



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107501742 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(21)申请号 201710958617.8 *C08K 13/04(2006.01)*
(22)申请日 2017.10.13 *C08K 7/00(2006.01)*
(71)申请人 宁波弗兰克电器有限公司 *C08K 3/26(2006.01)*
地址 315403 浙江省宁波市余姚市凤仪路 *C08K 3/34(2006.01)*
80号 *C08K 5/523(2006.01)*
(72)发明人 吴凌杰
(74)专利代理机构 北京维正专利代理有限公司
11508
代理人 黄勇
(51) Int. Cl.
C08L 23/12(2006.01)
C08L 23/14(2006.01)
C08L 53/00(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C08L 51/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种耐热聚丙烯及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种耐热聚丙烯及其制备方法,解决了轻质碳酸钙使聚丙烯的熔点提高的同时,会导致聚丙烯的冲击性能下降的问题,影响聚丙烯材料的力学性能,其技术方案要点是:一种耐热聚丙烯,由以下组分组成,各组分及各组分的质量份数如下:聚丙烯60~70份、硅树脂微球10~15份、轻质碳酸钙15~25份、云母粉15~25份、相容剂5~8份、有机磷酸酯盐成核剂0.5~1.0份、硅烷偶联剂0.5~1.0份、抗氧剂0.1~0.5份,达到了在保证聚丙烯刚性强度的前提下,提高聚丙烯的耐热性能。

1. 一种耐热聚丙烯,其特征在於,由以下组分组成,各组分及各组分的质量份数如下:聚丙烯60~70份、硅树脂微球10~15份、轻质碳酸钙15~25份、云母粉15~25份、相容剂5~8份、有机磷酸酯盐成核剂0.5~1.0份、硅烷偶联剂0.5~1.0份、抗氧剂0.1~0.5份。

2. 根据权利要求1所述的一种耐热聚丙烯,其特征在於,所述聚丙烯包括有均聚聚丙烯和共聚聚丙烯,其质量比为均聚聚丙烯:共聚聚丙烯=3:1。

3. 根据权利要求2所述的一种耐热聚丙烯,其特征在於,所述共聚聚丙烯包括有嵌段共聚聚丙烯和无规共聚聚丙烯,其质量比为嵌段共聚聚丙烯:无规共聚聚丙烯=4:1。

4. 根据权利要求1所述的一种耐热聚丙烯,其特征在於,所述硅树脂微球为苯基硅树脂微球、乙烯基硅树脂微球、甲基硅树脂微球的其中一种或两种。

5. 根据权利要求1所述的一种耐热聚丙烯,其特征在於,所述有机磷酸酯盐成核剂选为双(4-叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝碱式盐的其中一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的一种耐热聚丙烯,其特征在於,所述相容剂为马来酸酐接枝聚丙烯或者丙烯酸接枝聚丙烯的其中一种或两种。

7. 根据权利要求1所述的一种耐热聚丙烯,其特征在於,所述硅烷偶联剂选为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷的其中一种或两种。

8. 根据权利要求1所述的一种耐热聚丙烯,其特征在於,所述抗氧剂为主抗氧剂1010和辅助抗氧剂168按照质量比为主抗氧剂1010:辅助抗氧剂168=1:2复配而成。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的一种耐热聚丙烯的制备方法,其特征在於,由如下步骤制成:

Step1将聚丙烯、硅树脂微球、轻质碳酸钙、云母粉、相容剂、有机磷酸酯盐成核剂、硅烷偶联剂、抗氧剂在高混机中搅拌均匀,得到混合原料;

Step2将混合原料通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到聚丙烯粒子,双螺杆挤出机螺杆温度以及螺杆转速如下:一区温度190℃,二区温度195℃,三区温度200℃,四区温度200℃,五区温度200℃,六区温度200℃,七区温度195℃,主机螺杆转速200r/min。

10. 根据权利要求9所述的一种耐热聚丙烯的制备方法,其特征在於,Step2所得聚丙烯粒子在110℃下烘干2h,并在氮气氛围下冷却至室温。

一种耐热聚丙烯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电水壶制造,特别涉及一种耐热聚丙烯及其制备方法。

背景技术

[0002] 电水壶采用的是蒸气智能感应控温,具有加热速度快,保温效果好,过滤功能强,式样多等优点,因此被千家万户所使用。目前,电水壶加工工艺主要是先利用聚丙烯吹塑或者注塑成型为上、下壶体,然后将成型后的上、下壶体组合在一起,进而形成完整的部件。

[0003] 聚丙烯的产量及用量极大,是一种有很高性价比的通用型塑料。由于聚丙烯价格低廉,综合性能优良,同时易于改性加工,因此得到了广泛地关注。但是其分子链结构存在叔碳原子,使得聚丙烯容易受大气中的氧、紫外线和热的作用,进而发生热氧老化降解,影响聚丙烯材料及其产品的使用,甚至会影响到聚丙烯及其产品原有的机械性能和使用价值。因此近几年,聚丙烯的耐热性受到人们广泛的重视。

[0004] 《中国塑料》2000年5月第14卷第5期由洛阳石化总厂研究所发表的《多种无机填充材料在聚丙烯共混体系中的不同作用》中指出,在多种无机填充材料中,轻质碳酸钙使聚丙烯的熔点提高较高,对材料的耐热性有较大的提升,但是其在提升材料耐热性的同时,会导致聚丙烯的冲击性能下降,影响聚丙烯材料的力学性能。

发明内容

[0005] 本发明的第一个目的是提供一种耐热聚丙烯,在保证聚丙烯刚性强度的前提下,提高聚丙烯的耐热性能。

[0006] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

一种耐热聚丙烯,由以下组分组成,各组分及各组分的质量份数如下:聚丙烯60~70份、硅树脂微球10~15份、轻质碳酸钙15~25份、云母粉15~25份、相容剂5~8份、有机磷酸酯盐成核剂0.5~1.0份、硅烷偶联剂0.5~1.0份、抗氧剂0.1~0.5份。

[0007] 通过采用上述技术方案,以聚丙烯作为基材,轻质碳酸钙的填充能够起到改变热系数,提高聚丙烯的熔点的作用,在其中加入硅树脂微球,硅树脂是一种典型的有机-无机杂化高分子,其分子主链为Si-O键的无机结构,侧链为有机基团,具有优良的耐热性,润滑性,透气性,相容性,同时兼具高分子材料的韧性和高弹性,将其制成微球,能够降低表面应力,降低体系内摩擦,能够进一步提高聚丙烯耐热性能并且起到补强的效果;云母粉是一种层状结构的硅酸盐,结构由两层硅氧四面体夹着一层铝氧八面体构成的复式硅氧层,能够提高聚丙烯的耐热性和刚性,增强尺寸稳定性和耐高温蠕变性;相容剂的添加能够起到降低界面张力、增加界面层厚度、降低分散粒子尺寸的作用,使体系最终形成具有宏观均匀微观相分离特征的热力学稳定的相态结构;有机磷酸酯盐成核剂为 α 晶型成核剂,具有提高聚丙烯制品刚度和耐热性能的效果;硅烷偶联剂的添加能够改善轻质碳酸钙和云母粉与聚丙烯之间的粘合性能,同时能够对轻质碳酸钙和云母粉进行改性,增强材料的耐热性和刚度;抗氧剂的添加能够延缓聚丙烯在空气中的氧化降解,通过上述组分之间的协同作用,轻质

碳酸钙、云母粉和硅树脂微球形成互相穿插的补强结构,同时由于硅树脂微球的球形结构以及表面具有有机基团,能够降低填料之间的表面应力和内摩擦,降低粘度,改善加工性能;同时通过硅烷偶联剂对轻质碳酸钙和云母粉的改性,提高了轻质碳酸钙和云母粉的表面性能,进而提高了耐热性,通过有机磷酸酯盐成核剂与有机硅树脂微球的协同作用,在成核过程中,使聚丙烯球晶在成长过程中互相挤压,达到细化球晶,提高交联致密度,提高聚丙烯的结构强度。

[0008] 作为优选,所述聚丙烯包括有均聚聚丙烯和共聚聚丙烯,其质量比为均聚聚丙烯:共聚聚丙烯=3:1。

[0009] 通过采用上述技术方案,均聚聚丙烯分子链中不含乙烯单体,因此分子链的规整度很高,强度较高;通过与共聚聚丙烯共混,共聚聚丙烯能够用于补充均聚聚丙烯的耐冲击性和韧性;3:1的共混能够在保证聚丙烯强度的前提下提高其韧性。

[0010] 作为优选,所述共聚聚丙烯包括有嵌段共聚聚丙烯和无规共聚聚丙烯,其质量比为嵌段共聚聚丙烯:无规共聚聚丙烯=4:1。

[0011] 通过采用上述技术方案,嵌段共聚聚丙烯的耐冲击下较好,但是容易老化,无规共聚聚丙烯性能较好但是价格较贵,且无规共聚聚丙烯虽然韧性好,无规共聚聚丙烯的添加能够补充嵌段共聚聚丙烯的韧性和热稳定性。

[0012] 作为优选,所述硅树脂微球为苯基硅树脂微球、乙烯基硅树脂微球、甲基硅树脂微球的其中一种或两种。

[0013] 通过采用上述技术方案,苯基硅树脂微球中的苯基能够改善硅树脂微球与聚丙烯的共混性,改善加工性能;乙烯基硅树脂微球能够改善硅树脂的固化性能并赋予偶联性,从而改善聚丙烯的刚度;甲基硅树脂微球的甲基能够赋予硅树脂热稳定性、憎水性、脱模性、耐电弧性,从而进一步提升聚丙烯的热稳定性。

[0014] 作为优选,所述有机磷酸酯盐成核剂选为双(4-叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝碱式盐的其中一种或两种。

[0015] 通过采用上述技术方案,双(4-叔丁基苯基)磷酸钠多用于聚丙烯的增刚改性,与双(4-叔丁基苯基)磷酸钠相比,2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠和的2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝碱式盐成核效率能够进一步提高,且能够有效提高聚丙烯的热稳定性,提高聚丙烯的弯曲模量和拉伸强度,显著提高机械性能。

[0016] 作为优选,所述相容剂为马来酸酐接枝聚丙烯或者丙烯酸接枝聚丙烯的其中一种或两种。

[0017] 通过采用上述技术方案,接枝聚丙烯的添加除了能够提高体系的相容性之外,还能使聚丙烯的韧性增加,对聚丙烯的强度和刚性同样具有改善效果。

[0018] 作为优选,所述硅烷偶联剂选为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷的其中一种或两种。

[0019] 通过采用上述技术方案, γ -氨丙基三乙氧基硅烷含有不同活性集团氨基和乙氧基,能够增强无机填料与有机高分子之间的粘接性能,提高聚丙烯的机械强度; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷能够改善无机填料与有机高分子表面的粘接性能,从而提高复

合材料的机械强度,同时,能够使聚丙烯在湿态下具有较高的保持率,增强了材料的电学性能;乙烯基三甲氧基硅烷适用于聚丙烯体系无机填料与有机材料之间粘接性能的改善;N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷适用于复合硅类无机填料和有机高分子材料之间表面粘接性的改善,可提高复合材料的机械性能、电性能和抗老化性能。

[0020] 作为优选,所述抗氧剂为主抗氧剂1010和辅助抗氧剂168按照质量比为主抗氧剂1010:辅助抗氧剂168=1:2复配而成。

[0021] 通过采用上述技术方案,少量抗氧剂能够有效地提高聚丙烯的耐氧化效果,提高材料的加工稳定性,通过主抗氧剂1010和辅助抗氧剂168按照1:2复配,能够使两者的协同效果达到最佳,使聚丙烯的热氧稳定性能达到最佳。

[0022] 本发明的第二个目的是提供一种耐热聚丙烯的制备方法。

[0023] 本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的:

一种耐热聚丙烯的制备方法,由如下步骤制成:

Step1将聚丙烯、硅树脂微球、轻质碳酸钙、云母粉、相容剂、有机磷酸酯盐成核剂、硅烷偶联剂、抗氧剂在高混机中搅拌均匀,得到混合原料;

Step2将混合原料通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到聚丙烯粒子,双螺杆挤出机螺杆温度以及螺杆转速如下:一区温度190℃,二区温度195℃,三区温度200℃,四区温度200℃,五区温度200℃,六区温度200℃,七区温度195℃,主机螺杆转速200r/min。

[0024] 通过采用上述技术方案,通过双螺杆挤出机进行熔融共混,实现聚丙烯材料的改性,加料容易,减少物料堆积,物料在双螺杆挤出机中停留时间短,滞留时间分布窄,排气性能优异,共混、塑化效果好。

[0025] 作为优选,Step2所得聚丙烯粒子在110℃下烘干2h,并在氮气氛围下冷却至室温。

[0026] 通过采用上述技术方案,在高温烘干过程中,聚丙烯材料的非晶区发生二次结晶,使聚丙烯的结晶更加完善,而高度结晶化的分子链失去运动能力而固定在晶格内,抵抗弯曲变形的能力增强,因此力学性能有明显的上升。

[0027] 综上所述,本发明具有以下有益效果:

1、本发明耐热聚丙烯通过添加轻质碳酸钙、有机硅树脂微球、云母粉作为无机填料,改善聚丙烯的热系数,提升聚丙烯的耐热性能,同时,通过有机磷酸酯盐成核剂与云母粉协同使用,加快结晶速率,使结晶更加致密,同时通过有机硅树脂微球挤压结晶,细化结晶,进一步促使晶粒尺寸微细化,进而起到增强、增韧、提高耐热性的效果;

2、本发明耐热聚丙烯通过高温烘干,使聚丙烯非晶区发生二次结晶,使聚丙烯的结晶更加完善,而高度结晶化的分子链失去运动能力而固定在晶格内,抵抗弯曲变形的能力增强,因此力学性能有明显的上升。

具体实施方式

[0028] 按照质量比12:4:1混合均聚聚丙烯、嵌段共聚聚丙烯、无规共聚聚丙烯制得本发明所用聚丙烯原料。

[0029] 本发明所使用轻质碳酸钙密度为2.7g/m³,熔点1339℃,颗粒为柱状。

[0030] 选取苯基硅树脂微球编号为硅树脂微球A;

选取乙烯基硅树脂微球编号为硅树脂微球B;

选取甲基硅树脂微球编号为硅树脂微球C；

选取苯基硅树脂微球和乙烯基硅树脂微球按照质量比2:1混合编号为硅树脂微球D；

选取苯基硅树脂微球和甲基硅树脂微球按照质量比1:1混合编号为硅树脂微球E。

[0031] 选取双(4-叔丁基苯基)磷酸钠编号为有机磷酸酯盐成核剂A；

选取2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠编号为有机磷酸酯盐成核剂B；

选取2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝碱式盐编号为有机磷酸酯盐成核剂C；

选取双(4-叔丁基苯基)磷酸钠和2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝碱式盐按照质量比1:1共混编号为有机磷酸酯盐成核剂D；

选取2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠和2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸铝碱式盐按照质量比1:1共混编号为有机磷酸酯盐成核剂E。

[0032] 选取马来酸酐接枝聚丙烯编号为相容剂A；

选取丙烯酸接枝聚丙烯编号为相容剂B；

选取马来酸酐接枝聚丙烯和丙烯酸接枝聚丙烯共混作为相容剂C。

[0033] 选取 γ -氨丙基三乙氧基硅烷编号为硅烷偶联剂A；

选取 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷编号为硅烷偶联剂B；

选取乙烯基三甲氧基硅烷编号为硅烷偶联剂C；

选取N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷编号为硅烷偶联剂D；

选取 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和N-(β -氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷按照质量比1:1共混编号为硅烷偶联剂E。

[0034] 将主抗氧剂1010和辅助抗氧剂168按照质量比为主抗氧剂1010:辅助抗氧剂168=1:2复配制成本发明所使用的抗氧剂。

[0035] 实施例一

Step1将聚丙烯60份、硅树脂微球A10份、轻质碳酸钙15份、云母粉15份、相容剂A5份、有机磷酸酯盐成核剂A0.5份、硅烷偶联剂A0.5份、抗氧剂0.5份在高混机中搅拌均匀,得到混合原料；

Step2将混合原料通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到聚丙烯粒子,双螺杆挤出机螺杆温度以及螺杆转速如下:一区温度190℃,二区温度195℃,三区温度200℃,四区温度200℃,五区温度200℃,六区温度200℃,七区温度195℃,主机螺杆转速200r/min；

Step3将所得聚丙烯粒子在110℃下烘干2h,并在氮气氛围下冷却至室温。

[0036] 实施例二

Step1将聚丙烯70份、硅树脂微球B15份、轻质碳酸钙25份、云母粉25份、相容剂B8份、有机磷酸酯盐成核剂B1.0份、硅烷偶联剂B1.0份、抗氧剂0.5份在高混机中搅拌均匀,得到混合原料；

Step2将混合原料通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到聚丙烯粒子,双螺杆挤出机螺杆温度以及螺杆转速如下:一区温度190℃,二区温度195℃,三区温度200℃,四区温度200℃,五区温度200℃,六区温度200℃,七区温度195℃,主机螺杆转速200r/min；

Step3将所得聚丙烯粒子在110℃下烘干2h,并在氮气氛围下冷却至室温。

[0037] 实施例三

Step1将聚丙烯65份、硅树脂微球C12份、轻质碳酸钙20份、云母粉20份、相容剂C6份、有

机磷酸酯盐成核剂C0.6份、硅烷偶联剂C0.6份、抗氧剂0.2份在高混机中搅拌均匀,得到混合原料;

Step2将混合原料通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到聚丙烯粒子,双螺杆挤出机螺杆温度以及螺杆转速如下:一区温度190℃,二区温度195℃,三区温度200℃,四区温度200℃,五区温度200℃,六区温度200℃,七区温度195℃,主机螺杆转速200r/min;

Step3将所得聚丙烯粒子在110℃下烘干2h,并在氮气氛围下冷却至室温。

[0038] 实施例四

Step1将聚丙烯68份、硅树脂微球D12份、轻质碳酸钙24份、云母粉18份、相容剂C6份、有机磷酸酯盐成核剂D0.7份、硅烷偶联剂D0.8份、抗氧剂0.25份在高混机中搅拌均匀,得到混合原料;

Step2将混合原料通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到聚丙烯粒子,双螺杆挤出机螺杆温度以及螺杆转速如下:一区温度190℃,二区温度195℃,三区温度200℃,四区温度200℃,五区温度200℃,六区温度200℃,七区温度195℃,主机螺杆转速200r/min;

Step3将所得聚丙烯粒子在110℃下烘干2h,并在氮气氛围下冷却至室温。

[0039] 实施例五

Step1将聚丙烯70份、硅树脂微球E10份、轻质碳酸钙20份、云母粉20份、相容剂C5份、有机磷酸酯盐成核剂E0.5份、硅烷偶联剂E0.8份、抗氧剂0.2份在高混机中搅拌均匀,得到混合原料;

Step2将混合原料通过双螺杆挤出机挤出造粒,得到聚丙烯粒子,双螺杆挤出机螺杆温度以及螺杆转速如下:一区温度190℃,二区温度195℃,三区温度200℃,四区温度200℃,五区温度200℃,六区温度200℃,七区温度195℃,主机螺杆转速200r/min;

Step3将所得聚丙烯粒子在110℃下烘干2h,并在氮气氛围下冷却至室温。

[0040] 将上述实施例制得的聚丙烯材料通过注塑成型制成20x10x50mm的试样条,并在室温(25℃,101.325kPa)下放置24小时,对其进行以下性能测试:

拉伸性能测试:参照ASTM D638-00进行测试,拉伸速度为50mm/min;

冲击性能测试:参照ASTM D236-00;

弯曲模量测试:参照GB/T 9341-2008,测试时下降速度为2mm/min;

热变形温度:参照ISO75-2进行测试,升温速率为2℃/min,负荷为0.45MPa。

测试结果见下表:

	实施例一	实施例二	实施例三	实施例四	实施例五
拉伸强度(MPa)	39.8	40.5	42.1	41.7	42.1
冲击强度(J/m)	71.8	72.4	73.6	74.2	74.0
弯曲模量(MPa)	2600	2580	2610	2645	2650
热变形温度(℃)	129.7	130.1	130.5	130.8	131.2

综上,选取实施例五作为最优实施例。

[0041] 对比例一

对比例一为实施例五未经过step3制得的聚丙烯材料。

[0042] 对比例二

对比例二为实施例五以均聚聚丙烯替换共聚聚丙烯制得的聚丙烯材料。

[0043] 对比例三

对比例三为实施例五不添加硅树脂微球制得的聚丙烯材料。

[0044] 对比例四

对比例四为实施例五不添加有机磷酸酯盐成核剂制得的聚丙烯材料。

[0045] 对比例五

对比例五为市售聚丙烯材料A,其QC报告显示添加有20wt%的轻质碳酸钙。

[0046] 对比例六

对比例五为市售聚丙烯材料B,其QC报告显示添加有20wt%的云母粉。

[0047] 将上述对比例通过注塑成型制得20x10x50mm的试样条,并在室温(25℃, 101.325kPa)下放置24小时,对其进行同样性能测试:

测试结果见下表:

	对比例 一	对比例 二	对比例 三	对比例 四	对比例 五	对比例 六	实施例 五
拉伸强度 (MPa)	40.2	40.4	38.5	40.9	36.5	38.4	42.1
缺口冲击强度 (J/m)	72.5	73.8	71.4	74.1	69.6	70.2	74.0
弯曲模量 (MPa)	2480	2375	2350	2430	2180	2300	2650
热变形温度 (℃)	128.7	126.3	123.5	124.4	120.8	118.6	131.2

综上,实施例和对比例的表格数据可知,比较对比例一和实施例五,可知高温烘干能够起到提高热变形温度和机械强度的效果,而比较对比例一和对比例五、六,可知相比市售轻质碳酸钙类聚丙烯和云母粉类的聚丙烯,相比单一性的无机填料,本发明通过多种填料组合的协同作用,能够对聚丙烯的热变形温度和机械强度均有较好的改善效果。

[0048] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。