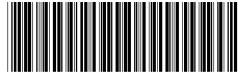


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102532691 A

(43) 申请公布日 2012.07.04

(21) 申请号 201010609131.1

(22) 申请日 2010.12.28

(71) 申请人 上海普利特复合材料股份有限公司

地址 201707 上海市青浦区工业园区新业路
558 号

(72) 发明人 陈通华 张鹰 张祥福 周文

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

31213

代理人 王敏杰

(51) Int. Cl.

C08L 23/12(2006.01)

C08L 53/00(2006.01)

C08L 23/06(2006.01)

C08K 13/02(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

B29B 9/06(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

云母改性聚丙烯复合材料

(57) 摘要

本发明提供了一种云母改性聚丙烯复合材料，随着云母填充量的增加，材料的弯曲强模量及硬度均有一定程度的增加，采用本发明聚丙烯复合材制备的汽车零部件，在受到飞石等异物撞击时，能够有效防止局部破裂的发生。

1. 一种云母改性聚丙烯复合材料,其特征在于,包括以下组分:

聚丙烯 63~89 重量份;
云母 5~15 重量份;
其它无机填料 0~10 重量份;
粉状聚乙烯 5~10 重量份;
抗氧剂 0.1~1 重量份;
添加剂 0~4 重量份;

其中,所述添加剂为颜色添加剂、光稳定剂、润滑剂中的一种或多种组合;所述聚丙烯为均聚丙烯或共聚丙烯。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述云母为径厚比 ≥ 80 的绢云母。

3. 根据权利要求 2 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述绢云母平均粒径为 10~100 μm 。

4. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述聚丙烯为 230°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 5~60g/10min 的聚丙烯。

5. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述共聚丙烯为乙烯 / 丙烯嵌段共聚物。

6. 根据权利要求 5 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述乙烯 / 丙烯嵌段共聚物中,乙烯单体重复单元摩尔含量为 4~10%。

7. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述均聚丙烯结晶度在 $\geq 70\%$,等规度 $\geq 99\%$ 。

8. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述其它无机填料为滑石粉、硫酸钙、碳酸钙中的一种或多种组合。

9. 根据权利要求 8 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述粉状聚乙烯平均粒径为 50~250 μm 。

10. 根据权利要求 9 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述聚乙烯为 190°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 5~40g/10min 的聚乙烯。

11. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述抗氧剂包括主抗氧剂和辅抗氧剂;所述主抗氧剂为受阻酚或硫酯类抗氧剂中的一种或多种组合;所述辅抗氧剂为亚磷酸盐或亚磷酸酯类抗氧剂中的一种或多种组合。

12. 根据权利要求 11 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述主抗氧剂为 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6[1H,3H,5H]三酮、四〔 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸〕季戊四醇酯、硫代二丙酸硬脂醇酯中的一种或多种组合;所述辅抗氧剂为双十八烷基季戊四醇双亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯)酯中的一种或其组合。

13. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述润滑剂为酯类或脂肪酸类润滑剂中的一种或多种组合。

14. 一种如权利要求 1 所述的云母改性聚丙烯复合材料的制备方法,其特征在于,步骤如下:

步骤 1,按照以下述组分和重量配比秤取原料 :

聚丙烯 63~89 重量份 ;
云母 5~15 重量份 ;
其它无机填料 0~10 重量份 ;
粉状聚乙烯 5~10 重量份 ;
抗氧剂 0.1~1 重量份 ;
添加剂 0~4 重量份 ;

其中,所述添加剂为颜色添加剂、光稳定剂、润滑剂中的一种或多种组合;所述聚丙烯为均聚丙烯或共聚丙烯;

步骤 2,将各组分混合均匀,双螺杆挤出机熔融挤出造粒;所述挤出工艺条件为:一区 190~200℃,二区 200~210℃,三区 210~220℃,四区 205~215℃;整个挤出过程的停留时间为 1~2 分钟,压力为 12~18Mpa。

云母改性聚丙烯复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯复合材料,尤其涉及一种云母改性的具有抗飞石冲击性能的聚丙烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯因具有密度小(约 0.9g/cm³)、价格低、加工成型性好及综合性能良好等优点,广泛应用于汽车内外饰件和电子、电器产品的外壳等,是目前增长速度最快的通用热塑性塑料之一。

[0003] 但纯聚丙烯的耐热性能以及刚性较低,人们常常在聚丙烯中添加滑石粉等矿物来进一步提高材料的耐热性能以及刚性。如 PCT 专利 WO2002/051932A 公开了一种用于车轮外胎的聚丙烯组合物,具有优异的涂布能力和刚性耐冲击性能,专利 CN1580115A 公开的耐划痕滑石粉填充聚丙烯组成,将聚丙烯与滑石粉、以及其他添加剂共混熔融挤出,改善了聚丙烯材料的抗划痕性能和刚性;专利 CN1068021C 公开的滑石粉填充聚丙烯组合物,加入乙丙橡胶和 30~35% 滑石粉,获得高刚度的改性聚丙烯;专利 CN1631959A 公开的滑石粉填充聚丙烯,也获得了高刚性和高耐热性能。

[0004] 但是滑石粉填充会降低聚丙烯改性材料抵抗异物对其表面撞击的能力。由于聚丙烯改性材料的表面很容易在异物(如飞石)的撞击下发生局部破裂,露出基体里面填充的白色的矿物粉(如滑石粉),即在飞石撞击下产生白点;而汽车某些零部件例如轮罩、格栅以及汽车底盘附近的零部件的表面在使用环境中很容易受到飞石的撞击,此外汽车零部件在运输和使用过程中也常常不可避免地会与硬物相碰撞,而在表面产生缺陷从而影响产品的外观。所以许多整车厂也会对相关材料的抗飞石冲击性能提出了要求。因此如何提高聚丙烯材料的抗飞石冲击性能也就引起越来越多的关注。

[0005] 但是目前对如何提高聚丙烯材料的抗飞石冲击性的研究还比较少,且主要的研究都集中通过在零件表面喷涂油漆来提高零件的抗飞石冲击方面,如中国专利 CN1133757A 公开的汽车涂抗石击涂料,中国专利 CN1068897C 公开的水基汽车防石击涂料,中国专利 CN101875788A 公开的水乳型防护蜡,中国专利 CN101747829A 公开的一种抗石击汽车中漆,中国专利 CN101880496A 公开的一种 PVC 防石击涂料, PCT 专利 WO95/35350A 公开的水稀释性石击防护涂料,德国专利 DE102006048926.8 公开的水性涂料组合物和德国专利 DE19504947.0 公开的水稀释性防护涂料。也有人采用在聚丙烯材料中加入玻璃纤维的方法来提高聚丙烯的刚性、强度和耐热性,从而提高聚丙烯的抗飞石冲击性能,如日本专利 JP1985-118716(A) 公开的玻璃纤维增强聚丙烯树脂。但上述方法存在成型加工性能差、制品表面质量差等缺点。

发明内容

[0006] 针对目前聚丙烯材料抗飞石冲击性能差的问题,本发明提供了一种云母改性的聚丙烯组合物及其制备方法,加入高径厚比的云母,从而达到提高聚丙烯材料的抗飞石冲击

性能的目的。

[0007] 本发明提供了一种云母改性聚丙烯复合材料，包括以下组分：

聚丙烯	63~89 重量份；
云母	5~15 重量份；
其它无机填料	0~10 重量份；
粉状聚乙烯	5~10 重量份；
抗氧剂	0.1~1 重量份；
其他添加剂	0~4 重量份；

其中，所述其他添加剂为颜色添加剂、光稳定剂、润滑剂中的一种或多种的组合；所述聚丙烯为均聚丙烯或共聚丙烯。

[0008] 其中，所述聚丙烯选择 230℃、2.16kg 负荷下熔融指数为 5~60g/10min 的聚丙烯。

[0009] 其中，所述共聚丙烯选择乙烯 / 丙烯嵌段共聚物；所述乙烯单体重复单元的摩尔含量优选为 4~10%。

[0010] 其中，所述均聚丙烯结晶度在 ≥ 70%，等规度 ≥ 99%。

[0011] 其中，所述云母为径厚 ≥ 80 的绢云母，其平均粒径优选为 10~100 μm。

[0012] 其中，所述其他无机填料为滑石粉、硫酸钙中的一种或其组合。

[0013] 其中，所述粉状聚乙烯平均粒径优选为 50~250 μm，并选择在 190℃、2.16kg 负荷下熔融指数为 5~40g/10min 的聚乙烯。

[0014] 其中，所述抗氧剂包括主抗氧剂和辅抗氧剂；所述主抗氧剂为受阻酚或硫酯类抗氧剂中的一种或多种的组合，如 1,3,5- 三 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基苯基) -1,3,5- 三嗪 -2,4,6 [1H, 3H, 5H] 三酮、四 [β - (3,5- 二叔丁基 4- 羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯、硫代二丙酸硬脂醇酯中的一种或多种的组合；相应地，所述辅抗氧剂为亚磷酸盐或亚磷酸酯类抗氧剂中的一种或多种的组合，如双十八烷基季戊四醇双亚磷酸酯、亚磷酸三 (2,4- 二叔丁基苯) 酯中的一种或其组合。

[0015] 其中，所述润滑剂可以是酯类润滑剂或脂肪酸类润滑剂中一种或多种组合。

[0016] 本发明所述云母改性聚丙烯复合材料的制备方法如下：

步骤 1，按照上述组分和重量配比秤取原料；

步骤 2，将各组分混合均匀，双螺杆挤出机熔融挤出造粒；所述挤出工艺条件为：一区 190~200℃，二区 200~210℃，三区 210~220℃，四区 205~215℃；整个挤出过程的停留时间为 1~2 分钟，压力为 12~18Mpa。

[0017] 本发明所述云母是一种具有高径厚比的二维增强无机填料，能够提高聚丙烯机械强度韧性。本发明云母改性聚丙烯复合材料，通过加入云母，制备出具有良好抗飞石冲击性能的改性聚丙烯材料；而且各组分相容性好，分散均匀，从而使得所制备的聚丙烯复合材料具有良好的物理性能。应用于汽车零部件中，在受到异物(如飞石)的撞击时，可以有效防止发生局部破裂。

[0018] 本发明所述云母改性聚丙烯复合材料制备方法简单可行，易于工业化生产。

具体实施方式

[0019] 本发明提供了一种云母改性聚丙烯复合材料，主要组分包括：

1) 聚丙烯,可以是均聚丙烯(结晶度在 $\geq 70\%$,等规度 $\geq 99\%$)或共聚丙烯(如乙烯 / 丙烯嵌段共聚物,乙烯单体重复单元摩尔含量为4~10%),其熔融指数优选为5~60g/10min(测试条件:230°C、2.16kg);

2) 云母,优选为径厚比 ≥ 80 的绢云母,平均粒径优选为10~100 μm;

3) 其他无机填料,如滑石粉、硫酸钙中的一种其组合;

4) 粉状聚乙烯,其平均粒径优选为50~250 μm,并优选为熔融指数为5~40g/10min(测试条件:190°C、2.16kg)的聚乙烯;

5) 抗氧剂,包括主抗氧剂(如受阻酚或硫酯类抗氧剂中的一种或多种)和辅抗氧剂(如亚磷酸盐或亚磷酸酯类抗氧剂中的一种或多种);

6) 其他添加剂,如颜色添加剂、光稳定剂、润滑剂(可以是酯类或脂肪酸类润滑剂中的一种或多种)中的一种或多种。

[0020] 本发明所述云母改性聚丙烯复合材料的制备方法如下:

步骤1,按照上述组分和重量配比秤取原料;

步骤2,将各组分混合均匀,双螺杆挤出机熔融挤出造粒;所述挤出工艺条件为:一区190~200°C,二区200~210°C,三区210~220°C,四区205~215°C;整个挤出过程的停留时间为1~2分钟,压力为12~18Mpa。

[0021] 下面通过具体实施例对本发明进行详细的介绍和描述,以使更好的理解本发明,但下述实施例并不限制本发明范围。

[0022] 实施例1

主要组分:88.6%聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物,230°C、2.16kg负荷下熔融指数为28g/10min,上海石化公司生产,商品牌号M2600R),5%绢云母(径厚比 ≥ 80 ,平均粒径10 μm),5%粉状聚乙烯(190°C、2.16kg负荷下熔融指数为30g/10min,平均粒径100 μm),0.2%主抗氧剂Neronox DSTP(硫代二丙酸十八酯,英国ICE公司),0.1%主抗氧剂Irganox 3114(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基磷酸二乙酯,BASF公司),0.2%辅抗氧剂Irgafos 168(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,BASF公司产),其他添加剂。

[0023] 上述组分在高速混合器中干混5~15分钟;然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0024] 实施例2

主要组分:86.6%聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物,230°C、2.16kg负荷下熔融指数为28g/10min,上海石化公司生产,商品牌号M2600R),7%绢云母(径厚比 ≥ 80 ,平均粒径10 μm),5%粉状聚乙烯(190°C、2.16kg负荷下熔融指数为30g/10min,平均粒径100 μm),0.2%主抗氧剂Neronox DSTP(硫代二丙酸十八酯,英国ICE公司),0.1%主抗氧剂Irganox 3114(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基磷酸二乙酯,BASF公司),0.2%辅抗氧剂Irgafos 168(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,BASF公司产),其他添加剂。

[0025] 上述组分在高速混合器中干混5~15分钟;然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0026] 实施例3

主要组分:83.6%聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物,230°C、2.16kg负荷下熔融指数为28g/10min,上海石化公司生产,商品牌号M2600R),10%绢云母(径厚比 ≥ 80 ,平均粒径10 μm),5%粉状聚乙烯(190°C、2.16kg负荷下熔融指数为30g/10min,平均粒径100 μm),0.2%主抗氧剂Neronox DSTP(硫代二丙酸十八酯,英国ICE公司),0.1%主抗氧剂Irganox

3114 (3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯, BASF 公司), 0.2% 辅抗氧剂 Irgafos 168 (三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, BASF 公司产), 其他添加剂。

[0027] 上述组分在高速混合器中干混 5~15 分钟; 然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0028] 实施例 4

主要组分: 71.6% 聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物, 230°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 28g/10min, 上海石化公司生产, 商品牌号 M2600R), 5% 滑石粉(平均粒径 5 μm), 15% 纤维素(径厚比 ≥ 80, 平均粒径 10 μm), 7% 粉状聚乙烯(190°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 30g/10min, 平均粒径 100 μm), 0.2% 主抗氧剂 Negonox DSTP (硫代二丙酸十八酯, 英国 ICE 公司), 0.1% 主抗氧剂 Irganox 3114(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯, BASF 公司), 0.2% 辅抗氧剂 Irgafos 168 (三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, BASF 公司产), 其他添加剂。

[0029] 上述组分在高速混合器中干混 5~15 分钟; 然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0030] 实施例 5

主要组分: 63.6% 聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物, 230°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 28g/10min, 上海石化公司生产, 商品牌号 M2600R), 10% 滑石粉(平均粒径 5 μm), 15% 纤维素(径厚比 ≥ 80, 平均粒径 10 μm), 10% 粉状聚乙烯(190°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 30g/10min, 平均粒径 100 μm), 0.2% 主抗氧剂 Negonox DSTP (硫代二丙酸十八酯, 英国 ICE 公司), 0.1% 主抗氧剂 Irganox 3114(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯, BASF 公司), 0.2% 辅抗氧剂 Irgafos 168 (三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, BASF 公司产), 其他添加剂。

[0031] 上述组分在高速混合器中干混 5~15 分钟; 然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0032] 对比例 1

主要组分: 93.6% 聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物, 230°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 28g/10min, 上海石化公司生产, 商品牌号 M2600R), 5% 粉状聚乙烯(190°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 30g/10min, 平均粒径 100 μm), 0.2% 主抗氧剂 Negonox DSTP (硫代二丙酸十八酯, 英国 ICE 公司), 0.1% 主抗氧剂 Irganox 3114 (3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯, BASF 公司), 0.2% 辅抗氧剂 Irgafos 168 (三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, BASF 公司产), 其他添加剂。

[0033] 上述组分在高速混合器中干混 5~15 分钟; 然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0034] 对比例 2

主要组分: 86.6% 聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物, 230°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 28g/10min, 上海石化公司生产, 商品牌号 M2600R), 5% 滑石粉(平均粒径 5 μm), 7% 粉状聚乙烯(190°C、2.16kg 负荷下熔融指数为 30g/10min, 平均粒径 100 μm), 0.2% 主抗氧剂 Negonox DSTP (硫代二丙酸十八酯, 英国 ICE 公司), 0.1% 主抗氧剂 Irganox 3114 (3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯, BASF 公司), 0.2% 辅抗氧剂 Irgafos 168 (三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯, BASF 公司产), 其他添加剂。

[0035] 上述组分在高速混合器中干混 5~15 分钟; 然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0036] 对比例 3

主要组分: 78.6% 聚丙烯(乙烯 / 丙烯嵌段共聚物, 230°C、2.16kg 负荷下熔融指数为

28g/10min, 上海石化公司生产,商品牌号M2600R),10%滑石粉(平均粒径5μm),7%粉状聚乙烯(190℃、2.16kg负荷下熔融指数为30g/10min,平均粒径100μm),0.2%主抗氧剂Negonox DSTP(硫代二丙酸十八酯,英国ICE公司),0.1%主抗氧剂Irganox 3114(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基磷酸二乙酯,BASF公司),0.2%辅抗氧剂Irgafos 168(三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,BASF公司产),其他添加剂。

[0037] 上述组分在高速混合器中干混5~15分钟;然后按照上述制备方法熔融挤出造粒。

[0038] 上述实施例和对比例制备的聚丙烯粒子材料在90~100℃鼓风烘箱中干燥2~3小时,然后将干燥好的粒子材料在注射成型机上注射成型制样,并进行性能检测。

[0039] 拉伸性能测试:按IS0527-2-1993标准进行,试样尺寸为170×10×4mm,拉伸速度为50mm/min;

弯曲性能测试:按IS0178-2003标准进行,试样尺寸为80×10×4mm,弯曲速度为2mm/min,跨距为64mm,弯曲模量按切线方向进行;

简支梁冲击强度测试:按IS0179-1-2000标准进行,试样尺寸为80×6×4mm,缺口深度为试样厚度的三分之一;

邵氏硬度测试:按IS0868-2003标准进行,试样尺寸为Φ50×4mm;

材料的抗飞石冲击性能按照GM9508P-2002标准方法B测试,试样尺寸为150×100×3.2mm,冲击的碎石量为0.473L,冲击压力为70psi,碎石直径约为9.5~16mm,样件与冲击的角度为90°,冲击时间为10s。根据冲击后材料表面形成的凹坑直径及密度大小来评判抗飞石冲击等级。产生的凹坑直径及密度越小,表示材料的抗飞石冲击性能越好,抗飞石冲击等级也就越高。

[0040] 材料的综合力学性能通过测试所得的冲击强度、缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度以及弯曲模量的数值进行评判。具体性能检测结果见表1。

表1. 实施例1~5与对比例1~3聚丙烯复合材料性能对比

性能	缺口冲击强度 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	邵氏硬度 (HA)	抗飞石冲 击等级
实施例1	6.1	24.5	1355	67.3	7
实施例2	5.8	25.4	1520	68.7	8
实施例3	6.3	24.8	1587	70.4	9
实施例4	5.7	26.7	1725	73.5	8
实施例5	5.3	27.6	1784	73.8	7
对比例1	8.2	21.4	1175	62.8	7
对比例2	6.3	23.7	1260	65.4	6
对比例3	6.5	24.2	1352	67.1	5

从实施例1、2、3与对比例1的对比、实施例4与对比例2的对比以及实施例5与对比例3的对比中可以看出,云母填充的聚丙烯改性材料的弯曲模量及硬度都要高于单纯的滑石粉填

充体系，同时云母填充的聚丙烯也具有更好的抗飞石冲击性能，而冲击性能只是略有下降。

[0042] 纯聚丙烯(PP)虽然也有较好的抗飞石冲击性能，但其刚性和硬度都较小，需经填充改性才能满足工业的要求。此外，从实施例的对比中可以得到，随着云母填充量的增加，材料的弯曲强模量及硬度均有一定程度的增加，可以看出当云母的填充量为15%时，聚丙烯改性材料已具备良好的抗飞石冲击性能，同时材料仍能保持较好的力学性能。但填充过多也使改性材料的抗飞石冲击性有所下降。

[0043] 以上对本发明的具体实施例进行了详细描述，但其只是作为范例，本发明并不限制于以上描述的具体实施例。对于本领域技术人员而言，任何对本发明进行的等同修改和替代也都在本发明的范畴之中。因此，在不脱离本发明的精神和范围下所作的均等变换和修改，都应涵盖在本发明的范围内。