



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102492239 B

(45) 授权公告日 2014.01.01

(21) 申请号 201110388812.4

CN 1827680 A, 2006.09.06, 说明书全文.

(22) 申请日 2011.11.30

CN 101328240 A, 2008.12.24, 说明书全文.

(73) 专利权人 山东瑞丰高分子材料股份有限公司

CN 101691059 A, 2010.04.07, 说明书全文.

地址 256100 山东省淄博市沂源县城保丰路
26号

审查员 张金毅

(72) 发明人 朱西堂 刘春信 葛峰 咸春蕾

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司 37212

代理人 耿霞

(51) Int. Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1498917 A, 2004.05.26, 说明书全文.

CN 1513918 A, 2004.07.21, 说明书全文.

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

应用于木塑制品的 AM 混合物及其制备、应用方法

(57) 摘要

本发明属于化学合成领域，具体涉及一种应用于木塑制品的 AM 混合物及其制备、应用方法，其特征在于是一种以氯化聚乙烯为主弹性体，以偶联剂、交联剂作为相容剂，辅以丙烯酸酯类单体聚合接枝的丙烯酸酯类聚合物。本发明能够有效提高木塑制品耐冲击强度、拉伸强度的同时，又可提供一定的加工性能，又能够有效改善木粉、钙粉与 PVC 的相容性及粉体的分散性能，其耐候性能也得到很好的发挥。

B

CN 102492239

1. 一种应用于木塑制品的 AM 混合物, 其特征在于是一种以氯化聚乙烯为主弹性体, 以偶联剂、交联剂作为相容剂, 辅以丙烯酸酯类单体聚合接枝得丙烯酸酯类聚合物, 以上原料按照质量百分数计, 氯化聚乙烯 68% ~ 77%, 丙烯酸酯类单体 22.5 ~ 31.5%, 交联剂和偶联剂 0.5% ~ 3%, 其中, 丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯, 两者的质量比为 4:1, 交联剂与偶联剂的质量比为 2:1。

2. 根据权利要求 1 所述的应用于木塑制品的 AM 混合物, 其特征在于交联剂为 DCP。

3. 根据权利要求 1 所述的应用于木塑制品的 AM 混合物, 其特征在于偶联剂选用硅烷偶联剂。

4. 一种权利要求 1 所述的应用于木塑制品的 AM 混合物的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

(1) 丙烯酸酯类单体乳液的合成: 在反应釜中加入乳化剂十二烷基硫酸钠、引发剂过硫酸钾、去离子水, 之后加入丙烯酸酯类单体, 乳化剂的质量为丙烯酸酯类单体质量的 1 ~ 3%, 引发剂的质量为丙烯酸酯类单体质量的 1 ~ 2%, 去离子水的质量为丙烯酸酯类单体质量的 30 ~ 50%, 于 35 ~ 55℃ 下保温反应 2 ~ 3h, 降温至室温, 得到丙烯酸酯类单体乳液;

(2) AM 混合物的制备: 在不锈钢高压釜中加入去离子水、乳化剂十二烷基硫酸钠、引发剂过硫酸钾以及上步制得的丙烯酸酯类单体乳液, 再加入交联剂、偶联剂, 排真空后, 加入氯化聚乙烯搅拌升温反应, 去离子水的质量为氯化聚乙烯质量的 20 ~ 30%, 乳化剂的质量为氯化聚乙烯质量的 1 ~ 5%, 引发剂的质量为氯化聚乙烯和丙烯酸酯类单体质量的 1 ~ 3%, 维持反应温度在 50 ± 0.5℃, 待釜内压力下降至 0.2MPa 时快速降温, 出料, 过滤、破乳、真空干燥即可。

5. 一种权利要求 1 所述的应用于木塑制品的 AM 混合物的应用方法, 其特征在于聚氯乙烯 100 重量份中此 AM 混合物添加量为 2 ~ 4 重量份。

应用于木塑制品的 AM 混合物及其制备、应用方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学合成领域，具体涉及一种应用于木塑制品的 AM 混合物及其制备、应用方法。

背景技术

[0002] 木塑复合材料 (Wood-Plastic Composites, WPC)，是国内外近年蓬勃兴起的一类新型复合材料，指利用聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等，代替通常的树脂胶粘剂，与超过 35% -70% 以上的木粉、稻壳、秸秆等废植物纤维混合成新的木质材料，再经挤压、模压、注射成型等塑料加工工艺，生产出的板材或型材。主要用于建材、家具、物流包装等行业。将塑料和木质粉料按一定比例混合后经热挤压成型的板材，称之为挤压木塑复合板材。木塑 PVC 复合材料作为一种新型的木材替代材料，可广泛应用于建筑装饰和包装等领域，如边角线、刨花板条、窗帘、门套、地板、篱笆、踢脚板、美术板、百叶窗、镜框、相框、窗框、玩具及普通家具用品、室内门等，绝大多数的室内外装饰建材均可用 PVC 木塑材料来制造。特别值得指出的是，用原木来加工制作装饰材料除了带来消防隐患外，还容易霉变和虫蛀，带来安全隐患。而 PVC 木塑彻底抛弃原木的缺点，改进了原木的不足，保留了原木特有的木质感。相比于木材，木塑材料具有防水、防火功能，从而可用于厨房、盥洗室等的装饰。同时 PVC 木塑材料可根据不同木种和颜色生产出不同等级、不同规格、不同颜色的制品。由于生产过程采用挤出成型，可实现自动连续生产，长度任意裁定，这是原木所不能及的。木塑制品现已引起国际上的广泛重视，被誉为绿色环保新型材料，将具有广阔的发展前景。

[0003] 在制备木塑颗粒共混物以及制造木塑部件的过程中，各种添加剂通常以单独的粉末、颗粒、或液体组分加入木塑复合材料中，因此这些共混物的制备既价格贵又复杂。因此，需要得到不仅能够降低成本，而且还能够减少制备全配制木塑共混物的复杂性的添加剂组合物，还需要得到能够进一步提高全配制木塑共混物的物理使用性能以及加工性的添加剂组合物。

[0004] 用于木塑复合材料的冲击改性剂为含橡胶的颗粒，分散在整个热塑性树脂中。一般来说，这些冲击改性剂包括被至少一个硬聚合物壳包围的至少一种橡胶状聚合物颗粒并使用乳液聚合反应方法来制备。橡胶状聚合物部分能够使木塑复合材料吸收物理震动，防止开始开裂，并防止在木塑部件中的开裂扩展，这样可减少断裂并增加冲击强度。由于聚合物颗粒往往具有粘性且不可作为干粉末分离，因此常将硬聚合物壳加入每个橡胶“核”颗粒的外部，这样可制备出容易使用的干粉末冲击改性剂。冲击改性剂的硬聚合物壳通常选择与木塑复合材料相容，这样冲击改性剂在配混时容易分散到木塑材料中。

[0005] 目前国内多家企业从事木塑复合材料的生产，但其耐候性问题成为桎梏其广泛使用的难题。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种应用于木塑制品的 AM 混合物及其制备、应用方法，能够

有效提高木塑制品耐冲击强度、拉伸强度的同时,又可提供一定的加工性能,又能够有效改善木粉、钙粉与 PVC 的相容性及粉体的分散性能,其耐候性能也得到很好的发挥。

[0007] 本发明所述的一种应用于木塑制品的 AM 混合物,是一种以氯化聚乙烯为主弹性体,以偶联剂、交联剂作为相容剂,辅以丙烯酸酯类单体聚合接枝的丙烯酸酯类聚合物,以上原料按照质量百分数计,氯化聚乙烯 68%~77%,丙烯酸酯类单体 22.5~31.5%,交联剂和偶联剂 0.5%~3%,其中,丙烯酸酯类单体为甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯,两者的质量比为 4:1,交联剂与偶联剂的质量比为 2:1。

[0008] 其中,所述的交联剂优选为 DCP(过氧化二异丙苯)。

[0009] 所述的偶联剂选用硅烷偶联剂,可以选用 KH-560(γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷)。

[0010] 本发明所述的应用于木塑制品的 AM 混合物的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 丙烯酸酯类单体乳液的合成:在反应釜中加入乳化剂十二烷基硫酸钠、引发剂过硫酸钾、去离子水,之后加入丙烯酸酯类单体,乳化剂的质量为丙烯酸酯类单体质量的 1~3%,引发剂的质量为丙烯酸酯类单体质量的 1~2%,去离子水的质量为丙烯酸酯类单体质量的 30~50%,于 35~55℃下保温反应 2~3h,降温至室温,得到丙烯酸酯类单体乳液;

[0012] (2) AM 混合物的制备:在不锈钢高压釜中加入去离子水、乳化剂十二烷基硫酸钠、引发剂过硫酸钾以及上步制得的丙烯酸酯类单体乳液,再加入交联剂、偶联剂,排真空后,加入氯化聚乙烯搅拌升温反应,去离子水的质量为氯化聚乙烯质量的 20~30%,乳化剂的质量为氯化聚乙烯质量的 1~5%,引发剂的质量为氯化聚乙烯和丙烯酸酯类单体质量的 1~3%,维持反应温度在 50±0.5℃,待釜内压力下降至 0.2MPa 时快速降温,出料,过滤、破乳、真空干燥即可。

[0013] 本发明在应用时每 100 重量份聚氯乙烯中此 AM 混合物添加量为 2~4 重量份。

[0014] 木塑复合材料(包括制品)的生产过程对其性能影响很大,实验表明:加工的能力不够会引起纤维分散和浸润不均匀,而过分的加工则会使纤维破损和断裂,两者都会降低木塑材料的力学性能。另外,要防止过分剪切或高温产生糊料等问题,一步法连续工艺若脱挥(主要脱水)不充分将影响下一步的加工生产,并使产品有气泡而性能降低。主要的加工设备双螺杆挤出机,双螺杆挤出机为异向锥型双螺杆挤出机。

[0015] 异向锥型双螺杆机被称之为低速、低能耗型设备,非组合式螺杆。与一般锥型双螺杆机比,为适应热敏树脂加工需要,要求螺杆设计适应较宽的加工范围,对木纤维的切断作用少,树脂少时仍能均匀分散并与物料完全熔融。由于木粉、植物纤维比重小、填充量大,加料区体积比常规型号要大、要长。若木粉、植物纤维加入量大,熔融树脂刚性大,还要求耐高背压齿轮箱,采用压缩和熔融快、计量段短的螺杆,以确保木纤维停留时间短,防止其断裂和焦化糊料。

[0016] 目前在木塑复合材料制造关键技术上有了长足进步,使得木塑复合材料制造技术和产品性能上都已达到国际先进水平,并迅速走向市场化,其主要关键技术有以下几点:

[0017] (1) 原料需充分干燥

[0018] 木粉不同于无机矿物,通常有高达 10% 以上的水份,未经充分干燥而使用时易引起加工制品气泡、烧焦、糊料,影响制品外观,同时造成不断停机清洗设备,难以连续生产。

首先必须对木粉进行充分干燥。

[0019] (2) 对木粉要进行表面处理

[0020] 木粉表面为多羟基结构是极性亲水性物质,而高聚物一般是非极性亲油性物质,二者很难相容,亲和性极差,如简单的将二者直接共混,制品变脆、力学性能很差,不能实用。如通过接枝反应对木粉进行表面处理,可以使木纤维上的-OH基团上接枝有机基团,使木粉表面变成亲油物质,提高了与高聚物大分子的界面粘着力,同时也使木粉在复合材料中更易分散均匀,形成密实的网状结构,从而提高复合材料的拉伸和冲击强度。对于木粉 / PVC 一般都使用硅烷偶联剂。

[0021] (3) 向功能复合材料方向发展。

[0022] 木塑复合材料兼有木材和塑料的双重性质,加入一定量的功能材料,即可使其具有高抗冲击、耐老化、阻燃等性能。本专利加入 AM 混合物,既可以提高其高抗冲击能力,又使其具有良好的塑化性,提高了表面光洁度。

[0023] (4) 微发泡技术

[0024] 通常不发泡的木塑复合材料一是密度都比较大,并且相同体积的制品树脂用量也比发泡材料多,二是刚性和冲击性差,需要增加型材截面积或改变型材截面形状和需要提高木粉与 PVC 界面的亲和性和相容性。三是生产效率低,需增大固定资产。所以微发泡木塑复合材料作为塑料加工换代产品发展迅速。

[0025] 本专利中提供一种使用 AM 混合物的优异木塑制品配方,按照重量份数计,配方如下:

[0026]

PVC700	100 份
木粉	40 份

[0027]

复合铅稳定剂	3.5 份
硅烷偶联剂 KH-560	0.4-0.6 份
ACR 加工助剂 LS-401	1.5-1.8 份
发泡调节剂 LS-530	5-6 份
AC 发泡剂	0.8-1.0 份
环氧大豆油	1.0-1.2 份
硬脂酸	0.6-0.8 份
PE 蜡	0.5-0.7 份
AM 混合物	3-5 份

[0028] 其中, ACR 加工助剂 LS-401 和发泡调节剂 LS-530 均购于山东瑞丰高分子材料股份有限公司。

[0029] 本发明的优点在于:将氯化聚乙烯结合丙烯酸酯类单体,而无需包覆壳。氯化聚乙烯是一种饱和橡胶,具有优异的耐候性、耐老化性能、耐油性和阻燃性,优良的抗冲击性和拉伸强度,且价格经济实惠,与其它高分子材料有良好的相容性。比起在木塑配方中使用相

等量的单独的冲击改性剂和加工助剂，本发明的 AM 混合物还提供了高抗冲击强度和优良的加工特性。增强冲击强度是因为提供了氯化聚乙烯微粒，而优异的粉末性能和加工助剂功能是由将这些高橡胶氯化聚乙烯颗粒与丙烯酸酯类单体进行接枝包覆提供的。本发明的 AM 混合物使得木塑复合材料配方具有以下优势：(1) 通过使用较少的总木塑添加剂，及低成本的抗冲击改性橡胶来降低成本；(2) 提高了制品的耐候性和拉伸强度。

具体实施方式

[0030] 以下结合实施例对本发明做进一步说明。

[0031] 实施例 1：

[0032] (1) AM 混合物的制备：

[0033] 丙烯酸酯类单体乳液的合成：在反应釜中加入 6g 十二烷基硫酸钠、3g 过硫酸钾、100g 去离子水，搅拌并通氮气，20 分钟后加入 225.6g 甲基丙烯酸甲酯、56.4g 丙烯酸丁酯，用 Na_2SO_4 溶液调节乳化液 PH 值为 8，于 50℃ 下保温反应 2h，降温，得到丙烯酸酯类单体乳液；

[0034] AM 混合物的制备：在不锈钢高压釜中加入 200 去离子水、12g 十二烷基硫酸钠、12g 过硫酸钾以及上步制得的丙烯酸酯类单体乳液 818g，含有丙烯酸酯类单体 282g，用 5%~10% NaOH 溶液调节混合反应液的 PH 值在 9~11 范围，再加入 18g 交联剂 DCP 和硅烷偶联剂 KH-560，充氮抽真空排氧，反复 3 次后，加入 900g 氯化聚乙烯搅拌升温反应，维持反应温度在 50±0.5℃，待釜内压力下降至 0.2MPa 时快速降温，出料，过滤、破乳、真空干燥得复合树脂粉末，所得物料是具有橡胶核和外硬相的平均粒径为 130 纳米的核-壳 AM 混合物颗粒。

[0035] (2) 木塑发泡板材的制备

[0036] 按如下配方，用异向锥型双螺杆挤出机和相关模具挤出板材。

[0037]

PVC700	100 份
木粉	40 份
复合铅稳定剂	3.5 份
硅烷偶联剂 KH-560	0.4 份
ACR 加工助剂 LS-401	1.5 份
发泡调节剂 LS-530	5 份
AC 发泡剂	0.8 份
环氧大豆油	1.0 份
硬脂酸	0.6 份
PE 蜡	0.5 份
AM 混合物	3 份

[0038] 加工控制工艺：

[0039]

温度: °C						主机转速 转/分
一段	二段	三段	四段	法兰	模具	
125	145	165	180	170	175	15±3

[0040] 物料在挤出机料筒和口模内滞留时间控制在 8 ~ 10min 为宜, 这样最终制品的密度合适。经冷却、定型、牵引、切割, 取表面光滑平整段待测试。

[0041] 实施例 2 ~ 3 :

[0042] 合成 AM 混合物条件和比例发生变化, 生产木塑发泡板配方发生变化, 具体配方见表 1 ;

[0043] 对比例 1 ~ 2 :

[0044] 选用日本钟渊 FM-50 抗冲改性剂, 与加工助剂 LS-401 混用, 具体配方见表 1。

[0045] 表 1 :

[0046]

原料及条件		实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
AM 混合物	单体比例 氯化聚乙 烯：丙烯酸 酯类单体	75: 23.5	77: 22.5	68: 29		
	交联剂和偶 联剂用量%	1.5	0.5	3		
	引发剂用量 %	1	0.5	2		
PVC700		100	100	100	100	100
木粉		40	40	40	40	40
复合铅稳定剂		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
硅烷偶联剂 KH-560		0.4	0.5	0.6	0.5	0.5
ACR 加工助剂 LS-401		1.5	1.7	1.8	1.7	1.7
发泡调节剂 LS-530		5	5.5	6	5.5	5.5
AC 发泡剂		0.8	0.9	1.0	0.9	0.9
环氧大豆油		1.0	1.1	1.2	1.1	1.1
硬脂酸		0.6	0.7	0.8	0.7	0.7
PE 蜡		0.5	0.6	0.7	0.6	0.6
AM 混合物		3	2	4		
日本钟渊 FM-50					4	5

[0047] 实施例 1 ~ 3 以及对比例 1、2 的应用性能数据对比：

[0048]

	抗冲击 性能	粉体流 动性	耐候性	拉伸强 度	泡孔均 一度	表面光 洁度
实施例 1	高	好	好	高	非常均 匀	光洁有 反光
实施例 2	高	很好	很好	高	非常均 匀	光洁有 反光
实施例 3	高	很好	很好	高	非常均 匀	光洁有 反光
对比例 1	略低	较好	较差	略低	偶尔有 大泡	光洁
对比例 2	略低	较好	较差	略低	偶尔有 大泡	光洁

[0049] 根据实验结果,按照本发明可以生产挤出木塑制品,能够制得耐候性优异、泡孔均匀、表面光洁,尺寸稳定、强度高的木塑制品。