



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109796736 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201811589524.3

(22) 申请日 2018.12.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109796736 A

(43) 申请公布日 2019.05.24

(73) 专利权人 金发科技股份有限公司
地址 510663 广东省广州市高新技术产业
开发区科学城科丰路33号

(72) 发明人 岑茵 吴俊 黄险波 叶南飏
赵体鹏 艾军伟 陈勇文 董相茂

(74) 专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理
有限公司 44253
代理人 伍嘉陵

(51) Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2016130437 A1, 2016.05.12

US 5508359 A, 1996.04.16

审查员 贺勇

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种聚碳酸酯组合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种聚碳酸酯组合物,按重量份计,包括聚碳酸酯100份;其中,基于聚碳酸酯的总重量百分比计,聚碳酸酯由10-40%的重均分子量为18000-25000的第一聚碳酸酯、20-60%的重均分子量为27000-35000的第二聚碳酸酯、20-60%的支化度为2-7重均分子量为25000-30000的第三聚碳酸酯。本发明的聚碳酸酯组合物具有透明度高、挤出熔融均一性好等优点。

1. 一种聚碳酸酯组合物,其特征在于,按重量份计,包括聚碳酸酯100份;其中,基于聚碳酸酯的总重量百分比计,聚碳酸酯由10-40%的重均分子量为18000-25000的第一聚碳酸酯、20-60%的重均分子量为27000-35000的第二聚碳酸酯、20-60%的支化度为5-7重均分子量为25000-30000的第三聚碳酸酯,第一聚碳酸酯、第二聚碳酸酯为直链的;

按重量份计,还包括0.01-4份的润滑剂。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,所述的聚碳酸酯选自界面法合成的聚碳酸酯。

3. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,按所述的润滑剂选自硬脂酸盐类润滑剂、脂肪酸类润滑剂、硬脂酸酯类润滑剂中的至少一种;所述的硬脂酸盐类润滑剂选自硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌中的至少一种;所述的脂肪酸类润滑剂选自脂肪酸、脂肪酸衍生物、脂肪酸酯中的至少一种;所述的硬脂酸酯类润滑剂选自单硬脂酸甘油酯、季戊四醇硬脂酸酯中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,所述的润滑剂选自硬脂酸酯润滑剂中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯组合物,其特征在于,按重量份计,还包括0-5份的抗氧化剂、耐候剂中的至少一种。

6. 一种制备权利要求3所述的聚碳酸酯组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

按照配比将聚碳酸酯、润滑剂在高混机中混合均匀,再加入到双螺杆挤出机中,在240℃-260℃的温度下进行熔融混合,然后造粒、冷却、干燥得到聚碳酸酯组合物。

7. 权利要求1-5任一项所述的聚碳酸酯复合材料的应用,其特征在于,用于制备透明制件。

一种聚碳酸酯组合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子复合材料技术领域,特别是涉及一种聚碳酸酯组合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前,聚碳酸酯(PC)被广泛用于生产各种工业、民用制件(如各种透明制件、灯罩、仪表盘等)。

[0003] 高粘度的聚碳酸酯韧性好,但是因为流动性低导致加工性能差,公知的做法是加入低分子量的聚酯类物质来提高整体的流动性。但是,这种提高流动性的方法会让组合物中的其它组分如填料、阻燃剂等因自聚导致其不容易均一的分散在整体的组合物体系中,且熔融挤出过程中会流动不均一,最终导致产品的熔体均一性、韧性较差,并且相应的阻燃效果差,整体性能较差。进一步的,由于熔体均一性差,聚碳酸酯链段之间会有一些缠结而形成大量微小的空隙,即自由体积,由于无数的折光率不同的自由体积的存在,导致材料的透光率低。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于,克服以上技术缺陷,提供一种聚碳酸酯组合物,其具有透明度高、挤出熔融均一性好等优点。

[0005] 本发明的另一目的在于,提供上述聚碳酸酯组合物的制备方法及其应用。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种聚碳酸酯组合物,按重量份计,包括聚碳酸酯100份;其中,基于聚碳酸酯的总重量百分比计,聚碳酸酯由10-40%的重均分子量为18000-25000的第一聚碳酸酯、20-60%的重均分子量为27000-35000的第二聚碳酸酯、20-60%的支化度为2-7重均分子量为25000-30000的第三聚碳酸酯。

[0008] 聚碳酸酯可以通过通常在一种或多种催化剂存在的条件下,以光气的惰性溶剂与一定含量的二元酚、或者二元酚组合的碱性水溶液进行界面反应,也可以通过一种或多种芳香族二羟基化合物与碳酸二酯的酯交换反应来制造。可以用于酯交换反应的一种或多种二羟基芳香族化合物可以包含二元酚、或二元酚的组合、或双酚、或双酚的组合、或一种或多种二元酚和一种或多种双酚的组合。如本领域的普通技术人员将会认识到的,二元酚的常用实例包含但不限于间苯二酚(resorcinol)、邻苯二酚(catechol)、对苯二酚(hydroquinone)、或2-甲基对苯二酚(2-methyl hydroquinone)及相似物质。双酚的实例包含但不限于双酚A(BPA)、4,4'-二羟基联苯、1,1-双(4-二羟基-3-甲基苯基)环己烷、4,4'-(1-苯基乙叉基)双酚、4,4'-二羟基二苯基砵、4,4'-环己叉基双酚及相似物质。相似地,常用的碳酸二酯反应物包括碳酸二芳基酯,如碳酸二苯基酯(DPC),或活化的碳酸二芳基酯如碳酸二甲基水杨基酯(BMSC)。

[0009] 聚碳酸酯的重均分子量可以通过添加具有一定官能团的分子链调节剂进行控制,

分子链调节剂如酚类化合物或者烷基酚,尤其是苯酚,对叔剂苯酚,枯基苯酚,异辛基苯酚等的一种或者其组合,在聚合反应过程中的特定时间点加入来控制最终产品的重均分子量。

[0010] 支化度是指单位体积重支化点的数目或支化点的平均相对分子量。

[0011] 支链聚碳酸酯为在聚合期间添加的多官能有机化合物:羟基、羧基、羧酸酐、卤代甲酰基和上述官能团的混合物。具体可以包括偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酰氯(trimellitic trichloride)、三对羟基苯乙烷、靛红双酚、三酚TC(1,3,5-三(对-羟基苯基)异丙基)苯)、三酚PC(4(4(1,1-双(对-羟基苯基)-乙基) α,α -二甲基苄基)苯酚)、4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐、苯均三酸、二苯甲酮四羧酸、1,1,1-三(羟基苯基)乙烷(THPE)、三乙胺等。上述多官能团有机化合物也称为支化剂。

[0012] 支化聚碳酸酯的制备方法可以是,将支化剂作为溶剂中溶解的成分引入至熔融过程。过首先将支化剂溶解于溶剂中,通常表现出相对高熔点的支化剂可以作为反应物被引入至熔融聚合过程而不需要熔化支化剂单体通常所需要的增加的能量用量,使得在熔融过程中在与其他聚碳酸酯形成反应物反应之前它处于熔融状态。

[0013] 所述的支化剂可以与二酚以及分子量调节剂按照预定的比例预先加入碱性水相中,或者溶解在有机相中。支化剂的添加量可以是根据最终支化聚碳酸酯所希望达到的支化度的量计算,也可以在反应过程中加入终止剂或者封端剂进行终止反应。

[0014] 本发明中,所述的第一聚碳酸酯、第二聚碳酸酯可以是直链的、也可以是支化的;优选第一聚碳酸酯、第二聚碳酸酯为直链的。

[0015] 进一步优选的,所述的聚碳酸酯选自界面法合成的聚碳酸酯。界面法合成的聚碳酸酯因为使用光气,因此根据下述聚碳酸酯挥发分测试方法可以检测出氯离子的特征峰。

[0016] 聚碳酸酯挥发分测试方法,包括以下步骤:

[0017] A) 取粉末状或颗粒状的聚碳酸酯放入脱附管中,封闭好;

[0018] B) 将封闭好的脱附管放入热脱附仪中进行挥发分的脱附和富集;

[0019] C) 将脱附出的挥发分通入气-质联用仪中进行检测,分析出峰时间、出峰数目以及特征峰。

[0020] 为了准确富集聚碳酸酯中的挥发分,所述的B)步骤中,脱附和富集的温度为100-140 $^{\circ}\text{C}$,脱附和富集的时间为1-3小时。脱附温度太高,会让一些结构不稳定的成分发生不可逆的变化影响最终结果的判断;脱附温度太低,不能足够的让挥发分挥发,如苯酚等。

[0021] 优选的,所述的B)步骤中,富集温度比脱附温度低30-50 $^{\circ}\text{C}$ 。富集温度比脱附温度低30-50度是为了将全组分进行完整的保留。

[0022] 所述的C)步骤中,气-质联用仪的较佳的色谱柱为硅氧烷类色谱柱,柱温最高可以为300 $^{\circ}\text{C}$,洗脱温度为25 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$,洗脱时间为30-90min。含一定苯基含量的聚硅氧烷柱子对聚碳酸酯的可挥发物质不容易有拖尾,且硅氧烷类的分离效果好。

[0023] 为了进一步提高透明度,按重量份计,还包括0.01-4份的润滑剂;所述的润滑剂选自硬脂酸盐类润滑剂、脂肪酸类润滑剂、硬脂酸酯类润滑剂中的至少一种;所述的硬脂酸盐类润滑剂选自硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌中的至少一种;所述的脂肪酸类润滑剂选自脂肪酸、脂肪酸衍生物、脂肪酸酯中的至少一种;所述的硬脂酸酯类润滑剂选自单硬脂酸甘油酯、季戊四醇硬脂酸酯中的至少一种;

- [0024] 优选的,选自硬脂酸酯润滑剂中的至少一种。
- [0025] 按重量份计,还包括0-5份的抗氧剂、耐候剂中的至少一种。
- [0026] 聚碳酸酯组合物的透光率表明了材料内部的微观结构的折光率以及低透光的结构数量及分散程度,如果材料内部微观结构的折光率均一、低透光的结构少以及分布均匀,则材料整体的透光率高。
- [0027] 一种制备上述的聚碳酸酯组合物的制备方法,包括以下步骤:按照配比将聚碳酸酯、润滑剂在高混机中混合均匀,再加入到双螺杆挤出机中,在240℃-260℃的温度下进行熔融混合,然后造粒、冷却、干燥得到聚碳酸酯组合物。
- [0028] 本发明具有如下有益效果
- [0029] 本发明通过加入支化度为2-7的重均分子量为25000-30000的第三聚碳酸酯,解决了低粘、高粘聚碳酸酯混合后产品的熔体均一性差的缺陷,并且,由于具有一定的支化度,将材料内部的自由体积填充均匀,减少、甚至消除了材料内部结构的折光率不均一的现象,因此增加了透明度(透明度为透光率和雾度的综合指标,透明度越高、雾度越小则透光率越高)。

具体实施方式

- [0030] 本发明通过以下实施例来进一步说明本发明,但是本发明不受以下实施例限制。
- [0031] 本发明所用原料来源如下,但是不受以下原料限制。
- [0032] 第一聚碳酸酯A:重均分子量为20000,直链,界面法合成;
- [0033] 第一聚碳酸酯B:重均分子量为20000,支化度为5,界面法合成;
- [0034] 第二聚碳酸酯:重均分子量为33000,直链,界面法合成;
- [0035] 第三聚碳酸酯:重均分子量为27000,支化度为5,界面法合成;
- [0036] 聚碳酸酯C:重均分子量为27000,无支化,界面法合成;
- [0037] 润滑剂A:单硬脂酸甘油酯;Fine Organic,硬脂酸酯类润滑剂;
- [0038] 润滑剂B:磷酸硬脂酸锌;Fine Organic,硬脂酸盐类润滑剂;
- [0039] 抗氧剂:ADEKA 2112,艾迪科;
- [0040] 实施例和对比例聚碳酸酯复合材料的制备方法:按照配比将聚碳酸酯、润滑剂、抗氧剂在高混机中混合均匀,再加入到双螺杆挤出机中,在240℃-260℃的温度下进行熔融混合,然后造粒、冷却、干燥得到聚碳酸酯复合材料。
- [0041] 各性能测试方法:
- [0042] (1)透光率:在300℃注塑成1mm厚度的100mm*100mm的测试样板,在温度23℃和相对湿度50%的环境下,按照ISO291状态调节40h后,进行实验。测试前,仪器需要预热10min,将测试样板放在样品槽中,测试不同位置三处,记录透光率数据,求平均值。
- [0043] (2)雾度:在300℃注塑成1mm厚度的100mm*100mm的测试样板,在温度23℃和相对湿度50%的环境下,按照ISO291状态调节40h后,进行实验。测试前,仪器需要预热10min,将测试样板放在样品槽中,测试不同位置三处,记录雾度数据,求平均值。
- [0044] (3)挤出熔融均一性:在挤出螺杆口模出增加600目的滤网,通过挤出压力的波动评价均一性,数值越小,则挤出熔融均一性越好。
- [0045] 表1:实施例1-8各组分配比(重量份)及各性能测试结果

		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8
[0046] P C	第一聚碳酸酯 A	10	10	20	20	30	-	20	20
	第一聚碳酸酯 B	-	-	-	-	-	20	-	-
	第二聚碳酸酯	30	45	40	30	50	30	30	30
	第三聚碳酸酯	60	45	40	50	20	50	50	50
润滑剂 A		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-
润滑剂 B		-	-	-	-	-	-	-	0.2
抗氧化剂		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
透光率, %		91.1	90.0	89.7	88.2	86.2	85.1	83.1	84.3
雾度, %		0.2	0.4	0.5	0.8	0.92	1.2	1.1	1.9
挤出熔融均一性, %		2.3	3.8	3.3	3.8	4.2	5.5	4.7	5.1

[0047] 从实施例4/6可以看出,第一聚碳酸酯为直链时,透明度和挤出熔融均一性都更好。

[0048] 从实施例7/8和实施例4可以看出,加入润滑剂不仅会提高挤出熔融均一性,还会在一定程度上提高透明度;并且优选的润滑剂对于透明效果和挤出熔融均一性的提升更好。

[0049] 表2:对比例1-7各组分分配比(重量份)及各性能测试结果

		对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6	对比 例 7
[0050] P C	第一聚碳酸酯 A	20	20	-	-	-	100	-
	第一聚碳酸酯 B	-	-	-	-	-	-	20
	第二聚碳酸酯	80	-	50	-	100	-	30
	第三聚碳酸酯	-	80	50	100	-	-	-
	聚碳酸酯 C	-	-	-	-	-	-	50
润滑剂 A		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧化剂		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
透光率, %		80.8	79.1	79.4	75.3	74.3	72.8	73.3
雾度, %		2.2	2.4	2.7	2.8	3.3	2.8	3.2
挤出熔融均一性, %		3.3	5.4	6.5	9.2	7.7	10.2	15.4

[0051] 从实施例4和对比例1-6可以看出,不论三种聚碳酸酯是两两复配还是单独添加,各项性能都很差,需要三种聚碳酸酯的复配才能达到好的性能。

[0052] 从对比例7可以看出,如果第三聚碳酸酯为直链的,产品的各项性能都很差,即使第一聚碳酸酯具有支化度也无法起到第三聚碳酸酯的效果。