



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103897267 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201410065652. 3 *C08K 3/34* (2006. 01)
(22) 申请日 2014. 02. 26 *C08J 3/22* (2006. 01)
(71) 申请人 上海金发科技发展有限公司 *C08K 5/14* (2006. 01)
地址 201714 上海市青浦区朱家角工业园康 *C08K 5/134* (2006. 01)
园路 88 号 *C08K 5/526* (2006. 01)
B29C 47/92 (2006. 01)
(72) 发明人 杨磊 刘乐文 邵华 杨泽 何威
(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有
限公司 31227
代理人 吴瑾瑜

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006. 01)
C08L 77/02 (2006. 01)
C08L 77/06 (2006. 01)
C08L 51/06 (2006. 01)
C08K 13/02 (2006. 01)
C08K 5/098 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于高分子材料技术领域,特别涉及一种尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物及其制备方法,所述尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的制备方法是将聚丙烯树脂、填充母粒、尼龙母粒、链段结合剂、抗氧剂和加工助剂通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒而成。在制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的复配中加入了尼龙母粒,将尼龙与部分聚丙烯通过界面结合的方式使之相容,通过牵引造粒使尼龙在聚丙烯中呈现层状结构,改善材料的韧性;复配中加入了填充母粒,该填充母粒组分中的偶联剂和聚丙烯接枝物将聚丙烯树脂与无机填料界面紧密结合,还加入了链段结合剂,所制得的聚丙烯复合物能够具有良好的耐应力发白性能以及较好的刚性和韧性。

1. 一种尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:按重量百分比计,包含以下基材组分:

聚丙烯树脂	30-65%
尼龙母粒	5-20%
填充母粒	20-40%
链段结合剂	0.1-5%,

该尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物中还含有抗氧化剂和加工助剂,抗氧化剂与基材组分总量的重量比为 0.2-4:100;加工助剂与基材组分总量的重量比为 0.2-4:100。

2. 根据权利要求 1 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:所述链段结合剂为氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化二碳酸酯、过氧化苯甲酰叔丁酯或双叔丁基过氧化物二异丙基苯中的一种或几种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:所述抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂或亚磷酸酯类抗氧化剂。

4. 根据权利要求 1 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:所述尼龙母粒通过以下方法制备,

将 20-40wt% 的尼龙树脂、55-68wt% 的聚丙烯树脂、5-10wt% 的 POE 接枝物和 0.2-2wt% 的加工助剂通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒而成。

5. 根据权利要求 4 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:所述尼龙树脂为包括尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 610 或尼龙 612 中的一种或者几种的混合物,该尼龙树脂的熔融指数为 0.1-100g/10min;POE 接枝物为马来酸、衣康酸、丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸缩水甘油酯与 POE 弹性体接枝而成的,该 POE 接枝物的接枝率为 0.3-1.2%。

6. 根据权利要求 1 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:所述填充母粒通过以下方法制备,

将 15-40wt% 的聚丙烯树脂、50-75wt% 的无机填料、5-10wt% 的偶联剂、5-10wt% 的聚丙烯接枝物和 0.2-2wt% 的加工助剂通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒而成。

7. 根据权利要求 6 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:所述无机填料为平均粒径 0.1-15 微米的滑石粉、碳酸钙、云母、硅灰石、硫酸钡、高岭土、氢氧化铝、氢氧化镁、炭黑和粘土中的一种或几种的混合物;所述偶联剂为环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂的一种或几种的混合物;所述聚丙烯接枝物为马来酸、衣康酸、丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸缩水甘油酯与聚丙烯接枝而成的,该聚丙烯接枝物的接枝率为 0.3-1.2%。

8. 根据权利要求 1、4 或 6 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:所述聚丙烯树脂为共聚聚丙烯或均聚聚丙烯中的一种或两种的混合物,该聚丙烯的熔融指数范围为 0.1-100g/10min;所述加工助剂为硬脂酸锌或硬脂酸钙。

9. 一种制备权利要求 1 所述的尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的方法,包括如下步骤:

(1) 按配比称量各种原料;

(2) 将聚丙烯树脂、尼龙母粒、填充母粒、链段结合剂、抗氧剂和加工助剂混合后加入双螺杆挤出机中,在 190-260℃下熔融挤出造粒。

10. 根据权利要求 9 所述的制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的方法,其特征在于:所述双螺杆挤出机的转速为 50-400 转 / 分钟。

一种尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,特别涉及一种尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯塑料制品已在化工、建筑、轻工、汽车、家电、包装等工业部门被广泛应用。但随着行业的发展,对材料性能的要求越来越高,普通的聚丙烯必须经过改性,赋予其高性能,方能满足需要。由于聚丙烯自身结构特点,导致聚丙烯在使用过程中易受到拉伸、弯曲、冲击等外力的影响而出现应力发白现象,严重时还会影响产品的性能和质量,所以在一些家用电器、玩具、汽车零部件以及电动工具等应用领域,同时需要聚丙烯具有良好的刚性和韧性以及优异的耐应力发白性能。

[0003] 现有技术中,人们通过加入一些高分子材料来解决聚丙烯的韧性及应力发白问题。例如,专利 CN101709124A 公开了一种耐折叠抗应力发白聚丙烯材料,通过在高抗冲聚丙烯基材中添加弹性体及自制的抗应力发白母粒提高材料的韧性和耐应力发白性能,虽然所述材料显示出非常高的抗冲击性能,但是共聚聚丙烯用量太多,导致材料的刚性下降严重,同时耐应力发白也不是很突出。专利 CN101058655A 公开了一种耐应力发白及应力开裂填充聚丙烯材料,通过聚乙烯来改善应力发白,但是其采用的是嵌段共聚聚丙烯,且共聚聚丙烯用量过多,致使材料的耐应力发白效果不是很理想。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,该聚丙烯复合物不仅具有良好的耐应力发白性能,而且还兼具较好的刚性和韧性。

[0005] 本发明的另一个目的是为了提供上述尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的制备方法。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物,其特征在于:按重量百分比计,包含以下基材组分:

[0008]

聚丙烯树脂	30-65%
尼龙母粒	5-20%
填充母粒	20-40%
链段结合剂	0.1-5%,

[0009] 该尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物中还含有抗氧化剂和加工助剂,抗氧化剂与基材组分总量的重量比为 0.2-4:100;加工助剂与基材组分总量的重量比为 0.2-4:100。

[0010] 所述链段结合剂为氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰酮、过氧化二碳酸

酯、过氧化苯甲酰叔丁酯或双叔丁基过氧化物二异丙基苯中的一种或几种的混合物。

[0011] 所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂或亚磷酸酯类抗氧剂。优选的,所述受阻酚类抗氧剂为四[β -(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯,所述亚磷酸酯类抗氧剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0012] 所述尼龙母粒通过以下方法制备,

[0013] 将 20-40wt% 的尼龙树脂、55-68wt% 的聚丙烯树脂、5-10wt% 的 POE 接枝物和 0.2-2wt% 的加工助剂通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒而成。优选的,所述双螺杆挤出机的加工温度为 190-260℃。

[0014] 所述尼龙树脂为包括尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 610 或尼龙 612 中的一种或者几种的混合物,该尼龙树脂的熔融指数为 0.1-100g/10min;所述 POE 接枝物为马来酸、衣康酸、丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸缩水甘油酯与 POE 弹性体接枝而成的,该 POE 接枝物的接枝率为 0.3-1.2%。

[0015] 所述填充母粒通过以下方法制备,

[0016] 将 15-40wt% 的聚丙烯树脂、50-75wt% 的无机填料、5-10wt% 的偶联剂、5-10wt% 的聚丙烯接枝物和 0.2-2wt% 的加工助剂通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒而成。优选的,所述双螺杆挤出机的加工温度为 190-230℃。

[0017] 所述无机填料为平均粒径 0.1-15 微米的滑石粉、碳酸钙、云母、硅灰石、硫酸钡、高岭土、氢氧化铝、氢氧化镁、炭黑和粘土中的一种或几种的混合物;所述偶联剂为环氧硅烷偶联剂、氨基硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂的一种或几种的混合物;所述聚丙烯接枝物为马来酸、衣康酸、丙烯酸、马来酸酐、丙烯酸缩水甘油酯与聚丙烯接枝而成的,该聚丙烯接枝物的接枝率为 0.3-1.2%。

[0018] 上述聚丙烯树脂均为共聚聚丙烯或均聚聚丙烯中的一种或两种的混合物,该聚丙烯的熔融指数范围为 0.1-100g/10min;上述加工助剂均为硬脂酸锌或硬脂酸钙。

[0019] 制备上述尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的方法,包括如下步骤:

[0020] (1) 按配比称量各种原料;

[0021] (2) 将聚丙烯树脂、尼龙母粒、填充母粒、链段结合剂、抗氧剂和加工

[0022] 助剂混合后加入双螺杆挤出机中,在 190-260℃ 下熔融挤出造粒。

[0023] 所述双螺杆挤出机的转速为 50-400 转/分钟。

[0024] 本发明的有益效果是:

[0025] 1、在制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的复配中加入了尼龙母粒,该母粒中,将尼龙与部分聚丙烯通过界面结合的方式使之相容,通过牵引造粒使尼龙在聚丙烯中呈现层状结构,从而能改善材料的韧性;复配中加入了填充母粒,该填充母粒组分中的偶联剂和聚丙烯接枝物将聚丙烯树脂与无机填料界面紧密结合,两相不易剥离,再将填充母粒和尼龙母粒作为基材,进行再次熔融造粒时,增加了最终聚丙烯复合物的韧性和强度,提高了抗应力发白性能。

[0026] 2、在制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的复配中还加入了链段结合剂,发挥桥梁作用,连接了分子链,将链段构架成网络结构,这样大大束缚了无机填料的移动,使制得的聚丙烯复合物能够具有良好的耐应力发白性能以及较好的刚性和韧性。经过改性的聚丙烯复合物的品质得到了提高,也拓宽了应用领域。

[0027] 3、所述尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物的制备方法简单、原料易得，成本低，而且加工工艺的可控性强。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例，对本发明作进一步说明：

[0029] 原料：聚丙烯树脂的熔融指数为 10g/10min；SBS 弹性体的熔融指数为 7g/10min；尼龙树脂的熔融指数为 40g/10min。

[0030] 实施例 1

[0031] (1) 尼龙母粒的制备

[0032] 将 38 重量份的尼龙树脂、55 重量份聚丙烯树脂、7 重量份 POE 接枝马来酸酐(熔融指数为 2g/10min、接枝率为 0.8%)和 0.4 份加工助剂硬脂酸锌混合均匀，经过螺杆挤出机挤出造粒而成，挤出机的加工温度为 210-260℃。

[0033] (2) 填充母粒的制备

[0034] 将 28 重量份的聚丙烯树脂、60 重量份滑石粉无机填料(平均粒径为 5 微米)、8 重量份的氨基硅烷偶联剂、10 重量份的聚丙烯接枝马来酸酐(熔融指数为 80g/10min、接枝率为 0.8%)和 0.4 重量份的加工助剂硬脂酸锌混合均匀，经过螺杆挤出机，熔融挤出造粒而成，挤出机的加工温度为 190-230℃。

[0035] (3) 制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物：

[0036] 按下列重量份数称取各基材组分：

[0037] 64 重量份的聚丙烯树脂

[0038] 5 重量份的尼龙母粒

[0039] 30 重量份的填充母粒

[0040] 1 重量份的链段结合剂氧化二异丙苯

[0041] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010

[0042] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌。

[0043] 其制备工艺如下：

[0044] 将上述称取的各基材组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒，即得到尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物。其性能测试参数如表 1 所示。

[0045] 实施例 2

[0046] (1) 尼龙母粒的制备

[0047] 将 40 重量份的尼龙树脂、53 重量份聚丙烯树脂、7 重量份 POE 接枝丙烯酸(熔融指数为 2g/10min、接枝率为 0.8%)和 0.4 份加工助剂硬脂酸钙混合均匀，经过螺杆挤出机挤出造粒而成，挤出机的加工温度为 210-260℃

[0048] (2) 填充母粒的制备

[0049] 将 30 重量份的聚丙烯树脂、60 重量份滑石粉无机填料(平均粒径为 5 微米)、10 重量份的环氧硅烷偶联剂、10 重量份的聚丙烯接枝马来酸酐(熔融指数为 80g/10min、接枝率为 0.8%)和 0.3 重量份的加工助剂硬脂酸钙混合均匀，经过螺杆挤出机，熔融挤出造粒而成，挤出机的加工温度为 190-230℃。

[0050] (3) 制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物：

[0051] 按下列重量份数称取各基材组分：

[0052] 60 重量份的聚丙烯树脂

[0053] 5 重量份的尼龙母粒

[0054] 30 重量份的填充母粒

[0055] 5 重量份的链段结合剂过氧化二碳酸酯

[0056] 0.2 重量份的抗氧化剂 168

[0057] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；

[0058] 其制备工艺如下：

[0059] 将上述称取各基材组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒，即得到尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物。其性能测试参数如表 1 所示。

[0060] 实施例 3

[0061] (1) 尼龙母粒和填充母粒的制备同实施例 1。

[0062] (2) 制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物：

[0063] 按下列重量份数称取各基材组分：

[0064] 45 重量份的聚丙烯树脂

[0065] 20 重量份的尼龙母粒

[0066] 30 重量份的填充母粒

[0067] 5 重量份的链段结合剂过氧化二碳酸酯

[0068] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010

[0069] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；

[0070] 其制备工艺如下：

[0071] 将上述称取各基材组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒，即得到尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物。其性能测试参数如表 1 所示。

[0072] 实施例 4

[0073] (1) 尼龙母粒及填充母粒的制备同实施例 1。

[0074] (2) 制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物：

[0075] 按下列重量份数称取各基材组分：

[0076] 49 重量份的聚丙烯树脂

[0077] 20 重量份的尼龙母粒

[0078] 30 重量份的填充母粒

[0079] 1 重量份的链段结合剂氧化二异丙苯

[0080] 0.2 重量份的抗氧化剂 168

[0081] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；

[0082] 其制备工艺如下：

[0083] 将上述称取各基材组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒，即得到尼龙改性耐应力发白聚丙烯

烯复合物。其性能测试参数如表 1 所示。

[0084] 实施例 5

[0085] (1) 尼龙母粒及填充母粒的制备同实施例 1。

[0086] (2) 制备尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物：

[0087] 按下列重量份数称取各基材组分：

[0088] 56 重量份的聚丙烯树脂

[0089] 10 重量份的尼龙母粒

[0090] 30 重量份的填充母粒

[0091] 4 重量份的链段结合剂氧化二异丙苯

[0092] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010

[0093] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸钙；

[0094] 其制备工艺如下：

[0095] 将上述称取各基材组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒，即得到尼龙改性耐应力发白聚丙烯复合物。其性能测试参数如表 1 所示。

[0096] 对比例 1

[0097] 按下列重量份数称取各组分：

[0098] 70 重量份的聚丙烯树脂

[0099] 10 重量份的尼龙母粒

[0100] 20 重量份的滑石粉(平均直径为 5 微米)

[0101] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010

[0102] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；

[0103] 将上述称取各组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒即可。性能测试参数如表 1 所示。

[0104] 对比例 2

[0105] 按下列重量份数称取各组分：

[0106] 65 重量份的聚丙烯树脂

[0107] 10 重量份的尼龙母粒

[0108] 20 重量份的滑石粉(平均直径为 5 微米)

[0109] 5 重量份的偶联剂

[0110] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010

[0111] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；

[0112] 将上述称取各组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒即可。性能测试参数如表 1 所示。

[0113] 对比例 3

[0114] 按下列重量份数称取各组分：

[0115] 56 重量份的聚丙烯树脂

[0116] 10 重量份的尼龙母粒

[0117] 20 重量份的滑石粉(平均直径为 5 微米)

- [0118] 5 重量份的聚丙烯接枝物(熔融指数为 80g/10min、接枝率为 0.8%)
- [0119] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010
- [0120] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；
- [0121] 将上述称取的各组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒即可。性能测试参数如表 1 所示。
- [0122] 对比例 4
- [0123] 按下列重量份数称取各组分：
- [0124] 60 重量份的聚丙烯树脂
- [0125] 10 重量份的尼龙母粒
- [0126] 30 重量份的填充母粒
- [0127] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010
- [0128] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；
- [0129] 将上述称取的各组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒即可。性能测试参数如表 1 所示
- [0130] 对比例 5
- [0131] 按下列重量份数称取各组分：
- [0132] 66 重量份的聚丙烯树脂
- [0133] 30 重量份的填充母粒
- [0134] 4 重量份的链段结合剂
- [0135] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010
- [0136] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；
- [0137] 将上述称取的各组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒即可。性能测试参数如表 1 所示。
- [0138] 对比例 6
- [0139] 按下列重量份数称取各组分：
- [0140] 56 重量份的聚丙烯树脂
- [0141] 10 重量份的尼龙母粒
- [0142] 20 重量份的滑石粉(平均直径为 5 微米)
- [0143] 5 重量份的聚丙烯接枝物(熔融指数为 80g/10min、接枝率为 0.8%)
- [0144] 5 重量份的偶联剂
- [0145] 4 重量份的链段结合剂
- [0146] 0.2 重量份的抗氧化剂 1010
- [0147] 0.2 重量份的加工助剂硬脂酸锌；
- [0148] 将上述称取的各组分混合均匀后，加入到双螺杆挤出机中挤出，挤出机的温度设定为 230℃，转速为 300rpm；挤出物经水冷却、切粒即可。性能测试参数如表 1 所示。
- [0149] 测试结果：
- [0150] 上述实施例和对比例中的聚丙烯复合材料性能的特征：悬臂梁缺口冲击强度按 ISO180 标准测试；弯曲模量按 ISO178 标准测试；
- [0151] 耐应力发白测试：在环境温度约 23℃ 条件下，将聚丙烯复合物制备成

100*100*3mm的方板,承受重500g,直径为50mm的钢球从300mm高度的跌落测试,观察方板表面应力发白出现的程度,应力发白由好到差分为5级:无、轻微、较少、较严重和严重。

[0152] 表1性能测试参数:

编号	冲击强度 (KJ/M ²)	弯曲模量 (MPa)	应力发白等级
实施例1	8.6	2485	轻微
实施例2	9.5	3202	无
实施例3	11.6	2558	无
实施例4	11.2	2356	轻微
[0153] 实施例5	18.8	3041	无
对比例1	5.3	1754	严重
对比例2	4.8	1810	严重
对比例3	4.6	1825	严重
对比例4	6.4	2203	较严重
对比例5	7.4	2854	较少
对比例6	4.7	1889	较少

[0154] 从以上实施例和对比例的性能测试结果可以看出,本发明采用聚丙烯、尼龙母粒、填充母粒、链段结合剂复配,既改善了聚丙烯复合物的应力发白性能得,其刚性和韧性也得到了提高。