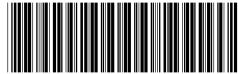


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103333415 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201310292084. 6

C08K 3/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 11

(71) 申请人 广东天保再生资源发展有限公司

地址 510000 广东省广州市番禺区大石街沿江中路 24 号

(72) 发明人 张金柱

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 林伟斌

(51) Int. Cl.

C08L 23/14 (2006. 01)

C08K 13/04 (2006. 01)

C08K 7/14 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种低成型收缩率、不翘曲变形的改性聚丙烯材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种改性聚丙烯材料及其制备方法，改性聚丙烯材料包括以下组分及质量百分比：聚丙烯 50~55%，填充剂 25~30%，玻璃纤维 5~10%，收缩率调节剂 3~8%，弹性体 3~8%，偶联剂 0.5~1%，分散剂 0.4~1%，抗氧剂 0.2~0.5%，将称量好的 PP 树脂及偶联剂先在高速混合器中混合 3~5 分钟后，再加入除玻璃纤维外的其它组份一起再混合 5~10 分钟，混合好的材料与玻璃纤维经熔融→混炼→挤出→冷却→干燥→切粒和包装得到产品。本发明不仅使聚丙烯流动水平和垂直方向收缩率均降到 0.8% 以下，且使两者数值相差很小(0.1% 以下)同时具有优良的加工性能和刚性，韧性的平衡，用此改性聚丙烯制成的产品无翘曲，表面无浮纤，极大扩展了聚丙烯材料的应用领域。

1. 一种改性聚丙烯材料,其特征在于,所述改性聚丙烯材料包括以下组分及质量百分比:

聚丙烯 50~55%,填充剂 25~30%,玻璃纤维 5~10%,收缩率调节剂 3~8%,弹性体 3~8%,偶联剂 0.5~1%,分散剂 0.4~1%,抗氧剂 0.2~0.5%;

所述填充剂为水合硅酸镁和轻质碳酸钙的组合物,所述水合硅酸镁,相对密度 2.7~2.8 g/cm³,粒径为 3000~8000 目;所述轻质碳酸钙,相对密度为 2.7~2.9 g/cm³,粒径为 10000~30000 目;

所述填充剂中,水合硅酸镁的占填充剂重量的 85~95%,轻质碳酸钙的含量占填充剂重量 15~5%;

所述玻璃纤维为短切玻璃纤维,其相对密度为 2.4~2.7 g/cm³,单丝直径为 9~13 μm,长度为 3.5 mm;

所述收缩率调节剂为马来酸酐接枝物。

2. 根据权利要求 1 所述的改性聚丙烯材料,其特征在于,所述的聚丙烯相对密度为 0.9~0.93 g/cm³,熔体流动速度在 190 °C,2.16 kg 下为 15~25 g/10min, 水平收缩率为 1.3%~1.7%,垂直收缩率为 1.4%~1.8%。

3. 根据权利要求 1 所述的改性聚丙烯材料,其特征在于,所述的马来酸酐接枝物为马来酸酐接枝茂金属合成聚乙烯。

4. 根据权利要求 3 所述的改性聚丙烯材料,其特征在于,所述的马来酸酐接枝物接枝率为 1.0%,熔体流动速度在 190 °C,2.16 kg 下为 40 g/10min。

5. 根据权利要求 1 所述的改性聚丙烯材料,其特征在于,所述的弹性体为乙烯-辛烯共聚物,相对密度为 0.86~0.88 g/cm³。

6. 根据权利要求 1 所述的改性聚丙烯材料,其特征在于,所述的偶联剂为 r- 氨丙基三乙氧基硅烷。

7. 根据权利要求 1 所述的改性聚丙烯材料,其特征在于,所述的分散剂为亚乙基硬脂酰胺。

8. 根据权利要求 1 所述的改性聚丙烯材料,其特征在于,所述的抗氧剂为 [β-(3.5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸] 季戊四醇酯或亚磷酸三(2.4-二叔丁基苯基)酯中的一种或两种的混合物。

9. 权利要求 1~8 中任意一项权利要求所述的改性聚丙烯材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 按重量配比称取聚丙烯树脂,填充剂,玻璃纤维,收缩率调节剂,弹性体,偶联剂,分散剂和抗氧剂;

S2. 将称量好的聚丙烯树脂及偶联剂先在高速混合器中混合 3~5 分钟后,再加入除玻璃纤维外的其它组份混合 5~10 分钟;

S3. 将步骤 S2. 中混合好的材料投入到双螺杆挤出机的加料斗,玻璃纤维从双螺杆挤出机的侧喂料口加入,在 210~230 °C 螺杆转数 300~400 转 / 分钟,经熔融→混炼→挤出→冷却→干燥→切粒和包装得到产品。

一种低成型收缩率、不翘曲变形的改性聚丙烯材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低成型收缩率、不翘曲变形的改性聚丙烯材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯材料是一种结构规整，结晶度高的高分子材料，本身具有密度小，机械性能，耐热性能良好，同时具有稳定的化学性能和良好的加工成型性能，因此在汽车、家电、建筑及日常生活领域得到广泛应用。但由于聚丙烯是结晶性材料，本身成型收缩率较大（1.5%~2.5%）。在一些精密制件要求材料收缩率低，且成型外观无缺陷场合其应用就受到限制。通过玻璃纤维及矿物填充改性聚丙烯材料，可以降低聚丙烯收缩率。但通常由于玻璃纤维及矿物材料在流动水平方向和流动垂直方向的各向异性，使通过上述方法改性的聚丙烯材料在流动水平方向的成型收缩率（ δ_1 值）及垂直方向的成型收缩率（ δ_2 值）两者相差较大（>0.5），从而使得制成的改性聚丙烯材料的制件因 δ_1 ， δ_2 值差距大，不能同时进行相同的收缩而产生翘曲和变形，限制其进一步的应用。

[0003] 专利申请号 201010605369 给出一种低收缩矿物填强聚丙烯复合材料及其制备方法，只涉及用一种水合硅酸镁填充改性，其成型收缩率仍然较大，亦未涉及对流动水平方向和流动垂直方向收缩率的表征和分析。

[0004] 专利申请号 200810207579 给出了一种高流动，高韧性，低收缩率填充改性聚丙烯材料，涉及了无机填料和钙盐晶须填充改性聚丙烯来降低材料收缩率，同样未涉及对材料流动水平方向和流动垂直方向收缩率的表征和分析，亦未给出制件外观缺陷有关说明。

[0005] 目前，未有一种可以保证水平方向和垂直方向收缩率同时较小且两者数值相差很小（0.1%以下）的改性聚丙烯材料。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种低成型收缩率、不翘曲变形的改性聚丙烯材料。本发明所述的改性聚丙烯材料通过采用添加复合矿物填充和玻璃纤维及收缩率调节剂改性聚丙烯方法来降低聚丙烯的成型收缩率，同时使其流动水平方向收缩率（ δ_1 ）和垂直方向收缩率（ δ_2 ）下降趋于一致（<0.1），在 δ_1 ， δ_2 接近 HIPS 材料水平（0.6%~0.7%）同时，其机械强度和冲击韧性具有良好的平衡，加工性优良，制成的制件表面无浮纤，不翘曲、变形，可实现替代 HIPS 材料应用于家电（如空调制件），办公器件，通讯产品等领域。

[0007] 本发明的另一目的在于提供所述低成型收缩率、不翘曲变形的改性聚丙烯材料的制备方法。

[0008] 本发明上述目的通过如下技术方案予以实现：

一种改性聚丙烯材料，该改性聚丙烯材料包括聚丙烯、填充剂、玻璃纤维、收缩率调节剂、弹性体、偶联剂、分散剂、抗氧剂，各组分的含量按质量百分比计算分别为聚丙烯

50~55%，填充剂 25~30%，玻璃纤维：5~10%，收缩率调节剂：3~8%，弹性体：3~8%，偶联剂：0.5~1%，分散剂：0.4~1%，抗氧剂：0.2~0.5%；

所述填充剂为水合硅酸镁和轻质碳酸钙的组合物，所述水合硅酸镁，相对密度 2.7~2.8 g/cm³，粒径为 3000~8000 目；所述轻质碳酸钙，相对密度为 2.7~2.9 g/cm³，粒径为 10000~30000 目；

所述填充剂中，水合硅酸镁的占填充剂重量的 85~95%，轻质碳酸钙的含量占填充剂重量 15~5%。

[0009] 所述玻璃纤维为短切玻璃纤维，其相对密度为 2.4~2.7 g/cm³，单丝直径为 9~13 μm，长度为 3.5 mm；

所述收缩率调节剂为马来酸酐接枝物。

[0010] 作为一种优选方案，所述的聚丙烯的相对密度为 0.9~0.93 g/cm³，熔体流动速度为 15~25 g/10min(190℃, 2.16 kg)，水平收缩率为 1.3%~1.7%，垂直收缩率为 1.4%~1.8%。

[0011] 作为一种优选方案，所述收缩率调节剂优选为马来酸酐接枝茂金属合成聚乙烯。

[0012] 作为一种优选方案，所述马来酸酐接枝茂金属合成聚乙烯的接枝率为 1.0%，熔体流动速度为 40 g/10min(190℃, 2.16 kg)。

[0013] 作为一种优选方案，所述弹性体为乙烯-辛烯共聚物(POE)，相对密度为 0.86~0.88 g/cm³，熔体流动速度为 0.4~1.0 g/min(190℃, 2.16 kg)。

[0014] 所用的偶联剂可以是本领域常用的偶联剂。作为一种优选方案，所述偶联剂为 r-氨基三乙氧基硅烷。

[0015] 所用的分散剂可以是本领域常用的分散剂。作为一种优选方案，所述分散剂为亚乙基硬脂酰胺。

[0016] 所用的抗氧剂可以是本领域常用的抗氧剂。作为一种优选方案，所述抗氧剂为 [β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(1010)，及亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(抗氧剂 168)中的一种或以上成分以任意比例混合。

[0017] 一种制造上述改性聚丙烯材料的方法，其步骤包括：

S1. 按重量配比称取聚丙烯树脂，填充剂水合硅酸镁和碳酸钙，玻璃纤维，收缩率调节剂，弹性体，偶联剂，分散剂和抗氧剂；

S2. 将称量好的聚丙烯树脂及偶联剂先在高速混合器中混合 3~5 分钟后，再加入除玻璃纤维外的其它组份混合 5~10 分钟；

S3. 将步骤 S2. 中混合好的材料投入到双螺杆挤出机的加料斗，玻璃纤维从双螺杆挤出机的侧喂料口加入，在 210~230℃螺杆转数 300~400 转/分钟，核定玻纤含量加入的情况下，经熔融→混炼→挤出→冷却→干燥→切粒和包装得到产品。

[0018] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

1. 本发明的低收缩率、不翘曲改性聚丙烯材料中采用了复合矿物与玻璃纤维填充剂及收缩率调节剂改性聚丙烯的方法，制备的改性聚丙烯材料流动水平和垂直方向收缩率都在 0.8% 以下，且两者相差很小(小于 0.1%)，接近 HIPS 收缩率。

[0019] 2. 本发明的低收缩率、不翘曲改性聚丙烯材料，采用了高流动共聚聚丙烯与上述复合填充剂、收缩率调节剂、弹性体、偶联剂进行改性，不仅使聚丙烯流动水平和垂直方向收缩率降到 0.8% 以下，同时具有优良的加工性能和刚性，韧性的平衡，极大扩展了聚丙烯

材料的应用领域。

[0020] 3. 本发明的低收缩率、不翘曲改性聚丙烯材料,采用了高流动共聚聚丙烯与上述复合填充剂、收缩率调节剂、弹性体、偶联剂进行改性,使制得的改性聚丙烯材料在达到良好刚韧平衡与低收缩率同时,产品无翘曲,表面无浮纤。

具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施例进一步详细说明本发明。下述实施例中所使用的试验方法如无特殊说明,均为常规方法;所使用的原料、试剂等,如无特殊说明,均为可从常规市购等商业途径得到的原料和试剂。

[0022] 实施例中,所用的聚丙烯的相对密度为 0.9~0.93g/cm³,熔体流动速度为 15~25 g/10min(190℃,2.16kg),水平收缩率为 1.3%~1.7%,垂直收缩率为 1.4%~1.8%,可选用燕山石化生产的 PP548RQ,其相对密度为 0.91g/cm³,熔体流动速度为 23 g/10min(190℃,2.16kg),垂直和水平方向收缩率分别为 1.46% 和 1.50%;

填充剂为水合硅酸镁和轻质碳酸钙的组合物;

水合硅酸镁,相对密度 2.7~2.8 g/cm³,粒径为 3000~8000 目,可选用辽宁海城水合硅酸镁厂产的 TYT-777,其相对密度为 2.7 g/cm³,粒径为 5000 目。

[0023] 轻质碳酸钙,相对密度为 2.7~2.9 g/cm³,粒径为 10000~30000 目,可选用安徽芜湖英格瓷生产的纳米级碳酸钙,其相对密度为 2.8 g/cm³,粒径为纳米级。

[0024] 玻璃纤维为短切玻璃纤维,其相对密度为 2.4~2.7g/cm³,单丝直径为 9~13um,长度为 3.5mm,可选用山东泰山玻璃纤维厂生产的短切纤维 538A,其相对密度为 2.4~2.7g/cm³,单丝直径为 9~13um,长度为 3.5mm。

[0025] 收缩率调节剂为茂金属合成聚乙烯制备的马来酸酐接枝物,其接枝率为 1.0%,熔体流动速度为 40g/10min(190℃,2.16kg),可选用商品名 KTS-17,其接枝率为 1.0%,熔体流动速度为 40 g/min(190℃,2.16kg)。

[0026] 增韧剂为乙烯-辛烯共聚物(POE),相对密度为 0.86~0.88g/cm³,熔体流动速度为 0.4~1.0g/10min(190℃,2.16kg),可选用美国杜邦公司 POE8150,其相对密度为 0.868g/cm³,熔体流动速度为 0.50g/10min (190℃,2.16kg)。

[0027] 偶联剂为 r- 氨丙基三乙氧基硅烷,可选用江苏曙光化工厂生产的 KH550,其沸点 217℃,密度 0.946g/cm³,分子量 2214。

[0028] 分散剂为亚乙基硬酯酰胺,可选用日本花王产的 EBS,其分子量为 593.02。

[0029] 抗氧剂 1010 为 [β-(3.5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸] 季戊四醇酯(1010),可选用德国巴斯夫生产的抗氧 1010,其分子量为 1177.6,熔点 120℃。

[0030] 抗氧剂 168 为亚磷酸三(2.4-二叔丁基苯基)酯,可选用德国巴斯夫生产的抗氧剂 168,其分子量为 647.0,熔点 185℃。

[0031] 实施例 1~8 及对比例 1~3 的具体配方如表 1 所示,表 1 中所述原料按照质量百分比投料,接着进行后续测试。

[0032] 表 1

	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	实 施 例 8	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3
聚丙烯 PP548RQ (%)	52.3	52.3	52.3	55	50	52.3	50	52.3	52.3	52.3	52.3
水合硅酸镁 TYT-777 (%)	27	27	27	25. 3	24	27	27	22. 2	-	29. 2	27
纳米碳酸钙 (%)	2.2	2.2	2.2	1.4	3	2.2	2.2	3.8	29. 2	-	2.2
玻璃纤维 (%)	6.6	5	8	7	10	6.6	10	6.5	6.6	6.6	6.6
收缩率调节剂 KTS-17 (%)	4	5	3	4	5.1	7	5.6	7.3	4	4	-
弹性体 POE8150 (%)	6.6	7.2	6.2	6	6.6	3.6	4	6.6	6.6	6.6	6.6
偶联剂 KH550 (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
分散剂 EBS (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4
抗氧剂 1010 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 168 (%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

制造上述低成型收缩率、不翘曲变形的改性聚丙烯材料的方法，其步骤包括：

S1. 按重量配比称取 PP 树脂，填充剂水合硅酸镁和轻质碳酸钙，玻璃纤维，收缩率调节剂，弹性体，偶联剂，分散剂和抗氧剂。

[0033] S2. 将称量好的 PP 树脂及偶联剂先在高速混合器中混合 3~5 分钟后，再加入其它组份(玻璃纤维除外)混合 5~10 分钟。

[0034] S3. 将步骤 S2. 中混合好的材料投入到双螺杆挤出机的加料斗，玻璃纤维从双螺杆挤出机的侧喂料口加入，在 210~230℃ 螺杆转数 300~400 转 / 分钟，核定玻纤含量加入的情况下，经熔融→混炼→挤出→冷却→干燥→切粒和包装。

[0035] 试验时其螺杆区段温度为：一区温度 :170℃ ;二区温度 :180℃ ;三区温度 :190℃ ;四区温度 :205℃ ;五区温度 :215℃ ;六区温度 :225℃ ;七区温度 :225℃ ;八区温度 :220℃ ;机头温度 :220℃ 。

[0036] 本实施例的试样的成型收缩率和力学性能按照如下测定方法进行测定：

流动水平方向收缩率，按 ASTM D955-2008 标准进行测试；

流动垂直方向收缩率，按 ASTM D955-2008 标准进行测试；

拉伸强度，按 ASTM D638-2003 标准进行测试；

弯曲模量，按 ASTM D790-2003 标准进行测试；

悬臂梁缺口冲击强度，按 ASTM D256-2010 标准进行测试；

断裂伸长率，按 ASTM D638-2003 标准进行测试；

熔融指数，按 ASTM D1238-2004 标准进行测试；

翘曲性能，按如下方法进行测试：将制件平放在平稳放置的一块大的玻璃台面上，在规定的时间内目测制件两端与玻璃台面是否有翘起的空隙来判断制件的翘曲性能；

浮纤,按如下方法进行测试:用目视法判断制件表面是否有外露的玻璃纤维存在。

[0037] 实施例 1~8 及对比例 1~3 的测试结果如表 2 所示:

表 2

	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	实施例 8	对比例 1	对比例 2	对比例 3
流动水平方向收缩率(%)	0.64	0.68	0.71	0.60	0.70	0.58	0.69	0.74	1.12	0.88	0.96
流动垂直方向收缩率(%)	0.68	0.73	0.76	0.63	0.76	0.63	0.77	0.76	1.54	1.32	1.46
拉伸强度(MPa)	23	22.1	23.8	24.2	22.4	23.2	24.3	23.1	21.4	23.6	22.8
断裂伸长率(%)	40	50	36	33	43	45	30	37	46	34	31
弯曲模量(MPa)	1850	1760	1910	1960	1780	1880	1930	1870	1720	1900	1750
悬臂梁缺口冲击强度(J/m)	145	156	128	125	136	130	109	132	160	123	90
熔融指数(g/min)	15	16	13	10	17	18	10	14	18	14	13
翘曲性能	不翘曲	翘曲	翘曲	翘曲							
浮纤	无	无	无	无	无	无	无	无	轻微	轻微	轻微

由表 2 可以看出,采用本申请所述的配方制备得到的改性聚丙烯材料在水平方向和垂直方向的收缩率都很小(在 0.8% 以下),且两者相差很小(小于 0.1%),接近 HIPS 收缩率。如果单一使用水合硅酸镁或纳米碳酸钙或这是采用填充剂而不添加收缩率调节剂的话,产品的收缩率都较大,而且水平方向收缩率和垂直方向的收缩率差异也较大(大于 0.4%)。

[0038] 本发明制备的改性聚丙烯材料的整体收缩率接近 HIPS,其综合物性亦接近 HIPS,可以作为 HIPS 替代品,应用于家电(如空调外壳,骨架等制件),通讯,办公等领域,具有巨大的经济价值和应用前景。