

双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料及制备方法

申请号：[200610040873.0](#)

申请日：2006-08-01

申请(专利权)人 [扬州大学](#)
地址 225009江苏省扬州市江阳中路36号
发明(设计)人 [吴德峰](#) [张明](#)
主分类号 [C08L23/12\(2006.01\)I](#)
分类号 [C08L23/12\(2006.01\)I](#) [C08K9/06\(2006.01\)I](#)
[C08L67/03\(2006.01\)N](#)
公开(公告)号 1908054
公开(公告)日 2007-02-07
专利代理机构 [南京中新达专利代理有限公司](#)
代理人 [孙鸥](#)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610040873.0

[43] 公开日 2007年2月7日

[11] 公开号 CN 1908054A

[22] 申请日 2006.8.1

[21] 申请号 200610040873.0

[71] 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市江阳中路 36 号

[72] 发明人 吴德峰 张明

[74] 专利代理机构 南京中新达专利代理有限公司

代理人 孙鸥

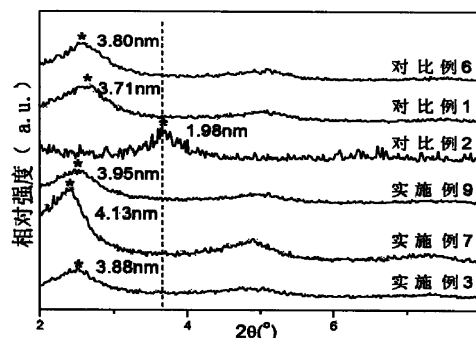
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料
及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土高分子合金基纳米复合材料制备方法。本发明按重量份数：聚丙烯 50-70 份，聚对苯二甲酸丁二醇酯 30-50 份，有机蒙脱土 1.5-5 份。将聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯加入到密炼机中，再加入有机蒙脱土，在 230℃ 的温度、50rpm 转子转速下熔融共混 8-10min，得到具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土高分子合金基纳米复合材料。解决了蒙脱土简单熔融共混直接制备出的插层型纳米复合材料在拉伸强度提高的同时韧性却下降的缺陷。本发明简便易行且成本低廉，大幅提高聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金的拉伸及抗冲性能。



1. 双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料，其特征在于按如下重量份数组成：

聚丙烯	50-70 份
聚对苯二甲酸丁二醇酯	30-50 份
有机蒙脱土	1.5-5 份

2. 根据权利要求 1 所述的双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料的制备方法，其特征在于将聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯加入到密炼机中，再加入有机蒙脱土，在 230℃ 的温度、50rpm 转子转速下熔融共混 8-10 min，得到具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土高分子合金基纳米复合材料。

3. 根据权利要求 1 所述的双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料，其特征在于聚对苯二甲酸丁二醇酯为一种密度为 1.31 ± 0.02 g/cm³，粘度为 0.97 ± 0.02 cm³/g，端羧基含量小于 0.03 mol/kg 的线型饱和聚酯。

4. 根据权利要求 1 所述的双连续相结构的高分子合金基纳米材料，其特征在于聚丙烯为一种密度为 0.9 ± 0.01 g/cm³，熔融指数为 2-4 g/10min 的丙烯均聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的双连续相结构的高分子合金基纳米材料，其特征在于有机蒙脱土为甲基双(2-羟乙基)氢化牛脂基季铵盐或苜基牛脂基季铵盐改性的钠基蒙脱土，其阳离子交换容量(CEC)为

90-110meq/100g。

6. 根据权利要求 1 所述的双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料，其特征在于：

聚丙烯	60 份
聚对苯二甲酸丁二醇酯	40 份
有机蒙脱土	2 份

7. 根据权利要求 1 所述的双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料，其特征在于：

聚丙烯	70 份
聚对苯二甲酸丁二醇酯	30 份
有机蒙脱土	1.5 份

8. 根据权利要求 1 所述的双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料，其特征在于：

聚丙烯	50 份
聚对苯二甲酸丁二醇酯	50 份
有机蒙脱土	3 份

双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料及制备方法

技术领域

本发明涉及一种高分子合金基纳米复合材料的制备方法，特别涉及一种具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土高分子合金基纳米复合材料的制备方法。

背景技术

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT 或 PTMT)是线型饱和聚酯家族中重要的一员。与其它工程塑料相比，聚对苯二甲酸丁二醇酯具有优异的耐溶剂性，较高的拉伸强度和自润滑性。不过，由于聚对苯二甲酸丁二醇酯较低的抗冲性能严重制约了其在塑料和纤维方面的广泛应用。因此，对聚对苯二甲酸丁二醇酯进行增韧改性就成为当务之急。

在本发明之前，针对聚对苯二甲酸丁二醇酯早期的改性工作是用尼龙(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等工程塑料与PBT进行共混复合，制成各种高分子合金(Polymer, 1995, 36: 2739-2744)。但这些高分子合金由于双组分都为工程塑料，因而具有高昂的成本。如果采用韧性较好且价格低廉的通用塑料如聚丙烯(PP)等来改性聚对苯二甲酸丁二醇酯(Polymer, 1996, 37: 4119-4127)，则由于韧性组分的引入，复合材料虽然抗冲性能略有提高，但聚丙烯等非极性组分与极性聚对苯二甲酸丁二醇酯组分间较差的相容性使体系内部展现出典型的“海-岛”不相容形态，这使得

通用塑料改性的聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料抗张强度明显下降。由于蒙脱土对聚合物改性往往能够获得综合性能优异的聚合物/蒙脱土纳米复合材料，于是，人们采用蒙脱土纳米复合聚合物，其中熔融插层法因为其简便易行、不须使用溶剂、生产成本较低、易实现工业化生产而成为最常用的方法。不过有机蒙脱土虽然与极性聚对苯二甲酸丁二醇酯有较好的相容性，但是通过简单熔融共混直接制备出的插层型纳米复合材料往往在拉伸强度提高的同时，韧性却有所下降。因此，这种方法也不可取。

发明内容

本发明的目的就在于克服上述缺陷，研制一种新的聚对苯二甲酸丁二醇酯改性方法，制备出同时具有高拉伸强度和高冲击强度的具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料。

本发明的技术方案是：

双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料，其主要技术特征在于按重量份数：

聚丙烯	50-70 份
聚对苯二甲酸丁二醇酯	30-50 份
有机蒙脱土	1.5-5 份

本发明的又一技术方案是：

双连续相结构的高分子合金基纳米复合材料的制备方法，其主要技术特征在于将聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯加入到密炼机中，再

加入有机蒙脱土，在 230℃ 的温度、50rpm 转子转速下熔融共混 8-10 min，得到具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土高分子合金基纳米复合材料。

本发明的优点和效果在于利用一种新的简便易行且成本低廉的方法制备具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料，并大幅提高聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金的拉伸及抗冲性能。本发明无需添加昂贵的增容剂对聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯不相容二元基体进行增容，而是通过添加有机蒙脱土的方法使聚对苯二甲酸丁二醇酯组分在含量较低的情况下即可与聚丙烯形成双连续的内部相形态，另一方面同时得到插层型的纳米复合材料，从而使该双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料同时具有优异的拉伸强度和抗冲性能。

本发明的关键在于当聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚丙烯质量配比一定时，有机蒙脱土添加量的多少。有机蒙脱土添加过少，对基体两相黏度比的改变不足以使两基体发生相反转而形成双连续结构；而添加量过多，虽然基体双连续的相结构可以形成，但蒙脱土不易分散均匀，反而会降低材料的抗冲性能。

本发明的其他优点和效果将在下面的具体实施方式中继续描述。

附图说明

图 1——本发明中对比例 1、2、6 及实施例 3、7、9 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。

图 2——本发明中对比例 5、7 及实施例 3、7 的扫描电镜 (SEM)

照片图。

图 3——本发明中对比例 1、2、3 及实施例 1、2、3、4 的配方及力学性能参数图。

图 4——本发明中对比例 4、5 及实施例 5、6、7、8、9、10 的配方及力学参数图。

图 5——本发明中对比例 6、7、8 及实施例 3、7、9 的配方及力学参数图。

具体实施方式

本发明中使用的聚对苯二甲酸丁二醇酯为一种密度 1.31 ± 0.02 g/cm³，粘度 0.97 ± 0.02 cm³/g，端羧基含量小于 0.03 mol/kg 的线型饱和聚酯；使用的聚丙烯为一种密度为 0.9 ± 0.01 g/cm³，熔融指数为 2-4 g/10min 的丙烯均聚物；使用的有机蒙脱土为甲基双（2-羟乙基）氢化牛脂基氯化铵改性的钠基蒙脱土，其阳离子交换容量（CEC）为 100meq/100g，有机蒙脱土的层间距为 1.98nm。

如图 3 所示：

有对比例 1、2、3，实施例 1、2、3、4。

按图中配方，将聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚丙烯加入到密炼机中，然后加入有机蒙脱土，在 230℃的加工温度和 50rpm 转子转速下熔融共混 8min，即得到具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料。

图 3 中：*表示当复合材料中有多个衍射峰时，指小角度范围内出现的第一个衍射峰所对应的蒙脱土的层间距。图 4、图 5 相同。

将上述得到的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料制成标准试样条，分别按照 Model 5564 和 ASTM D412 标准测定复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度。图 1 是利用 X 射线衍射仪测定的复合材料中蒙脱土层间距的变化，X 射线的波长为 1.5406\AA ，管电压 40KV，管电流 100mA。扫描范围为 $2-8^\circ$ ，扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。图 2 是用扫描电子显微镜（SEM）考察复合材料试样冲击断面的基体相形态，加速电压 15kV，所有试样的冲击断面喷金后进行形貌观察。

从图 3 中可看出有机蒙脱土的选择分布及其含量对复合材料结构与性能的影响。蒙脱土在单一聚丙烯基体中的层间距与其原始层间距相比并没有扩大，而在单一聚对苯二甲酸丁二醇酯基体中蒙脱土的层间距明显增大，说明蒙脱土对聚对苯二甲酸丁二醇酯具有较强的亲和力，能够在熔融共混过程中形成插层的纳米结构。因此在聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金基体中，蒙脱土会选择分布在极性聚对苯二甲酸丁二醇酯相中。而加入蒙脱土后聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚丙烯两相间形成了双连续结构，这使得聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度明显高于单一的聚对苯二甲酸丁二醇酯/蒙脱土纳米复合材料、单一的聚丙烯/蒙脱土微米复合材料以及聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯共混物。此外，对于基体组分重量配比为 40:60 的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料，随蒙脱土含量增加拉伸强度和缺口冲击强度皆明显增加，至蒙脱土含量为 3 重量份时达到最大值。

如图 4 所示：

有对比例 4、5，实施例 5、6、7、8、9、10。

按图中配方，将聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚丙烯加入到密炼机中，然后加入有机蒙脱土，在 230℃ 的加工温度和 50rpm 转子转速下熔融共混 8min，即得到具有双连续相结构聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料。

将上述得到的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料制成标准试样条，力学性能测试、XRD 及 SEM 分析同上。

从图 4 可看出，当聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚丙烯重量配比为 30:70 及 50:50 时，如果不加入蒙脱土，共混体系呈典型的“海-岛”分散相结构，而一旦加入 1.5 质量份以上的蒙脱土后，复合体系发生了相反转，形成了具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料。与不含蒙脱土的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯共混体系相比，该纳米复合材料拉伸强度和缺口冲击强度明显增加。

如图 5 所示：

有对比例 6、7、8，实施例是前面已作出的实施例 3、7、9。按图中配方，显示了聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚丙烯二元基体的重量比对复合材料结构与性能的影响。从表 3 可以看出，当固定蒙脱土重量份为 3 份时，聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚丙烯重量配比为 80:20、70:30 和 60:40 的纳米复合材料内部仍然为“海-岛”分散相结构，而聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚丙烯重量配比为 50:50、40:60 和 30:70 的纳米复合材料则具有双连续相的分散结构。与“海-岛”分散相结

构的纳米复合材料相比,具有双连续相结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯合金/蒙脱土纳米复合材料拉伸强度和缺口冲击强度明显增加。

本发明请求保护的范围并不仅仅局限于本具体实施方式的描述。

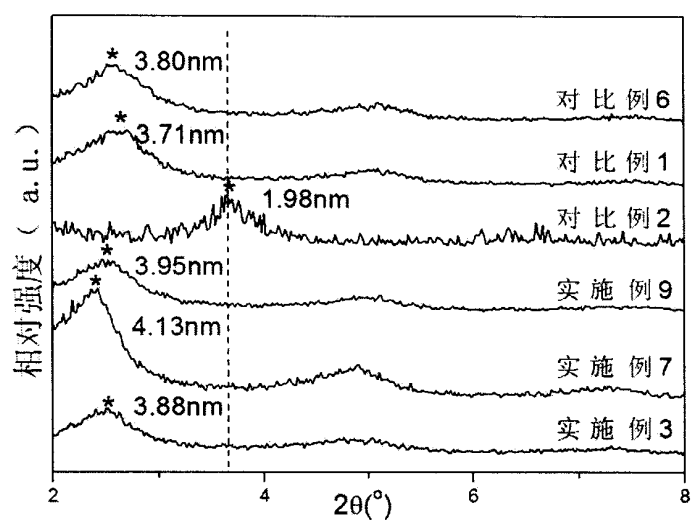


图1

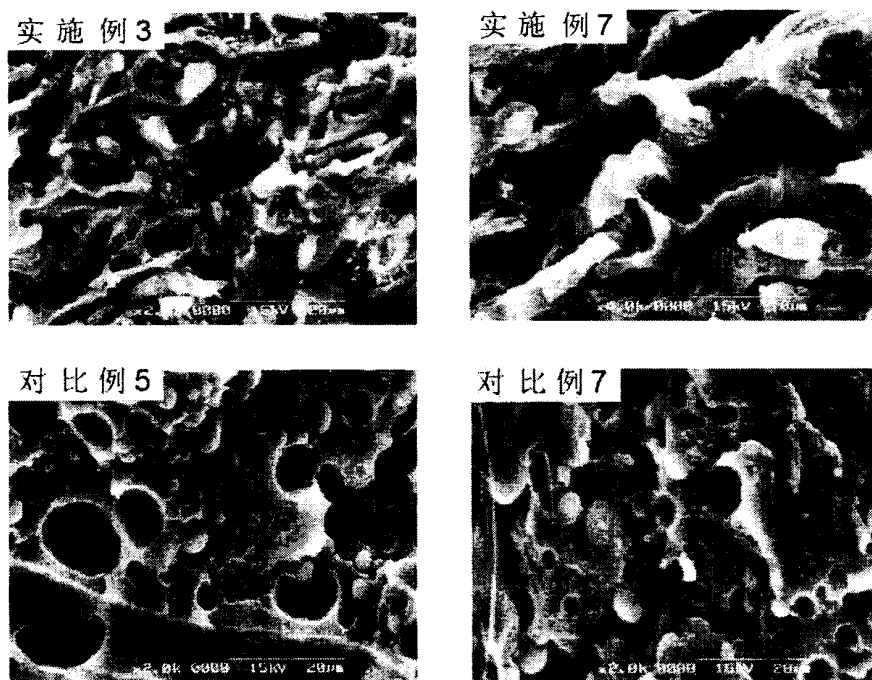


图2

组分 (重量份)	对比例			实施例			
	1	2	3	1	2	3	4
PBT	100	0	40	40	40	40	40
PP	0	100	60	60	60	60	60
Organo-Clay	3	3	0	1.5	2	3	4
蒙脱土(001)晶面的层 间距 d_{001} (nm)*	3.71	1.98	—	4.12	4.22	3.88	3.80
合金基体分散结构	—	—	海-岛	双连续	双连续	双连续	双连续
力学性能							
拉伸强度 (MPa)	54.5	38.3	40.5	67.7	75.7	80.8	77.8
缺口冲击强度 (J/m)	38.7	40.5	40.2	57.3	63.3	61.2	58.5

图 3

组分 (重量份)	对比例				实施例			
	4	5	5	6	7	8	9	10
PBT	30	50	30	30	30	30	50	50
PP	70	50	70	70	70	70	50	50
Organo-Clay	0	0	1.5	2	3	4	3	5
蒙脱土(001)晶面的 层间距 d_{001} (nm)*	—	—	3.95	4.05	4.13	3.88	3.95	3.74
合金基体分散结构	海-岛	海-岛	双连续	双连续	双连续	双连续	双连续	双连续
力学性能								
拉伸强度 (MPa)	36.6	40.1	68.9	73.8	78.7	77.6	78.2	82.3
缺口冲击强度 (J/m)	38.3	43.4	55.5	58.8	62.3	61.8	67.7	65.4

图 4

组分 (重量份)	对比例			实施例		
	6	7	8	3	7	9
PBT	80	70	60	40	30	50
PP	20	30	40	60	70	50
Organo-Clay	3	3	3	3	3	3
蒙脱土(001)晶面的层间 距 d_{001} (nm) *	3.80	3.72	3.63	3.88	4.13	3.95
合金基体分散结构	海-岛	海-岛	海-岛	双连续	双连续	双连续
力学性能						
拉伸强度 (MPa)	40.5	39.5	37.8	80.8	78.7	78.2
缺口冲击强度 (J/m)	38.3	40.2	43.8	61.2	62.3	67.7

图 5