

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 23/06

C08K 3/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133348.0

[43]公开日 2002年4月17日

[11]公开号 CN 1344759A

[22]申请日 2001.10.26 [21]申请号 01133348.0

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 唐涛 赵忠夫 黄葆同

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法

[57]摘要

本发明属于聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法。这类聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料由等规聚丙烯、聚合物P、增容剂、有机化蒙脱土和功能性防老剂组成。聚合物P是可加工温度在160-220℃范围内的极性聚合物,如尼龙11、尼龙12、热塑性聚氨酯,此外还包括聚苯乙烯。其制备方法是将蒙脱土经过阳离子交换反应后,再与聚合物P进行熔融插层,并借助马来酸酐化聚丙烯增容聚合物P/有机化蒙脱土插层复合物和等规聚丙烯。本发明的纳米复合材料不仅具有蒙脱土均匀分散在聚合物基质中的结构,而且力学性能相对于纯聚合物有明显提高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法, 其特征在于组成和含量为(重量份): 等规聚丙烯 100, 聚合物 P 5~30, 酸酐化聚丙烯 5~15, 有机化蒙脱土 2~10, 功能性防老剂(1010), 四[β -(3, 5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇 0.5~2;

按下列步骤制备:

(1) 有机化蒙脱土的制备: 将阳离子交换容量 100~150meq/100g 的钠蒙脱土 1~32 份, 一般粒径为 1-100 μ m, 在 50~2000 份去离子水中高速搅拌 0.5~5h, 形成稳定的悬浮体系; 将 6~12 份阳离子交换剂加入 400~800 份去离子水中, 再加 3~6 份质子化剂, 高速乳化, 形成分散均匀的乳液; 所用的阳离子交换剂是 6-18 碳的伯胺、仲胺、叔胺或季胺, 具体为十八胺、十六烷基三甲基溴化铵等; 所用的质子化剂可以是盐酸、磷酸或硫酸, 具体为盐酸; 上述加热至 50~90 $^{\circ}$ C 的悬浮液和乳液在高速搅拌下混合, 沉淀, 过滤, 真空干燥并粉碎得有机化蒙脱土;

(2) 纳米复合材料母料制备: 将上述经过阳离子交换的蒙脱土与聚合物 P 以 1: 1-3 重量比例在加工设备上熔融混合, 加工温度 160~220 $^{\circ}$ C, 混合时间 15min; 将所得产品粉碎, 并在 40~80 $^{\circ}$ C 下真空干燥;

(3) 纳米复合材料制备: 将上述聚合物 P 插层的蒙脱土 8~36

份、等规聚丙烯 100 份、马来酸酐化聚丙烯 5~15 份和功能性防老剂 0.5~2 份，在加工设备上熔融混合，加工温度 170~240°C，混合时间 15min，得到一种聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料；所用的聚合物 P 是可加工温度在 160—220°C 范围内的极性聚合物，具体为尼龙 11、尼龙 12、共聚尼龙、热塑性聚氨酯，同时还有聚苯乙烯；所用的增容剂为马来酸酐化聚丙烯，马来酸酐接枝率范围是 0.1~6wt%，最佳接枝率范围是 1—3wt%；功能性防老剂为四[β-(3, 5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇。

2.如权利要求 1 所述的聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法，其特征在于聚合物 P 是可加工温度在 160—220°C 范围内的极性聚合物。

3.如权利要求 1 所述的聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法，其特征在于聚合物 P 是可加工温度在 160—220°C 范围内的极性聚合物为尼龙 11、尼龙 12、共聚尼龙、热塑性聚氨酯。

4.如权利要求 1 所述的聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法，其特征在于聚合物 P 为聚苯乙烯。

5.如权利要求 1 所述的聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法，其特征在于功能性防老剂为四[β-(3, 5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇。

说 明 书

聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法

技术领域：本发明属于聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料的制备方法。具体涉及到一类蒙脱土填充聚丙烯共混物的纳米复合材料及其制备方法。

背景技术：采用少量一维纳米尺寸的层状无机组分改性聚合物，可以使聚合物的刚性、强度明显提高，而材料比重和透明性与聚合物相比基本不变，同时还可大幅度提高聚合物的热稳定性、阻燃性及阻隔性。许多聚合物可以与层状硅酸盐形成纳米复合材料，如尼龙6、环氧树脂、聚苯乙烯（PS）、聚酯、聚丙烯（PP）、丁腈橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶等。

聚丙烯作为主要树脂品种之一，它的纳米复合材料研究备受关注。聚丙烯由于本身极性很弱，当与极性的层状金属氧化物或盐混合时两者之间的相容性很差，目前主要有熔融插层法和原位聚合法来制备聚丙烯的纳米复合材料。就熔融插层法，关键是蒙脱土的预处理和增容剂的加入。对蒙脱土的预处理有两种方法：一种是通过离子交换方法将蒙脱土进行有机化，另一种方法是用硅烷偶联剂处理蒙脱土。目前所用的增容剂基本为马来酸酐化聚丙烯，按照混合加料顺序不同，

可分为两步法和一步法。中国专利申请 CN1247206A 和美国专利 US5910523 分别报导了两步法制备 PP 纳米复合材料，即先将改性蒙脱土与酸酐化聚丙烯进行溶液混合，再与 PP 熔融混合。这种方法繁琐，制备成本高，不易工业化。Macromolecules, 1997, 30, 6333 中报导了一步法，即 PP、酸酐化 PP 和改性蒙脱土三组分同时加入共混分别报导了两步法制备 PP 纳米复合材料。上述报导聚丙烯纳米复合材料中均不含有极性聚合物。本发明通过聚丙烯—极性聚合物共混物与层状硅酸盐形成纳米插层复合材料，探索以聚丙烯为主的通用聚合物高性能化的新途径。

发明内容：本发明的目的是提供一种聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料及其制备方法。该方法通过将蒙脱土经过阳离子交换反应后，再与聚合物 P 插层，并借助马来酸酐化聚丙烯增容等规聚丙烯与聚合物 P/有机化蒙脱土插层复合物，从而形成聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料。其中聚合物 P 不但具有易于与有机化蒙脱土熔融混合分散的特性，同时具有改变基体聚合物性能的作用。在上述制备过程中进入 1010 作为功能性防老剂，其功能不仅具有对聚丙烯抗热降解作用，而且具有对蒙脱土的插层作用。

到目前为止，大多数报导的聚合物—层状硅酸盐纳米插层复合材料中有机聚合物组分均为单一组分。实践证明通过共混改性（多数情况下需要增容）是聚合物高性能化的有效手段。把纳米复合与聚合物共混两种方法结合在一起对聚合物改性，将会实现通过共混方法对材

料性能的裁剪与通过纳米复合对材料性能裁剪的有机结合，大大提高材料的综合性能与扩大材料的应用领域。由于聚合物共混物存在相形态和组分间相容性等问题，其中所涉及的关键问题是层状硅酸盐在共混物各个相区内的分布和分散的调控。层状硅酸盐与共混组分间热力学亲和性的差异，是实现调控层状硅酸盐在各个相区内分布和分散状态的基础。而采用不同改性剂对层状硅酸盐进行化学改性及控制材料制备过程为从实验上调控层状硅酸盐在体系内各个相区中的分布和分散提供了可行性。目前将纳米复合应用在聚合物共混物改性方面研究未见报导。

本发明聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料的组成和含量为（重量份）：等规聚丙烯 100，聚合物 P 5~30，酸酐化聚丙烯 5~15，有机化蒙脱土 2~10，功能性防老剂（1010），四[β-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇 0.5~2。

本发明聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料按下述步骤制备：

（1）有机化蒙脱土的制备：将阳离子交换容量 100~150meq/100g 的钠蒙脱土 1~32 份，一般粒径为 1-100μm，在 50~2000 份去离子水中高速搅拌 0.5~5h，形成稳定的悬浮体系；将 6~12 份阳离子交换剂加入 400~800 份去离子水中，再加 3~6 份质子化剂，高速乳化，形成分散均匀的乳液；所用的阳离子交换剂是 6-18 碳的伯胺、仲胺、叔胺或季胺，具体为十八胺、十六烷基三甲基溴化铵等；所用的质子化剂可以是盐酸、磷酸或硫酸，具体为盐酸；上述加热至 50~90℃的一

悬浮液和乳液在高速搅拌下混合，沉淀，过滤，真空干燥并粉碎得有机化蒙脱土；

(2) 纳米复合材料母料制备：将上述经过阳离子交换的蒙脱土与聚合物 P 以 1: 1-3 重量比例在加工设备上熔融混合，加工温度 160~220℃，混合时间 10~30min；将所得产品粉碎，并在 40~80℃下真空干燥；

(3) 纳米复合材料制备：将上述聚合物 P 插层的蒙脱土 8~36 份、等规聚丙烯 100 份、马来酸酐化聚丙烯 5~15 份和功能性防老剂 0.5~2 份，在加工设备上熔融混合，加工温度 170~240℃，混合时间 10~30min，得到一种聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料；所用的聚合物 P 是可加工温度在 160-220℃范围内的极性聚合物，具体为尼龙 11、尼龙 12、共聚尼龙、热塑性聚氨酯，此外还包括聚苯乙烯；所用的增容剂为马来酸酐化聚丙烯，马来酸酐接枝率范围是 0.1~6wt%，最佳接枝率范围是 1-3wt%；功能性防老剂为四[β-(3, 5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇。

本发明提供的制备方法，通过功能性防老剂和极性聚合物 P 对蒙脱土插层作用和极性聚合物 P 对聚丙烯的改性作用，使得亲水性蒙脱土片层以纳米级尺寸均匀分散于等规聚丙烯共混物基质中，而且二者之间具有良好的界面粘结性能，从而进一步提高了聚丙烯共混物的性能，实现对聚丙烯共混物/蒙脱土纳米复合材料性能和微观结构的调控。同时，采用本发明可实现多种组分同时插入蒙脱土，聚丙烯共

混合物/蒙脱土纳米复合材料的模量和拉伸强度与纯聚合物相比明显提高。

具体实施方式：

实施例 1

将阳离子交换容量为 115meq/100g 的蒙脱土 32 克加入 80℃的 2000 ml 去离子水中，搅拌 1 小时。将 6ml 浓盐酸和 12 克十八胺加入 80℃的 800 ml 去离子水中，用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入到上述蒙脱土的分散液中，并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物，用 80℃的去离子水洗涤多次，用 0.1%硝酸银溶液检测滤液至无氯离子，干燥。将上述经过阳离子交换的蒙脱土 30 克与 30 克尼龙-11 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度为 200℃，转速为 100rpm。将所得产品用万能粉碎机粉碎，并在 60℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 5 克与等规聚丙烯 40 克、接枝率为 3wt%的马来酸酐化聚丙烯 5 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 991MPa，拉伸强度为 33MPa。

实施例 2

蒙脱土有机化改性及其与尼龙 12 混合过程与实施例 1 相同。将所得尼龙 12/蒙脱土=1/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 60℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 5 克与等规聚丙烯 42.5 克、接枝率为 1wt%的马来酸酐化聚丙烯 2.5 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中

熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 968MPa，拉伸强度为 32MPa。

实施例 3

将阳离子交换容量为 150meq/100g 的蒙脱土 24 克加入 80℃的 1500ml 去离子水中，搅拌 1 小时。将 4.5ml 浓盐酸和 9 克十八胺加入 80℃的 600ml 去离子水中，用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入上述蒙脱土的分散液中，并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物，用 80℃的去离子水洗涤多次，用 0.1%硝酸银溶液检测滤液至无氯离子，干燥。将上述经过阳离子交换的蒙脱土 20 克与 40 克尼龙-11，在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。将所得产品用万能粉碎机粉碎，并在 60℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 7.5 克与等规聚丙烯 39.75 克、接枝率为 2wt%的马来酸酐化聚丙烯 2.5 克和 0.5 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，加工温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 1260MPa，拉伸强度为 37MPa。

实施例 4

蒙脱土有机化改性及其与尼龙 11 混合过程与实施例 3 相同。将所得尼龙 11/蒙脱土=2/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 60℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 7.5 克与等规聚丙烯 37.25 克、接枝率为 3wt%的马来酸酐化聚丙烯 5 克和 0.75 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材

料拉伸弹性模量为 984MPa，拉伸强度为 33MPa。

实施例 5

蒙脱土有机化改性及其与尼龙 11 混合过程与实施例 3 相同。将所得尼龙 11/蒙脱土=2/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 80℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 7.5 克与等规聚丙烯 34.75 克、接枝率为 1wt%的马来酸酐化聚丙烯 7.5 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 965MPa，拉伸强度为 33MPa。

实施例 6

将阳离子交换容量为 100meq/100g 的蒙脱土 16 克加入 80℃的 1000ml 去离子水中，搅拌 1 小时。将 3ml 浓盐酸和 6 克十八胺加入 80℃的 400ml 去离子水中，用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入上述蒙脱土的分散液中，并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物，用 80℃的去离子水洗涤多次，用 0.1%硝酸银溶液检测滤液至无氯离子，干燥。将上述经过阳离子交换的蒙脱土 15 克与 45 克热塑性聚氨酯，在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 220℃，转速为 100rpm。将所得产品用平板硫化机和万能粉碎机粉碎，并在 60℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 3.6 克与等规聚丙烯 45 克、接枝率为 2wt%的马来酸酐化聚丙烯 2.5 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 220℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 774MPa，拉伸强度为 30MPa。

实施例 7

蒙脱土有机化改性及其与尼龙 11 混合过程与实施例 6 相同。将上述所得尼龙 11/蒙脱土=3/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 40℃ 下真空干燥 12 小时。取该粉料 12.5 克与等规聚丙烯 34.75 克、接枝率为 3wt% 的马来酸酐化聚丙烯 2.5 克和 0.5 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 850MPa，拉伸强度为 33MPa。

实施例 8

蒙脱土有机化改性过程与实施例 3 相同。将 34 克接枝率为 2wt% 的马来酸酐化聚丙烯和 17 克尼龙 11 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 160℃，转速为 100rpm。将所得产品用平板硫化机和万能粉碎机粉碎，并在 60℃ 下真空干燥 12 小时。取该粉料 7.5 克与等规聚丙烯 40 克、有机化蒙脱土 2.5 克和 0.25 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 240℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 1082MPa，拉伸强度为 35MPa。

实施例 9

将阳离子交换容量为 115meq/100g 的蒙脱土 16 克加入 80℃ 的 1000ml 去离子水中，搅拌 1 小时。将 12 克十六烷基三甲基溴化铵加入 80℃ 的 400ml 去离子水中，用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入上述蒙脱土的分散液中，并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物，用 80℃ 的去离子水洗涤多次，用 0.1% 硝酸银溶液检测滤液至无溴离

子，干燥。

蒙脱土有机化改性及其与尼龙 11 混合过程与实施例 1 相同。将上述所得尼龙 11/蒙脱土=1/1 混合物用万能粉碎机粉碎，并在 60℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 7.5 克与等规聚丙烯 37.5 克、接枝率为 1wt%的马来酸酐化聚丙烯 5 克和 1.0 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 170℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 1366MPa，拉伸强度为 35MPa。

实施例 10

将阳离子交换容量为 115meq/100g 的蒙脱土 16 克加入 80℃的 1000ml 去离子水中，搅拌 1 小时。将 3ml 浓盐酸和 8 克十二胺加入 70℃的 500 ml 去离子水中，用乳化器乳化 3 分钟。然后将该乳液加入上述蒙脱土的分散液中，并搅拌 20 分钟。用滤布过滤沉淀物，用 70℃的去离子水洗涤多次，用 0.1%硝酸银溶液检测滤液至无氯离子，干燥。将上述经过阳离子交换的蒙脱土 15 克与 45 克聚苯乙烯在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 160℃，转速为 100rpm。将所得产品用平板硫化机和万能粉碎机粉碎，并在 60℃下真空干燥 12 小时。取该粉料 10 克与等规聚丙烯 37.25 克、接枝率为 1wt%的马来酸酐化聚丙烯 2.5 克和 0.75 克功能性防老剂 1010 在密炼机中熔融混合 15 分钟，混合温度 200℃，转速为 100rpm。所得复合材料拉伸弹性模量为 1160MPa，拉伸强度为 32MPa。