此HDPE对甲苯的阻隔性能差,在u0-HDPE / PA6 (90 / 10) 共混材料中,由于HDPE与PA6相容性差,双螺杆混合、挤出吹膜过程中,PA6成球状颗粒分布(图2),颗粒直径大,两相界面形成甲苯渗漏通道,因此甲苯在u0HDPE / PA6 (90 / 10) 材料中渗漏较HDPE大。在HDPE分子链上引入极性基团后,与PA6相界面作用强,PA6粒子沿挤压方向拉伸,形成层状分布状态(图3,图4),阻隔性能好。表1所列为制品的力学性能。

表1 u-HDPE/PA6 (90/10) 共混材料的力学性能

	拉伸强度 MPa	拉伸模量 MPa	缺口 Izod 冲击 强度, J/m	断裂伸长率 %
HDPE	17.2	651	153.0	401.1
u0-HDPE/PA6	13.2	801	47.8	4.8
u24-HDPE/PA6	21.9	1309	53.6	99.7
u48-HDPE/PA6	25.2	1421	61.7	254.5
u72-HDPE/PA6	23.0	1387	102.6	440.4

图1 HDPE和uHDPE / PA6膜对甲苯渗漏的比较

(a) HDPE

(b) u0-HDPE / PA6 (90/10)

(c) u72-HDPE / PA6 (90/10)

(d) u144-HDPE / PA6 (90/10)

图2 u0-HDPE / PA6 (90 / 10) 共混材料扫描电子显微图片 (×1000)

图3 u72-HDPE / PA6 (90 / 10) 共混材料扫描电子显微图片 (×1000)

图4 u144-HDPE / PA6 (90 / 10) 共混材料扫描电子显微图片 (×1000)

以上实验结果表明uHDPE / PA6共混材料可望成为甲苯等有机溶剂的优质包装材料,也可开发为汽车油箱用材料。

本发明具有如下优点:

1. 不需要添加增容剂等第三组分,即能制得对甲苯等有机溶剂具有阻隔性能的HDPE共混材料,与HDPE对比,阻隔性能大大提高。

2. 该共混材料具有较低的渗漏率,成型加工操作简便,成本低,可望成为汽车油箱用高性能阻隔材料。

### 实施例:

1. 采用500瓦Ga-I紫外灯,在室温下空气中,将HDPE辐照48小时(u-48HDPE),在其分子链上引入含氧极性基团,再将经过紫外线辐照的u48-HDPE 95份和PA6 5份进行机械混合,采用Haake RC 90转矩流变仪双螺杆挤出机及其吹膜辅机吹膜,机头温度为210~240℃,螺杆转速15~60rpm,薄膜吹胀比为3~5:1,通过调节牵引速度控制薄膜厚度。

2. 采用500瓦Ga-I紫外灯,于室温空气气氛中,将HDPE辐照72小时(u72-HDPE),使HDPE分子链上引入极性基团,再将u72-HDPE 90份与PA6 10份进行机械混合后,按用实施例1加工成型的设备及条件挤出吹膜。

3. 采用500瓦Ga-I紫外灯,于室温空气气氛中,将HDPE辐照144小时(u144-HDPE),使HDPE分子链上引入极性基团,再将u144-HDPE 80份与PA6 20份进行机械混合后,按实施例1的加工成型的设备及条件挤出吹膜。

# 说明书附图

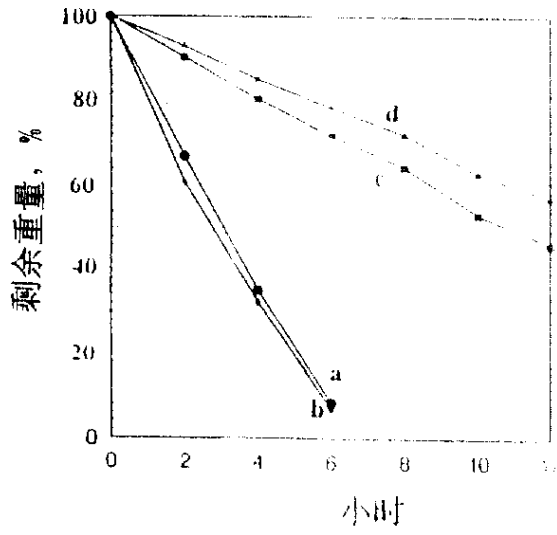


图 1



图 2



图 3



图 4