

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 23/12

C08K 9/04 C08K 3/34



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00105494.5

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1114657C

[22] 申请日 2000.4.3 [21] 申请号 00105494.5

[71] 专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街二
号

[72] 发明人 阳明书 张洪志 张世民 何嘉松
漆宗能

审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性
粒子协同填充的聚丙烯复合材料及
其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及聚丙烯复合材料，特别涉及纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料及其制备方法。组分和含量为(重量份)：聚丙烯 100 份，纳米有机化蒙脱土 1-25 份，表面处理球形无机刚性粒子 5-60 份，抗氧化剂 0.2-0.5 份。首先将球形无机刚性粒子粉末用含有被处理粒子的重量 1-15% 处理剂的丙酮溶液喷洒进行处理，再用常规方法将各组分原料混合在一起，在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒，即制得协同填充聚丙烯复合材料。这种复合材料模量高、耐高温性能和尺寸稳定性好、耐冲击、原料和制作成本低等优点。

1. 一种纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料，其特征在于组分和含量如下（重量份）：

聚丙烯 100 份

纳米有机化蒙脱土 1-25 份

表面处理的球形无机刚性粒子 5-60 份

抗氧化剂 0.2-0.5 份。

2. 如权利要求 1 所述的纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料，其特征在于所述聚丙烯是等规聚丙烯、间规聚丙烯、共聚聚丙烯或改性聚丙烯。

3. 如权利要求 1 所述的纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料，其特征在于所述的纳米有机化蒙脱土是经过有机小分子插层处理的蒙脱土矿物粉末，插层后的蒙脱土片层间的距离在 1.6 纳米以上。

4. 如权利要求 1 所述的纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料，其特征在于所述表面处理的球形无机刚性粒子是粒度在 1000 目以上，并且经过相当于被处理粒子重量 1-4% 的硬酯酸钙处理的碳酸钙、相当于被处理粒子重量 0.5-1% 的硅氧烷偶联剂 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷处理的二氧化硅，或相当于被处理粒子重量 0.5-2% 的单烷氧磷酸型钛酸酯处理剂处理的钛白粉。

5. 如权利要求 4 所述的纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料，其特征在于所述碳酸钙是重质碳酸钙、轻质碳酸钙、活化碳酸钙或白云石；二氧化硅是沉淀法二氧化硅、硅藻土、石英粉或气相白炭黑。

6. 如权利要求 1 所述的纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料，其特征在于所述抗氧化剂是四（ β -(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙胺）季戊四醇或(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸十八酯。

7. 如权利要求 1-6 任一项所述的纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料的制备方法：其特征在于将原料（重量份）

聚丙烯 100 份

纳米有机化蒙脱土 1-25 份

表面处理的球形无机刚性粒子 5-60 份

抗氧剂 0.2-0.5 份

充分混合均匀后，采用常规方法在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒，即制得纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料。

8. 如权利要求 7 所述的纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充聚丙烯复合材料的制备方法，其特征在于所述表面处理的球形无机刚性粒子是粒度在 1000 目以上，并且经过相当于被处理粒子重量 1-4% 的硬酯酸钙处理的碳酸钙、相当于被处理粒子重量 0.5-1% 的硅氧烷偶联剂 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷处理的二氧化硅，或相当于被处理粒子重量 0.5-2% 的单烷氧磷酸型钛酸酯处理剂处理的钛白粉。

9. 如权利要求 7 所述的协同填充聚丙烯复合材料的制备方法，其特征在于所述的纳米有机化蒙脱土是经过有机小分子插层处理的蒙脱土矿物粉末，插层处理后的蒙脱土片层间的距离在 1.6 纳米以上。

10. 如权利要求 8 所述的协同填充聚丙烯复合材料的制备方法，其特征在于所述表面处理方法是含有重量百分比为 1-15% 处理剂的丙酮溶液喷洒在被处理的球形无机刚性粒子粉末上，充分混合后在 100°C 左右烘干。

纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料及其制备方法

本发明涉及聚丙烯复合材料，特别涉及纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料及其制备方法。

聚丙烯作为一种通用塑料，由于比重小，机械性能好，吸水率低，具有卓越的化学稳定性，无毒无味和具有易于成型加工的优点，已广泛应用于工业生产和日常生活的各个领域。聚丙烯的主要缺点是收缩率大，制品尺寸稳定性差，容易产生翘曲变形；并且低温下脆性较大，容易断裂。此外，普通聚丙烯弹性模量低、耐热性差、耐候性差、高温下刚性不足、易燃烧，因而难以直接用作工程塑料。为了延长聚丙烯的使用寿命，扩大应用范围，对聚丙烯的改性研究迅速发展。目前对聚丙烯常用的改性方法主要有：共聚、共混、填充增强、交联、发泡、拉伸、添加适当助剂等。

无机物填充聚丙烯复合材料发展迅速，是由于无机填料的加入降低了塑料制品的收缩率，提高了尺寸稳定性，克服了制品的翘曲变形，同时制品的耐热性、刚度也获得了改善，并降低了成本。但是，由于无机填料与塑料自身性能的差异及两者的亲和性差，随着填料的加入，材料的断裂伸长率、冲击韧性和流动性会随之下降，给材料的设计和制品加工带来一定的困难。克服这些困难的主要方法之一是降低填料无机刚性粒子的粒径，使用球形刚性粒子在粒径较小时，特别是达到微米级以下时，在一定条件下，球形无机刚性粒子可以达到对聚合物增加刚性并同时增韧的作用。如《现代塑料加工应用》1998年4月号“超微刚性无机刚性粒子及其填充塑料”一文指出，刚性粒子半径越小，增韧的效果越好，但刚性粒子粒径越小，则表面活性越高，在加工过程中越易发生团聚，无法在基体中很好地分散，从而失去增强、增韧聚合物的目的。故在实际应用中，超微刚性粒子很难在基体中充分分散。

在各种无机填料中，微细无机球形刚性粒子往往具有增韧的效果。微细球形无机刚性粒子的增韧改性机理一般认为具有下述过程：（1）球形无机刚性粒子的存在产生应力集中效应，引发周围树脂产生微开裂，吸收一定的变形功；（2）球形无机刚性粒子的存在使基体树脂的微裂纹不致发展为破坏性开裂；（3）随着填料的微细化，球形无机刚性粒子的比表面积增大，填料与基体接触面积增大，材料受冲击时，产生更多的微开裂，吸收更多的冲击能。但若填料用量过大，微裂纹易发展成为宏观开裂，体系性能变差。而普通的具有较大长径比的层状硅酸盐则很难起到增加韧性的作用。

采用插层复合的方法可以将层状硅酸盐蒙脱土以纳米片层的形式分散于聚合物基体中制得聚合物/粘土纳米复合材料（如 1999 年 1 月 27 日公开的中国专利 CN 1206028：一种聚酰胺 / 粘土纳米复合材料及其制备方法）和（1999 年 6 月 8 日公开的美国专利 US5910523, Polyolefin nanocomposites），这种纳米复合材料在无机物含量较少的条件下，可以提高聚合物复合材料的强度、刚性、耐热性、阻隔性和加工性能等，同时又不降低其冲击韧性，其行为完全不同于一般的有机/无机复合材料，被认为是新一代高性能复合材料。插层复合一般有两种方式，单体预先插层于层状结构的无机填料中然后聚合成高分子，称为单体插层聚合复合法；或者高分子在溶液中或在聚合物熔体状态下直接插层于蒙脱土层状硅酸盐中，称为直接插层复合法。这两种方法都必须预先对蒙脱土层状硅酸盐进行处理，即预插层。预插层是利用蒙脱土层状硅酸盐层间阳离子交换反应，将有机分子的阳离子插入蒙脱土层状硅酸盐层间，并增大层间距，改善粘土对聚合物的亲和性。

采用不同的无机刚性粒子复合填充聚合物可以实现同时增强增韧，如中国发明专利 CN1211591（无机填料增韧、增强聚丙烯复合物及其制备方法，1999 年 3 月 24 日公开），将沉淀硫酸钡与其它无机填料构成复合填料，其表面以硅烷偶联剂和其它偶联剂予以分步处理后，与聚丙烯树脂复合起到既增韧又增强的作用。该聚丙烯复合物既有显著的韧性，又有良好的刚性；还可成为兼具高流动性和高韧性，或者具有高韧性的高填充聚丙烯复合物。但是由于沉淀硫酸钡的自身密度较高，与其它无机填料构成复合填料制备的聚丙烯复合材料的比重比较大，不利于降低制品的重量。

本发明的目的在于提供纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料及其制备方法。在这种协同填充的聚丙烯复合材料中，同时含有具有良好耐温性能的纳米有机化蒙脱土和微细球形无机刚性粒子。这种具有良好耐温性能的纳米有机化蒙脱土在与聚丙烯加工共混过程中的氧化降解较少，并且可在聚丙烯基体中以纳米层状结构单元分散，在较少含量下能够提高聚丙烯的强度、刚性、耐热性、阻隔性和加工性能；而同时填充的球形无机刚性粒子可对聚丙烯增韧、增刚，提高其尺寸稳定性，降低复合材料成本。由于纳米有机化蒙脱土的存在，球形无机刚性粒子更能够在聚合物基体中良好地分散。通过层状纳米有机化蒙脱土和微细球形无机刚性粒子的协同作用，实现聚丙烯复合材料的高性能化。

本发明纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料的组分和含量如下（重量份）：

聚丙烯 100 份

纳米有机化蒙脱土 1-25 份

表面处理的球形无机刚性粒子 5-60 份

抗氧化剂 0.2-0.5 份

本发明所使用的聚丙烯为采用各种聚合方法制备的等规聚丙烯、间规聚丙烯、共聚聚丙烯或改性聚丙烯，其中等规聚丙烯的效果较好。

本发明所使用的纳米有机化蒙脱土是经过耐温有机小分子插层处理的蒙脱土矿物粉末。经过耐温有机小分子插层后，蒙脱土片层间的距离应大于 1.6 纳米，甚至可由 1.6 纳米到 7.0 纳米左右。这种纳米有机化的蒙脱土对聚丙烯有良好的亲和性，可在聚丙烯基体中以纳米尺度的片层分散，并且在复合过程中不易氧化降解。

本发明所使用的球形无机刚性粒子具体为碳酸钙（包括重质碳酸钙、轻质碳酸钙、活化碳酸钙和白云石）、二氧化硅（包括沉淀法二氧化硅、硅藻土、石英粉和气相白炭黑）或钛白粉细粉刚性粒子。无机刚性粒子的粒度是微米级，其应在 1000 目以上。

本发明所使用的抗氧化剂是针对聚丙烯的抗氧化剂，如四（ β -（3,5-二特丁基-4-羟基苯基）丙胺）季戊四醇（商品代号抗氧剂 1010）、（3,5-二特丁基-4-羟基苯基）丙酸十八酯（商品代号抗氧剂 1076）。抗氧化剂的加入是为了降低在制备复合材料过程中聚丙烯的氧化降解。

本发明纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料的制备方法为：将原料（重量份）

聚丙烯 100 份

有机化纳米蒙脱土 1-25 份

表面处理的球形无机刚性粒子 5-60 份

抗氧化剂 0.2-0.5 份

充分混合均匀后，用常规方法在普通双螺杆挤出机或锥形双螺杆挤出机上熔融挤出造粒，即可制得纳米有机化蒙脱土和球形无机刚性粒子协同填充的聚丙烯复合材料。这种方法简便，易于操作，因而制作成本较低。

为使球形无机刚性粒子均匀的分散在聚丙烯基体中，应针对不同的无机刚性粒子采用不同的表面处理剂对其进行预处理，以改善无机刚性粒子与聚丙烯基体的界面粘结性。对于碳酸钙细粉刚性粒子，使用相当于被处理粒子重量 1-4% 的硬酯酸钙处理剂处理；对于二氧化硅细粉刚性粒子，使用相当于被处理粒子重量 0.5-1% 的硅氧烷偶联剂 γ -胺基丙基三乙氧基硅烷（商品代号 KH550）处理剂处理；对于钛白粉细粉刚性粒子，使用相当于被处理粒子重量 0.5-2% 的单烷氧磷酸型钛酸酯（商品代号 NDZ-130）处理剂处理。具体表面处理方法是：将含有重量百分比为 1-15% 处理剂的丙酮溶液喷洒在被处理的球形无机刚性粒子粉末上，充分混合以使处理剂均

匀分散，然后在 100°C 左右烘干。

本发明制备的聚丙烯复合材料具有良好的刚性、强度、尺寸稳定性、抗冲击性、耐热性和耐候性，可用于注塑空调机、洗碗机外壳等。

下面结合实施例对本发明的技术方案及效果作进一步的描述。但是，所使用的具体方法、配方和说明并不是对本发明的限制。

实施例 1

将相当于待处理碳酸钙重量 2.5% 的硬酯酸钙配制成 5%（重量比）的丙酮溶液，喷洒在轻质碳酸钙（1250 目）粉末上，充分混合后在 100°C 左右烘干，得到处理轻质碳酸钙。

将聚丙烯（韩国现代石油化学公司 H1500）100 份，纳米有机化蒙脱土（层间距 2.0 纳米）2 份，处理轻质碳酸钙 5 份，抗氧化剂 1010 0.2 份，在高混机混合均匀后，采用双螺杆挤出机熔融挤出。螺杆参数和加工条件为：

螺杆参数		加工条件				
螺杆直径 (mm)	长径比	第一段 (°C)	第二段 (°C)	第三段 (°C)	第四段 (°C)	螺杆转速 (rpm)
30.0	27	150	220	220	225	50

挤出物经造粒后在 100°C 烘干 6 小时制得产品（1#）。样品的熔点和结晶温度用粒料在 Perkin-Elmer 公司 DSC7 上测定，力学性能采用美国 ASTM 方法在室温下表征，结果列于表 1。

实施例 2

轻质碳酸钙（1250 目）的处理方法同实施例 1。

将聚丙烯（同实施例 1）100 份，纳米有机化蒙脱土（层间距 1.6 纳米）2 份，处理轻质碳酸钙 15 份，抗氧化剂 1010 0.2 份，采用与实施例 1 相同的方法加工，得到产品 2#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征，结果列于表 1。

实施例 3

轻质碳酸钙（1250 目）的处理方法同实施例 1。

将聚丙烯（同实施例 1）100 份，纳米有机化蒙脱土（层间距 2.0 纳米）2 份，处理轻质碳酸钙 30 份，抗氧化剂 1010 0.2 份，采用与实施例 1 相同的方法加工，得到产品 3#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征，结果列于表 1。

实施例 4

将相当于待处理沉淀法二氧化硅重量 1.0% 的硅氧烷偶联剂 γ -胺基丙基三乙氧基硅烷配制成 5% (重量比) 的丙酮溶液, 喷洒在二氧化硅 (1250 目) 粉末上, 充分混合后在 100°C 左右烘干, 得到处理二氧化硅。

将聚丙烯 (同实施例 1) 100 份, 纳米有机化蒙脱土 (层间距 2.0 纳米) 2 份, 处理二氧化硅 15 份, 抗氧化剂 1010 0.2 份, 采用与实施例 1 相同的方法加工, 得到产品 4#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征, 结果列于表 1。

实施例 5, 对比例 1

将聚丙烯 (同实施例 1) 100 份, 纳米有机化蒙脱土 (层间距 2.0 纳米) 1 份, 抗氧化剂 1010 0.2 份, 采用与实施例 1 相同的方法加工, 得到产品 5#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征, 结果列于表 1。

实施例 6, 对比例 2

将聚丙烯 (同实施例 1) 100 份, 纳米有机化蒙脱土 (层间距 1.6 纳米) 2 份, 抗氧化剂 0.2 份, 采用与实施例 1 相同的方法加工, 得到产品 6#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征, 结果列于表 1。

实施例 7, 对比例 3

将聚丙烯 (同实施例 1) 100 份, 纳米有机化蒙脱土 (层间距 2.0 纳米) 4 份, 抗氧化剂 1010 0.2 份, 采用与实施例 1 相同的方法加工, 得到产品 7#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征, 结果列于表 1。

实施例 8, 对比例 4

轻质碳酸钙 (1250 目) 的处理方法同实施例 1。

将聚丙烯 (同实施例 1) 100 份, 处理碳酸钙 5 份, 抗氧化剂 1010 0.2 份, 采用与实施例 1 相同的方法加工, 得到产品 8#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征, 结果列于表 1。

实施例 9, 对比例 5

轻质碳酸钙 (1250 目) 的处理方法同实施例 1。

将聚丙烯 (同实施例 1) 100 份, 处理碳酸钙 15 份, 抗氧化剂 1010 0.2 份, 采用

与实施例 1 相同的方法加工，得到产品 9#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征，结果列于表 1。

实施例 10，对比例 6

轻质碳酸钙（1250 目）的处理方法同实施例 1。

将聚丙烯（同实施例 1）100 份，处理碳酸钙 30 份，抗氧剂 1010 0.2 份，采用与实施例 1 相同的方法加工，得到产品 10#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征，结果列于表 1。

实施例 11

二氧化硅（1250 目）的处理方法同实施例 4。

将丙烯与乙烯嵌段共聚物（燕山石化化工二厂 1330）100 份，纳米有机化蒙脱土（层间距 2.0 纳米）2 份，处理二氧化硅 15 份，抗氧剂 1076 0.2 份，采用与实施例 1 相同的方法加工，得到产品 11#。样品采用与实施例 1 相同的方法表征，结果列于表 1。

比较表 1 的各测试数据可见，含有填料的聚丙烯复合材料 1#-10#的结晶温度具有一定程度的提高。在复合材料 5#-7#中，由于只添加了纳米有机化蒙脱土，与纯聚丙烯 0#相比，其拉伸模量、拉伸强度均得到提高，断裂延伸率降低较少，但缺口冲击强度较低。在复合材料 8#-10#中，由于只添加了表面处理球形无机刚性粒子碳酸钙，其缺口冲击强度有所提高，拉伸模量改善较少，断裂延伸率降低较少，但拉伸强度较纯聚丙烯 0#有所下降。在聚丙烯中同时添加了纳米有机化蒙脱土和表面处理球形无机刚性粒子碳酸钙或二氧化硅制成协同填充复合材料 1#-4#和 11#，材料的性能得到综合改善。

表 1 聚丙烯复合材料的性能

样品 编号	熔点 (°C)	结晶温度 (°C)	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 (MPa)	断裂 延伸率 (%)	Izod 缺口 冲击强度 (KJ/m ²)
0#	165.8	111.5	31.9	1300	930.6	3.38
1#	166.1	118.5	32.7	1819	770.5	3.00
2#	165.9	119.2	32.9	1824	625.0	3.65
3#	165.5	120.3	29.9	1851	490.7	2.98
4#	166.5	121.2	33.2	1900	700.5	3.80
5#	166.5	112.6	35.6	1545	846.0	2.70
6#	167.0	113.5	35.0	1573	887.1	2.90
7#	164.9	114.7	37.6	1774	708.1	3.25
8#	166.4	115.1	25.6	1143	879.7	2.88
9#	167.3	118.2	30.8	1657	772.8	3.78
10#	164.9	120.1	29.6	1749	731.5	3.63
11#	—	—	30.0	1200	165	11.5
12#	—	—	23	800	200	10

说明：0#为等规聚丙烯，系韩国现代石油化学公司产品，型号 H1500。

12#为丙烯与乙烯嵌段共聚物，系燕山石化化工二厂产品，型号 1330。