



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104987724 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201510429958. 7

CO8K 3/34(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 07. 21

CO8J 3/22(2006. 01)

(71) 申请人 中蓝晨光化工研究设计院有限公司

地址 610041 四川省成都市武侯区倪家桥路
2号

(72) 发明人 李谦 闫冬雪 余谦

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 赵丽

(51) Int. Cl.

CO8L 83/04(2006. 01)

CO8L 83/07(2006. 01)

CO8L 23/06(2006. 01)

CO8L 53/02(2006. 01)

CO8L 23/12(2006. 01)

CO8L 51/04(2006. 01)

CO8L 23/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种高硅酮含量的硅酮母料及其制备方法

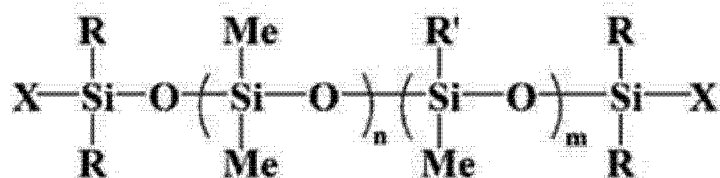
(57) 摘要

本发明涉及一种高硅酮含量的硅酮母料及其制备方法,属于高分子材料技术领域。该高硅酮含量的硅酮母料由以下重量配比的原料经混料器混合、双螺杆挤出机挤出造粒制成,其硅酮含量可高于50%:硅酮50-65%、载体树脂5-40%、相容剂5-30%、填料0-10%、助剂0-5%。添加本发明的高硅酮含量硅酮母料,可使材料的基本力学性能得到较好保持的同时,进一步有效提高材料的耐摩擦性能和加工性能,能大幅提高生产效率,并很好的满足了汽车、电子电器等行业对材料加工性能和耐摩擦性能的要求。

1. 一种高硅酮含量的硅酮母料,其特征在于由以下重量配比的原料制成:

硅酮	50-65%
载体树脂	5-40%
相容剂	5-30%
填料	0-10%
助剂	0-5%。

2. 根据权利要求 1 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的硅酮选自如下结构的数均分子量大于 40 万的高分子量硅油:



其中,R 为烷基或芳基;X 为烷基,芳基,烯基,羟基或烷氧基;R' 为烷基,芳基,氢或碳官能基;n, m=0, 1, 2, 3……,但不同时为 0。

3. 根据权利要求 1 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的硅酮选自以下硅橡胶中的一种或几种:二甲基硅橡胶,甲基乙基硅橡胶或甲基苯基乙基硅橡胶。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的硅酮由高分子量硅油与硅橡胶组合而成。

5. 根据权利要求 1 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的载体树脂选自聚丙烯,聚乙烯,聚苯乙烯或乙烯-醋酸乙烯共聚物,或者是它们的组合。

6. 根据权利要求 1 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的相容剂为极性单体接枝聚合物,其中:聚合物基体选自苯乙烯、丁二烯、乙烯、丙烯中的两种或两种以上的单体共聚物,或者为包括这些共聚产物的混合物,亦或者为包括共聚产物的氧化物或它们的混合物,如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 SBS、氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 SEBS;极性单体选自马来酸酐、丙烯酸及其衍生物,也可以包括它们的共混物。

7. 根据权利要求 1 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的填料选自硅酸盐填料或碳酸钙填料,或者是它们的组合。

8. 根据权利要求 1 或 7 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的硅酸盐填料选自滑石粉,高岭土或分子筛。

9. 根据权利要求 1 所述的高硅酮含量的硅酮母料,其特征在於:所述的助剂为加工助剂,包括紫外光稳定剂、热氧稳定剂或其组合。

10. 根据权利要求 1 所述的高硅酮含量的硅酮母料的制备方法,其特征在於:工艺步骤如下:

步骤 1:按原料的重量配比分别称取载体树脂、相容剂、填料及助剂;

步骤 2:将步骤 1 称取的原料置于转速 400-1000 rpm 的混料器中混合 5 分钟;

步骤 3:将步骤 2 混合好的物料连同按重量配比称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 120-240℃,转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

一种高硅酮含量的硅酮母料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种高硅酮含量的硅酮母料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚有机硅氧烷是一类重复以 Si-O 键为主链的聚合物,由于硅原子位置上可连接一系列有机取代基,因而聚硅氧烷是一类介于有机与无机之间的特殊高分子材料,具有诸多独一无二的物理性能,可将其用作制备热塑性塑料生产过程中高性价比的加工助剂和改性剂。(Yilgor E, et al. Progress in Polymer Science 2014;39(6):1165-1195) 硅酮母料主要是由超高分子量的聚硅氧烷(以下简称“硅酮”)与载体树脂(通用塑料)结合而成的一种功能助剂。

[0003] 与传统的加工助剂相比,硅酮母料具有更高的稳定性,以及较好的润滑性和爽滑性(Yilgor I, et al. Polymer 2011;52(2):266-274.)。在改善塑料加工性方面,硅酮母料可以降低熔体粘度和改善热塑性共混物的加工性和流动性,提高塑料的熔融速率和变形性,提升材料的充模性和脱模性,有效防止熔体破裂,减少了加工过程中螺杆打滑、翘曲、熔接痕等问题的发生,降低产品的不良率。硅酮母料还可以通过降低挤出机的扭矩和口模压力从而降低加工能耗。(Yilgor I, et al. J Appl Polym Sci 2002;83(8):1625-1634.) 共混改性过程中,当含有较多矿物填料时,硅酮母料可以降低口模流涎和模垢的产生,提高了生产效率。在改善制品表面性质方面,硅酮母料的添加可以显著降低材料的摩擦系数,改善表面光泽,增进表面触感,提高耐摩擦性能、耐刮擦性、耐候性、耐腐蚀性和耐老化性能,美化外观效果,提高产品的表现力。此外,在不改变塑料物理性能的前提下,可以很好的提高制品的抗冲击强度和伸长率。良好的非迁移性,不影响制品的后序加工(如喷涂、印刷、电镀),具有更好的成本效益。硅酮母料已广泛用于电缆光缆、汽车内饰、塑料隔热密封、薄壁异型复杂塑料制件、商用机器的外壳和驱动部件、高档鞋类等领域。

[0004] 面对如此广阔的市场,以道康宁、德固赛为代表的一些国外企业长期处于垄断地位,其高效的生产工艺以及较高的硅酮含量一直让国内企业望尘莫及。高硅酮含量的硅酮母料可以达到不改变成本的前提下,降低用量的同时提高产品质量,但硅酮与载体树脂间的相容性以及分散一直是阻碍硅酮含量提高的技术难点。

[0005] 中国专利 CN 1687237A 公开了一种有机硅酮微粉的制备方法,该方法通过制备分散液、活性硅油的分散交联、交联有机硅粒子熟化等步骤制取有机硅酮微粉。虽然可通过控制分散剂的用量以及剪切搅拌速度制备出不同粒径大小的有机硅粉,但很难从本质上解决硅酮与载体树脂间的相容与分散,且制备工艺复杂。

[0006] 中国专利 CN 103524822A 公开了一种发泡硅酮母粒及其制备方法与应用,所述的发泡硅酮母粒由热塑性高分子树脂、硅酮粉、发泡剂、抗氧化剂共混制成。利用发泡技术虽然降低了母粒密度,使得单位质量的硅酮母粒数显著提高,从而提高了硅酮母粒在基体树脂中的分散性,但母粒中的硅酮含量仍未能得到进一步提高。

[0007] 为此,如何在提高硅酮含量的同时,确保硅酮与载体树脂间具有良好的相容性和分散性,是一个有待深入研究的课题。

发明内容

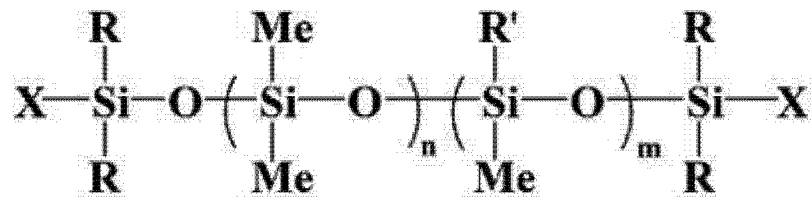
[0008] 本发明旨在对现有硅酮母料硅酮含量较低、制备工艺复杂等缺陷,提供一种高硅酮含量的硅酮母料及其制备方法,本发明通过特定的相容剂及组分配比,经混合、挤出造粒制得硅酮含量可高于 50% 的硅酮母料,在使材料的基本力学性能得到较好保持的同时,有效提高材料的加工性能和耐摩擦性能。

[0009] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现。

[0010] 一种高硅酮含量的硅酮母料,其特征在于由以下重量配比的原料制成:

硅酮	50-65%
载体树脂	5-40%
相容剂	5-30%
填料	0-10%
助剂	0-5%

所述的硅酮选自如下结构的数均分子量大于 40 万的高分子量硅油:



其中,R 为烷基或芳基;X 为烷基,芳基,烯基,羟基或烷氧基等;R' 为烷基,芳基,氢或碳官能基等;n,m=0,1,2,3……,但不同时为 0;

所述的硅酮也可选自以下硅橡胶中的一种或几种:二甲基硅橡胶(MQ)即甲基硅橡胶,甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)或甲基苯基乙烯基硅橡胶(PVMQ)。

[0011] 所述的硅酮还可由上述高分子量硅油与硅橡胶组合而成。

[0012] 所述的载体树脂选自热塑性聚烯烃树脂,此类热塑性聚烯烃树脂由乙烯、丙烯、苯乙烯、醋酸乙烯、丁二烯、 α -甲基苯乙烯单体均聚或共聚得到,如聚丙烯(PP),聚乙烯(PE),聚苯乙烯(PS),乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)等及它们的组合。

[0013] 所述的相容剂为极性单体接枝聚合物,其中聚合物基体可以选自苯乙烯、丁二烯、乙烯、丙烯中的两种或两种以上的单体共聚物,也可以包括这些共聚产物的混合物,还可以包括共聚产物的氧化物或它们的混合物,如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)、氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)等;极性单体可选自马来酸酐、丙烯酸及其衍生物,也可以包括它们的共混物。

[0014] 所述的填料包括硅酸盐填料,比如滑石粉,高岭土,分子筛等,也可以是碳酸钙填料,或者是硅酸盐填料与碳酸钙填料的混合物。

[0015] 所述的助剂为加工助剂,包括紫外光稳定剂、热氧稳定剂或其组合。

[0016] 所述的紫外光稳定剂为紫外线吸收剂 UV-P。

[0017] 所述的热氧稳定剂为抗氧剂 B245 或抗氧剂 AT10。

[0018] 所述的高硅酮含量的硅酮母料的制备方法按如下工艺步骤进行：

步骤 1：按原料的重量配比分别称取载体树脂、相容剂、填料及助剂；

步骤 2：将步骤 1 称取的原料置于转速 400-1000 rpm 的混料器中混合 5 分钟；

步骤 3：将步骤 2 混合好的物料连同按重量配比称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 120-240℃，转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0019] 本发明的有益技术效果在于：

1、本发明通过针对不同基体树脂选用特定结构设计和质量配比的相容剂与硅酮混合挤出造粒，从而实现了硅酮含量可高于 50% 的硅酮母料的制备。

[0020] 2、本发明通过添加助剂后，可进一步确保硅酮母料在加工过程中的稳定性。

[0021] 3、本发明制备的硅酮母料为可回收料，制备原料中不含破坏环境的增塑剂，生产效率高，工艺简单且环保。

[0022] 4、本发明的整个加工方法中，各工艺步骤成为一整体，互相关联，通过各工艺步骤的分步实施，使配方体系良好的共混、挤出造粒，且制备出的高硅酮含量硅酮母料，可使材料的基本力学性能得到较好保持的同时，进一步有效提高材料的耐摩擦性能和加工性能，很好的满足了汽车、电子电器等行业对材料耐摩擦性能的要求。

具体实施方式

[0023] 实施例 1

一种高硅酮含量的硅酮母料，原料的重量配比如下：

硅酮	50%
载体树脂	39.5%
相容剂	10%
助剂	0.5%

所述的硅酮为数均分子量 100 万的甲基硅油；

所述的载体树脂为低密度聚乙烯 (LDPE)，2426K；

所述的相容剂为氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS)，巴陵石化 YH 501；

所述的助剂为抗氧剂 B245。

[0024] 先将载体树脂、相容剂、助剂称量后置于转速 400-600rpm 的混料器中混合 5 分钟；然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 120-160℃，转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0025] 实施例 2

一种高硅酮含量的硅酮母料，原料的重量配比如下：

硅酮	65%
载体树脂	19.2%
相容剂	15%
助剂	0.8%

所述的硅酮为分子量 70 万的甲基乙基硅橡胶；

所述的载体树脂为均聚聚丙烯 (PP)，T30S；

所述的相容剂为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS)，巴陵石化 YH-791；

所述的助剂为抗氧剂 B245 和紫外线吸收剂 UV-P；

先将载体树脂、相容剂、助剂称量后置于转速 600-800rpm 的混料器中混合 5 分钟；然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 190-240℃，转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0026] 实施例 3

一种高硅酮含量的硅酮母料，原料的重量配比如下：

硅酮	55%
载体树脂	29.7%
相容剂	15%
助剂	0.3%

所述的硅酮为分子量为 75 万的甲基硅油；

所述的载体树脂为均聚高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)，台湾奇美 PH88；

所述的助剂为抗氧剂 AT10 和紫外线吸收剂 UV-P；

所述的相容剂为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS)，巴陵石化 YH-802。

先将载体树脂、相容剂、助剂称量后置于转速 800-1000rpm 的混料器中混合 5 分钟；然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 200-240℃，转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0027] 实施例 4

一种高硅酮含量的硅酮母料，原料的重量配比如下：

硅酮	60%
载体树脂	10%
相容剂	29.4%
填料	0.5
助剂	0.1%

所述的硅酮由各占原料总重量 30% 的分子量 70 万的甲基乙基硅橡胶 (VMQ) 和 30% 的 80 万甲基硅油组成；

所述的载体树脂为乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)，台塑 7340M；

所述填料为滑石粉，3000 目；

所述的相容剂为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS)，巴陵石化 YH-802。

[0028] 先将载体树脂、相容剂、填料、助剂称量后置于转速 400-1000rpm 的混料器中混合 5 分钟；然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 160-200℃，转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0029] 实施例 5

一种高硅酮含量的硅酮母料，原料的重量配比如下：

硅酮	50%
载体树脂	30%
相容剂	20%

所述的硅酮由各占原料总重量 35% 的分子量为 70 万二甲基硅橡胶 (MQ) 和 15% 的分子量 60 万的甲基苯基乙基硅橡胶 (PVMQ) 组成；

所述的载体树脂由各占原料总重量 15% 聚丙烯 PP (T30S)和 15% 的低密度聚乙烯 LDPE (2426K) 组成；

所述的相容剂为氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS), 巴陵石化 YH 501。

[0030] 先将载体树脂、相容剂称量后置于转速 500-800rpm 的混料器中混合 5 分钟；然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 190-240℃, 转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0031] 实施例 6

一种高硅酮含量的硅酮母料, 原料的重量配比如下：

硅酮	55%
载体树脂	15%
相容剂	20%
填料	5%
助剂	5%

所述的硅酮由各占原料总重量 50% 的分子量为 70 万的甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ) 和 5% 的分子量为 100 万甲基硅油组成；

所述的载体树脂为聚丙烯 (PP), T30S；

所述的相容剂为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS), 巴陵石化 YH-791；

所述的填料为滑石粉, 3000 目；

所述的助剂为抗氧剂 B245 和紫外线吸收剂 UV-P；

先将载体树脂、相容剂、助剂、填料称量后置于转速 600-800rpm 的混料器中混合 5 分钟；然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 190-240℃, 转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0032] 实施例 7

一种高硅酮含量的硅酮母料, 原料的重量配比如下：

硅酮	53%
载体树脂	20%
相容剂	17%
填料	10%

所述的硅酮为分子量 70 万的甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ)；

所述的载体树脂为聚丙烯 (PP), T30S；

所述的相容剂为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SBS), 巴陵石化 YH-791；

所述的填料为滑石粉, 3000 目。

[0033] 先将载体树脂、相容剂、填料称量后置于转速 600-800rpm 的混料器中混合 5 分钟；然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 190-240℃, 转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0034] 比较例 1

一种高硅酮含量的硅酮母料, 原料的重量配比如下：

硅酮	0%
载体树脂 (PP)	84.2%

相容剂 15%
 助剂 0.8%

所述的载体树脂为聚丙烯(PP), T30S;

所述的助剂为抗氧剂 B245 和紫外线吸收剂 UV-P;

所述的相容剂为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS), 巴陵石化 YH-791。

先将载体树脂、相容剂、助剂称量后置于转速 400-1000rpm 的混料器中混合 5 分钟;然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 190-240℃, 转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0035] 比对例 2

一种高硅酮含量的硅酮母料, 原料的重量配比如下:

硅酮 40%
 载体树脂(PP) 44.2%
 相容剂 15%
 助剂 0.8%

所述的硅酮为分子量为 50 万的甲基乙基硅橡胶(VMQ);

所述的载体树脂为聚丙烯(PP), T30S;

所述的助剂为抗氧剂 B245 和紫外线吸收剂 UV-P;

所述的相容剂为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS), 巴陵石化 YH-791。

先将载体树脂、相容剂、助剂称量后置于转速 400-1000rpm 的混料器中混合 5 分钟;然后将混合好的物料连同称取的硅酮一同通过双螺杆挤出机在 190-240℃, 转速为 200-300 rpm 下挤出造粒得到硅酮母料。

[0036] 将实施例 1-7 以及比较例 1-2 制备得到的母料在 80-100℃的鼓风烘箱中干燥 2-3 小时, 然后分别添加重量百分含量为 3% 的母粒到嵌段共聚 PP 树脂中熔融共混, 制备成型样件。其中, 拉伸性能测试和弯曲性能测试分别按照 GB/T 1040.2-2006 和 GB/T 9341-2008 进行;摩擦性能按照 GB/T 3960-1983 进行, 设定载荷为 200N, 滑动线速度为 200r/min, 摩擦时间为 1h。

[0037] 经测试, 实施例 1-7 以及对比例 1-2 作为母粒添加到 PP 树脂中制备产品的相关试验数据见下表 1:

表 1 添加不同母粒的 PP 树脂产品性能测试数据对比表

组别	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2
加工电源 (A, 21.5℃, 200rpm)	6.3	6.1	6.3	6.2	6.3	6.3	6.3	6.7	6.5
拉伸强度 (MPa)	22.39	22.46	22.18	23.01	23.29	22.88	22.83	23.65	23.43
弯曲强度 (MPa)	24.03	24.85	25.92	23.97	25.31	26.05	25.47	24.17	24.34
摩擦系数	0.1623	0.1247	0.1563	0.1326	0.1679	0.1551	0.1588	0.1967	0.1748

从实施例 1-7 与比较例 1-2 产品得到的性能数据对比可以看出, 相较于未添加硅酮母

粒的聚丙烯树脂和添加相同百分含量的低硅酮含量硅酮母粒的聚丙烯树脂,硅酮母粒中硅酮含量的提高可以有效的提高材料的耐摩擦性能和加工性能,同时材料的基本力学性能也能得到较好地保持。综上,添加高硅酮含量的硅酮母粒可以很好满足汽车、电子电器等行业对材料加工性能和耐摩擦性能的要求。

[0038] 以上实施例仅供说明本发明之用,并非为对本发明的限制。相关领域的技术人员,在不脱离本发明范围的前提下,可以做出相应的调整变化。因而所有等同的技术方案均属于本发明的范畴,本发明的专利保护范围由各权利要求限定。