

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 25/06

B29C 47/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138658.4

[43]公开日 2002年7月10日

[11]公开号 CN 1357566A

[22]申请日 2001.12.29 [21]申请号 01138658.4

[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 刘景江 陈广新 孙春荣

权利要求书1页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 耐氯、氟代乙烷的高抗冲聚苯乙烯/尼龙6
阻隔板材的制备方法

[57]摘要

本发明属于耐氯、氟代乙烷的高抗冲聚苯乙烯/尼龙6阻隔板材的制备方法,其阻隔层由HIPS、SBS、尼龙6、马来酸酐接枝的HIPS树脂、少量的抗氧剂ky-7910及防老剂264等组成。在复合板材挤出成型过程中,阻隔树脂走上模唇,基板树脂下模唇,模唇温度及螺杆机头区的温度控制在235℃,所得到的复合板材具有优异的力学性能及阻隔HCFC-141b的性能。

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、一种耐氯、氟代乙烷的高抗冲聚苯乙烯/尼龙6阻隔板材的制备方法，其特征在于所制备的阻隔树脂以重量分数计由下列物质组成：高抗冲聚苯乙烯树脂100份，尼龙6树脂20—30份，马来酸酐接枝的高抗冲聚苯乙烯树脂1—8份，其中马来酸酐在高抗冲聚苯乙烯树脂中的接枝率为1—5wt%，苯乙烯与丁二烯重量比为30/70的苯乙烯—丁二烯—苯乙烯三嵌段共聚物2—5份，四〔β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸〕季戊四醇0.5份和2,6-二叔丁基对甲酚0.5份；挤出成型是由两台单螺杆挤出机完成，其中高抗冲聚苯乙烯普通基板由φ90mm的螺杆挤出，阻隔层树脂由φ60mm的螺杆挤出，物料比为90:10，模唇处两种树脂汇合，其中基板料走下层，阻隔层料走上层，温度控制在235°C。

2、如权利要求1所述的耐氯、氟代乙烷的高抗冲聚苯乙烯/尼龙6阻隔板材的制备方法，其特征在于所用马来酸酐接枝的高抗冲聚苯乙烯树脂为1—8份。

3、如权利要求1所述的耐氯、氟代乙烷的高抗冲聚苯乙烯/尼龙6阻隔板材的制备方法，其特征在于所用马来酸酐接枝的高抗冲聚苯乙烯树脂中的接枝率为1—5wt%。

说 明 书

耐氯、氟代乙烷的高抗冲聚苯乙烯/尼龙 6 阻隔板材的制备方法

技术领域：本发明属于耐氯、氟代乙烷（HCFC）的高抗冲聚苯乙烯/尼龙 6 阻隔板材的制备方法，主要用于制造电冰箱（柜）的内衬。

背景技术：现有技术中以高抗冲聚苯乙烯（HIPS）为基质的电冰箱（柜）内衬由两大类材料制造。一类是 HIPS 普通板材，属已有技术。这类板材可适用于氟里昂及碳氢化合物（如环戊烷）为发泡剂和制冷剂的制冷设备中。氟里昂破坏大气层中的臭氧层，从 2000 年起世界各国均不允许再进行这类物质的生产。碳氢化合物易燃、易爆。使用时，生产厂家要增加大量防火、防爆设备投资并要严防用户使用过程中由于泄漏引起的爆炸。第二类内衬则由上述普通板材和阻隔层构成的复合板材。通常用于采用 HCFC-141b($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$)为发泡剂，以 HFC-134a(CH_2FCF_3)为制冷剂的制冷设备中。这种发泡剂和制冷剂基本上不破坏大气层中的臭氧并且不易燃。但是它的溶剂化的能力很强，会使普通 HIPS 内衬变软、起泡、腐蚀出空洞。在同发泡剂相接触的一面加有阻隔层的复合板材则不会出现内衬被破坏的现象。因为阻隔层可有效地阻隔 HCFC 物质的透过。

在现有技术中，美国专利 US5, 264, 280 专利中所用的材料由表层、内层和阻隔层组成的三层复合板。其中表层是聚苯乙烯和部分氢化的苯乙烯-丁二烯共聚物，中间为粘结层。内层由聚烯烃、苯乙烯

和不饱和的二酸酐共聚物组成。它的表层耐 HCFC 物质的性能较差。内层聚烯烃自身不吸收 HCFC 物质，但是，它们对 HCFC 的阻隔性能较差。在聚烯烃、聚酯、尼龙等几类阻隔材料中尼龙的阻隔性能最好，聚酯次之。在尼龙家族中尼龙 66、尼龙 6 和尼龙 1010 的熔点分别为 255°C、232°C 和 192°C。HIPS 在尼龙 66 的加工温度下常常发生降解和交联，所得到的板材发黄且有凝胶块，以致于无法吸塑成为冰箱内胆。尼龙 1010，尼龙 11 和尼龙 12 同 HIPS 的加工温度相匹配。但是价格十分昂贵。尼龙 6 的熔点为 232°C，同 HIPS 加工温度相近且有优异的阻隔性能，价格仅是尼龙 1010 的三分之一左右，是尼龙 11 的六分之一左右，而且由尼龙 6 制备复合板材的阻隔性能优于由尼龙 1010 制备复合板材。文献中已有关于尼龙 6 和 HIPS 共混物研究的报道，如陈广新、刘景江等在研究论文中【*Journal Applied Polymer Science*, 2001, 81(3), 782-783】对 HIPS/尼龙 6 共混体系有详细的研究。然而，这些报道均是研究以尼龙 6 为连续相，HIPS 为散相的基础科学问题。由于尼龙 6 同 HIPS 树脂间的粘结性能较差，用这种共混物同 HIPS 挤出复合板材会发生层间剥离，无法吸塑成为冰箱内胆。由于未加增韧剂，这种复合板材质脆也是制约其在制冷工业上得以实际应用的主要原因之一。

本发明的目的是提供一种耐氯、氟代乙烷的高抗冲聚苯乙烯/尼龙 6 阻隔板材的制备方法，选择 HIPS 树脂为主要成分，尼龙 6 为分散相并加有增容剂、增韧剂、防老剂、抗氧剂得到共混物用以制备阻隔层，以普通电冰箱的 HIPS 板材树脂制备基板，通过挤出复合的办

法制得耐 HCFC 物质的复合板材。从而实现了阻隔层与基板之间良好的界面粘结、优异的阻隔性、韧性和加工吸塑成型性等多种优异性能的综合平衡。

由于阻隔层树脂是以 HIPS 为基材，从而保证了它同 HIPS 基板之间有优异的界面粘结。马来酸酐与 HIPS 接枝共聚物在挤出共混过程中同尼龙 6 的端胺基反应，原位生成 HIPS 与尼龙 6 接枝共聚物。它是 HIPS 同尼龙 6 的优异增容剂，显著改善了两相间的界面性能。SBS 增加了材料抗冲击韧性。挤出的树脂经三辊压延成为复合板材。只有控制阻隔层走上模唇才能保证复合板材中的阻隔层在三辊压延过程承受剪切作用，表面光滑且尼龙 6 呈层状形态结构，从而使复合板材具有优异的阻隔效果。

本发明所制备的阻隔树脂以重量份计由下列物质组成：高抗冲聚苯乙烯树脂 100 份，尼龙 6 树脂 20—30 份，马来酸酐接枝的高抗冲聚苯乙烯树脂 1—8 份，其中马来酸酐在高抗冲聚苯乙烯树脂中的接枝率为 1—5wt%，苯乙烯与丁二烯重量比为 30/70 的苯乙烯—丁二烯—苯乙烯三嵌段共聚物 2—5 份，四（ β -（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸）季戊四醇（抗氧化剂 ky-7910）0.5 份和 2,6 二叔丁基对甲酚（防老剂 264）0.5 份；挤板成型是由两台单螺杆挤出机完成，其中 HIPS 普通基板树脂由 ϕ 90mm 的螺杆挤出，阻隔层树脂由 ϕ 60mm 的螺杆挤出，物料比为 90:10，模唇处两种树脂汇合，其中基板料走下层，阻隔层料走上层，温度均控制在 235 $^{\circ}$ C。

由本发明提供的配方及成型技术制得复合板材的悬臂梁缺口冲

击强度可达 85—110J/m, 弯曲模量为 1480—1750MPa, 断裂伸长率为 30—40%, 拉伸强度为 18—22MPa, 热变形温度为 75—80°C, 阻隔层板材在室温 HCFC—141b 饱和蒸汽压下放置 24 小时吸收 HCFC-141b 值小于自重的 4%, 仅是聚烯烃阻隔型板材吸收量的五分之一。

具体实施方式如下:

实施例 1:

一种耐 HCFC—141b 腐蚀的电冰箱内胆复合板材其阻隔层树脂的组成为: HIPS 树脂 100 份, 尼龙 6 树脂 20 份, 接枝率为 1wt% 的马来酸酐接枝 HIPS 树脂 1 份, SBS 2 份同 0.5 份的抗氧化剂 ky-7910 及 0.5 份防老剂 264 在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出、造粒。

将用上述方法制得的阻隔层树脂和 HIPS 普通电冰箱板材用的树脂分别装入 $\phi 60\text{mm}$ 和 $\phi 90\text{mm}$ 单螺杆挤出机的料斗中, 采用通常复合板材的成型方法挤出成型。但是控制阻隔树脂走上模唇, 普通板材树脂走下模唇, 挤出机头区及模唇的温度控制在 235°C。所得到的复合板材的悬臂梁缺口冲击强度可达 85J/m, 弯曲模量为 1480MPa, 断裂伸长率为 30%, 拉伸强度为 18MPa, 热变形温度为 75°C, 阻隔层板材在室温 HCFC—141b 饱和蒸汽压下放置 24 小时吸收 HCFC-141b 值为自重的 3.9%。

实施例 2:

一种耐 HCFC—141b 腐蚀的电冰箱内衬复合板材其阻隔层树脂的组成为: HIPS 树脂 100 份, 尼龙 6 树脂 30 份, 接枝率为 5wt% 的马来酸酐接枝 HIPS 树脂 1 份, SBS 2 份同 0.5 份的抗氧化剂 ky-7910 及 0.5 份防老剂 264 在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出、造粒。

来酸酐接枝 HIPS 树脂 8 份，SBS 5 份同 0.5 份的抗氧剂 ky-7910 及 0.5 份防老剂 264 在高速搅拌机中搅拌均匀，用双螺杆挤出机挤出、造粒。

将用上述方法制得的阻隔层树脂和 HIPS 普通电冰箱板材用的树脂分别装入 $\phi 60\text{mm}$ 和 $\phi 90\text{mm}$ 单螺杆挤出机的料斗中，采用通常复合板材的成型方法挤出成型。但是控制阻隔树脂走上模唇，普通板材树脂走下模唇，挤出机头区及模唇的温度控制在 235°C 。所得到的复合板材的悬臂梁缺口冲击强度可达 110J/m ，弯曲模量为 1750MPa ，断裂伸长率为 40% ，拉伸强度为 22MPa ，热变形温度为 80°C ，阻隔层板材在室温 HCFC-141b 饱和蒸汽压下放置 24 小时吸收 HCFC-141b 值为自重的 3.4% 。

实施例 3:

一种耐 HCFC-141b 腐蚀的电冰箱内衬复合板材其阻隔层树脂的组成为：HIPS 树脂 100 份，尼龙 6 树脂 25 份，接枝率为 $3\text{wt}\%$ 的马来酸酐接枝 HIPS 树脂 5 份，SBS 3.5 份同 0.5 份的抗氧剂 ky-7910 及 0.5 份防老剂 264 在高速搅拌机中搅拌均匀，用双螺杆挤出机挤出、造粒。

将用上述方法制得的阻隔层树脂和 HIPS 普通电冰箱板材用的树脂分别装入 $\phi 60\text{mm}$ 和 $\phi 90\text{mm}$ 单螺杆挤出机的料斗中，采用通常复合板材的成型方法挤出成型。但是控制阻隔树脂走上模唇，普通板材树脂走下模唇，挤出机头区及模唇的温度控制在 235°C 。所得到的复合板材的悬臂梁缺口冲击强度可达 100J/m ，弯曲模量为 1540MPa ，断裂

伸长率为 34%，拉伸强度为 19.5MPa，热变形温度为 78°C，阻隔层板材在室温 HCFC-141b 饱和蒸汽压下放置 24 小时吸收 HCFC-141b 值为自重的 3.7%。