



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101805485 A

(43) 申请公布日 2010. 08. 18

(21) 申请号 201010166313. 6

C08K 3/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 05. 10

C08K 3/36 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 姜伟 胡跃鑫 姜旸

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08L 53/00 (2006. 01)

C08L 23/12 (2006. 01)

C08L 23/06 (2006. 01)

C08K 13/06 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

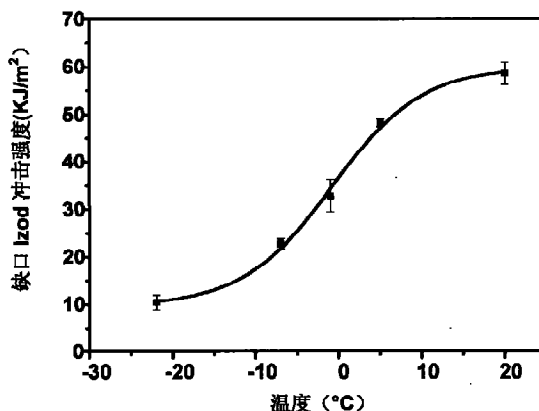
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种聚丙烯复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚丙烯复合材料,包括: 35wt% ~ 80wt% 的聚丙烯、7wt% ~ 45wt% 的聚乙烯、10wt% ~ 30wt% 的无机纳米粒子、0.1wt% ~ 1wt% 的抗氧化剂和 0.1wt% ~ 1wt% 的润滑剂。采用本发明提供的聚丙烯复合材料具有成本低、低温抗冲击性好的特点。本发明还提供一种聚丙烯复合材料的制备方法,包括:将聚丙烯、聚乙烯、抗氧化剂和润滑剂混合后塑炼,得到塑炼产物;将所述塑炼产物与无机纳米粒子混合后压塑成型,得到聚丙烯复合材料。采用本发明提供的方法可以以较低的成本制备出低温抗冲击性好的聚丙烯复合材料。



1. 一种聚丙烯复合材料,包括:35wt%~80wt%的聚丙烯、7wt%~45wt%的聚乙烯、10wt%~30wt%的无机纳米粒子、0.1wt%~1wt%的抗氧化剂和0.1wt%~1wt%的润滑剂。
2. 根据权利要求1所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述聚乙烯的熔融指数为0.01~1g/min。
3. 根据权利要求1所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述聚丙烯为乙烯-丙烯嵌段共聚物。
4. 根据权利要求1所述的聚丙烯复合材料,其特征在于,所述无机纳米粒子为碳酸钙、二氧化硅、氧化锌中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的聚丙烯复合材料,所述无机纳米粒子为用偶联剂表面活化处理过的无机纳米粒子。
6. 一种聚丙烯复合材料的制备方法,其特征在于,包括:
将聚丙烯、聚乙烯、抗氧化剂和润滑剂混合后塑炼,得到塑炼产物,所述聚丙烯、聚乙烯、抗氧化剂和润滑剂的混合比例按重量计为35~80:7~45:0.1~1:0.1~1;
将所述塑炼产物与无机纳米粒子混合后压塑成型,得到聚丙烯复合材料。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述聚乙烯的熔融指数为0.01~1g/min。
8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述聚丙烯为乙烯-丙烯嵌段共聚物。
9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述压塑成型的温度为180℃~220℃,压力为7~13Mpa。
10. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述无机纳米粒子为用偶联剂表面活化处理过的无机纳米粒子。

一种聚丙烯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子复合材料领域,特别涉及一种聚丙烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯具有价廉、质轻、耐化学腐蚀性好和易于加工等特点,被广泛应用于包装、汽车零部件和建筑材料等领域,是三大通用塑料之一。但是聚丙烯的韧性较差,抗冲击强度度较低,尤其是低温抗冲击抗冲击强度较低,因而限制了聚丙烯作为受力结构件的应用。

[0003] 为了改善聚丙烯材料的低温抗冲击性能,传统的方法是在聚丙烯树脂中添加弹性体以提高材料的韧性,但是弹性体的加入会使材料的刚性和强度下降,因而现有的聚丙烯树脂增强增韧的方法通常是向聚丙烯树脂中加入无机刚性粒子和弹性体,以达到刚韧平衡的目的。

[0004] 中国专利 CN101429306A 公开了一种超耐低温汽车保险杠专用料及其制备方法,上述方法提供的超耐低温汽车保险杠专用料是向聚丙烯树脂中加入无机刚性粒子碳酸钙、弹性体乙烯辛烯共聚物和烯炔嵌段共聚物以及偶联剂、抗氧剂等助剂通过挤出成型得到聚丙烯复合材料,上述方法提供的聚丙烯复合材料的虽具有较好的低温冲击性,但是由于弹性体价格高,因而提高了此类材料的生产成本。

发明内容

[0005] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种聚丙烯复合材料,所述聚丙烯复合材料具较好的低温冲击性且成本较低。

[0006] 有鉴于此,本发明提供一种聚丙烯复合材料,包括:35wt%~80wt%的聚丙烯、7wt%~45wt%的聚乙烯、10wt%~30wt%的无机纳米粒子、0.1wt%~1wt%的抗氧剂和0.1wt%~1wt%的润滑剂。

[0007] 优选的,所述聚乙烯的熔融指数为0.01~1g/min。

[0008] 优选的,所述聚丙烯为乙烯-丙烯嵌段共聚物。

[0009] 优选的,所述无机纳米粒子为碳酸钙、二氧化硅、氧化锌中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述无机纳米粒子为用偶联剂表面活化处理过的无机纳米粒子。

[0011] 本发明还提供一种聚丙烯复合材料的制备方法,包括:

[0012] 将聚丙烯、聚乙烯、抗氧剂和润滑剂混合后塑炼,得到塑炼产物,所述聚丙烯、聚乙烯、抗氧剂和润滑剂的混合比例按重量计为35~80:7~45:0.1~1:0.1~1;

[0013] 将所述塑炼产物与无机纳米粒子混合后压塑成型,得到聚丙烯复合材料。

[0014] 优选的,所述聚乙烯的熔融指数为0.01~1g/min。

[0015] 优选的,所述聚丙烯为乙烯-丙烯嵌段共聚物。

[0016] 优选的,所述压塑成型的温度为180℃~220℃,压力为7~13Mpa。

[0017] 优选的,所述无机纳米粒子为用偶联剂表面活化处理过的无机纳米粒子。

[0018] 基体聚合物的屈服应力和屈服应变的乘积越大,其与粒子共混体的脆转变越难

以发生,脆韧转变温度越高,材料的低温抗冲击性越差。本发明提供的聚丙烯复合材料是以聚丙烯树脂和聚乙烯树脂为基体聚合物,虽然聚丙烯树脂具有较高的屈服应变,但向聚丙烯树脂中加入屈服应力及应变均小于聚丙烯、且与聚丙烯相容性较好的聚乙烯树脂,可降低基体聚合物屈服应力与屈服应变,进而降低基体聚合物屈服应力与屈服应变的乘积,使材料的脆韧转变能在较低的温度发生,从而使制得的聚丙烯复合材料具有较高低温抗冲击性,同时由于聚乙烯树脂价格较低,进而降低了此类聚丙烯复合材料的生产成本。本发明还提供了一种制备上述聚丙烯复合材料的方法,采用本发明提供的方法制备可以以较低的成本制备出低温抗冲击性好的聚丙烯复合材料。

附图说明

- [0019] 图 1 为本发明实施例 1 制备的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图;
[0020] 图 2 为本发明实施例 2 制备的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图;
[0021] 图 3 为本发明实施例 3 制备的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图;
[0022] 图 4 为本发明实施例 4 制备的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图;
[0023] 图 5 为本发明比较例 1 制备的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图。

具体实施方式

[0024] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0025] 本发明实施例公开了一种聚丙烯复合材料,包括:35wt%~80wt%的聚丙烯、7wt%~45wt%的聚乙烯、10wt%~30wt%的无机纳米粒子、0.1wt%~1wt%的抗氧化剂和 0.1wt%~1wt%的润滑剂。

[0026] 本发明实施例采用的聚丙烯可以为乙烯-丙烯嵌段共聚物、均聚聚丙烯或乙烯-丙烯嵌段共聚物与均聚聚丙烯的混合物,优选采用乙烯-丙烯嵌段共聚物;复合材料中聚丙烯的含量为 35wt%~80wt%,优选含量为 40wt%~70wt%。

[0027] 向复合材料体系中加入聚乙烯树脂的目的是降低基体聚合物的屈服应力和屈服应变,进而降低基体聚合物与粒子共混体的脆韧转变温度,提高材料的低温抗冲击性,本发明实施例中优选采用熔融指数为 0.01g/min~1g/min 的聚乙烯,若选用的聚乙烯分子量过小,会影响复合材料的力学性能,若聚乙烯分子量过大,则会影响复合材料的加工性能,同时,为了增强复合材料的耐腐蚀抗氧化性能,优选采用密度为 $0.96\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.99\text{g}/\text{cm}^3$ 的高密度聚乙烯;复合材料中聚乙烯树脂的含量为 7wt%~45wt%,优选含量为 10wt%~40wt%。

[0028] 无机纳米粒子可增强复合材料体系中起增韧作用,选用的无机纳米粒子包括但不限于碳酸钙、二氧化硅、氧化锌中的一种或多种,优选采用粒径为 30nm~80nm 的纳米碳酸钙,按照本发明,更优选采用经偶联剂经表面活化处理过无机纳米粒子,无机纳米粒子经过活化处理后,具有较好的活性,从而使无机纳米粒子与聚丙烯树脂和聚乙烯树脂具有更好的相容性,更加均匀的分散于复合材料体系中,偶联剂优选为硬脂酸类偶联剂、钛酸酯类偶联剂和硅烷类偶联剂中的一种或几种。

[0029] 本发明实施例选用的抗氧化剂包括但不限于：受阻酚类抗氧化剂、芳香胺类抗氧化剂或磷酸酯类抗氧化剂中的一种或多种，优选采用四[甲基-β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]季戊四醇酯和/或三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。润滑剂可以为液体石蜡、硬脂酸或硬脂酸钙。

[0030] 本发明实施例还提供一种制备上述聚丙烯复合材料的方法，包括：

[0031] 将聚丙烯、聚乙烯、抗氧化剂和润滑剂混合后塑炼，得到塑炼产物，所述聚丙烯、聚乙烯、抗氧化剂和润滑剂的混合比例按重量计为 35～80：7～45：0.1～1：0.1～1；

[0032] 将所述塑炼产物与无机纳米粒子混合后压塑成型，得到聚丙烯复合材料。

[0033] 按照本发明，塑炼可以采用本领域技术人员熟知的方法，如将原料放入密炼机或开炼机中进行塑炼，本发明对此并无特别限制；压塑成型的温度优选为 180℃～220℃，压力优选为 7～13Mpa。

[0034] 为了使本领域技术人员进一步了解本发明，下面结合实施例对本发明提供的聚丙烯复合材料的制备方法进行描述，以下实施例使用的聚丙烯均中国石化燕山石化公司提供，型号为 PPK8303，熔融指数为 2.5g/10min(230℃, 2.16kg)；聚乙烯均由中国石油辽阳石化公司提供，型号为 HDPE7750，熔融指数为 0.6g/10min(190℃, 2.16kg)；抗氧化剂均为汽巴精化公司提供，型号为 Irganox1010 或 Iragafos168；润滑剂均由吉林市天宇化工有限公司提供，纳米碳酸钙均由苏威集团提供，商品牌号为 SOCAL 322，粒径为 50nm；纳米二氧化硅均由河南王屋纳米科技有限公司提供，型号为 RNS-A，粒径为 25nm。

[0035] 实施例 1

[0036] 分别取 56g 聚丙烯、24g 聚乙烯、0.5g 抗氧化剂 Irganox1010、0.5g 润滑剂并将其混合，将混合后的原料加入密炼机中进行塑炼，密炼机转速为 80 转/分，塑炼 2 分钟后得到塑炼产物；

[0037] 将 19g 纳米碳酸钙缓慢加入上步得到的塑炼产物中混合 15 分钟，然后将共混物在平板硫化机上压塑成型，压塑温度为 200℃，热压压力为 10Mpa，得到聚丙烯复合材料。

[0038] 取规格为 63.3mm×12.7mm×3.2mm 的本实施例制得的聚丙烯复合材料，测量试样的缺口 Izod 冲击强度，参见图 1 为本实施例制得的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图，由图可知，本实施例制备的聚丙烯复合材料在 0℃ 的缺口 Izod 冲击强度约为 34KJ/m²，-10℃ 的缺口 Izod 冲击强度约为 16KJ/m²，-20℃ 的缺口 Izod 冲击强度可达到 13KJ/m²，因此本实施例制备的聚丙烯复合材料在较低温度仍具有较高的抗冲击性能。

[0039] 实施例 2

[0040] 分别取 63.5g 聚丙烯、8g 聚乙烯、0.3g 抗氧化剂 Irganox1010、0.2g 润滑剂并将其混合，将混合后的原料加入密炼机中进行塑炼，密炼机转速为 70 转/分，塑炼 3 分钟后得到塑炼产物；

[0041] 将 28g 纳米碳酸钙缓慢加入上步得到的塑炼产物中混合 15 分钟，然后将共混物在平板硫化机上压塑成型，压塑温度为 190℃，热压压力为 8Mpa，得到聚丙烯复合材料。

[0042] 取规格为 63.3mm×12.7mm×3.2mm 的本实施例制得的聚丙烯复合材料，测量试样的缺口 Izod 冲击强度，参见图 2 为本实施例制得的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图。由图可知，本实施例制备的聚丙烯复合材料在 0℃ 的缺口 Izod 冲击强度约为 15KJ/m²，-10℃ 的缺口 Izod 冲击强度约为 11KJ/m²，-20℃ 的缺口 Izod 冲击强度约为 8KJ/

m^2 , 因此本实施例制备的聚丙烯复合材料在较低温度仍具有较高的抗冲击性能。

[0043] 实施例 3

[0044] 分别取 64g 聚丙烯、16g 聚乙烯、0.4g 抗氧剂 Irganox 1010、0.6g 润滑剂并将其混合, 将混合后的原料加入密炼机中进行塑炼, 密炼机转速为 80 转 / 分, 塑炼 3 分钟后得到塑炼产物;

[0045] 将 19g 纳米碳酸钙缓慢加入上步得到的塑炼产物中混合 15 分钟, 然后将共混物在平板硫化机上压塑成型, 压塑温度为 200°C , 热压压力为 10Mpa, 得到聚丙烯复合材料。

[0046] 取规格为 $63.3\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 3.2\text{mm}$ 的本实施例制得的聚丙烯复合材料, 测量试样的缺口 Izod 冲击强度, 参见图 3 为本实施例制得的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图。由图可知, 本实施例制备的聚丙烯复合材料在 0°C 的缺口 Izod 冲击强度约为 $27\text{KJ}/\text{m}^2$, -10°C 的缺口 Izod 冲击强度约为 $15\text{KJ}/\text{m}^2$, -15°C 的缺口 Izod 冲击强度可达到 $13\text{KJ}/\text{m}^2$, 因此本实施例制备的聚丙烯复合材料在较低温度仍具有较高的抗冲击性能。

[0047] 实施例 4

[0048] 分别取 54g 聚丙烯、32g 聚乙烯、0.8g 抗氧剂 Iragafos 168、0.6g 润滑剂并将其混合, 将混合后的原料加入密炼机中进行塑炼, 密炼机转速为 85 转 / 分, 塑炼 2 分钟后得到塑炼产物;

[0049] 将 12.6g 纳米二氧化硅缓慢加入上步得到的塑炼产物中混合 15 分钟, 然后将共混物在平板硫化机上压塑成型, 压塑温度为 210°C , 热压压力为 12Mpa, 得到聚丙烯复合材料。

[0050] 取规格为 $63.3\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 3.2\text{mm}$ 的本实施例制得的聚丙烯复合材料, 测量试样的缺口 Izod 冲击强度, 参见图 4 为本实施例制得的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图。由图可知, 本实施例制备的聚丙烯复合材料在 0°C 的缺口 Izod 冲击强度约为 $41\text{KJ}/\text{m}^2$, -10°C 的缺口 Izod 冲击强度约为 $20\text{KJ}/\text{m}^2$, -20°C 的缺口 Izod 冲击强度约为 $17\text{KJ}/\text{m}^2$, -25°C 的缺口 Izod 冲击强度可达到 $13\text{KJ}/\text{m}^2$, 因此本实施例制备的聚丙烯复合材料在较低温度仍具有较高的抗冲击性能。

[0051] 比较例 1

[0052] 分别取 80g 聚丙烯、19g 纳米碳酸钙、0.5g 抗氧剂和 0.5g 润滑剂并将其混合, 将混合后的原料加入双螺杆挤出机中挤出造粒得到聚丙烯复合材料, 挤出过程中机筒温度为 220°C , 螺杆转速为 100 转 / 分。

[0053] 取规格为 $63.3\text{mm} \times 12.7\text{mm} \times 3.2\text{mm}$ 的本实施例制得的聚丙烯复合材料, 测量试样的缺口 Izod 冲击强度, 参见图 5 为本比较例制得的聚丙烯复合材料抗冲击强度与温度的关系曲线图。由图可知, 本实施例制备的聚丙烯复合材料在 0°C 的缺口 Izod 冲击强度约为 $10\text{KJ}/\text{m}^2$, -10°C 的缺口 Izod 冲击强度约为 $8\text{KJ}/\text{m}^2$, -15°C 的缺口 Izod 冲击强度仅为 $7\text{KJ}/\text{m}^2$, 因此本比较例制备的聚丙烯复合材料在较低温度的抗冲击强度较低。

[0054] 由上述结果可知, 采用本发明提供的聚丙烯复合材料在 $-20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 仍具有较高抗冲击性, 并且生产成本低, 进而扩大了聚丙烯复合材料的使用范围, 特别适合用作汽车保险杠、挡泥板等部件。

[0055] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0056] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

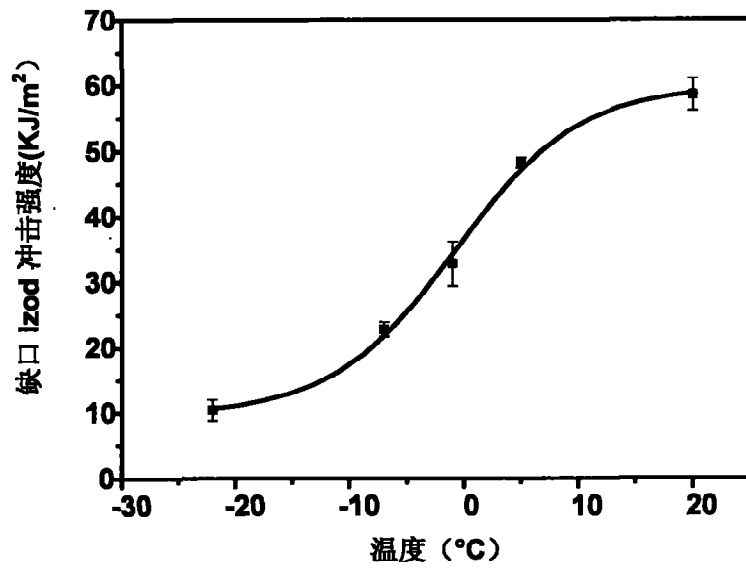


图 1

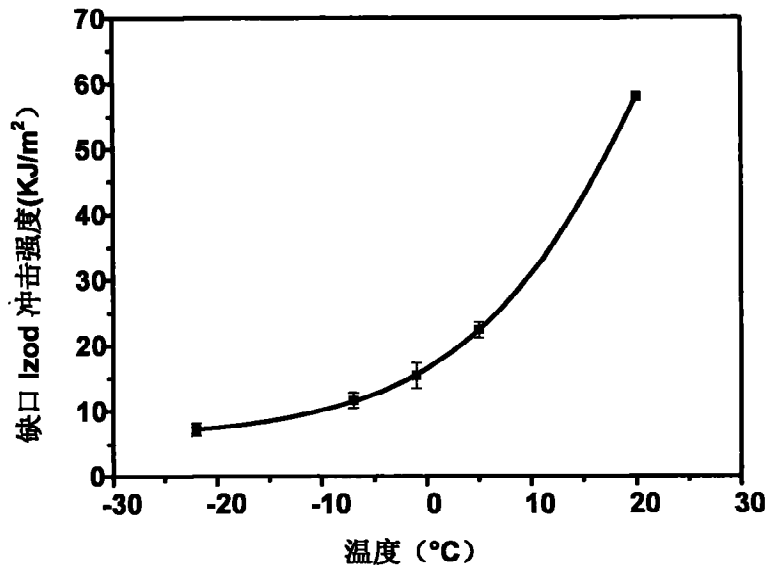


图 2

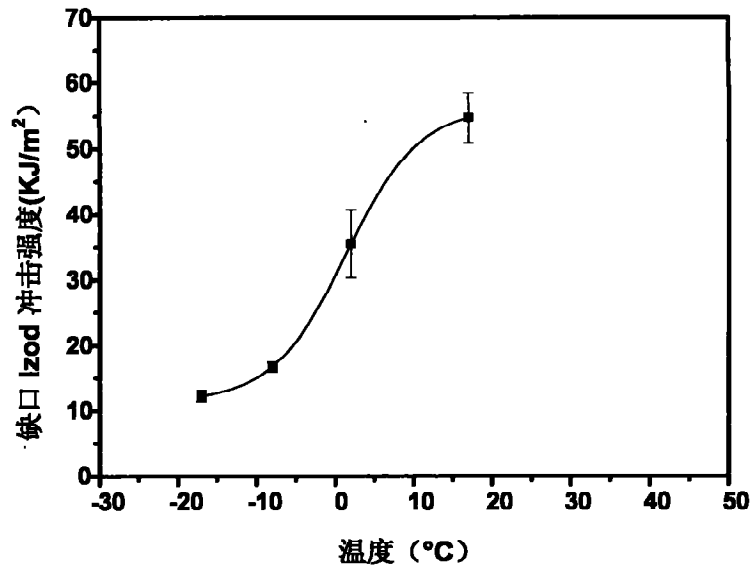


图 3

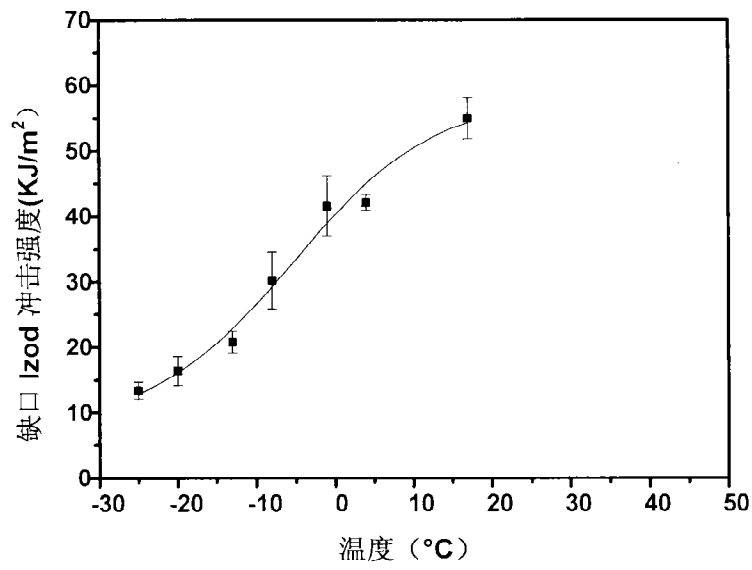


图 4

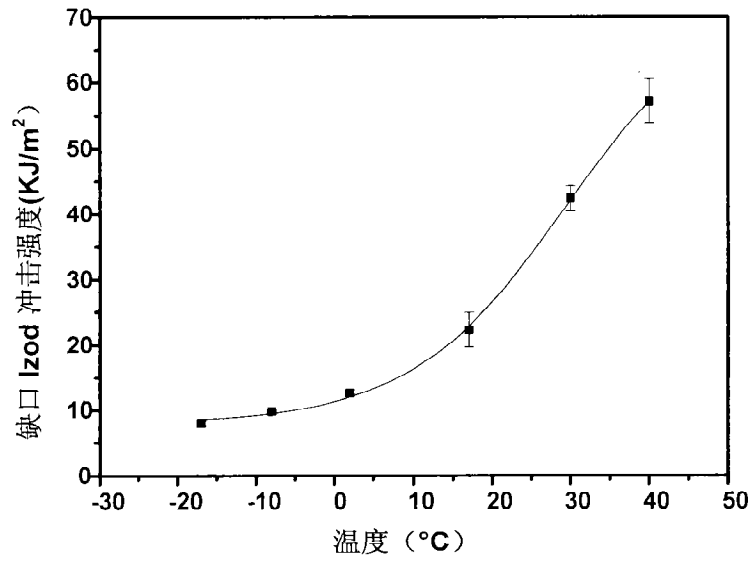


图 5