



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108250588 B

(45)授权公告日 2020.07.14

(21)申请号 201810141021.3

COB L 23/08(2006.01)

(22)申请日 2018.02.09

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103044769 A,2013.04.17,

申请公布号 CN 108250588 A

CN 103910940 A,2014.07.09,

(43)申请公布日 2018.07.06

审查员 肖刚

(73)专利权人 金发科技股份有限公司

地址 510663 广东省广州市高新技术产业
开发区科学城科丰路33号

(72)发明人 李伟 何海龙 俞飞 陈业中

吴国峰 杨波 丁正亚 罗忠富

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限

公司 44202

代理人 宋静娜 郝传鑫

(51)Int.Cl.

COB L 23/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合
材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,包含以下重量份的成分:聚丙烯60-90份、增韧剂0-10份、润滑剂0.2-0.4份,其中,所述聚丙烯为乙烯-丙烯共聚聚丙烯,所述聚丙烯的重均分子量大于8万。本发明所述聚丙烯复合材料中,通过采用乙烯-丙烯共聚聚丙烯,加入少量润滑剂提高断裂伸长率,减少增韧剂的用量,以提高断裂伸长率的稳定性,制备了低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料。同时,本发明还公开一种所述低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料的制备方法。

1. 一种低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,其特征在于,包含以下重量份的成分:聚丙烯60-90份、增韧剂5-10份、润滑剂0.2-0.4份,其中,所述聚丙烯为乙烯-丙烯共聚聚丙烯,所述聚丙烯的重均分子量大于8万;所述聚丙烯结构中乙烯单体的质量百分比大于5%,所述聚丙烯在230℃、2.16kg的测试条件下的熔体流动速率为1.2-3g/10min;所述润滑剂为硬脂酸锌、硬脂酸钙、N,N-乙撑双硬脂酰胺、聚乙烯蜡、乙烯丙烯酸共聚物中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,其特征在于,所述增韧剂为乙烯-丙烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物中的至少一种。

3. 如权利要求2所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,其特征在于,所述增韧剂在230℃、2.16kg的测试条件下的熔体流动速率为5-15g/10min。

4. 如权利要求1所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,其特征在于,所述增韧剂的粘度与所述聚丙烯的粘度的比值为0.1-10。

5. 如权利要求1所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,其特征在于,还包含0.2-0.4重量份的加工助剂,所述加工助剂为受阻酚类加工助剂、亚磷酸酯类加工助剂、硫酯类加工助剂中的至少一种。

6. 一种如权利要求5所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将聚丙烯、增韧剂、润滑剂、加工助剂置于高速混合机中混合1-4min,得到均匀分散的混合物,其中,所述高速混合机的转速为400-600rpm;

(2) 将步骤(1)得到的均匀分散的混合物通过长径比为(40-52):1的双螺杆挤出机进行挤出造粒,挤出温度为190-220℃,即得本发明所述低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料。

7. 如权利要求6所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机从喂料段到机头的温度依次为170℃、195℃、195℃、200℃、200℃、200℃、195℃、195℃、195℃、200℃,喂料转速为30-50rpm,挤出转速为500-600rpm,真空度不大于-0.08MPa。

一种低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚丙烯复合材料及其制备方法,尤其是一种低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯材料因为成本比较低、耐溶剂性好、电绝缘性好、力学性能优异、加工性好等被广泛应用于汽车的内饰和外饰中,随着汽车轻量化以及以塑代钢的发展,客户开始对聚丙烯的断裂伸长率提出了较高的要求,以满足更多部品使用的要求。

[0003] 一般聚丙烯呈现刚性,断裂伸长率难以做到很高的水平,而无规聚丙烯虽然断裂伸长率高但是低温下容易脆化,也有学者使用断裂伸长率比较高的聚乙烯对聚丙烯进行改性得到断裂伸长率比较高的复合材料,但是一方面聚乙烯会降低材料的力学性能,另一方面聚乙烯与聚丙烯存在一定的相容性问题,得到的断裂伸长率不稳定。另外也有学者通过提高增韧剂的含量得到了脆化温度低、断裂伸长率高的聚丙烯复合材料,但是增韧剂含量的增加会降低材料的拉伸、弯曲性能,同时成本会提高,降低材料的实用性。

发明内容

[0004] 基于此,本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处而提供一种低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料。

[0005] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案为:一种低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,包含以下重量份的成分:聚丙烯60-90份、增韧剂0-10份、润滑剂0.2-0.4份,其中,所述聚丙烯为乙烯-丙烯共聚聚丙烯,所述聚丙烯的重均分子量大于8万。

[0006] 本发明所述聚丙烯复合材料中,通过采用乙烯-丙烯共聚聚丙烯,加入少量润滑剂提高断裂伸长率,减少增韧剂的用量,以提高断裂伸长率的稳定性,制备了低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料。

[0007] 本发明之所以限定了聚丙烯的重均分子量,是因为重均分子量大的聚丙烯分子链长,相互之间缠结比较多,能同时提高材料的弯曲模量和韧性,此时增韧剂加入到聚丙烯中能有效提高韧性和断裂伸长率,另外润滑剂的加入,有助于聚丙烯分子链拉伸时解缠结,同时降低分子链间的摩擦力,提高分子链间的相对滑移,进而提高断裂伸长率。

[0008] 优选地,所述聚丙烯在230℃、2.16kg的测试条件下的熔体流动速率为0.5-3g/10min。

[0009] 熔体流动速率反映的是分子量的大小,熔体流动速率越小,分子量越大。本发明之所以限定聚丙烯的熔体流动速率,是为了更好的限定聚丙烯的分子量,因为熔体流动速率能间接反映材料的分子量,材料的分子量越大,分子链缠结越多,拉伸过程中解缠程度越大,断裂伸长率越大。

[0010] 优选地,所述聚丙烯结构中乙烯单体的质量百分比大于5%,所述聚丙烯在230℃、

2.16kg的测试条件下的熔体流动速率为0.5-1.5g/10min。

[0011] 乙烯单体含量的增加有助于降低聚丙烯的结晶度,同时有助于聚丙烯分子链拉伸时的解缠结,有助于断裂伸长率的提高;重均分子量越大,分子链越长,分子间相对滑移的距离越远,断裂伸长率越高。

[0012] 优选地,所述增韧剂为乙烯-丙烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物中的至少一种。

[0013] 更优选地,所述增韧剂在230℃、2.16kg的测试条件下的熔体流动速率为6-15g/10min。

[0014] 优选地,所述增韧剂的粘度与所述聚丙烯的粘度的比值为0.1-10。本发明所述粘度的测量,采用毛细管挤出流变仪,测试条件为:载荷2.16kg,剪切应力 $10e^4N/m^2$ 。

[0015] 特定粘度比值的增韧剂和聚丙烯,能让增韧剂在加工过程中更好地分散在聚丙烯基体中,进一步提高增韧剂的增韧效果。

[0016] 优选地,所述润滑剂为硬脂酸锌、硬脂酸钙、N,N-乙撑双硬脂酰胺、聚乙烯蜡、乙烯丙烯酸共聚物中的至少一种。

[0017] 上述润滑剂有助于聚丙烯分子链拉伸时解缠结,同时降低聚丙烯分子链间的摩擦力,提高分子链间的相对滑移,进一步提高断裂伸长率。

[0018] 优选地,所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,还包含0.2-0.4重量份的加工助剂,所述加工助剂为受阻酚类加工助剂、亚磷酸酯类加工助剂、硫酯类加工助剂中的至少一种。

[0019] 同时,本发明还公开一种所述的低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0020] (1) 将聚丙烯、增韧剂、润滑剂、加工助剂置于高速混合机中混合1-4min,得到均匀分散的混合物,其中,所述高速混合机的转速为400-600rpm;

[0021] (2) 将步骤(1)得到的均匀分散的混合物通过长径比为(40-52):1的双螺杆挤出机进行挤出造粒,挤出温度为190-220℃,即得本发明所述低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料。

[0022] 优选地,所述双螺杆挤出机从喂料段到机头的温度依次为170℃、195℃、195℃、200℃、200℃、200℃、195℃、195℃、195℃、200℃,喂料转速为30-50rpm,挤出转速为500-600rpm,真空度不大于-0.08MPa。

[0023] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0024] (1) 本发明通过特殊的共聚聚丙烯为基体保证了材料的韧性,因为材料的分子量,缠结度大;

[0025] (2) 本发明通过特殊的润滑剂解缠结,提高了材料在拉伸状态下的断裂伸长率;

[0026] (3) 本发明通过加入少量的增韧剂增加了材料的低温韧性和断裂伸长率,因为添加量少,材料的拉伸强度和弯曲性能受的影响比较小,且成本低;

[0027] (4) 本发明避免使用聚乙烯提高断裂伸长率,有利于降低脆化温度和提高断裂伸长率的稳定性。

具体实施方式

[0028] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0029] 本发明所述低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料的3种实施例及2种对比例,实施例1~3及对比例1~2中各成分的重量份如表1所示:

[0030] 表1实施例1~3及对比例1~2中各成分的重量份

组分	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
PP K8003	70	50	70	70	88
PP AS164	20	10	20	20	--
聚乙烯	--	--	--	--	2
增韧剂	5	--	10	10	10
加工助剂	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4
润滑剂	0.35	0.2	0.4	--	--

[0032] 其中,本发明实施例1~3及对比例1~2中的主要代表材料如下,其中,实施例中粘度的测量,均采用毛细管挤出流变仪,测试条件为:载荷2.16kg,剪切应力 $10e^4N/m^2$;

[0033] 聚丙烯(PP):

[0034] 型号:AS164(乙烯单体的质量百分比为7%,熔体流动速率为1.2g/10min,重均分子量大于8万)厂家:新加坡聚烯烃;

[0035] 型号:K8003(乙烯单体的质量百分比为5.5%,熔体流动速率为2.6g/10min,重均分子量大于8万)厂家:独山子石化;

[0036] 聚乙烯(PE):

[0037] 型号:HDPE HHM5502LW 厂家:茂名石化;

[0038] 增韧剂:

[0039] 型号:POE 8137(乙烯-辛烯共聚物,熔体流动速率为13g/10min)厂家:陶氏化学;(实施例1、对比例1中选用此增韧剂)

[0040] 型号:POE DF640(乙烯-丁烯共聚物,熔体流动速率为5g/10min)厂家:三井化学;(实施例3、对比例2中选用此增韧剂)

[0041] 润滑剂:

[0042] 型号:A-C540(N,N-乙撑双硬脂酰胺类润滑剂)厂家:霍尼韦尔;(实施例1、3中选用此润滑剂)

[0043] 型号:ZINC STEARATE(BS-2818)(硬脂酸锌类润滑剂)厂家:中山华明泰化工股份有限公司;(实施例2中选用此润滑剂)

[0044] 将实施例1~3及对比例1~2中的成分制备成聚丙烯复合材料,制备方法如下:

[0045] (1)将聚丙烯、增韧剂、润滑剂、加工助剂置于高速混合机中混合1-4min,得到均匀分散的混合物,其中,所述高速混合机的转速为400-600rpm;

[0046] (2)将步骤(1)得到的均匀分散的混合物通过长径比为(40-52):1的双螺杆挤出机进行挤出造粒,挤出温度为190-220℃,即得本发明所述低脆化温度、高断裂伸长率聚丙烯复合材料,所述双螺杆挤出机从喂料段到机头的温度依次为170℃、195℃、195℃、200℃、200℃、200℃、195℃、195℃、195℃、200℃,喂料转速为30-50rpm,挤出转速为500-600rpm,

真空度不大于-0.08MPa。

[0047] 将实施例1~3及对比例1~2中制备得到的聚丙烯复合材料注塑成ASTM D638力学样条进行断裂伸长率测试,每个例子测试10根样条,以此判断材料的断裂伸长率以及稳定性;力学性能采用电子万能试验机进行测试;脆化温度通过将聚丙烯复合材料注塑成100*100*2mm的方板,然后根据ISO 974标准用裁刀将方板裁成要求的尺寸,脆化温度采用超低温脆化温度试验机测试,每个样、每个温度下测试10根,10个样品中至少通过5根(具体参考ISO974标准,低温下落锤冲击完样条后将夹具从设备中取出,断裂的以及然后弯折90°后表面产生裂纹的样条则判定为不过,反之则判定为过。),则计为在此温度下可以通过;具体实施例1~3及对比例1~2中制备得到的聚丙烯复合材料的断裂伸长率测试结果如表2所示。

[0048] 表2实施例1~3及对比例1~2中聚丙烯复合材料的断裂伸长率测试结果

[0049]

断裂伸长率/%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
实施例1	549	521	514	556	535	518	537	529	530	505
实施例2	525	502	518	506	500	527	513	522	504	515
实施例3	583	572	579	577	583	580	588	576	574	571
对比例1	565	574	554	535	543	548	537	538	526	558
对比例2	274	264	368	127	289	256	265	301	170	338

[0050] 从表2可以看出,实施例1与对比例1相比增韧剂减半,加入了润滑剂,断裂伸长率仍高达500%多;实施例1、2、3中没有加入聚乙烯,断裂伸长率比较稳定,而对比例2中加入了聚乙烯,断裂伸长率的稳定性明显变差,与对比例1相比,实施例3中加入了润滑剂,断裂伸长率明显高于对比例1中。

[0051] 本发明实施例1~3及对比例1~2中制备得到的聚丙烯复合材料的其他力学性能测试结果如表3所示:

[0052] 表3实施例1~3及对比例1~2中聚丙烯复合材料的其他力学性能测试结果

[0053]

测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
拉伸强度/MPa	27.7	25.4	24.3	26.5	26.2
弯曲强度/MPa	26.3	27.1	25.8	24.2	23.1
弯曲模量/MPa	997	1038	917	923	967
悬臂梁缺口冲击强度/J/m	812.1	704.2	878.3	848.5	792.5
密度/g/cm ³	0.902	0.906	0.903	0.903	0.902
脆化温度/°C	-40	-30	-42	-40	-28

[0054] 从表3可以看出,对比例2的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量均要比实施例1~3及对比例1的低。对比例1的增韧剂含量高于实施例1的增韧剂含量,同样造成了对比例1的拉伸强度、弯曲性能比实施例1的低。另外对比例2的脆化温度也比本发明实施例1~3及对比例1的脆化温度低很多。这说明,本发明制备的聚丙烯复合材料具备脆化温度更低、断裂伸长率更高、更稳定,所用的增韧剂含量越少,材料的综合力学性能更优的特点。

[0055] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当

理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。