



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110669291 B

(45) 授权公告日 2022.10.18

(21) 申请号 201911034023.3

(22) 申请日 2019.10.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110669291 A

(43) 申请公布日 2020.01.10

(73) 专利权人 成都金发科技新材料有限公司
地址 610200 四川省成都市双流区西南航
空港经济开发区公兴街道付家街665
号

(72) 发明人 张宇 黄险波 叶南飏 罗忠富
王林 陈业中 姚程

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限
公司 44202
专利代理师 颜希文

(51) Int.Cl.

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108373565 A, 2018.08.07

CN 106479061 A, 2017.03.08

CN 1126233 A, 1996.07.10

CN 101959920 A, 2011.01.26

IN 8739CHENP2011 A, 2013.03.22

陈延安等.耐划伤车用聚丙烯材料的研制
及应用.《工程塑料应用》.2011,第38卷(第12
期),第52-54页.

审查员 洪敏

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种耐划伤聚丙烯复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐划伤聚丙烯复合材料,包含以下重量份的成分:聚丙烯18~95份和黑色页岩石5~40份。本发明通过黑色页岩石替换掉聚丙烯复合材料中的白色滑石粉,使得材料即使受到表面划伤力作用,也不会显现填料(滑石粉)外露导致的白色划痕,从而改善材料的耐划伤性能。同时,本发明还公开一种所述耐划伤聚丙烯复合材料的制备方法。

1. 一种耐划伤聚丙烯复合材料,其特征在于,由以下重量份的成分组成:聚丙烯18~95份、黑色页岩石5~40份、聚乙烯0~15份、弹性体0~20份、主抗氧剂0~1份、辅抗氧剂0~1份和助剂0~5份;所述黑色页岩石的粒径D50为1~5 μm ;所述黑色页岩石是经过硅烷偶联剂表面活化处理的黑色页岩石;所述黑色页岩石包括以下化学成分:SiO₂ 50~70份、Al₂O₃ 12~20份、Fe₂O₃ 5~10份、MgO 1~5份、K₂O和Na₂O的总量2~5份、碳5~15份。

2. 如权利要求1所述的耐划伤聚丙烯复合材料,其特征在于,所述聚丙烯为均聚聚丙烯、共聚聚丙烯中的至少一种;所述聚丙烯在230℃、2.16kg测试条件下的熔体质量流动速率为1~100g/10min。

3. 如权利要求1所述的耐划伤聚丙烯复合材料,其特征在于,所述聚乙烯为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯中的至少一种,所述聚乙烯在190℃、2.16kg测试条件下的熔体质量流动速率为1~30g/10min。

4. 如权利要求1所述的耐划伤聚丙烯复合材料,其特征在于,所述弹性体为乙烯-丁烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、聚丁二烯橡胶、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物中的至少一种,所述弹性体在230℃、2.16kg测试条件下的熔体质量流动速率为0.1~30g/10min。

5. 如权利要求1所述的耐划伤聚丙烯复合材料,其特征在于,所述主抗氧剂为受阻酚类化合物,所述辅抗氧剂为亚磷酸酯类化合物。

6. 一种如权利要求1~5任一项所述的耐划伤聚丙烯复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法为:将黑色页岩石以外的其他成分在高速混合器中干混5~15min,得到混合物A,将混合物A从螺杆主喂料口加入双螺杆挤出机,黑色页岩石从螺杆中部侧向喂料口加入双螺杆挤出机,经熔融挤出后造粒、干燥,得到所述耐划伤聚丙烯复合材料。

一种耐划伤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,尤其是一种耐划伤聚丙烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯具有密度低、易加工成型、成本低、环保无毒可回收等优点,被广泛的用于汽车、家电、食品包装等领域。但是纯的聚丙烯材料存在低温冲击差、刚性差、收缩率大、尺寸稳定性差等缺点,为改善聚丙烯的刚性和低温韧性,通常方法加入5-40%的滑石粉改善其刚性和尺寸稳定性,加入弹性体(POE)改善其低温韧性。

[0003] 其中,滑石粉的加入会导致聚丙烯复合材料的耐划伤性能变差,因为在受到表面划伤力的作用下,由于表层结构遭受到划伤力的破坏后,内部的白色滑石粉会被凸显出来,导致在制件表面出现白色划痕。滑石粉填充后的聚丙烯复合材料耐划伤性能变差限制了其在汽车内饰件中的应用,如仪表板、门板、立柱等,这些零部件在生产、运输及使用过程中,不可避免地受到硬物的碰擦划伤,从而出现白色划痕,影响美观和耐用性。

[0004] 为改善聚丙烯的耐划伤性能,通常采用添加外加物质的方式,常用的方式包括:a.通过添加酰胺类耐划伤剂的方式。中国专利CN101173074B公开了一种具有耐划伤性能的聚丙烯组合物及其制备方法,通过添加脂肪族伯酰胺润滑剂降低材料表面摩擦系数,提高聚丙烯材料的耐划伤性能。润滑剂易迁移到材料表面降低材料的摩擦系数,提高材料的耐划伤性能,具有添加量低的优势,但是其气味较大且有析出发粘的风险,从而限制了其在汽车内饰聚丙烯材料中的应用;b.通过添加聚硅氧烷耐划伤剂的方式。中国专利CN102030944A公开了一种耐划伤聚丙烯组合物及其制备方法,通过加入聚硅氧烷提高材料的耐划伤性能;中国专利CN102382373A公开了一种耐划伤及抗应力发白聚丙烯组合物,以聚硅氧烷为耐划伤剂,配合特定的聚烯烃有机硅共聚物或烷基改性聚硅氧烷为相容剂使用,既有良好的耐划伤性能,又具备优异的抗应力发白特性。高分子量的聚硅氧烷类具有良好的抗发粘和较好的气味的性,但是高分子量聚硅氧烷类耐划伤剂成本较高,且为了达到规定的划伤效果添加量较大,因而大大增加了材料的成本,而且聚硅氧烷类划伤剂用量的提高在改善聚丙烯材料耐划伤性能的同时,也会导致材料的光泽度明显升高、力学性能恶化的问题。

[0005] 因此,现有技术中虽然有较多报道研究解决聚丙烯复合材料的耐划伤的问题,但是通过添加酰胺类耐划伤剂和聚硅氧烷类耐划伤剂改善材料的耐划伤性能都有其局限性。

发明内容

[0006] 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耐划伤聚丙烯复合材料。

[0007] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案为:一种耐划伤聚丙烯复合材料,包含以下重量份的成分:聚丙烯18~95份和黑色页岩石5~40份。

[0008] 本发明中的黑色页岩石是一种具有特殊工程地质特性的海相富有机质细粒沉积

岩,其黑色素由有机质如沥青有机碳或细分散状的微料硫化矿物构成,因此外观呈深黑色。本发明通过黑色页岩石替换掉聚丙烯复合材料中的白色滑石粉,使得材料即使受到表面划伤力作用,也不会显现填料(滑石粉)外露导致的白色划痕,从而改善材料的耐划伤性能;具体优点如下:a.不需要额外添加外加物质,只通过对配方原有体系中的填料体系进行优化,即:使用黑色页岩石替换掉传统的白色滑石粉,就能达到良好的耐划伤性能,操作简单、成本也较低;b.该方法可以避免额外添加其他物质出现的缺点,比如避免添加酰胺类耐划伤剂出现的气味大和析出发粘的问题,以及避免添加聚硅氧烷类耐划伤剂出现的成本高、光泽度明显升高、力学性能恶化的问题;c.容易实施。

[0009] 优选地,所述黑色页岩石是经过硅烷偶联剂表面活化处理的黑色页岩石。

[0010] 优选地,所述黑色页岩石的粒径D50为1~5 μm 。

[0011] 优选地,以重量份计,所述黑色页岩石包括以下化学成分:SiO₂ 50~70份、Al₂O₃ 12~20份、Fe₂O₃ 5~10份、MgO 1~5份、K₂O和Na₂O的总量2~5份、碳5~15份。

[0012] 优选地,所述聚丙烯为均聚聚丙烯、共聚聚丙烯中的至少一种;所述聚丙烯在230℃、2.16kg测试条件下的熔体质量流动速率为1~100g/10min。

[0013] 优选地,所述的耐划伤聚丙烯复合材料,还包含以下重量份的成分:聚乙烯0~15份、弹性体0~20份、主抗氧剂0~1份、辅抗氧剂0~1份和助剂0~5份。

[0014] 更优选地,所述聚乙烯为高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯中的至少一种,所述聚乙烯在190℃、2.16kg测试条件下的熔体质量流动速率为1~30g/10min。

[0015] 优选地,所述弹性体为乙烯-丁烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物、聚丁二烯橡胶、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物中的至少一种,所述弹性体在230℃、2.16kg测试条件下的熔体质量流动速率为0.1~30g/10min。

[0016] 优选地,所述主抗氧剂为受阻酚类化合物,所述辅抗氧剂为亚磷酸酯类化合物。

[0017] 更优选地,所述主抗氧剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010);所述辅抗氧剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(抗氧剂168)。

[0018] 此外,本发明助剂包括本领域技术人员认为所需的润滑剂、着色剂、发泡剂、表面活性剂、增塑剂、阻燃剂、光稳定剂、加工助剂、抗静电助剂、抗微生物助剂、成核剂和气味吸附剂中的一种或两种以上的组合物。

[0019] 同时,本发明还提供一种所述耐划伤聚丙烯复合材料的制备方法,所述方法为:将各成分在高混机内高速混合1~3min,混合均匀后得到预混料;将预混料置于双螺杆挤出机的主喂料口进行熔融挤出,造粒、干燥,得到所述耐划伤聚丙烯复合材料。

[0020] 优选地,所述方法为:将黑色页岩石以外的其他成分在高速混合器中干混5~15min,得到混合物A,将混合物A从螺杆主喂料口加入双螺杆挤出机,黑色页岩石从螺杆中部侧向喂料口加入双螺杆挤出机,经熔融挤出后造粒、干燥,得到所述耐划伤聚丙烯复合材料。

[0021] 本申请制备方法中,优选填料从侧向喂料口加入,会使得填料(黑色页岩石)有更好的分散性能,对于提升力学性能和耐划伤都会有更好的作用。

[0022] 优选地,所述双螺杆挤出机中熔融挤出的条件为:一区温度80-120℃、二区温度190-210℃、三区温度210-230℃、四区温度210-230℃、五区温度210-230℃、六区温度210-230℃、七区温度210-230℃、八区温度210-230℃、九区温度210-230℃,主机转速为200-800

转/分钟;所述双螺杆挤出机的长径比为36:1~56:1。

[0023] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0024] 本发明通过黑色页岩石替换掉聚丙烯复合材料中的白色滑石粉,使得材料即使受到表面划伤力作用,也不会显现填料(滑石粉)外露导致的白色划痕,从而改善材料的耐划伤性能;不需要额外添加外加物质,只通过对配方原有体系中的填料体系进行优化,即:使用黑色页岩石替换掉传统的白色滑石粉,就能达到良好的耐划伤性能,操作简单、成本也较低。

具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 本申请对比例和实施例中使用的聚丙烯为在测试温度为230℃、测试砝码重量为2.16kg的条件下的熔体质量流动速率为30g/10min的共聚聚丙烯;使用的聚乙烯为在测试温度为190℃、测试砝码重量为2.16kg的条件下的熔体质量流动速率为10g/10min的高密度聚乙烯;使用的弹性体为在测试温度为190℃、测试砝码重量为2.16kg的条件下的熔体质量流动速率为5g/10min的乙烯-辛烯共聚物;主抗氧剂为抗氧剂1010,辅抗氧剂为抗氧剂168,润滑剂为硬脂酸锌类润滑剂;光稳定剂为受阻胺复合类光稳定剂;着色剂为碳黑;黑色页岩石购至广西桂林标地科技公司,包括以下化学成分:SiO₂ 50~70份、Al₂O₃ 12~20份、Fe₂O₃ 5~10份、MgO 1~5份、K₂O和Na₂O的总量2~5份、碳5~15份。

[0027] 为进行耐划伤性能的对比,在部分对比例成分中使用了耐划伤剂,其中:耐划伤剂A为聚硅氧烷类耐划伤剂,耐划伤剂B为酰胺类耐划伤剂。

[0028] (1) 制备方法

[0029] 按照表1中对比例1~3和实施例1~4中各组分的重量比分别称取聚丙烯、聚乙烯、滑石粉(或黑色页岩石)、弹性体、(耐划伤剂)、主抗氧剂、辅抗氧剂、着色剂,并将其在高混机内高速混合1~3min,混合均匀后得到预混料;将预混料置于双螺杆挤出机的主喂料口进行熔融挤出,造粒干燥即得成品。双螺杆挤出机的熔融挤出的条件为:一区温度80-120℃,二区温度190-210℃,三区温度210-230℃,四区温度210-230℃,五区温度210-230℃,六区温度210-230℃,七区温度210-230℃,八区温度210-230℃,九区温度210-230℃,主机转速200-800转/分钟;所述双螺杆挤出机的长径比为36:1~56:1;

[0030] 或者:将黑色页岩石以外的其他成分在高速混合器中干混5~15min,得到混合物A,将混合物A从螺杆主喂料口加入双螺杆挤出机,黑色页岩石从螺杆中部侧向喂料口加入双螺杆挤出机,经熔融挤出后造粒、干燥,得到所述耐划伤聚丙烯复合材料。

[0031] (2) 性能测试方法:

[0032] 实施例1~4和对比例1~3中聚丙烯复合材料制备成细皮纹的样件,按照PV3952进行耐划伤性能测试。采用划伤前后色差 ΔL 值变化大小来评估,材料耐划伤性能越好, ΔL 值越小。将对比例和实施例得到的成品进行力学性能测试,其中力学性能测试方法为:拉伸性能按IS0527执行;弯曲性能按IS0178执行;冲击性能按IS0180执行;密度按IS01183执行;具体的测试结果见表1:

[0033] 表1实施例1~4及对比例1~3中各组分的用量及性能

| 物料/重量份 | 对比例 1 | 对比例 2 | 对比例 3 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [0034] 聚丙烯 | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 | 61 |
| 聚乙烯 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 平均粒径 12 μm | 20 | 20 | 20 | | | | |
| 滑石粉 | | | | | | | |
| 平均粒径 12 μm 未活化黑色页岩石 | | | | 20 | | | |
| 平均粒径 5 μm 未活化黑色页岩石 | | | | | 20 | | |
| 平均粒径 12 μm 活化黑色页岩石 | | | | | | 20 | |
| 平均粒径 5 μm 活化黑色页岩石 | | | | | | | 20 |
| 弹性体 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 耐划伤剂 A | | 2 | | | | | |
| 耐划伤剂 B | | | 2 | | | | |
| [0035] 主抗氧化剂 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 辅抗氧化剂 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 润滑剂 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 光稳定剂 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 着色剂 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 拉伸强度 (MPa) | 19.1 | 19.0 | 19.2 | 19.2 | 19.6 | 19.1 | 19.7 |
| 弯曲模量 (MPa) | 1825 | 1812 | 1834 | 1830 | 1903 | 1832 | 1910 |
| 缺口冲击强度 (KJ/m ²) | 25.4 | 20.6 | 26.2 | 25.6 | 28.8 | 25.8 | 28.6 |
| 密度 (g/cm ³) | 1.044 | 1.043 | 1.043 | 1.044 | 1.043 | 1.044 | 1.044 |
| 耐划伤性能 ΔL | 5.03 | 1.35 | 1.13 | 1.12 | 0.93 | 0.76 | 0.50 |

[0036] 从表1可以看出:将实施例1与对比例1相比,在填料含量相同且粒径相同的条件下,未活化黑色页岩石填充的复合材料相比于滑石粉填充有着更低的 ΔL ,即划伤性能更优异,且力学性能相当;将实施例1与对比例2-3相比,黑色页岩石填充的复合材料其 ΔL 与滑石粉填充复合材料经常规含量耐划伤剂改性后的 ΔL 值相近,由此可见,通过将黑色页岩石替换白色滑石粉,可以在不加耐划伤剂的情况下,也能起到较好的耐划伤效果;将实施例2与实施例1相比,在填料含量相同条件下,平均粒径越小其划伤性能越好,且力学性能更为优异;将实施例3-4与实施例1-2相比,经过硅烷偶联剂表面活化处理的活化黑色页岩石相比于未活化的黑色页岩石有着更低的 ΔL ,表面其耐划伤性能更为优异。

[0037] 同时,设置实施例5~9,实施例5~8中的弹性体分别为聚丁二烯橡胶、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物,具体各成分重量份如表2所示。

[0038] 表2实施例5~9耐划伤复合材料的各组分重量份及性能

| 物料/重量份 | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 聚丙烯 | 18 | 95 | 40 | 80 | 70 |
| 聚乙烯 | 0 | 15 | 5 | 10 | 0 |
| 平均粒径 5 μm 活化黑色页岩石 | 5 | 40 | 15 | 30 | 30 |
| [0039] 弹性体 | 20 | 0 | 5 | 15 | 0 |
| 主抗氧化剂 | 0 | 1 | 0.25 | 0.5 | 0 |
| 辅抗氧化剂 | 1 | 0 | 0.25 | 0.5 | 0 |
| 润滑剂 | 0.5 | 1 | 0.5 | 1 | 0 |
| 光稳定剂 | 0.5 | 1 | 1 | 0.5 | 0 |
| 着色剂 | 1 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 耐划伤性能 ΔL | 0.41 | 0.79 | 0.77 | 0.76 | 0.88 |

[0040] 从表2可以看出,本申请实施例5~9耐划伤复合材料均具有较好的耐划伤性能。

[0041] 此外,值得注意的是,对于材料的力学性能(拉伸强度、弯曲模量、缺口冲击强度、密度等),与填料和弹性体份数占总份数的百分比例有很大的关系;对比力学性能的前提是,要在填料比例含量一定、弹性体含量一定、弹性体种类一致的基础上进行对对比才有意义;而本申请重点关注的性能是耐划伤性能。

[0042] 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。