

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066981.9

[51] Int. Cl.

C08L 27/22 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

[43] 公开日 2009年10月14日

[11] 公开号 CN 101555339A

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/098 (2006.01)

[22] 申请日 2009.5.21

[21] 申请号 200910066981.9

[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5625号

[72] 发明人 唐涛 姜治伟 邱健

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂复合材料的
制备方法

[57] 摘要

本发明提供了改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂复合材料的制备方法。采用溶液共混工艺得到改性剂与PVC共混溶液，然后沉淀得到高空隙率的PVC改性树脂粉。室温下将该树脂粉与热固型树脂和固化剂共混，然后模压固化得到的具有较好的综合性能的复合材料。采用溶液共混法得到无机纳米粒子改性PVC树脂粉，避免了高温熔融共混法引起的PVC的降解，特别是对于高聚合度PVC可以最大限度保证PVC树脂本身性能的同时达到与改性粒子的纳米复合。本发明得到的改性PVC树脂对增塑剂和热固型树脂有很好的吸收和溶胀能力，与模压工艺有很好的适应性。PVC树脂经过改性后与热固型树脂复合所制备的材料的冲击强度提高2倍以上。

1、一种改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂复合材料的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

所述的改性聚氯乙烯树脂的成分和重量配比：

PVC树脂 80-99.5%

改性剂 0.5-20%

所述的改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂组成的复合材料的成分和重量配比为：

改性PVC树脂 29-97%

稳定剂 1-5%

热固型树脂 2-70%

按配比将改性剂、PVC树脂溶于溶剂中，搅拌10-60分钟，然后倒入沉淀剂中，滤出固体，粉碎得到改性PVC树脂粉；

按配比把改性树脂粉、稳定剂、热固型树脂混合均匀，在120-180℃和10-40MPa下模压固化10-120分钟，得到改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂组成的复合材料；

所述的改性剂为：碳酸钙纳米粒子、二氧化硅纳米粒子、有机改性蒙脱土纳米粒子、二氧化钛纳米粒子、热塑性聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、丙烯酸酯类共聚物、氯化聚乙烯、丁腈橡胶、热塑性树脂苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物或苯乙烯-马来酸酐共聚物；

所述的用溶剂为：环己酮、甲乙酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃或硝基苯；

所述的沉淀剂为：水、石油醚、己烷、庚烷、甲醇、酒精或丁醇；

所述的稳定剂为：硬脂酸钡、硬脂酸钙、钙锌复合稳定剂、甲基锡或丁基锡；

所述的热固型树脂为：环氧树脂、异氰酸酯、不饱和树脂或乙烯基树脂。

改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂复合材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚氯乙烯(PVC)复合材料的制备方法,特别是由改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂组成的复合材料的制备方法。

技术背景

聚氯乙烯(PVC)制品具有良好的力学性能和电性能、耐腐蚀性、阻燃性等优良的综合性能,加之价格低廉、原材料来源广泛等,广泛应用于化学建材和其他领域。在一些发达国家,硬质 PVC(U—PVC)制品的应用比例已占 PVC 制品总量的 65%以上。PVC 是一种用途广泛的通用型树脂,但是由于熔体黏度大,抗冲击性能差等缺点,限制了 PVC 作为结构材料的应用。目前采用的改性剂多为弹性体(例如热塑性聚氨酯(TPU)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、丙烯酸酯类共聚物(ACR)、氯化聚乙烯(CPE)、丁腈橡胶(NBR)等)、热塑性树脂(例如:苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物(ABS)、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)等)和纳米粒子(例如:二氧化钛纳米粒子、二氧化硅纳米粒子、碳酸钙纳米粒子、有机改性蒙脱土纳米粒子等)。

改性PVC的制备方法有:熔融共混法、溶液共混法、原为聚合法。中国申请专利(00122333.X、03117483.3、200410067048.0)描述了熔融共混法制备纳米粒子改性PVC的方法,中国申请专利(02112255.5)描述了溶液和熔融共混法制备层状硅酸盐改性PVC的方法,中国申请专利(200710069856.4、200710069334.4、03148094.2)描述了原位聚合法制备纳米粒子改性PVC的方法。《青岛科技大学学报》第28卷第6期报道了采用熔融共混工艺制备了纳米碳酸钙和丙烯酸酯橡胶二元增韧PVC材料。

高模量PVC树脂与热固型树脂形成的复合材料,不仅保持了热固型树脂可贵的刚性,而且可以大幅降低结构材料的成本。这类复合材料在诸如结构泡沫、结构部件等许多领域已经代替传统的工程材料。

《Polymer Engineering and Science》(《聚合物工程与科学》)杂志

2000年第40卷第6期和第9期报道了采用通用PVC树脂与热固型树脂制备半互穿网络(SIPN)型复合材料。专利US2576749、GB901118、GB985461、US3200089、US325617、US3267051和WO9418266公开了采用通用PVC树脂粉和异氰酸酯制备交联硬质PVC泡沫材料的方法。但是无论是PVC还是热固型树脂,它们脆性都较大,两者组成的复合材料在许多方面满足不了制品对材料韧性的要求。专利US2007020026采用环氧大豆油对交联PVC结构泡沫进行增韧改性。

发明内容

本发明采用改性PVC树脂基体的方法来增韧增强PVC/热固型树脂复合材料。提供了改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂组成的复合材料的制备方法。

本发明首先采用溶液共混工艺得到改性剂与PVC共混溶液,然后沉淀得到高空隙率的改性PVC树脂粉。室温下将该树脂粉与热固型树脂和固化剂共混,然后模压固化,最终得到具有较高综合性能的复合材料。

本发明提供的改性聚氯乙烯树脂的成分和重量配比:

PVC树脂	80-99.5%
改性剂	0.5-20%

本发明提供的改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂组成的复合材料的成分和重量配比为:

改性PVC树脂	29-97%
稳定剂	1-5%
热固型树脂	2-70%

本发明提供的改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂组成的复合材料的制备方法的步骤和条件如下:

按配比将改性剂、PVC树脂溶于溶剂中,搅拌10-60分钟,然后倒入沉淀剂中,滤出固体,粉碎得到改性PVC树脂粉;

按配比把改性树脂粉、稳定剂、热固型树脂混合均匀,在120-180℃和10-40MPa下模压固化10-120分钟,得到改性聚氯乙烯树脂与热固型树脂组成的复合材料;

所述的改性剂为:碳酸钙纳米粒子、二氧化硅纳米粒子、有机改性蒙脱土纳米粒子、二氧化钛纳米粒子、热塑性聚氨酯(TPU)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、丙烯酸酯类共聚物(ACR)、氯化聚乙烯(CPE)、丁腈橡胶(NBR)、热塑性树脂苯乙烯-丙烯腈

共聚物 (SAN)、苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物 (ABS)、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物 (MBS) 或苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA)；

所述的用溶剂为：环己酮、甲乙酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃或硝基苯；

所述的沉淀剂为：水、石油醚、己烷、庚烷、甲醇、酒精或丁醇；

所述的稳定剂为：硬脂酸钡、硬脂酸钙、钙锌复合稳定剂、甲基锡或丁基锡；

所述的热固型树脂为：环氧树脂、异氰酸酯、不饱和树脂或乙烯基树脂。

有益效果：本发明采用溶液共混法得到无机纳米粒子改性PVC树脂粉，避免了高温熔融共混法引起的PVC的降解，特别是对于高聚合度PVC，可以最大限度保证PVC树脂本身性能的同时达到与改性粒子的纳米复合，满足各种工艺对PVC树脂粉的要求。本发明得到的改性PVC树脂对增塑剂和热固型树脂有很好的吸收和溶胀能力，与模压工艺有很好的适应性。PVC树脂经过改性后与热固型树脂复合所制备的材料冲击强度提高2倍以上。

具体实施方式

以下实施例中采用的原料为：

PVC：牌号，PSH-10；

环氧树脂：牌号，E-44(固化剂：三乙烯四胺，用量为环氧树脂重量的10%)；

异氰酸酯：牌号，TDI-100(固化剂：环氧树脂E-44，用量为异氰酸酯重量的10%)；

不饱和聚酯：牌号，306(固化剂：过氧化甲乙酮，用量为不饱和聚酯重量的5%)；

乙烯基树脂：牌号，X-151(固化剂：过氧化甲乙酮，用量为乙烯基树脂重量的3%)。

实施例1 将PVC树脂粉90克、1克丁基锡稳定剂、9克含有固化剂的环氧树脂室温混合均匀，然后将混合物放入160℃的模具中，20MPa下固化30分钟，得到PVC/环氧树脂复合材料，测定力学性能见表1。

实施例2 将90克实例1中PVC和10克纳米蒙脱土溶于1000ml四氢呋喃中，搅拌60分钟，倒入1000ml的己烷中沉淀，过滤干燥粉碎得到改性PVC树脂粉。

将实例1中的PVC的树脂粉替换为上述改性PVC树脂粉，其它条件与实例1相同，得到改性PVC/环氧树脂复合材料，测定力学性能见表1。

实施例3 将80克PVC、0.5克纳米二氧化硅和19.5克EVA溶于1000ml二甲基甲酰胺中，搅拌60分钟，倒入1000ml的水中沉淀，过滤干燥粉碎得到改性PVC树脂粉。

将上述改性PVC树脂粉29克、1克硬脂酸钡稳定剂、20克异氰酸酯和50克实例1所述的含有固化剂的环氧树脂室温混合均匀，然后将混合物放入120℃的模具中，40MPa下固化120分钟，得到PVC/环氧树脂复合材料，测定力学性能见表1。

实施例4 将99.5克PVC、0.5克纳米碳酸钙溶于1000ml甲乙酮中，搅拌30分钟，倒入1000ml的石油醚中沉淀，过滤干燥粉碎得到改性PVC树脂粉。

将上述改性PVC树脂粉97克、1克甲基锡稳定剂、2克含有固化剂的不饱和树脂室温混合均匀，然后将混合物放入170℃的模具中，10MPa下固化60分钟，得到PVC/不饱和树脂复合材料，测定力学性能见表1。

实施例5 将95克PVC、5克CPE溶于1000ml环己酮中，搅拌10分钟，倒入1000ml的甲醇中沉淀，过滤干燥粉碎得到改性PVC树脂粉。

将上述改性PVC树脂粉95克、1克甲基锡稳定剂、1克含有固化剂的乙烯基树脂、3克实例4所述的含有固化剂的不饱和树脂混合物室温混合均匀，然后将所制备的混合物放入170℃的模具中，20MPa下固化10分钟，得到PVC/不饱和树脂复合材料，测定力学性能见表1。

实施例6 将96克PVC、1克TPU、1克ACR、2克纳米二氧化钛溶于1000ml硝基苯中，搅拌20分钟，倒入1000ml的丁醇中沉淀，过滤干燥粉碎得到改性PVC树脂粉。

将上述改性PVC树脂粉95克、1克丁基锡稳定剂、4克实例1所述的含有固化剂的环氧树脂混合物室温混合均匀，然后将所制备的混合物放入180℃的模具中，30MPa下固化15分钟，得到PVC/环氧树脂复合材料，测定力学性能见表1。

实施例7 将85克PVC、2克NBR、1克SAN、2克ABS溶于1000ml四氢呋喃中，搅拌60分钟，倒入1000ml的酒精中沉淀，过滤干燥粉碎得到改性PVC树脂粉。

将上述改性PVC树脂粉80克、2克硬脂酸钙稳定剂、5克实例1所

述的含有固化剂的环氧树脂混合物、13克实例4所述的含有固化剂的不饱和树脂混合物室温混合均匀，然后将所制备的混合物放入145℃的模具中，35MPa下固化25分钟，得到PVC/不饱和树脂复合材料，测定力学性能见表1。

实施例8 将80克PVC、5克ABS、2克MBS、3克SMA溶于1000ml二甲基甲酰胺中，搅拌60分钟，倒入1000ml的庚烷中沉淀，过滤干燥粉碎得到改性PVC树脂粉。

将上述改性PVC树脂粉95克、1克甲基锡稳定剂和4克实例4所述的含有固化剂的乙烯基树脂混合物室温混合均匀，然后将所制备的混合物放入175℃的模具中，35MPa下固化30分钟，得到PVC/乙烯基树脂复合材料，测定力学性能见表1。

表一：PVC/热固型树脂的力学性能对比表

实施 例	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	弯曲模量 GPa	冲击强度 kJ/m ²
1	50	57	2.9	3.7
2	55	62	3.3	4.9
3	50	55	2.8	5.2
4	53	59	3.1	5.9
5	50	54	2.7	4.0
6	47	50	2.3	8.1
7	55	59	2.9	4.3
8	56	59	3.1	4.1