



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107383584 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201610323759.2 *C08K 5/134*(2006.01)
(22)申请日 2016.05.16 *C08K 5/526*(2006.01)
(71)申请人 中国石油天然气股份有限公司 *C08K 5/098*(2006.01)
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦 *C08K 5/103*(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)
B29C 47/92(2006.01)
(72)发明人 李荣波 孙阁 祖凤华 张云
义建军 王莉 李志飞 孙天旭
(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006
代理人 王玉双 鲍俊萍
(51)Int.Cl.
C08L 23/12(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08K 13/02(2006.01)
C08K 5/523(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于高分子材料共混改性技术领域,公开了一种高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料及其制备方法。该聚丙烯材料是由包括以下重量份数的组分配制而成:聚丙烯100份、增刚成核剂0.03-0.15份、抗氧剂0.08-0.3份、卤素吸收剂0.02-0.1份和爽滑剂0-0.06份。本发明以氢调法制备的高熔融指数聚丙烯为基础树脂,通过添加增刚成核剂来改善其结晶行为,所制备的聚丙烯材料在保持高流动性的同时,表现出良好的刚韧平衡性、尺寸稳定性、耐热变形性和透明性,满足快速薄壁注塑工艺和制品对原料性能的要求。

1. 一种结晶调控的注塑聚丙烯材料,其特征在于,包含以下重量份数的组分:

聚丙烯	100 份;
增刚成核剂	0.03-0.15 份;
抗氧化剂	0.08-0.3 份;
卤素吸收剂	0.02-0.1 份;
爽滑剂	0-0.06 份;

其中,所述均聚聚丙烯粉料在温度230℃、测试载荷2.16kg的测试条件下的熔融指数为40-60g/10min,在聚合过程中完全采用氢调的方法对熔融指数进行控制,所述增刚成核剂选自山梨醇类、有机羧酸盐类、有机磷酸盐类和取代芳基磷酸酯盐类成核剂中的任意一种;所述爽滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙、单硬脂酸甘油酯、油酸酰胺和芥酸酰胺中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的结晶调控的注塑聚丙烯材料,其特征在于,所述聚丙烯为均聚聚丙烯粉料。

3. 根据权利要求1所述的结晶调控的注塑聚丙烯材料,其特征在于,所述抗氧化剂包括主抗氧化剂和辅抗氧化剂,其中,主抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂和/或硫酯类抗氧化剂;辅抗氧化剂为亚磷酸盐类抗氧化剂和/或酯类抗氧化剂。

4. 根据权利要求3所述的结晶调控的注塑聚丙烯材料,其特征在于,所述主抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或 β -(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)丙酸十八醇酯;所述辅抗氧化剂三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯或硫代二丙酸双十八醇酯。

5. 根据权利要求1所述的结晶调控的注塑聚丙烯材料,其特征在于,所述卤素吸收剂为硬脂酸钙或水合滑石粉。

6. 权利要求1所述的结晶调控的注塑聚丙烯材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:称取聚丙烯100质量份,增刚成核剂0.03-0.15质量份,抗氧化剂0.08-0.3质量份,卤素吸收剂0.02-0.1质量份和爽滑剂0-0.06质量份,然后将上述原料放入高速混合机中,在1000-1500r/min的转速下混合5-15min制备成预混料;

步骤2:将步骤1中混合均匀的预混料喂入双螺杆挤出机中进行熔融共混,双螺杆挤出机的螺杆转速为150-300r/min,料筒各加热区的温度为170-200℃;

步骤3:将步骤2中得到的共混物挤出样条冷却干燥后进行造粒,得到所述的结晶调控的注塑聚丙烯材料;

其中,所述均聚聚丙烯粉料在温度230℃、测试载荷2.16kg的测试条件下的熔融指数为40-60g/10min,在聚合过程中完全采用氢调的方法对熔融指数进行控制,所述增刚成核剂选自山梨醇类、有机羧酸盐类、有机磷酸盐类和取代芳基磷酸酯盐类成核剂中的任意一种;所述爽滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙、单硬脂酸甘油酯、油酸酰胺和芥酸酰胺中的一种或几种。

7. 根据权利要求6所述的结晶调控的注塑聚丙烯材料的制备方法,其特征在于,步骤1的混料过程采用连续进行或间歇式进行。

一种高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料共混改性技术领域,尤其是涉及一种具有高刚性高模量的薄壁注塑聚丙烯材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯材料具有良好的化学稳定性、电绝缘性、耐热性,综合力学性能和加工性能优良,且密度小、无毒无害,优良的性价比使其广泛应用于生产生活的诸多领域,成为通用塑料中发展最快的品种。近年来,快速薄壁注塑聚丙烯专用料在食品包装、医药卫生、电子电器、日用品等领域表现出广阔的应用前景,可以用来生产保鲜盒、医药盒、光盘盒等包装制品,以及整理箱、储物柜等薄壁容器和手机后盖等高精密器件,成为科研机构和生产企业重点关注的对象。

[0003] 为满足快速薄壁注塑成型工艺的要求,聚丙烯原料需要具有较高的熔体流动性,熔融指数要达到40g/10min以上,从而保证聚合物熔体在短时间内快速充满模具并能迅速结晶,达到缩短成型加工周期的目的。在实际聚合过程中,降解法或氢调法是调控聚丙烯熔融指数的两种主要手段,由于降解法存在降解剂残留,导致制品含有一定气味且容易发黄;而氢调法无需外加任何分子量调节剂,既降低了成本又避免了上述问题的发生,是一种优选的性价比比较高的方法。同时,为满足快速薄壁注塑制品的使用要求,聚丙烯原料要具备优异的综合物理机械性能,其拉伸屈服应力、弯曲模量和简支梁冲击强度要分别达到35.0MPa、1600MPa、1.0kJ/m²以上,横纵收缩率要控制在2.0%以内,热变形温度要高于110℃。目前,单靠化学手段难以将均聚聚丙烯的上述物理机械性能提高到目标值,采用物理共混改性的方法成为一种颇佳的选择。通过筛选合理的成核剂种类和添加量,能够有效提高基础树脂的结晶速率、结晶度和成核密度,并能细化晶粒尺寸,从而赋予制品良好的刚韧平衡性、尺寸稳定性、耐热变形性和透明性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料,在保证高刚高模高流动性的同时赋予其良好的结晶性能、尺寸稳定性、耐热变形性和透明性。

[0005] 本发明的另一目的是提供上述高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料的制备方法。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[0007] 一种高刚高模薄壁注塑用聚丙烯材料,由包含以下重量份数的组分配制而成:

聚丙烯	100 份;
增刚成核剂	0.03-0.15 份;
[0008] 抗氧剂	0.08-0.3 份;
卤素吸收剂	0.02-0.1 份;
爽滑剂	0-0.06 份。

[0009] 其中,所述均聚聚丙烯粉料在温度230℃、测试载荷2.16kg的测试条件下的熔融指数为40-60g/10min,在聚合过程中完全采用氢调的方法对熔融指数进行控制,所述增刚成核剂选自山梨醇类、有机羧酸盐类、有机磷酸盐类和取代芳基磷酸酯盐类成核剂中的任意一种;所述爽滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙、单硬脂酸甘油酯、油酸酰胺和芥酸酰胺中的一种或几种。

[0010] 所述的增刚成核剂优选有机羧酸盐类或取代芳基磷酸酯盐类。

[0011] 所述的抗氧剂包括主抗氧剂和辅抗氧剂;其中:主抗氧剂选自受阻酚或硫酯类抗氧剂中的一种或几种,优选抗氧剂1010(四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)或抗氧剂1076(β-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)丙酸十八醇酯);辅抗氧剂选自亚磷酸盐或酯类抗氧剂中的一种或几种,优选抗氧剂168(三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯)或抗氧剂DSTP(硫代二丙酸双十八醇酯)。

[0012] 所述的卤素吸收剂为硬脂酸钙或水合滑石粉中的任意一种。

[0013] 本发明还提供了一种高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0014] 步骤1:按照权利要求1所述各组分的重量份数称取原料,然后将称量好的聚丙烯、增刚成核剂、抗氧剂、卤素吸收剂和爽滑剂依次加入高速混合机中,在1000-1500r/min的转速下混合5-15min,混料过程可以连续进行,也可以采取间歇式进行;

[0015] 步骤2:将步骤1混合均匀的预混料喂入双螺杆挤出机中进行熔融共混,双螺杆挤出机的螺杆转速设定为150-300r/min,料筒各加热区的温度依次设定为170-180℃、180-190℃、185-195℃、185-200℃、190-200℃、190-200℃、190-200℃、185-200℃、180-190℃、175-185℃;

[0016] 步骤3:将步骤2得到的共混物挤出样条冷却干燥后进行造粒,得到所述的高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料;

[0017] 其中,所述均聚聚丙烯粉料在温度230℃、测试载荷2.16kg的测试条件下的熔融指数为40-60g/10min,在聚合过程中完全采用氢调的方法对熔融指数进行控制,所述增刚成核剂选自山梨醇类、有机羧酸盐类、有机磷酸盐类和取代芳基磷酸酯盐类成核剂中的任意一种;所述爽滑剂为硬脂酸、硬脂酸钙、单硬脂酸甘油酯、油酸酰胺和芥酸酰胺中的一种或几种。

[0018] 本发明同现有技术相比,具有以下优点和有益结果:

[0019] (1)本发明所用基础树脂为具有较高流动性的均聚聚丙烯粉料,其熔融指数完全采用氢调法进行调控,避免了降解法所引起的制品气味残留和外观质量下降。

[0020] (2)本发明通过在所述的配方中加入增刚成核剂,有效提高了聚丙烯的结晶速率和结晶度,满足快速薄壁注塑成型工艺的要求;同时提高了聚丙烯的结晶度,细化了其晶粒尺寸,赋予制品良好的刚韧平衡性、尺寸稳定性、耐热性和透明性,满足快速薄壁制品使用性能的要求。

[0021] (3)本发明所述的聚丙烯增刚成核剂,可以选用商品化的国产成核剂,不仅成核效果显著,且成本较低。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0023] 在实施例和对比例聚丙烯材料的配方中,所述的聚丙烯为利用中国石油天然气股份有限公司开发的聚丙烯催化剂PSP-01在Spheripol环管工艺生产的均聚聚丙烯粉料,其熔融指数完全采用氢调法进行控制;在温度为230℃、载荷为2.16kg测试条件下,各实施例和对比例所使用的聚丙烯熔融指数分别为57g/10min(实施例1-8及对比例1)、42g/10min(实施例9)、46g/10min(实施例10)、45g/10min(实施例11、12及对比例2)。

[0024] 在实施例和对比例聚丙烯材料的配方中,增刚成核剂分别选用山西化工研究所生产的取代芳基磷酸酯盐类成核剂(商品名为TMP-5)和Milliken公司生产的有机羧酸盐类成核剂(商品名为Hyperform HPN-68L)。主抗氧剂选用抗氧剂1010,化学名为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯;辅抗氧剂选用抗氧剂168,化学名为三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯。卤素吸收剂和爽滑剂分别选用硬脂酸钙和单硬脂酸甘油酯。

[0025] 按照以下步骤制备上述实施例及对比例所述的高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料:

[0026] (1)按照各组分的重量份数称取原料,然后依次加入高速混合机中,在1000~1500r/min的转速下混合5~15min,混料过程可以连续进行,也可以间歇式进行;

[0027] (2)将混合均匀的预混料置于双螺杆挤出机中进行熔融共混,双螺杆挤出机的螺杆转速设定为150-300r/min,料筒各加热区的温度依次设定为170-180℃、180-190℃、185-195℃、185-200℃、190-200℃、190-200℃、190-200℃、185-200℃、180-190℃、175-185℃;

[0028] (3)上述共混物挤出样条经冷却干燥后进入切粒机造粒,得到所述的高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料。

[0029] 表1实施例1-8及对比例1的组分及其重量份数。

[0030]

组分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	对比例1
聚丙烯	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成核剂 TMP-5	0.03	0.05	0.08	0.12	-	-	-	-	-
成核剂 HPN-68L	-	-	-	-	0.03	0.08	0.12	0.16	-
抗氧剂 1010	0.05	0.035	0.075	0.045	0.05	0.035	0.075	0.045	0.05
抗氧剂 168	0.1	0.07	0.075	0.09	0.1	0.07	0.075	0.09	0.1
硬脂酸钙	0.05	0.08	0.06	0.04	0.05	0.035	0.06	0.04	0.05
单硬脂酸甘油酯	0.03	-	0.02	0.04	0.03	-	0.02	0.04	0.03

[0031] 物理机械性能评价:

[0032] 对实施例1-8及对比例1中制备的高刚高模薄壁注塑聚丙烯材料进行物理机械性能测试,结果如表2所示。

[0033] 表2

[0034]

测试项目	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 1	测试标准
熔融指数 (g/10min)	60	64	60	60	63	61	62	59	60	GB/T 3682
拉伸屈服应力 (MPa)	38.3	38.1	37.7	38.0	39.0	38.1	38.2	38.9	35.5	GB/T 1040.2
弯曲模量(MPa)	1850	1845	1840	1850	1870	1890	1880	1910	1580	GB/T 9341
简支梁缺口冲击 强度(23°C, kJ/m ²)	1.1	1.1	1.4	1.2	1.1	1.3	1.2	1.4	1.0	GB/T 1043.1
横向模塑收缩率 (%)	1.6	1.5	1.5	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	2.0	GB/T 17037.4
纵向模塑收缩率 (%)	1.6	1.5	1.5	1.6	1.8	1.9	1.8	1.9	2.1	GB/T 17037.4
热变形温度 (0.45MPa, °C)	120	108	115	117	113	108	113	107	101	GB/T 1634.2
雾度 (%)	52.9	56.5	51.9	46.2	40.2	30.9	29.6	31.8	69.7	GB/T 2410

[0035] 从表2可以看出,增刚成核剂的添加可以有效提高聚丙烯材料的刚性,其拉伸屈服应力和弯曲模量分别达到38.0MPa和1800MPa,并且材料的冲击韧性也未受到明显影响,表现出良好的刚韧平衡性;此外,材料的尺寸稳定性、抗热变形性和透明性得到显著提升,表现在模塑收缩率和雾度的下降以及热变形温度的升高,满足快速薄壁注塑制品对原料物理机械性能的要求。

[0036] 表3实施例9-12及对比例2的组分及其重量份数。

[0037]

组分		实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	对比例 2
聚丙烯	熔融指数	42	46	45		
	重量份数	100	100	100	100	100
成核剂 TMP-5		0.1	0.075	-	-	-

[0038]

成核剂 HPN-68L	-	-	0.03	0.08	-
抗氧化剂 1010	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
抗氧化剂 168	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬脂酸钙	0.02	0.05	0.04	0.04	0.04
单硬脂酸甘油酯	0.03	-	0.02	0.02	0.02

[0039] 表4实施例9-12及对比例2的物理机械性能测试结果。

[0040]

测试项目	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	对比例 2	测试标准
熔融指数(g/10min)	45	50	48	47	49	GB/T 3682
拉伸屈服应力 (MPa)	38.0	38.1	38.1	38.2	33.9	GB/T 1040.2
弯曲模量 (MPa)	2053	1900	1860	1870	1550	GB/T 9341
简支梁缺口冲击强度 (23°C, kJ/m ²)	1.3	1.2	1.3	1.2	1.1	GB/T 1043.1
横向模塑收缩率 (%)	1.4	1.4	1.6	1.6	1.7	GB/T 17037.4
纵向模塑收缩率 (%)	1.5	1.6	1.7	1.6	1.7	GB/T 17037.4
热变形温度 (0.45MPa, °C)	116	118	111	108	99	GB/T 1634.2
雾度 (%)	33.0	38.9	46.8	31.5	73.9	GB/T 2410

[0041] 当然,本发明还可有其它多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。