



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102229720 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 02

(21) 申请号 201110122683. 4

C08L 51/06(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 12

(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 赵桂艳 冯玉林 姜伟

(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 23/12(2006. 01)

C08L 3/02(2006. 01)

C08L 23/08(2006. 01)

C08L 23/20(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

高抗冲聚丙烯组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高抗冲聚丙烯组合物,包括:5wt%~25wt%的塑化淀粉;5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物;5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐;60wt%~80wt%的聚丙烯。本发明还提供了一种高抗冲聚丙烯组合物的制备方法,包括:将塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐和聚丙烯熔融共混,得到高抗冲聚丙烯组合物。本发明以塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐作为增塑剂对聚丙烯进行改性,提高了聚丙烯的抗冲击性能。在本发明中,塑化淀粉为可再生资源,来源广泛、成本低廉,且可生物降解,用于改性聚丙烯不仅能够降低成本,而且符合环保要求。

1. 一种高抗冲聚丙烯组合物,包括:  
5wt%~25wt%的塑化淀粉;  
5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物;  
5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐;  
60wt%~80wt%的聚丙烯。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述塑化淀粉按照以下方法制备:  
将淀粉与增塑剂熔融共混,得到塑化淀粉。
3. 根据权利要求2所述的组合物,其特征在于,所述塑化淀粉按照以下方法制备:  
将淀粉与增塑剂预混合,密封保存;  
将所述密封保存的预混物熔融共混,得到塑化淀粉。
4. 根据权利要求3所述的组合物,其特征在于,所述增塑剂为甘油、乙二醇、葡萄糖、山梨醇、木糖醇、乙醇胺、尿素或甲酰胺。
5. 根据权利要求4所述的组合物,其特征在于,所述淀粉与所述增塑剂的质量比为(40~60):(60~40)。
6. 根据权利要求5所述的组合物,其特征在于,所述淀粉为玉米淀粉。
7. 根据权利要求3~6任意一项所述的组合物,其特征在于,所述密封保存的时间为20h~25h。
8. 根据权利要求2~6任意一项所述的组合物,其特征在于,所述熔融共混的温度为100℃~200℃,所述熔融共混的时间为5min~10min。
9. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述聚丙烯为均聚聚丙烯。
10. 权利要求1所述的高抗冲聚丙烯组合物的制备方法,包括:  
将塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐和聚丙烯熔融共混,得到高抗冲聚丙烯组合物。

## 高抗冲聚丙烯组合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚丙烯技术领域,尤其涉及一种高抗冲聚丙烯组合物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚丙烯(PP)是用量最大的通用塑料之一,具有密度小、价格低、耐热性好、力学性能均衡等优点,广泛应用于家用电器、汽车工业、建筑施工等行业。但是,PP具有成型收缩率大、脆性高、缺口冲击强度低,特别是低温下缺口冲击强度低等缺点,限制了其进一步推广和应用。因此,对PP改性,尤其是增韧改性,成为目前国内外研究的重点和热点。

[0003] PP的增韧改性方法主要有共聚改性和共混改性,其中,共聚改性是通过釜内聚合的方式在PP主链上引入乙烯等其他单体,得到具有高抗冲的共聚PP,但是,采用共聚的方法对PP进行改性时需要严格控制反应条件,在聚合过程中易出现交联现象影响增韧效果。共混改性是采用橡胶、弹性体、无机刚性粒子和无机纳米粒子与PP共混实现增韧PP的目的。

[0004] 现有技术公开了多种共混改性PP的方法,常用的改性剂包括三元乙丙橡胶、二元乙丙橡胶、页丁橡胶或丁苯橡胶等橡胶或热塑性弹性体;云母粉、滑石粉、硅灰石等无机刚性粒子或纳米碳酸钙、纳米二氧化硅、纳米氧化锌等无机纳米粒子。如申请号为03148381.X的中国专利文献公开了一种增韧PP组合物,包含聚丙烯树脂和复合粉末,所述复合粉末为无机粒子和交联型橡胶的混合物。该增韧PP具有刚性高的优点,但是其韧性提高程度有限,仅能达到 $10\text{kJ}/\text{m}^2$ 。申请号为200810162887.9的中国专利文献公开了一种高抗冲PP复合材料,包括等规聚丙烯、嵌段聚丙烯、纳米粒子和抗氧化剂,该PP复合材料的悬臂梁缺口冲击强度有所提高,但仅能达到 $35\text{kJ}/\text{m}^2$ 。申请号为01110737.5的中国专利文献公开了一种增韧PP,包括PP塑料和混合橡胶组分,其中,混合橡胶组分由平均粒径为 $0.02\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、具有交联结构的粉末橡胶和下列至少一种物质混合组成:未硫化的橡胶和热塑性弹性体;所述混合橡胶组分与PP塑料的重量比为 $5:95\sim 40:60$ 。该增韧PP具有良好的韧性和加工性能,但是橡胶或弹性体均为石油基产品,不可再生、来源有限而且价格昂贵。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种高抗冲聚丙烯组合物及其制备方法,本发明提供的高抗冲聚丙烯组合物不仅具有较高的悬臂梁缺口冲击强度,而且使用的原料可再生、来源广泛。

[0006] 本发明提供了一种高抗冲聚丙烯组合物,包括:

[0007] 5wt%~25wt%的塑化淀粉;

[0008] 5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物;

[0009] 5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐;

[0010] 60wt%~80wt%的聚丙烯。

- [0011] 优选的,所述塑化淀粉按照以下方法制备:
- [0012] 将淀粉与增塑剂熔融共混,得到塑化淀粉。
- [0013] 优选的,所述塑化淀粉按照以下方法制备:
- [0014] 将淀粉与增塑剂预混合,密封保存;
- [0015] 将所述密封保存的预混物熔融共混,得到塑化淀粉。
- [0016] 优选的,所述增塑剂为甘油、乙二醇、葡萄糖、山梨醇、木糖醇、乙醇胺、尿素或甲酰胺。
- [0017] 优选的,所述淀粉与所述增塑剂的质量比为(40~60):(60~40)。
- [0018] 优选的,所述淀粉为玉米淀粉。
- [0019] 优选的,所述密封保存的时间为20h~25h。
- [0020] 优选的,所述熔融共混的温度为100℃~200℃,所述熔融共混的时间为5min~10min。
- [0021] 优选的,所述聚丙烯为均聚聚丙烯。
- [0022] 本发明还提供了一种上述技术方案所述的高抗冲聚丙烯组合物的制备方法,包括:
- [0023] 将塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐和聚丙烯熔融共混,得到高抗冲聚丙烯组合物。
- [0024] 与现有技术相比,本发明提供的高抗冲聚丙烯组合物,包括:5wt%~25wt%的塑化淀粉;5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物;5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐;60wt%~80wt%的聚丙烯。本发明以塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐作为增塑剂对聚丙烯进行改性,提高了聚丙烯的抗冲击性能。在本发明中,塑化淀粉为可再生资源,来源广泛、成本低廉,且可生物降解,用于改性聚丙烯不仅能够降低成本,而且符合环保要求。以塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐对聚丙烯改性后,得到的改性聚丙烯的缺口悬臂梁冲击强度与橡胶或弹性体改性的聚丙烯相当。实验表明,以甘油塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐对聚丙烯改性得到的改性聚丙烯的缺口悬臂梁冲击强度为64.3kJ/m<sup>2</sup>。

### 具体实施方式

- [0025] 本发明提供了一种高抗冲聚丙烯组合物,包括:
- [0026] 5wt%~25wt%的塑化淀粉;
- [0027] 5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物;
- [0028] 5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐;
- [0029] 60wt%~80wt%的聚丙烯。
- [0030] 本发明以基于可再生资源的塑化淀粉部分代替石油基橡胶或弹性体对聚丙烯进行改性,使得到的改性聚丙烯具有较高的缺口悬臂梁冲击强度。
- [0031] 在本发明中,所述塑化淀粉优选为采用物理方法增塑的淀粉,即将淀粉与增塑剂熔融共混后得到的塑化淀粉。
- [0032] 为了增加所述塑化淀粉的塑性,本发明优选采用以下方法制备塑化淀粉:
- [0033] 将淀粉与增塑剂预混合,密封保存;

[0034] 将所述密封保存的预混物熔融共混,得到塑化淀粉。

[0035] 首先将淀粉与增塑剂预混合,使淀粉与增塑剂混合均匀后进行密封保存。所述密封保存的时间优选为 20h ~ 25h,更优选为 24h。密封保存使得增塑剂对淀粉的增塑效果更明显。

[0036] 在本发明中,所述淀粉优选为玉米淀粉;所述增塑剂优选为甘油、乙二醇、葡萄糖、山梨醇、木糖醇、乙醇胺、尿素或甲酰胺,更优选为甘油、乙醇胺、甲酰胺或山梨醇。所述淀粉和所述增塑剂的质量比优选为 (40 ~ 60) : (60 ~ 40),更优选为 (45 ~ 55) : (55 ~ 45)。

[0037] 将密封保存后的预混物进行熔融共混,即可得到塑化淀粉。本发明将所述预混物在密炼机、双螺杆挤出机等本领域技术人员公知的共混设备内进行熔融共混,所述熔融共混的温度优选为 100℃ ~ 200℃,更优选为 130℃ ~ 170℃;所述熔融共混的时间优选为 5min ~ 10min,更优选为 7min ~ 9min;进行所述熔融共混时的转速优选为 50rpm ~ 100rpm,更优选为 70rpm ~ 90rpm。

[0038] 在所述聚丙烯组合物中,塑化淀粉能够增加聚丙烯的塑性,而且塑化淀粉为可再生资源、来源广泛且价格低廉。

[0039] 在本发明提供的高抗冲聚丙烯组合物中,所述塑化淀粉的含量为 5% ~ 25%,优选为 10% ~ 20%,更优选为 12% ~ 18%。

[0040] 本发明提供的高抗冲聚丙烯组合物还包括乙烯-辛烯共聚物,乙烯-辛烯共聚物又叫聚烯烃弹性体、聚乙烯辛烯共弹性体,英文名称为 polyolefin elastomer,简称为 POE。POE 具有良好的加工成型性能,能够提高聚丙烯的抗冲击性能。本发明对所述 POE 没有特殊限制,美国杜邦陶氏系列、美国埃克森更年公司系列、日本三井 TAFMER 系列 POE 均能够实现本发明。在本发明中,所述 POE 的含量为 5% ~ 10%,更优选为 7% ~ 9%。

[0041] 本发明提供的高抗冲聚丙烯组合物还包括乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐,乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐简称为 POE-g-MAH。POE-g-MAH 能够增加塑化淀粉、POE 和 PP 之间的相容性,使得组合物具有更好的抗冲击性。本发明对所述 POE-g-MAH 的接枝率没有特殊限制,市场上购买得到的 POE-g-MAH 即可。在本发明中,所述 POE-g-MAH 的含量为 5% ~ 10%,优选为 6% ~ 7%。

[0042] 聚丙烯 (PP) 是所述高抗冲聚丙烯组合物的主要组分,其含量为 60% ~ 80%,优选为 65% ~ 75%。在本发明中,所述聚丙烯优选为均聚聚丙烯。

[0043] 上述技术方案所述的高抗冲聚丙烯组合物按照以下方法制备:

[0044] 将塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐和聚丙烯熔融共混,得到高抗冲聚丙烯组合物。

[0045] 将塑化淀粉、POE、POE-g-MAH 和 PP 在本领域技术人员熟知的共混设备,如密炼机、双螺杆挤出机等进行熔融共混,即可得到高抗冲聚丙烯组合物。

[0046] 按照本发明,所述熔融共混的温度优选为 100℃ ~ 200℃,更优选为 150℃ ~ 190℃;所述熔融共混的时间优选为 3min ~ 10min,更优选为 4min ~ 7min;进行所述熔融共混时的转速优选为 50rpm ~ 100rpm,更优选为 70rpm ~ 90rpm。

[0047] 得到聚丙烯共混组合物后,测试所述共混组合物的缺口悬臂梁冲击强度,结果表明,本发明提供的聚丙烯组合物的缺口悬臂梁冲击强度均可达到 50kJ/m<sup>2</sup> 以上。

[0048] 与现有技术相比,本发明提供的高抗冲聚丙烯组合物,包括 :5wt% ~ 25wt% 的塑

化淀粉;5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物;5wt%~10wt%的乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐;60wt%~80wt%的聚丙烯。本发明以塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐作为增塑剂对聚丙烯进行改性,提高了聚丙烯的抗冲击性能。在本发明中,塑化淀粉为可再生资源,来源广泛、成本低廉,且可生物降解,用于改性聚丙烯不仅能够降低成本,而且符合环保要求。以塑化淀粉、乙烯-辛烯共聚物和乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐对聚丙烯改性后,得到的改性聚丙烯的缺口悬臂梁冲击强度与橡胶或弹性体改性的聚丙烯相当。

[0049] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的高抗冲聚丙烯组合物及其制备方法进行详细描述。

[0050] 以下各实施例中所用原料均为从市场上购得。

[0051] 实施例 1

[0052] 将 60g 玉米淀粉与 40g 甘油预混合,密封保存 24h 后,将得到的混合物置于密炼机中进行熔融共混,混合温度为 150℃,混合时间为 8min,转速为 80rpm,得到塑化淀粉;

[0053] 将 0.15kg 塑化淀粉、0.1kgPOE、0.05kgPOE-g-MAH 和 0.7kg 均聚 PP 加入密炼机中熔融共混,混合温度 180℃,混合时间为 5min,转速为 80rpm,得到高抗冲聚丙烯组合物。

[0054] 对所述高抗冲聚丙烯组合物进行性能测试,其缺口悬臂梁冲击强度为 64.3kJ/m<sup>2</sup>。

[0055] 实施例 2

[0056] 将 60g 玉米淀粉与 40g 乙醇胺预混合,密封保存 24h 后,将得到的混合物置于密炼机中进行熔融共混,混合温度为 150℃,混合时间为 8min,转速为 80rpm,得到塑化淀粉;

[0057] 将 0.1kg 塑化淀粉、0.1kgPOE、0.1kgPOE-g-MAH 和 0.7kg 均聚 PP 加入密炼机中熔融共混,混合温度 180℃,混合时间为 5min,转速为 80rpm,得到高抗冲聚丙烯组合物。

[0058] 对所述高抗冲聚丙烯组合物进行性能测试,其缺口悬臂梁冲击强度为 60.2kJ/m<sup>2</sup>。

[0059] 实施例 3

[0060] 将 60g 玉米淀粉与 40g 甲酰胺预混合,密封保存 24h 后,将得到的混合物置于密炼机中进行熔融共混,混合温度为 150℃,混合时间为 8min,转速为 80rpm,得到塑化淀粉;

[0061] 将 0.2kg 塑化淀粉、0.05kgPOE、0.05kgPOE-g-MAH 和 0.7kg 均聚 PP 加入密炼机中熔融共混,混合温度 180℃,混合时间为 5min,转速为 80rpm,得到高抗冲聚丙烯组合物。

[0062] 对所述高抗冲聚丙烯组合物进行性能测试,其缺口悬臂梁冲击强度为 58.4kJ/m<sup>2</sup>。

[0063] 实施例 4

[0064] 将 60g 玉米淀粉与 40g 山梨醇预混合,密封保存 24h 后,将得到的混合物置于密炼机中进行熔融共混,混合温度为 150℃,混合时间为 8min,转速为 80rpm,得到塑化淀粉;

[0065] 将 0.15kg 塑化淀粉、0.075kgPOE、0.075kgPOE-g-MAH 和 0.7kg 均聚 PP 加入密炼机中熔融共混,混合温度 180℃,混合时间为 5min,转速为 80rpm,得到高抗冲聚丙烯组合物。

[0066] 对所述高抗冲聚丙烯组合物进行性能测试,其缺口悬臂梁冲击强度为 53.8kJ/m<sup>2</sup>。

[0067] 比较例 1

[0068] 将 0.15kgPOE 和 0.85kg 均聚 PP 加入密炼机中熔融共混,混合温度为 180℃,混合时间为 5min,转速为 80rpm,得到聚丙烯聚合物。

[0069] 对所述聚丙烯组合物进行性能测试,其缺口悬臂梁冲击强度为 22.4kJ/m<sup>2</sup>。

[0070] 比较例 2

[0071] 将 0.3kgPOE 和 0.7kg 均聚 PP 加入密炼机中熔融共混,混合温度为 180℃,混合时间为 5min,转速为 80rpm,得到聚丙烯聚合物。

[0072] 对所述聚丙烯组合物进行性能测试,其缺口悬臂梁冲击强度为 62.6kJ/m<sup>2</sup>。

[0073] 由上述实施例及比较例可知,本发明提供的高抗冲聚丙烯具有较好的缺口悬臂梁冲击强度。

[0074] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。