

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08L 23/08 (2006.01)  
C08K 3/34 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480020385.2

[45] 授权公告日 2009年5月13日

[11] 授权公告号 CN 100487038C

[22] 申请日 2004.5.13

[21] 申请号 200480020385.2

[30] 优先权

[32] 2003.5.16 [33] FR [31] 03/05872

[86] 国际申请 PCT/FR2004/001168 2004.5.13

[87] 国际公布 WO2004/104086 法 2004.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.16

[73] 专利权人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

[72] 发明人 B·皮斯

[56] 参考文献

US6117932A 2000.9.12

US2002156171A1 2002.10.24

US6500892B1 2002.12.31

审查员 陈曦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书1页 说明书10页 附图7页

[54] 发明名称

呈母粒料形式的烯烃热塑性聚合物组合物和  
纳米级填料

[57] 摘要

本发明涉及呈母粒料形式的热塑性聚合物组合物，该组合物含有由烯烃类单体和至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体得到的烯烃共聚物构成的基质和在其中分散的比如硅酸盐的片状可分层亲有机性填料，其特征在于，在完全分散后的所述填料具有纳米级的尺寸，并且相对于该组合物其含量为至少20wt%。本发明还涉及制造特别是聚乙烯类聚合材料的应用，由填料使其热机械性能和阻隔性能得到改善。



1.一种呈母粒料形式的热塑性聚合物组合物,该组合物含有由烯烃类单体和至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体得到的烯烃共聚物构成的基质和在其中分散的片状可分层亲有机性填料,其特征在于,在完全分散后的所述填料具有纳米级的尺寸,并且相对于该组合物其含量为至少20wt%。

2.按照权利要求1的热塑性聚合物组合物,其中片状可分层亲有机性填料是硅酸盐。

3.按照权利要求1的热塑性聚合物组合物,其特征在于,该烯烃共聚物含有:

60~98wt%的烯烃类单体;

2~40wt%的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。

4.按照权利要求1或2的组合物,其特征在于,该烯烃类单体是乙烯或具有3~30个碳原子的 $\alpha$ -烯烃。

5.按照权利要求1或2的组合物,其特征在于,(甲基)丙烯酸烷基酯单体是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯或丙烯酸2-乙基己酯。

6.按照权利要求1或2的组合物,其特征在于,该亲有机性填料是蒙脱土型粘土。

7.按照权利要求6的组合物,其中蒙脱土型粘土是被溶胀剂处理的蒙脱石、绿脱石、贝得石、锂蒙脱石或膨润土。

8.按照前面各项权利要求之一项的组合物的用途,用于通过挤塑将组合物与烯烃类热塑性树脂混合来得到所谓纳米级复合材料的含填料烯烃类热塑性树脂。

9.按照权利要求8的组合物的用途,其特征在于,该热塑性树脂选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯和甚低密度聚乙烯。

10.按照权利要求8的组合物的用途,其特征在于,该热塑性树脂是由茂金属催化剂得到的聚乙烯。

## 呈母粒料形式的烯烃热塑性聚合物组合物和纳米级填料

本发明涉及呈母粒料形式的热塑性聚合物组合物，该组合物含有由烯烃，特别是乙烯或丙烯类单体和至少一种（甲基）丙烯酸烷基酯单体得到的烯烃共聚物构成的基质，在其中分散着如硅酸盐，特别是处理的粘土的可分层(exfoliable)层状亲有机性填料。

使用在比如粘土之类的片状填料的层间插入各种化合物，特别是插入季铵盐和含氮有机表面活性剂，在低剪切率下能够赋予其在有机液体中溶胀性能的技术是已知的，这特别公开在文献 EP 0133071 中。

如在文献 US 5,552,469 中所述，在制造层状结构无机填料，比如由各种聚合物像聚乙烯醇（PVA）或聚丙烯酸处理（插入）的粘土，或如在 5,578,672 中所述，由聚乙烯基吡咯烷酮（PVP）或各种聚酯，比如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）处理（插入）的粘土时，经过一个附加的步骤，在此粘土的层间大约 10~55Å 的间隔中吸附了足够量的聚合物。如在文献 US 5,760,121 中所述，随后此填料被加入在由如聚酰胺或聚酯的的热塑性聚合物材料构成的基质当中，在混合之后就形成层状（或细分散状）。

对此填料进行的特殊处理，使其完全分层(exfoliation)，这就是说，此填料被复原到单分子层的状态，其厚度约在几个纳米（即几十个 Å）或几十纳米；这些填料极细分散成纳米颗粒的形式（即纳米级填料）赋予如此得到的所谓“纳米复合材料”以优异的机械、热或光学性能，这些性能要优于没有填料或使用普通填料，比如滑石时这些聚合材料的性能。

在文献中还可见到基于乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）纳米复合材料的研究，特别是在 P. Dubois 教授的著作（*Macromol. Rapid. Communication* 2001, 22, 643-646）和 R. Mülhaupt 教授的著作（*Polymer*, 2001, 42, 4501-4507）中。

但是，遇到一个严重的问题是在要以高的浓度将这样的填料分散在如聚烯烃，特别是聚乙烯（PE）和聚丙烯（PP）之类的非极性聚合物中。

文献 WO 99/07790 叙述了包括可以是聚烯烃的聚合物基质、粘土

和粘土插入剂的纳米复合材料，此粘土插入剂由具有与粘土相容的结构单元(A)和与基质相容的结构单元(B)的多嵌段共聚物组成。在聚乙烯中加入由具有聚亚乙基亚胺嵌段的共聚物处理的粘土，其最大含量是5wt%。

文献 US 6407155 叙述了用硅烷型偶联剂处理粘土和用镧离子和聚合物进行共插入，得到的纳米复合材料的组成包括作为基质的至少60wt%的所述聚合物和最多40wt%的被处理粘土；在聚丙烯中加入粘土和使其分层须要加入少量马来酸酐改性的聚丙烯。

同样，文献 US2001/0033924 A1 叙述了包括与烯烃聚合物基质相混合的被处理蒙脱石粘土类填料的纳米复合材料浓缩组合物；由马来酸酐改性的聚丙烯只是举出聚合物的一个例子。

在电缆阻燃配方的领域，使用 EVA (乙烯-醋酸乙烯共聚物) 型聚合物或 PE (聚乙烯) 与 EVA 混合物的聚合物组合物和纳米级亲有机型粘土填料分别被专利申请 WO 00/66657 和 WO 00/68312 所透露；但在聚合物中加入的填料量很少 (最多 5wt%)。

专利 US 6,117,932 叙述了包括通过离子键被有机镧离子改性的亲有机粘土和聚合物的“树脂复合材料”，此聚合物具有对此粘土有很强亲和力的官能基；通过在挤塑机中在熔融状态下混合乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚物和亲有机性粘土得到的配方，使得能够得到具有改善了机械性能 (特别是弹性模量) 的制品；在树脂中加入的填料的量不超过 5wt% (以灰分的比例计)。

专利申请 WO 00/40404 揭示了乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯共聚物型聚合胶粘剂与选自硅酸盐和粘土的纳米级填料混合的水性组合物作为热塑性聚烯烃薄膜表面涂层的应用；得到的薄膜具有改善的气体透过性。这种水性聚合物组合物的填料含量比较小 (<9wt%)，不能在熔融状态下与非极性的烯烃聚合物比如聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 混合。

另外，专利申请 EP1076077 叙述了含有聚酰胺树脂、官能化聚烯烃比如乙烯/丙烯酸丁酯/马来酸酐共聚物和插入型硅酸盐填料混合物的组合物，其机械性能和尺寸稳定性都很好，其在官能化聚烯烃中的填料含量只有 3%。

另外，文献 WO 02/066553 叙述了由聚烯烃和含有 0~99wt% 的聚

烯烃（聚丙烯）、1~100wt%的官能化聚烯烃（马来酸酐改性聚丙烯）和10~50wt%的有机改性粘土的纳米复合母粒料制造制品的方法；此母粒料必须含有官能化聚烯烃，填料的含量不超过50wt%。

现已发现，没有官能化的，即不具有活性（官能化）链节(motif)，特别是比如酸、酸酐或环氧官能基的烯烃共聚物或聚烯烃能够添加大量的亲有机性粘土，特别是呈母粒料形式的粘土，同时此粘土显示出完善的分层(exfoliation)和分散状态；此母粒料意外地表现出载体的作用，使得在比如聚乙烯或聚丙烯之类的聚烯烃当中加入比较高含量的完好分层并均匀分散的填料，无需很高的剪切速率，同时还赋予其各种改善的性能，特别是比如拉伸机械性能（弹性模量和断裂伸长率）和热机械性能。

另外，由按照本发明的含有纳米级填料的聚合物组合物得到的材料具有高的流体阻隔性，这就是说，对所述流体具有低的透过率，这些流体可以是比如O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的气体、水蒸气或者液体。

本发明涉及呈母粒料形式的热塑性聚合物组合物，该组合物含有由烯烃类单体和至少一种（甲基）丙烯酸烷基酯单体得到的烯烃共聚物或聚烯烃构成的基质和在其中分散的比如硅酸盐的片状可分亲有机性填料，其特征在于，在完全分散后的所述填料具有纳米级的尺寸，其相对于该组合物的含量至少为20wt%。

在此热塑性聚合物组合物中，烯烃共聚物优选含有：

60~98wt%的烯烃类共聚单体；

2~40wt%的（甲基）丙烯酸烷基酯共聚单体。

非官能化聚烯烃传统上是均聚物或 $\alpha$ -烯烃或二烯烃的共聚物，比如，

— $\alpha$ -烯烃，有利地是具有3~30个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、1-二十二烯、1-二十四烯、1-二十六烯、1-二十八烯和1-三十烯。这些 $\alpha$ -烯烃可以单独使用，也可以两种或两种以上混合使用。

—聚乙烯的均聚物和共聚物，特别是高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线形低密度聚乙烯（LLDPE）、甚低密度聚乙烯（VLDPE）和茂金属聚乙烯，即在一般由锆或钛原子和与金属相连

的两个环烷基分子构成的单点(monosite)催化剂存在下,通过乙烯和 $\alpha$ -烯烃比如丙烯、丁烯、己烯或辛烯得到的聚合物。更具体说,此茂金属催化剂通常由与金属相连的两个环戊二烯环构成。此类催化剂经常与作为助催化剂或促进剂的铝氧烷,优选是甲基铝氧烷(MAO)一起使用。也可以使用铈作为固定环戊二烯的金属。其它的茂金属可包括第IVA、VA和VIA族的过渡金属。也可以使用镧系金属。

—二烯,比如1,4-己二烯;

—丙烯的均聚物或共聚物;

—乙烯/ $\alpha$ -烯烃的共聚物,比如乙烯/丙烯共聚物、弹性体乙烯-丙烯橡胶(EPR)和乙烯/丙烯/二烯共聚物(EPDM);

—聚乙烯和EPR或EPDM的混合物;

—苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯共聚物(SBS)、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯共聚物(SIS)、苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯共聚物(SEPS);

—乙烯与至少一种选自不饱和羧酸盐或酯比如(甲基)丙烯酸烷基酯(比如丙烯酸甲酯)或饱和羧酸乙烯基酯比如醋酸乙烯(EVA)或丙酸乙烯酯的产品的共聚物,共聚单体的含量可达到40wt%。

作为例子可以举出乙烯的共聚物,比如乙烯与醋酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸与具有1~24个碳原子,有利地是1~9个碳原子的醇的(甲基)丙烯酸的酯在高压下通过自由基路径得到的共聚物。

所谓聚烯烃还指的是两种或两种以上如上所述聚烯烃的混合物。

作为烯烃共聚物,按照本发明更特别使用乙烯与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物,此烷基可具有至多24个碳原子,优选具有10个碳原子。可以是线形的、分支的或环状的。

丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的例子优选是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸环己酯。

在这些(甲基)丙烯酸酯当中,优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸正丁酯。

这些共聚物有利地含有2~40wt%(甲基)丙烯酸烷基酯,优选是3~35wt%。其MFI(熔流指数)有利地为0.1~50g/10min(按照ASTM D1238,在190℃和2.16kg的压力下测量)。其重均分子量 $M_w$ 优选大

于或等于 30,000。这些共聚物可通过在高压下的管式或高压釜的自由基聚合来制造。

按照本发明的一个优选形式，此组合物优选通过挤塑混炼成母粒料的形式而得到，其亲有机性填料的含量可优选至少为 20wt%，可直至大约 90%。

因此，涉及到纳米级填料，指的是其其维数中至少一个在纳米数量级的各种形式的颗粒。这有利地是可分层的片状填料。此可分层片状填料特别是硅酸盐，更特别是经过处理的亲有机性粘土，通过在其中插入溶胀剂赋予片状粘土以亲有机性，此溶胀剂是有机分子或聚合物，特别可按照在专利 US-5,578,672 中叙述的方法得到。

使用的粘土优选是蒙脱土，可以是天然来源的，比如是蒙脱石、膨润土、皂石、锂蒙脱石、氟锂蒙脱石、贝得石、stibensite、绿脱石、stipulgite、绿坡缕石、伊利石、蛭石、埃洛石、富镁蒙脱石、沸石、硅藻土和云母，也可以是合成的，比如人造沸石。

作为例子，可以举出在专利 US-6,117,932 中叙述的亲有机性粘土。优选用有机物通过与具有 6 个或更多碳原子的镧离子形成的离子键对粘土进行改性。如果碳原子数小于 6，则有机镧离子太亲水，因此与烯烃共聚物的相容性可能降低。作为有机镧离子的例子，可以举出己基铵离子、辛基铵离子、2-乙基己基铵离子、十二烷基铵离子、月桂基铵离子、十八烷基铵离子（硬脂基铵离子）、二辛基二甲基铵离子、三辛基铵离子、二硬脂基二甲基铵离子、硬脂基三甲基铵离子和月桂酸铵离子(ions laurate d'ammonium)。也可以使用其它离子，比如磷离子和铈离子。

也可以使用两性表面活性剂、脂肪族、芳香族或芳脂族的胺衍生物、膦和硫化物。

推荐使用与聚合物具有尽可能大接触面的粘土。接触面越大，粘土的层分离就越大。粘土的阳离子交换容量优选为 50~200meq(milliéquivalents)/100g。如果此容量小于 50，则镧离子的交换不充分，粘土的层可难以分离。相反，如果此容量大于 200，在粘土层间的键合力太强，以致也难以层分离。作为粘土的例子，可以举出蒙脱土、蒙脱石、皂石、锂蒙脱石、贝得石、stibensite、绿脱石、蛭石、埃洛石和云母。这些粘土可以是天然来源的，也可以是合成的。

有机镧离子的比例有利地是粘土离子交换容量的0.3~3eq.(équivalents)。如果此比例小于0.3,粘土的层分离可是困难的。如果此比例大于3,聚合物可会降解。有机镧离子的比例优选为粘土离子交换容量的0.5~2eq.。

在小的剪切速率下,这样的亲有机性粘土在聚合物介质中就具有很高的分散能力,从而改变此介质的流变学性能。当然,按照本发明也可以使用其它类型的片状填料,比如磷酸锆或磷酸钛。

本发明的另一个目标是呈母粒料形式的按照本发明的组合物的应用,其中,通过挤塑将其加入烯烃类热塑性树脂比如聚乙烯或聚丙烯中,赋予其对于所谓填充了“纳米级复合材料”的树脂所固有的改善的热机械性能。

此热塑性树脂优选是选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线形低密度聚乙烯、甚低密度聚乙烯的聚乙烯和由茂金属催化剂得到的聚乙烯。然而,其它类型的聚烯烃,比如如上所述的和特别是 $\alpha$ -烯烃的均聚物或共聚物也是合适的。

本申请人证实,通过将这样的填充纳米级填料的热塑性树脂进行注塑模塑所得到的部件或制品具有比如动态弹性模量或拉伸模量等机械特性,其数值都比没有添加的热塑性树脂的同样性能得到明显改善。

另外,由按照本发明的热塑性树脂组合物得到的材料具有高的流体阻隔性能,这就是说对可以是气体或液体的所述流体具有降低的透过性。

在后面被称为阻隔材料的这种材料特别可应用于食品包装领域和比如溶剂或烃类液体的储运领域中。

在该阻隔材料对其具有低透过性的气体当中,特别可以举出氧气、二氧化碳、水蒸气,而对氧气和二氧化碳具有阻隔性能的材料,对于在包装领域,特别是食品的包装领域具有很大的意义。

作为该材料不应透过的液体,可以举出烃类化合物,比如溶剂或汽油。所述材料有意义的应用在于汽车领域,特别用来制造油箱或碳氢燃料输送管。

#### 本发明的实施例

使用的原料:

—LOTRYL<sup>®</sup>29MA03, 乙烯 (29wt%) 和丙烯酸甲酯的共聚物, MFI=3g/10min (在 190℃ 和 2.16kg 下按照 ASTM D1238 测量);

—LOTRYL<sup>®</sup>28MA07, 乙烯 (28wt%) 和丙烯酸甲酯的共聚物, MFI=7g/10min (在 190℃ 和 2.16kg 下按照 ASTM D1238 测量);

—LOTRYL<sup>®</sup>9MA02, 乙烯 (9wt%) 和丙烯酸甲酯的共聚物, MFI=2g/10min (在 190℃ 和 2.16kg 下按照 ASTM D1238 测量);

—LACQTENE<sup>®</sup>2040ML55, 高密度聚乙烯 (HDPE, 注塑级) 密度=0.955, MFI=4g/10min (在 190℃ 和 2.16kg 下按照 ASTM D1238 测量)。这 4 种聚合物都是 ATOFINA 公司生产的。

亲有机性填料:

—粘土 NANOMER<sup>®</sup>I.30P (被十八烷基胺插入的蒙脱石 (25~30wt%));

—粘土 NANOMER<sup>®</sup>I.44PA (被二甲基二烷基 (C14~C18) 胺插入的蒙脱石 (30~40wt%)); 和

—粘土 NANOMER<sup>®</sup>I.31PS (被十八烷基胺 (15~35wt%) 和  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (0.5~5wt%) 插入的蒙脱石); 这三种都是由 NANOCOR 公司生产的。

—用于 PE 纳米级复合材料的母粒料: NANOCOR 公司的 NANOMER<sup>®</sup>C.30PE (LDPE 和蒙脱石 (最大 50wt%))。

设备:

—MEILI 型内混机;

—HAAKE16 型双螺杆共转挤塑机。

分析:

—灰分: 通过直接煅烧来进行, 即燃烧有机物并在 600℃ 的温度下处理残渣, 直至得到恒定的重量。我们鉴别出相当于加入到母粒料中材料 (粉末状亲有机性粘土或颗粒状母料混合物) 量的填料含量和相当于纳米级复合材料的无机成分 (相当于粘土的无机部分) 的灰分量。

—透射电子显微镜 (TEM): 使用 ZEISS CEM 902 型设备在低温超薄切片机 (ultra-microtome) 得到的试样上得到的照片。

—气体 (O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) 透过率: 测量透过率的目的是对 1 天的时间内可穿过给定表面膜进行扩散的气流进行定量 (单位: cm<sup>3</sup>)。流量的单位是 cc/m<sup>2</sup>·24h。这是对在 Darragon 压机 (220℃/最大 100bar) 上模压

得到的 150~250  $\mu\text{m}$  的膜，在 LISSY GPM500 型设备（色谱检出器）进行的测量。

—水蒸气( $\text{H}_2\text{O}$ )透过率: 对在 Darragon 压机(220 $^\circ\text{C}$ /最大 100bar) 上模压得到的 150~250  $\mu\text{m}$  的膜，按照重力法测量的。其目的是是对 1 天的时间内可穿过给定表面（单位  $\text{m}^2$ ）膜片进行扩散的水蒸气质量进行定量(单位: g)(标准是 ASTM E96 和 NF ISO 2528(1989 年 8 月))。

#### 实施例 1、2 和 3

通过对分别含有填料 NANOMER<sup>®</sup>I.30P、NANOMER<sup>®</sup>I.44PA 和 NANOMER<sup>®</sup>I.31PS 的 LOTRYL<sup>®</sup>29MA03 进行挤塑得到前 3 个试样。此操作分两步进行: 在 15min 内, 通过 100 $^\circ\text{C}$  内混机(物料温度 110~150 $^\circ\text{C}$ ) 在 LOTRYL<sup>®</sup>基质中粗加入粘土, 然后在 180 $^\circ\text{C}$  下(温度分布呈水平状) 由 60rpm 转速的双螺杆挤塑机进行预混料的造粒和挤塑(停留时间大约 2min), 以完成填料分层和分散。加入的亲有机性填料的含量为混合物的 20wt%。

用透射电子显微镜(TEM)对得到的混合物进行分析, 得到的照片由图 1、2 和 3 来显示。对这些照片进行检验, 证实了粘土片状分层的完美状态以及其良好的分散状态(优选在 NANOMER<sup>®</sup>I.44PA 和 NANOMER<sup>®</sup>I.31PS 的情况下)。

#### 实施例 4

按照在实施例 1~3 中所述的操作程序对含有 50wt% 亲有机性填料的 LOTRYL<sup>®</sup>29MA03/NANOMER<sup>®</sup>I.31PS 母粒料进行实验。测量的灰分是 27.6%, 这相当于折合成被处理粘土有效填料含量 42.4%。

图 4 表示得到的 TEM 照片, 此照片可证实了粘土的良好分层以及填料的均匀分布。

#### 实施例 5 和 6

按照与实施例 1~4 的同样的操作程序, 分别以 LOTRYL<sup>®</sup>9MA02 和 LOTRYL<sup>®</sup>28MA07 加入 50wt% 的粘土 NANOMER<sup>®</sup>I.44PA 来制备另外两个母粒料。测量的灰分含量分别是 30.3% 和 30.2%, 这分别相当于折合成被处理粘土有效填料含量 47.5% 和 47.3%。

对分别由图 5 和图 6 表示的 TEM 照片进行研究表明了良好的插入, 和粘土在 LOTRYL<sup>®</sup>基母粒料中的分层要优于聚乙烯基的商品母粒料 NANOMER<sup>®</sup>C.30PE(图 7)。X 射线衍射图表明, 对 NANOMER<sup>®</sup>

I.44PA 来说,对基于 LOTRYL<sup>®</sup>的母粒料,层间距离分别从 25.2Å 增大到 36.73Å 和 45Å,而此时基于 LDPE 的母粒料,相应的 X 射线衍射图只显示出 22~24Å 的信号,这表明在 LOTRYL<sup>®</sup>的情况下,聚合物在层间的插入要好得多。

#### 实施例 7、8 和比较例 9

通过在 LACQTENE<sup>®</sup>2040ML55 (HDPE) 中加入 12wt% 的实施例 5 和实施例 6 的母粒料或基于聚乙烯的母粒料 (NANOMER<sup>®</sup>C.30PE) 分别制备与实施例 7~9 相当的含填料材料。借助于在 200℃ (物料温度为 210~235℃) 的 HAAKE16 型双螺杆挤塑机进行此加入的过程,螺杆的转速是 120rpm,物料流量是 500g/h。此 HDPE 以及各种母粒料以干混料的形式单个加入。

图 8~图 10 表示基于 HDPE 的各种材料在中等放大倍数 (5 万倍) 的 TEM 照片 (分别相当于实施例 7、实施例 8 和比较例 9),在前两种情况下 (使用基于 LOTRYL<sup>®</sup>的母粒料时) 显示出填料实质上更细的分散状态 (粘土本体分开(désagrégation))。

图 11 表示实施例 8 的更高放大倍数 (14 万倍) 的 TEM 照片,此照片以及 X 射线分析的结果 (层间距离在 40Å 的数量级) 清楚地表明得到了纳米级复合材料,在层间的空间中插入了聚合物材料。在基于 HDPE 的母粒料的情况下,对实施例 9 的复合材料进行 X 射线衍射图分析表明,与 NANOMER<sup>®</sup>C.30PE 母粒料 (24Å) 相比,其层间距离稍稍有扩大 (26.3Å),这是由于 PE 基质少量插入而造成的。

#### 比较例 10

在与实施例 6~8 中所述同样的操作条件下,在同样的 HDPE,参照 LACQTENE<sup>®</sup>2040ML55,直接加入 6% 的亲有机性粘土 NANOMER<sup>®</sup>I.44PA,如在图 12 和图 13 的 TEM 照片 (放大 14 万倍) 中所示,得到的产物其中没有插入粘土。对比较例 10 的复合材料和纯的粘土 NANOMER<sup>®</sup>I.44PA 进行 X 射线衍射图进行的分析也确认没有插入。对于此两种化合物当中每一种的粘土层间距离的差别不是很大: NANOMER<sup>®</sup>I.44PA 是 25.2Å,实施例 10 的化合物是 26.6Å。

#### 比较例 11、12 和 13

比较例 11 相当于只是 HDPE (LACQTENE<sup>®</sup>2040ML55) 而比较例 12 和 13 分别相当于在此同样 HDPE 中与 6wt% 的 LOTRYL<sup>®</sup>9MA02

和 LOTRYL<sup>®</sup>28MA07 的混合物。也是在与实施例 7~10 中所述同样的操作条件下挤塑此三种产品。

为了评价实施例 7 和比较例 11 以及比较例 12 化合物的阻隔性能，在通过压制制备的厚度 150  $\mu\text{m}$  的膜上进行测试，以确定对水蒸气、氧气和二氧化碳的透过率。结果显示在下面的表 1 中。我们将注意到，添加少量的 LOTRYL（无定形 PE）将导致透过率增大（比较例 12 与比较例 11 相比）。对于相应的参照试样：对于比较例 10 是比较例 11，对于实施例 7 是比较例 12，都引起透过率增大。我们注意到在呈基于 LOTRYL<sup>®</sup>母粒料的形式加入粘土的情况下，不透过性明显增大（增大 1/3）。通过在使用 LOTRYL<sup>®</sup>母粒料得到的材料中使填料更好地分散，在不透过性能方面导致更好的结果。

表 1

	比较例 11	比较例 12	比较例 10	实施例 7
LACQTENE 2040ML55	100	94	94	88
MM 实施例 5				12
NANOMER <sup>®</sup> I44PA			6	
LOTRYL <sup>®</sup> 9MA02		6		
稳定剂 (ppm)	1500	1500	1500	1500
H <sub>2</sub> O 流量 g·150 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}$	1.5	2.0	1.2	1.3
透过率降低 (与...相比)	-	-	-20% (比较例 11)	-35% (比较例 12) -13% (比较例 11)
O <sub>2</sub> 流量 cc·150 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$	390	397	325	287
透过率降低 (与...相比)	-	-	-17% (比较例 11)	-28% (比较例 12) -26% (比较例 11)
CO <sub>2</sub> 流量 cc·150 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$	1485	1655	1175	1127
透过率降低 (与...相比)	-	-	-20% (比较例 11)	-32% (比较例 12) -23% (比较例 11)

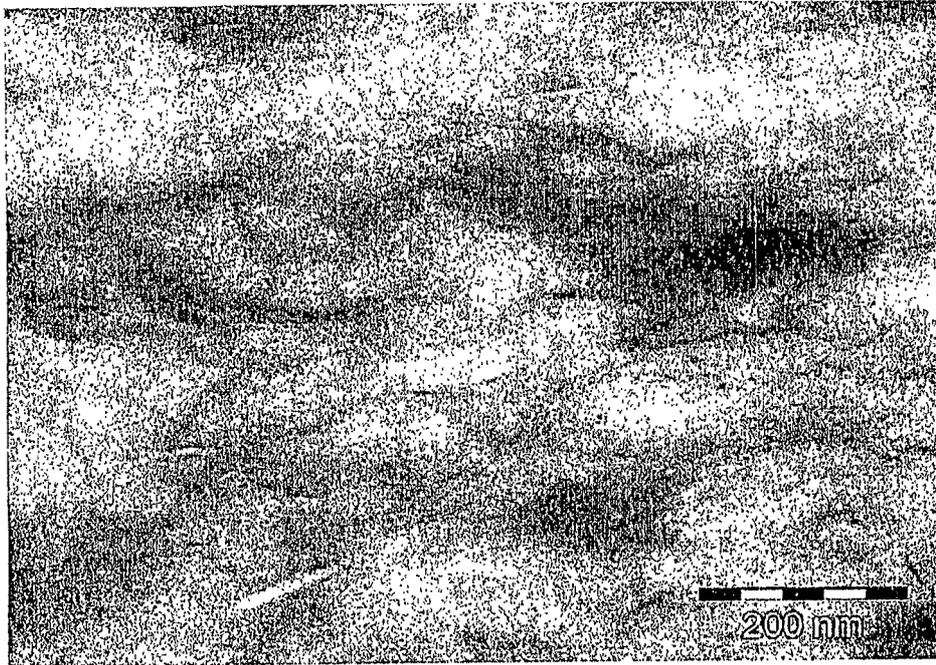


图 1

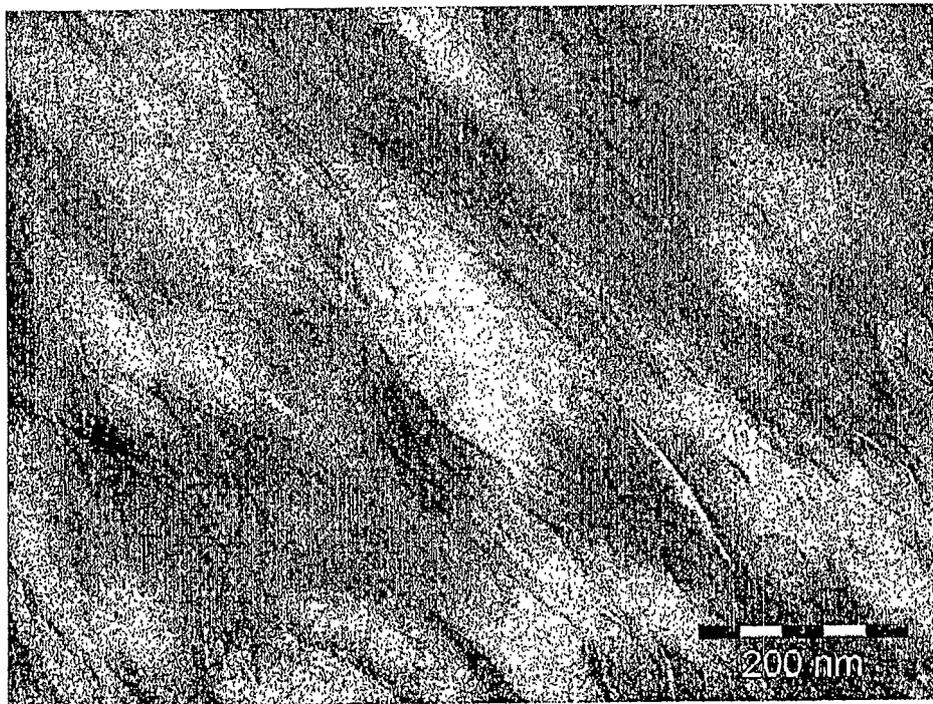


图 2

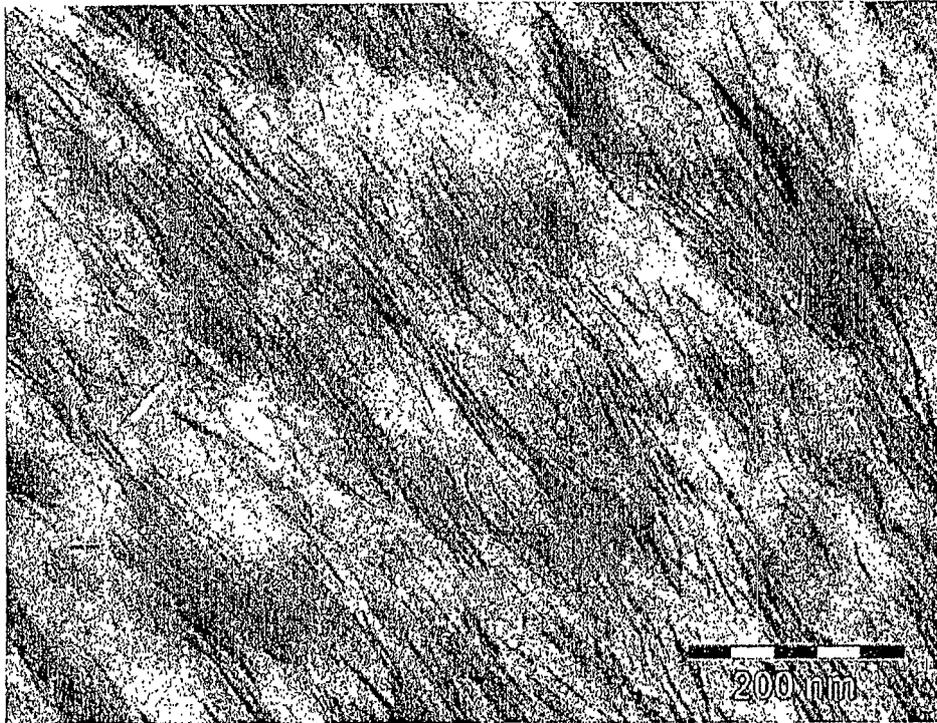


图 3

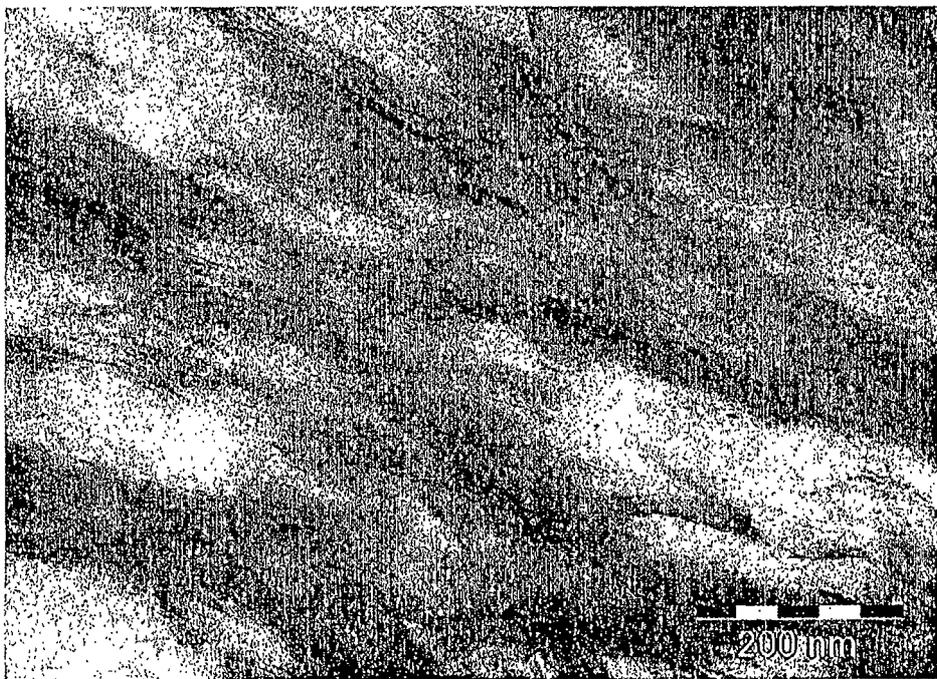


图 4

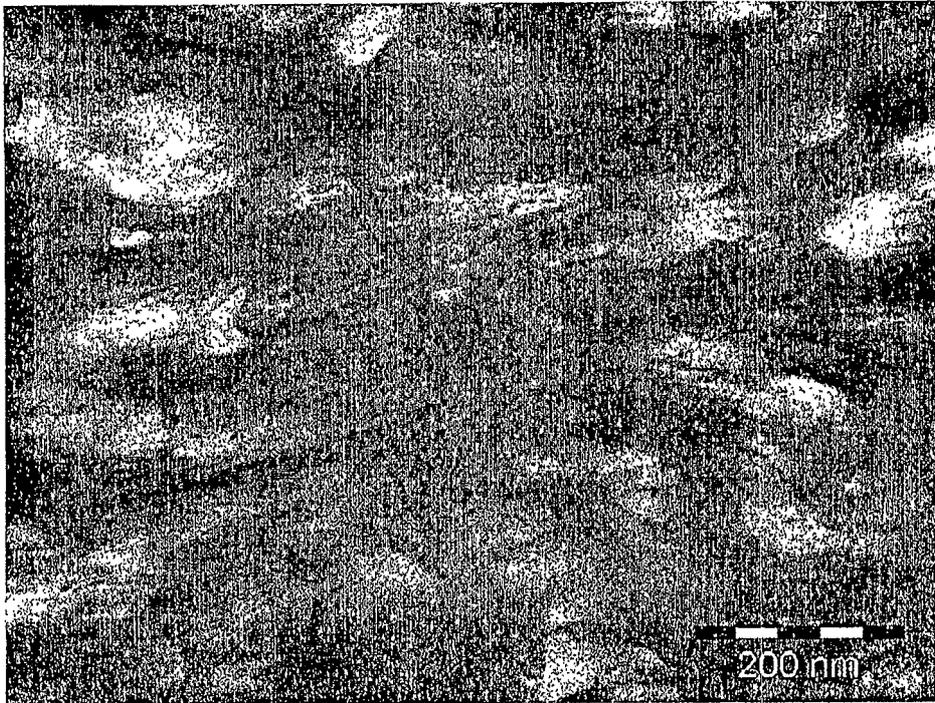


图 5

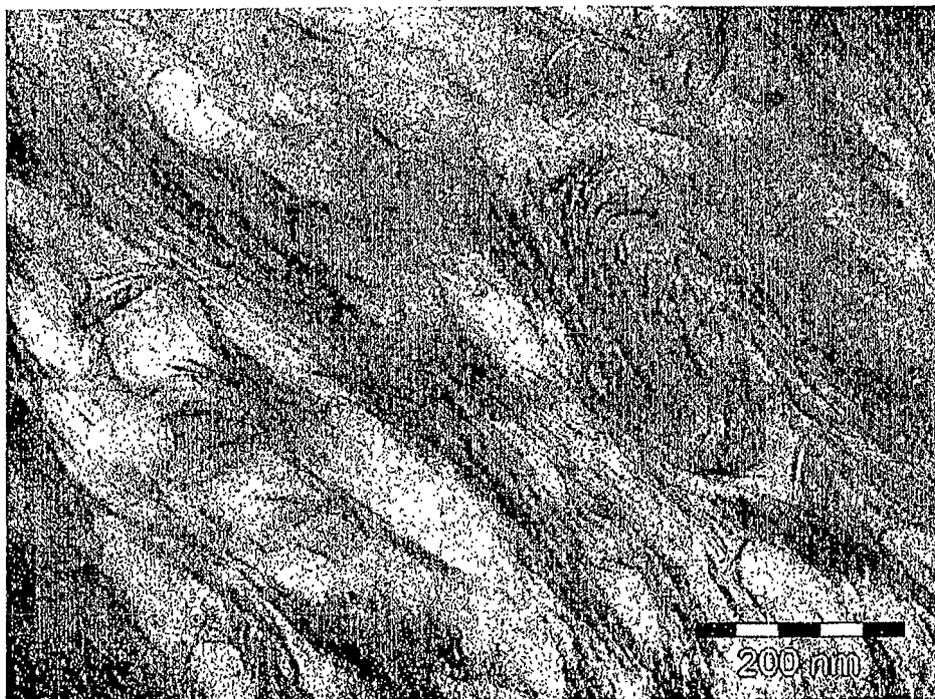


图 6

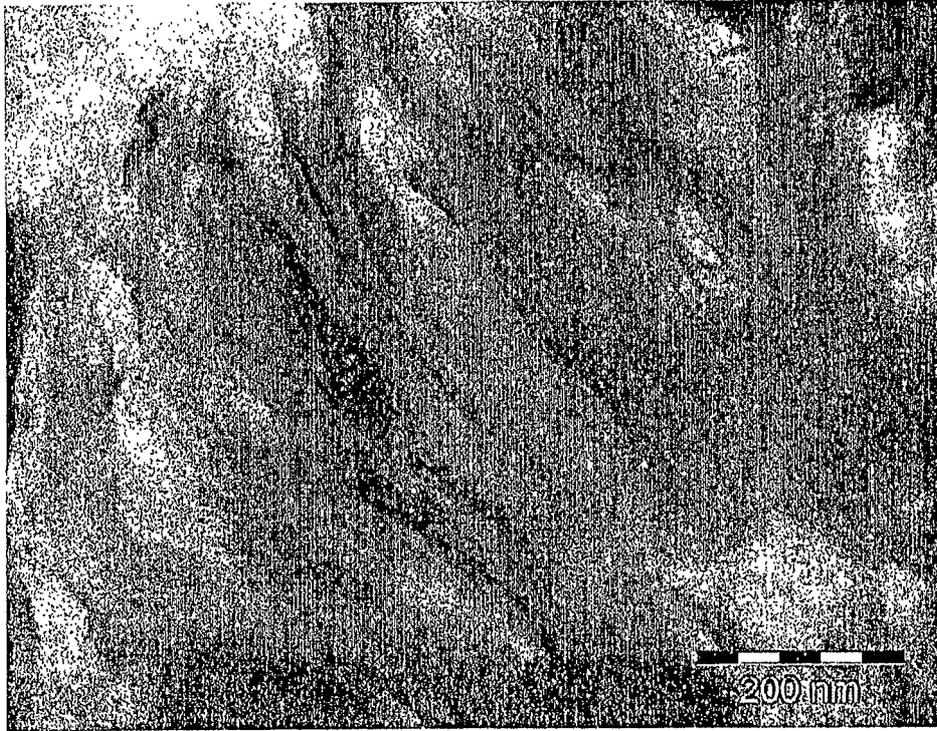


图 7

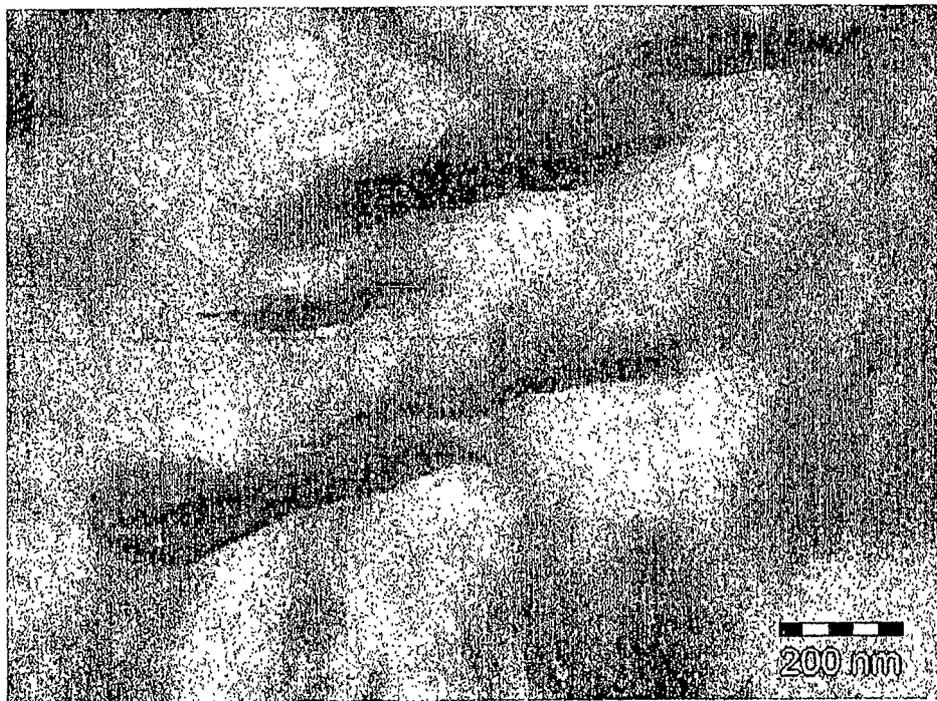


图 8



图 9



图 10

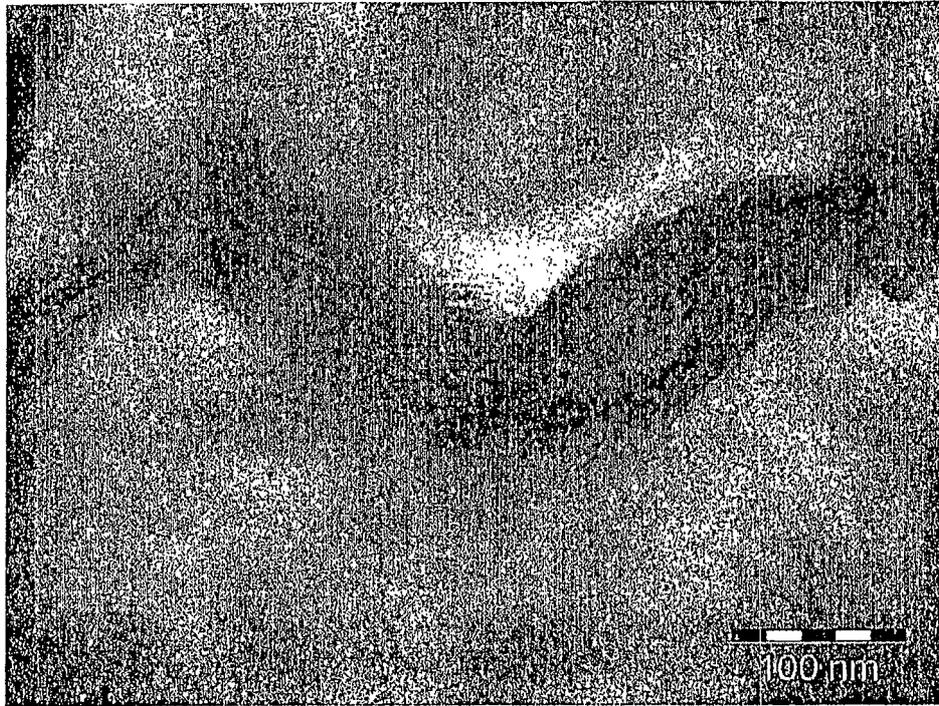


图 11

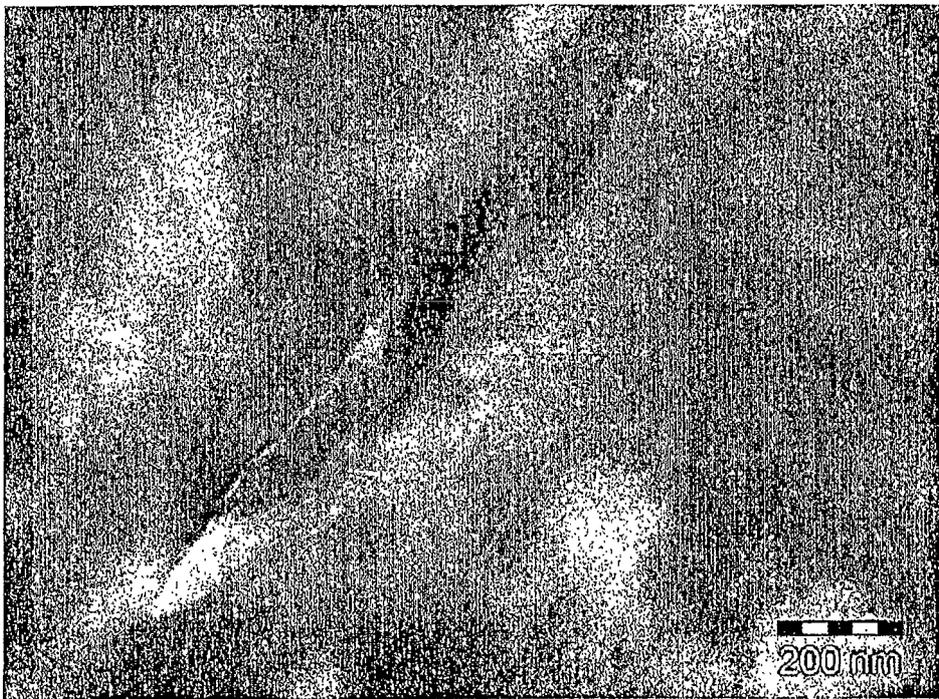


图 12

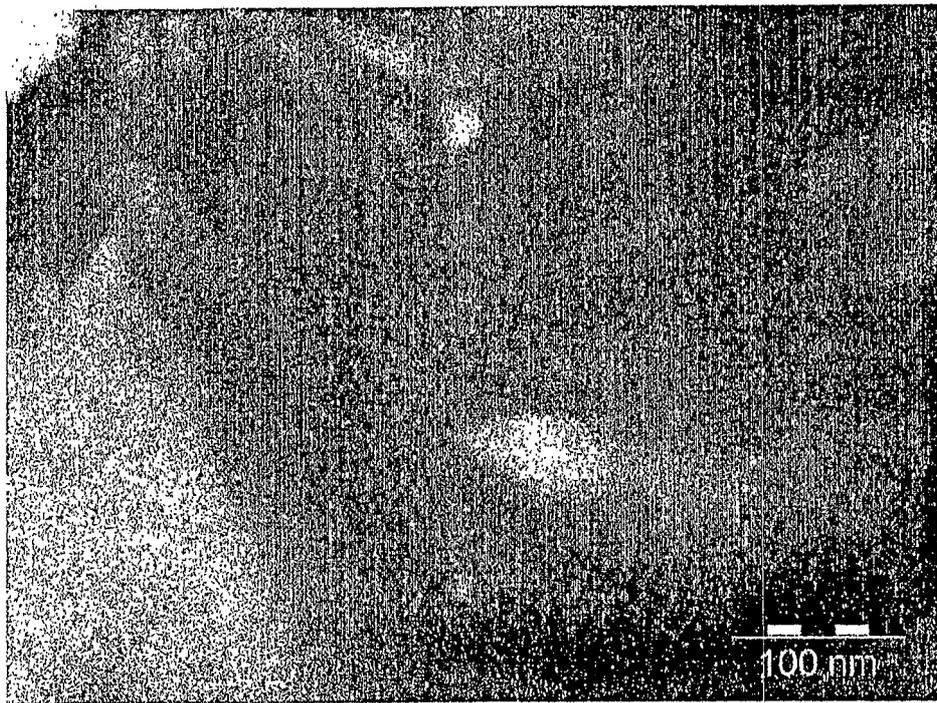


图 13