



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113444319 B

(45) 授权公告日 2022.11.29

(21) 申请号 202010213784.1

US 2019016644 A1,2019.01.17

(22) 申请日 2020.03.24

US 2011315914 A1,2011.12.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113444319 A

Chia-Chen Li et al..Efficient hydroxylation of BaTiO3 nanoparticles by using hydrogen peroxide.《Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects》.2010,(第361期),

(43) 申请公布日 2021.09.28

(73) 专利权人 滁州杰事杰新材料有限公司
地址 239000 安徽省滁州市中新大道229号

Tao Zhou et al..Improving Dielectric Properties of BaTiO3/Ferroelectric Polymer Composites by Employing Surface Hydroxylated BaTiO3 Nanoparticles.《ACS Applied Materials & Interfaces》.2011,(第3期),

(72) 发明人 杨桂生 赵鑫 姚晨光 邹冲
朱敏

黄鸿 等.改性BaTiO₃/PVDF复合薄膜的制备及介电性能.《压电与声光》.2015,第37卷(第03期),

(74) 专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通合伙) 34115

Guoqiang Zhang et al..Interfacial Polarization-Induced Loss Mechanisms in Polypropylene/BaTiO3 Nanocomposite Dielectrics.《Chemistry of Materials》.2016,(第28期),

专利代理师 张梦媚

Mahmoud N. Almadhoun et al..Nanocomposites of ferroelectric polymers with surface-hydroxylated BaTiO3 nanoparticles for energy storage applications.《Journal of Materials Chemistry》.2012,(第22期),

(51) Int.Cl.

C08L 23/14(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

C08K 3/24(2006.01)

C08K 5/134(2006.01)

C08K 5/526(2006.01)

C08K 5/372(2006.01)

(56) 对比文件

CN 109575572 A,2019.04.05

CN 103387710 A,2013.11.13

CN 101967065 A,2011.02.09

CN 109942997 A,2019.06.28

审查员 巴晶

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称
一种抗静电聚丙烯复合材料及其制备方法

有较低的表面电阻与体积电阻,且保持良好的力学性能。

(57) 摘要

本发明公开了一种抗静电聚丙烯复合材料及其制备方法,其由60-85份共聚丙烯、5-15份聚对苯二甲酸乙二醇酯、5-10份PP-G、5-15份表面改性钛酸钡和0.5份抗氧化剂按照重量份制备而成,其中,所述表面改性钛酸钡为过氧化氢改性的钛酸钡。本发明中的抗静电聚丙烯复合材料具

CN 113444319 B

1. 一种抗静电聚丙烯复合材料,其特征在于,其由60-85份共聚聚丙烯、5-15份聚对苯二甲酸乙二醇酯、5-10份PP-G、5-15份表面改性钛酸钡和0.5份抗氧化剂按照重量份制备而成,其中,所述PP-G为马来酸酐接枝聚丙烯,所述表面改性钛酸钡为过氧化氢改性的钛酸钡。

2. 如权利要求1所述的抗静电聚丙烯复合材料,其特征在于,所述共聚聚丙烯的熔体流动速率在230℃/2.16kg条件下为25.0-35.0g/10min,缺口冲击强度 ≥ 30 KJ/m²。

3. 如权利要求1所述的抗静电聚丙烯复合材料,其特征在于,所述表面改性钛酸钡的制备方法为:

将1-3g的钛酸钡粉体加入30-90mL的30-40%质量分数的过氧化氢水溶液中,于100-110℃下回流反应5-8h,反应完成后将反应液离心,弃掉上层溶液后,收集沉淀并干燥,制得所述表面改性钛酸钡粉体。

4. 如权利要求1所述的抗静电聚丙烯复合材料,其特征在于,所述抗氧化剂选自四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八醇酯、三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、硫代二丙酸双十八醇酯中的至少三种。

5. 一种如权利要求1-4任一项所述的抗静电聚丙烯复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

按照配比将共聚聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PP-G、表面改性钛酸钡和抗氧化剂充分混合,得到均匀的混合物料;

将所述混合物料加入双螺杆挤出机中经过混炼、挤出、冷却切粒后制得所述抗静电聚丙烯复合材料。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述充分混合的混合时间为5-15min。

7. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机中各区挤出温度分别依次为185-195℃、190-200℃、200-210℃、210-220℃、220-230℃、230-240℃、230-240℃、230-240℃、240-250℃、250-260℃。

一种抗静电聚丙烯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于改性材料领域,具体涉及一种抗静电聚丙烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 静电,是一种处于静止状态的电荷或者说不流动的电荷(流动的电荷就形成了电流)。当电荷聚集在某个物体上或表面时就形成了静电,静电并不是静止的电,是宏观上暂时停留在某处的电,当带静电物体接触零电位物体(接地物体)或与其有电位差的物体时都会发生电荷转移。静电的产生在生产生活中是无法避免的,且静电现象造成的危害有时也是十分巨大的,如静电放电容易引起电磁干扰,造成电子设备故障,产生电击伤人,引起易燃易爆物的燃爆;此外,静电引力会造成粉尘累计污染,薄膜层叠粘附等不良现象。

[0003] 聚丙烯材料是除聚乙烯材料外,在人类日常生活中使用最为广泛的聚合物材料。由于聚丙烯材料的极性很低,因此其对电荷的传导能力极差,很容易聚集电荷,形成静电,因此对聚丙烯材料的抗静电改性一直是聚丙烯改性研发工作的一项重要方向。传统的做法是在聚丙烯材料表面涂覆抗静电涂层或是向材料中共混抗静电助剂,其中,涂覆抗静电涂层增加了工艺流程的负担,同时抗静电涂层的使用时间也较短,无法长期使用;而共混抗静电助剂不仅价格昂贵,且短效抗静电剂多为表面活性剂,长效抗静电剂多为极性聚合物,这两种物质与聚丙烯的相容性均较差,且会降低材料本身的力学性能。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明有必要提供一种抗静电聚丙烯复合材料及其制备方法,在复合材料中添加改性钛酸钡,同时结合PP-G、聚对苯二甲酸乙二醇酯,使得得到的抗静电聚丙烯复合材料具有较低的表面电阻与体积电阻,且保持有良好的力学性能,解决了现有的抗静电剂添加后对材料本身及其他助剂效果的影响。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 本发明的第一个方面公开了一种抗静电聚丙烯复合材料,其由60-85份共聚聚丙烯、5-15份聚对苯二甲酸乙二醇酯、5-10份PP-G、5-15份表面改性钛酸钡和0.5份抗氧剂按照重量份制备而成,其中,所述表面改性钛酸钡为过氧化氢改性的钛酸钡。

[0007] 本发明中的抗静电聚丙烯复合材料,主要是通过组合物中添加表面改性的钛酸钡,并结合PET复合聚丙烯复合材料,从而获得了具有较低表面电阻与体积电阻的复合材料。

[0008] 进一步的,本发明中所述的共聚聚丙烯为本领域常规的选择,优选的,在本发明的一些具体的实施方式中,所述共聚聚丙烯的熔体流动速率在230℃/2.16kg条件下为25.0-35.0g/10min,缺口冲击强度 $\geq 30\text{KJ}/\text{m}^2$,从而可使得复合材料的性能更佳。

[0009] 进一步的,PP-G在本发明中作为界面交联剂使用,其一方面能够提高聚丙烯基材与填料等助剂的结合能力,提高复合材料的电子导通量,其另一方面同时增强了聚丙烯与PET的界面结合能力,从而改善了由于界面不相容导致的力学性能的急剧下降,在本发明的

一些具体的实施方式中,优选的,所述PP-G为马来酸酐接枝聚丙烯,从而可以进一步提升聚丙烯复合材料的性能。

[0010] 进一步的,所述表面改性钛酸钡的制备方法为:

[0011] 将1-3g的钛酸钡粉体加入30-90mL的30-40%质量分数的过氧化氢水溶液中,于100-110℃下回流反应5-8h,反应完成后将反应液离心,弃掉上层溶液后,收集沉淀并干燥,制得所述表面改性钛酸钡粉体。采用这种方法可有效提高钛酸钡表面的活性基团数量,提高填料等与聚合物基体的结合力,且该改性方法方便快捷,可操作性强。

[0012] 进一步的,所述抗氧剂选自四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八醇酯、三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、硫代二丙酸双十八醇酯中的至少三种,其复配使用时采用本领域常规的机械共混得到混合均匀的复配抗氧剂即可,只要能实现混合均匀的目的即可,因此,这里对其共混方式和时间不做具体的限定。

[0013] 本发明的第二个方面公开了一种如本发明第一个方面所述的抗静电聚丙烯复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 按照配比将共聚聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PP-G、表面改性钛酸钡和抗氧剂充分混合,得到均匀的混合物料;

[0015] 将所述混合物料加入双螺杆挤出机中经过混炼、挤出、冷却切粒后制得所述抗静电聚丙烯复合材料。

[0016] 进一步的,所述充分混合的混合时间为5-15min,可以理解的是,充分混合的目的是将各原料组分在混炼、挤出之前混合均匀,这里的混合方式及参数不做具体的限定,只要能实现混合均匀的目的即可,在本发明的一些具体的实施方式中,优选的,在高混机中进行混合,混合时间优选为5-15min。

[0017] 进一步的,双螺杆挤出机的各挤出温度根据基体材料、助剂等的不同而有所不同,因此,这里不做具体的限定,本领域技术人员可以根据需要进行调整,在本发明的一些具体的实施方式中,所述双螺杆挤出机中各区挤出温度分别依次为185-195℃、190-200℃、200-210℃、210-220℃、220-230℃、230-240℃、230-240℃、230-240℃、240-250℃、250-260℃。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明中的抗静电聚丙烯复合材料,通过表面改性钛酸钡,结合PET复合聚丙烯材料,从而获得了较低的表面电阻和体积电阻。本发明所使用的钛酸钡的表面处理方法,方便快捷,可操作性强,且改性效果较为明显,可有效提高钛酸钡的表面活性基团数量,提高填料与聚合物基体的结合力。此外,本发明中添加的界面交联剂PP-G,除了能提高PP基材与填料的结合能力,提高材料电子导通量,同时也增强了PP与PET的界面结合能力,减少了由于界面不相容导致的力学性能的急剧下降。从而使得本发明中的抗静电聚丙烯复合材料不仅具有抗静电性能,同时具有优异的力学性能。

具体实施方式

[0020] 为了便于理解本发明,下面将结合具体的实施例对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。

[0021] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是旨在于限制本发明。

[0022] 以下实施例和对比例中所采用的原料分别为:

[0023] 共聚聚丙烯的熔体流动速率在230℃/2.16kg条件下为25.0-35.0g/10min、缺口冲击强度 \geq 30KJ/m²,牌号PP-K9829H,购自燕山石化;

[0024] 聚对苯二甲酸乙二醇酯为市售非纤维级产品,牌号CR-8863,购自常州华润;

[0025] PP-G为市售的马来酸酐接枝聚丙烯产品,牌号1001,购自普利朗;

[0026] 抗氧剂为为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(1010)、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八醇酯(1076)、三-(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(168)、硫代二丙酸双十八醇酯(DSTDP)中的至少三种,均购自巴斯夫。

[0027] 表面改性钛酸钡制备方法为:将1-3g的市售钛酸钡粉体(购自宣城晶瑞新材料,牌号VK-T25),放置于30-90mL的30-40%质量分数的过氧化氢水溶液中,100-110℃下回流反应5-8h,反应完成后将反应液离心,弃掉上层溶液后,收集沉淀并在80℃烘箱中干燥过夜,即可得到表面改性钛酸钡粉体。

[0028] 需要特别说明的是,这里实施例中采用的具体原料仅用于举例,并不用于限定申请中的保护范围,其他符合权利要求保护范围的组分均可。

[0029] 实施例1

[0030] 按照重量份将共聚聚丙烯60份、聚对苯二甲酸乙二醇酯15份、PP-G 10份、表面改性钛酸钡15份和抗氧剂0.5份(DSTDP:1076:168重量比为1:2:2)加入高混机进行混合15min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后制得抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是195℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、250℃、260℃。本实施例中抗静电聚丙烯复合材料性能测试结果见表1。

[0031] 实施例2

[0032] 按照重量份将共聚聚丙烯70份、聚对苯二甲酸乙二醇酯10份、PP-G 10份、表面改性钛酸钡10份和抗氧剂0.5份(DSTDP:1076:168重量比为1:2:2)加入高混机进行混合10min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后得到抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是190℃、195℃、205℃、215℃、225℃、235℃、235℃、235℃、245℃、255℃。本实施例中抗静电聚丙烯复合材料性能测试结果见表1。

[0033] 实施例3

[0034] 按照重量份将共聚聚丙烯70份、聚对苯二甲酸乙二醇酯15份、PP-G 10份、表面改性钛酸钡5份和抗氧剂0.5份(DSTDP:1076:168重量比为1:2:2)加入高混机进行混合10min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后得到抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是195℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、250℃、260℃。本实施例中抗静电聚丙烯复合材料性能测试结果见表1。

[0035] 实施例4

[0036] 按照重量份将共聚聚丙烯85份、聚对苯二甲酸乙二醇酯5份、PP-G 5份、表面改性钛酸钡5份和抗氧剂0.5份 (DSTDP:1076:168重量比为1:2:2) 加入高混机进行混合5min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后得到抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别是185℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、230℃、230℃、240℃、250℃。本实施例中抗静电聚丙烯复合材料性能测试结果见表1。

[0037] 表1实施例1-4中抗静电聚丙烯复合材料性能测试结果

测试项目/单位	测试标准	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
拉伸强度/Mpa	ISO 527	22.7	22.1	21.9	20.7
弯曲强度/Mpa	ISO 178	35.9	33.8	32.5	29.9
弯曲模量/Mpa	ISO 178	2336	1866	1818	1760
Izod 缺口冲击强度/KJ/m ²	ISO 180	26.7	29.2	29.8	34.1
表面电阻/Ω	GB/T1410-2006	9.64*10 ⁸	1.13*10 ⁹	4.99*10 ⁹	6.76*10 ¹⁰
体积电阻/Ω	GB/T1410-2006	8.11*10 ⁸	1.27*10 ⁹	4.70*10 ⁹	5.81*10 ¹⁰

[0038] 对比例1

[0040] 按照重量份将共聚聚丙烯60份、PP-G 10份、表面改性钛酸钡15份和抗氧剂0.5份 (DSTDP:1076:168重量比为1:2:2) 加入高混机进行混合15min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后得到聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是195℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、250℃、260℃。本对比例中聚丙烯复合材料性能测试结果见表2。

[0041] 对比例2

[0042] 按照重量份将共聚聚丙烯60份、聚对苯二甲酸乙二醇酯15份、PP-G 10份和抗氧剂0.5 (DSTDP:1010:168重量比为1:2:2) 份加入高混机进行混合15min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后得到抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是195℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、250℃、260℃。本对比例中聚丙烯复合材料性能测试结果见表2。

[0043] 对比例3

[0044] 按照将共聚聚丙烯60份,聚对苯二甲酸乙二醇酯15份,表面改性钛酸钡10份和抗氧剂0.5份 (DSTDP:1010:168重量比为1:2:2) 加入高混机进行混合15min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后得到抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是195℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、250℃、260℃。本对比例中聚丙烯复合材料性能测试结果见表2。

[0045] 对比例4

[0046] 按照重量份将共聚聚丙烯60份、聚对苯二甲酸乙二醇酯15份、PP-G 10份、未改性

钛酸钡15份和抗氧剂0.5份(DSTDP:1076:168重量比为1:2:2)加入高混机进行混合15min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后制得抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是195℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、250℃、260℃。本实施例中抗静电聚丙烯复合材料性能测试结果见表2

[0047] 对比例5

[0048] 按照重量份将共聚丙烯60份、聚对苯二甲酸乙二醇酯15份、PP-G 10份、抗静电剂-12915份和抗氧剂0.5份(DSTDP:1076:168重量比为1:2:2)加入高混机进行混合15min,然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中经混炼、挤出,冷却切粒后制得抗静电聚丙烯复合材料粒料,其中,双螺杆挤出机中各挤出区间的挤出温度分别依次是195℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、240℃、250℃、260℃。本实施例中抗静电聚丙烯复合材料性能测试结果见表2

[0049] 表2对比例1-5中聚丙烯复合材料的性能测试结果

[0050]

测试项目/单位	测试标准	实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
拉伸强度/Mpa	ISO 527	22.7	24.2	23.7	20.3	21.9	16.2
弯曲强度/Mpa	ISO 178	35.9	39.2	36.5	29.2	33.1	19.7
弯曲模量/Mpa	ISO 178	2336	2718	2488	1416	2129	1136
Izod 缺口冲击强度/KJ/m ²	ISO 180	26.7	20.3	22.1	13.9	27.1	31.1
表面电阻/Ω	GB/T1410-2006	9.64*10 ⁸	5.37*10 ⁹	3.38*10 ¹²	2.11*10 ¹⁰	6.51*10 ¹¹	5.14*10 ⁷
体积电阻/Ω	GB/T1410-2006	8.11*10 ⁸	5.15*10 ⁹	3.74*10 ¹²	2.06*10 ¹⁰	3.85*10 ¹¹	4.88*10 ⁷

[0051] 通过表1、表2中的测试数据可以看出,通过PP、PET和表面改性钛酸钡复合的聚丙烯材料,具备较低的表面电阻和体积电阻,可以达到抗静电的要求,其中表面改性钛酸钡对表面电阻的降低贡献最大,且对比未经改性的钛酸钡效果明显很多;而PET也对材料的抗静电性有一定贡献,同时通过界面复合作用,有效的提高了填充料、PET与PP基材的界面作用,这一作用不仅使材料整体的性能得以维持较高的水平,同时也对材料整体的抗静电性能有较明显的提升;相对于本发明而言,添加普通植物型甘油酯抗静电剂的对比例虽然抗静电效果最佳,但其对材料整体的刚性产生了较大影响。

[0052] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0053] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。