



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116535794 A

(43) 申请公布日 2023.08.04

(21) 申请号 202310451942.0 *C08L 23/26* (2006.01)  
(22) 申请日 2023.04.25 *C08K 7/14* (2006.01)  
(71) 申请人 金发科技股份有限公司 *C08J 5/04* (2006.01)  
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 吴兆棉 陈平绪 叶南飏 吴俊  
吴国峰 付锦锋  
(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102  
专利代理师 冯振宁  
(51) Int. Cl.  
*C08L 33/12* (2006.01)  
*C08L 55/02* (2006.01)  
*C08L 51/04* (2006.01)  
*C08L 23/16* (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS树脂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料及其制备方法和应用。所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料按重量份数计,包括以下组分:聚甲基丙烯酸甲酯PMMA 30~70份;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物ABS 10~40份;增韧剂10~45份;玻璃纤维10~30份;润滑剂0.1~4.0份;抗氧0.1~0.5份;分散剂1.0~5.0份;所述分散剂为乙烯-丙烯共聚物和/或含羧基乙烯-丙烯共聚物。本发明通过加入特定的分散剂,与增韧剂协同提高了玻纤增强PMMA/ABS复合材料的韧性。本发明所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料的韧性高于其他增韧剂体系制备的复合材料的韧性,更适用于制备家电外壳、饰件。

1. 一种高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,按重量份数计,包括以下组分:

聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA	30~70 份;
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 ABS	10~40 份;
增韧剂	10~45 份;
玻璃纤维	10~30 份;
润滑剂	0.5~4.0 份;
抗氧化剂	0.1~0.5 份;
分散剂	1.0~5.0 份;

所述分散剂为乙烯-丙烯共聚物和/或改性乙烯-丙烯共聚物,所述改性乙烯-丙烯共聚物为含羧基乙烯-丙烯共聚物。

2. 根据权利要求1所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,按重量份数计,包括以下组分:

聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA	40~55 份;
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 ABS	10~20 份;
增韧剂	20~25 份;
玻璃纤维	10~15 份,
润滑剂	0.5~2.0 份,
抗氧化剂	0.1~0.5 份,
分散剂	3.0~4.5 份。

3. 根据权利要求1或2所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,所述增韧剂为甲基丙烯酸甲酯类增韧剂。

4. 根据权利要求1或2所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,所述增韧剂为MBS和/或MAS。

5. 根据权利要求1或2所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,所述玻璃纤维的平均直径为10~30 $\mu\text{m}$ 。

6. 如权利要求1或2所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,所述ABS树脂的熔体质量流动速率为30~50g/10min,测试标准为ISO1133-1-2011,测试条件为220 $^{\circ}\text{C}$ 、10kg。

7. 根据权利要求1或2所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,所述PMMA树脂的熔体质量流动速率为15~30g/10min,测试标准为ISO 1133-1-2011,测试条件为220 $^{\circ}\text{C}$ 、10kg。

8. 根据权利要求1或2所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,其特征在於,所述润滑剂为酯类润滑剂;所述抗氧化剂为受阻胺类、受阻酚类或亚磷酸酯类或硫代酯中的一种或几种的混合物。

9. 权利要求1~8任一项所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料的制备方法,其特征在于,将各组分混合均匀,通过双螺杆挤出机在160~240℃熔融挤出、造粒,干燥后即得所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料。

10. 权利要求1~8任一项所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料在制备家电外壳、饰件中的应用。

## 一种高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS树脂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,具体涉及一种高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 化学合成的高分子材料自诞生以来,极大地改变了人们的生活。高分子材料具有较好的物理性能,较低的密度,容易成型,大部分可以回收重复利用等优点,于是被广泛应用于家具、家电、文具、汽车、建筑等多个领域,与我们的生活息息相关。同时,为了弥补高分子材料的某些性能短板,复合材料应运而生。所谓的复合材料,是指把两种或以上的高分子材料,或者高分子材料与金属、无机材料通过物理或者化学混合,再成型的一种多组分材料。通过不同材料的复合,可以弥补原有材料某些性能的缺陷,提高材料性能。在众多复合材料研究领域中,玻纤增强改性塑料是一个重要的方向。玻璃纤维增强塑料,由于具有很好的强度、较低的密度、良好的尺寸稳定性和低廉的成本,已广泛应用于电视机、洗衣机、电动工具、风机扇叶等多个领域。但是,因为玻纤含量高,通常玻纤增强塑料的悬臂梁缺口冲击强度都比较差。

[0003] PMMA材料具有优良的耐候性和透光性,有优异的表面性能:光泽度高、耐划伤性能好,被大量应用于汽车饰件、家电饰件等领域,ABS是一种易于加工的塑料,将PMMA与ABS共混制备的产品具有良好的光泽,且生产成本较低。但现有的PMMA/ABS复合材料存在韧性不足的问题,需要进一步提高。现有技术中,通常通过玻璃纤维及增韧剂来对PMMA/ABS复合材料的韧性进行改善,但从实际使用情况来看,现有的方案一定程度提升了材料的韧性,但随着产品换代升级,市场对复合材料的韧性有提出更高要求,需要进一步改善PMMA/ABS复合材料的韧性。

### 发明内容

[0004] 本发明为了克服现有技术的不足,提供一种具有更好韧性的玻纤增强PMMA/ABS复合材料,同时该复合材料具有更高的光泽度。

[0005] 本发明的另一目的在于提供所述玻纤增强PMMA/ABS复合材料的制备方法。

[0006] 本发明的另一目的在于提供所述玻纤增强PMMA/ABS复合材料的应用。

[0007] 本发明的上述目的通过如下技术方案予以实现:

[0008] 一种高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,按重量份数计,包括以下组分:

- |        |                      |            |
|--------|----------------------|------------|
|        | 聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA        | 30~70 份;   |
|        | 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 ABS | 10~40 份;   |
|        | 增韧剂                  | 10~45 份;   |
| [0009] | 玻璃纤维                 | 10~30 份;   |
|        | 润滑剂                  | 0.5~4.0 份; |
|        | 抗氧化剂                 | 0.1~0.5 份; |
|        | 分散剂                  | 1.0~5.0 份; |
- [0010] 所述分散剂为乙烯-丙烯共聚物和/或含羧基乙烯-丙烯共聚物。
- [0011] 发明人意外发现,采用上述少量乙烯-丙烯共聚物作为分散剂加入玻纤增强PMMA/ABS中,能更好地利于玻璃纤维在PMMA/ABS复合材料的分散性,进一步提升PMMA/ABS复合材料的韧性。特别地,含羧基的乙烯-丙烯共聚物其表面的官能团可以与玻璃纤维表面的羟基通过范德华力结合,使分散剂能很好地包覆在玻璃纤维表面,增强了玻纤与PMMA/ABS基材间的结合力,起到了界面相容剂的作用,大大地提高了复合材料体系的冲击强度,同时复合材料表面浮纤情况得到改善,也提升了材料整体的光泽度。
- [0012] 优选地,在所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料中,所述分散剂的分量为3.0~4.5份。
- [0013] 优选地,在所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料中,所述增韧剂的分量为20~25份。
- [0014] 优选地,高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料,按重量份数计,包括以下组分:
- |  |                      |          |
|--|----------------------|----------|
|  | 聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA        | 40~55 份; |
|  | 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 ABS | 10~20 份; |
|  | 增韧剂                  | 20~25 份; |
- [0015] 玻璃纤维 10~15 份,
- |  |      |            |
|--|------|------------|
|  | 润滑剂  | 0.5~2.0 份, |
|  | 抗氧化剂 | 0.1~0.5 份, |
|  | 分散剂  | 3.0~4.5 份。 |
- [0016] 优选地,所述增韧剂为甲基丙烯酸甲酯类增韧剂。
- [0017] 发明人发现,PMMA的用量较低时复合材料的韧性较高,但其光泽度较低,而PMMA的用量过高时虽然复合材料的光泽度变高,但其韧性又会较显著下降,
- [0018] PMMA/ABS体系中,可选的增韧剂较多,而发明人发现,在本发明的体系中采用甲基丙烯酸甲酯类增韧剂具有更好的效果。
- [0019] 更优选地,所述增韧剂为甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)和/或甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯三元共聚物(MAS)。
- [0020] 最优选地,所述增韧剂最优选为甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯三元共聚物(MAS),当增韧剂选用甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯三元共聚物时,得到的复合材料的韧

性最佳。

[0021] 优选地,所述玻璃纤维的平均直径为10~30 $\mu\text{m}$ 。玻璃纤维的直径太小对复合材料的增强作用不明显,玻璃纤维的直径太大,其与复合材料的结合界面不好。

[0022] 优选地,所述ABS树脂的熔体质量流动速率为30~50g/10min,测试标准为ISO 1133-1-2011,测试条件为220 $^{\circ}\text{C}$ 、10kg。在这个熔体质量流动速率范围内的ABS具有更好的流动性,有利于聚合物更好地包裹玻纤。

[0023] 优选地,所述PMMA树脂的熔体质量流动速率为15~30g/10min,测试标准为ISO 1133-1-2011,测试条件为220 $^{\circ}\text{C}$ 、10kg。

[0024] 优选地,所述润滑剂可以是酰胺类润滑剂、硬脂酸盐类润滑剂、硅酮类润滑剂或酯类润滑剂。优选地,所述润滑剂为酯类润滑剂。优选地,所述酯类润滑剂为脂肪族硬脂酸酯,例如油酸基脂肪族聚酯或芥酸基脂肪族聚酯。

[0025] 所述抗氧剂为受阻胺类、受阻酚类或亚磷酸酯类或硫代酯中的一种或几种的混合物。

[0026] 所述受阻胺类抗氧剂可以是UV-3808、LA-402XP、LA-402AF等。

[0027] 所述受阻酚类抗氧剂可以是N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酰胺(Irganox 1098)、四[1093,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(Irganox1010)、三甘醇双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯(Iragnox 259)、 $\beta$ -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯(Iragno 1076)或螺乙二醇双[ $\beta$ -(3-特丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](ADK AO-80)等。

[0028] 所述亚磷酸酯类抗氧剂可以是2,4-二叔丁基苯酚(Irganox 168)、双(2,6-二叔丁基-4-甲苯基)季戊四醇亚磷酸酯(PEP-36)或627A等。

[0029] 所述硫代酯类抗氧剂可以是硫代二丙酸二硬脂醇酯、硫代二丙酸二月桂酯或季戊四醇类十二硫代丙酯等。

[0030] 所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料的制备方法,将各组分混合均匀,通过双螺杆挤出机在160~240 $^{\circ}\text{C}$ 熔融挤出、造粒,干燥后即得所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料。

[0031] 所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料在制备家电外壳、饰件中的应用。更具体地,PMMA/ABS复合材料本身具有较好的光泽,在加入玻纤后收缩率更低,常用于制备家电外壳的长条形装饰件,如大尺寸(50寸以上)的LED电视机装饰条。

[0032] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益的效果:

[0033] 本发明通过加入特定的分散剂,与增韧剂协同作用,在其它力学性能较好的前提下,进一步提高了玻纤增强PMMA/ABS复合材料的韧性和光泽度。本发明所述高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料更适合制备家电外壳、饰件中的应用。

### 具体实施方式

[0034] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0035] 本发明所采用的试剂、方法和设备,如无特殊说明,均为本技术领域市售常规试剂、方法和设备。

[0036] 以下实施例及对比例中采用的原料如下：

[0037] 聚甲基丙烯酸甲酯PMMA LG化学有限公司，牌号PMMA LG2，熔体流动速率为20g/min

[0038] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物ABS 1巴斯夫，牌号ABS GP-35，熔体流动速率为34g/10min；

[0039] 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物ABS 2LG化学有限公司，牌号ABS HP181，熔体流动速率为43g/min；

[0040] 增韧剂1MBS LG化学有限公司，EM500

[0041] 增韧剂2MAS 安丘东海塑业有限公司，Q500

[0042] 增韧剂3高胶粉 锦湖石油化学有限公司，HR181

[0043] 玻璃纤维巨石集团有限公司，ECS13-03-534C，平均直径13μm

[0044] 润滑剂为酯类润滑剂，市售可得且所有实施例和对比例用的是同一种；

[0045] 抗氧剂为抗氧剂1010和抗氧剂168，抗氧剂1010和抗氧剂168的质量比为1:1，市售可得且所有实施例和对比例用的是同一种；

[0046] 分散剂1乙烯-丙烯共聚物沐冶新材料科技(上海)有限公司，9010-79-1

[0047] 分散剂2含羧基乙烯-丙烯共聚物三井化学，1105A

[0048] 分散剂3乙撑双硬脂酸酰胺河北天宇化工有限公司，EBS扩散粉

[0049] 实施例和对比例的玻纤增强PMMA/ABS复合材料通过如下方法制备得到：

[0050] 按表1和表2的用量将各组分烘干后混合均匀，放入双螺杆机中，螺杆的长径比为40:1，直径为35mm，控制挤出机的转速为300转/分钟，加工温度为160~240℃，挤出冷却造粒，即得高冲击强度玻纤增强PMMA/ABS复合材料。

[0051] 复合材料的性能测试：

[0052] 冲击强度：悬臂梁缺口冲击强度测试标准为ISO 180-2019，测试条件为常温，单位为KJ/m<sup>2</sup>；

[0053] 光泽度：将聚丙烯组合物注塑为测试样板，使用光泽度仪，按照GB/T8807-1988《塑料镜面光泽试验方法》测试60°角的反射数据。

[0054] 表1

[0055]	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实	实
	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施	施

[0056]

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14	例 15	例 16	例 17
	PMMA	42	42	42	42	30	70	42	42	55	42	42	42	42	42	42	42	42
ABS	ABS1	20	/	20	20	20	20	10	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ABS2	/	20	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
增韧剂	增韧剂 1	/	/	25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	增韧剂 2	25	25	/	25	25	25	25	25	25	25	20	25	10	15	45	25	25
分散剂	分散剂 1	3	3	3	/	3	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3
	分散剂 2	/	/	/	3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	玻璃纤维	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	30	10	10	10	10	15
	抗氧化剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	润滑剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0057] 表2

		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
	PMMA	42	42	42	70
ABS	ABS1	20	20	20	20
	ABS2	20	20	20	20
增韧剂	增韧剂 2	25	/	25	25
	增韧剂 3	/	25	/	/
分散剂	分散剂 1	/	3	/	/
	分散剂 3	/	/	3	3
	玻璃纤维	10	10	10	10
	抗氧化剂	0.1	0.1	0.1	0.1
	润滑剂	0.5	0.5	0.5	0.5

[0059] 表3

	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	实施例 9	实施例 10	实施例 11
缺口冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	8.9	8.4	7.9	9.8	9.2	6.8	8.1	9.5	8.1	6.7	7.8

[0060]

	光泽度	86	84	83	80	78	89	87	80	87	78	80
		实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	
[0061]	缺口冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	7.1	6.9	7.2	7.5	8.2	8.4	4.6	4.9	5.1	4.7	
	光泽度	76	84	82	80	86	82	67	71	68	69	

[0062] 从对比例1与实施例1对比可以看出,当不加入分散剂时,即使加入了增韧剂,复合材料的缺口冲击强度只有4.6KJ/m<sup>2</sup>,从对比例2与实施例1对比可以看出,如果采用非甲基丙烯酸甲酯类增韧剂,即使采用了本申请的分散剂,复合材料的缺口冲击强度只有4.9KJ/m<sup>2</sup>,从对比例3与实施例1对比可以看出,如果采用其他常规的分散剂,复合材料的缺口冲击强度也达不到本发明的水平。类似地,从对比例4与实施例6对比也可以看出,如果采用其他常规的分散剂,复合材料的缺口冲击强度也达不到本发明的水平。

[0063] 从实施例1与实施例3对比可以看出,采用MAS作为增韧剂在本发明的体系中比MBS作为增韧剂的增韧效果更好。从实施例1与实施例4对比可以看出,含羧基的乙烯-丙烯共聚物作为分散剂的分散效果优于乙烯-丙烯共聚物分散剂,因此得到的复合材料的韧性更高。从实施例1和实施例10对比可以看出,当分散剂的份数较少时,对韧性的改善不如优选方案(3份)的效果显著。

[0064] 从实施例1与实施例6的对比可以看出,随着体系PMMA含量增加,光泽度提高,但材料的韧性变差,悬臂梁缺口冲击强度下降较多。

[0065] 从实施例1、实施例12、实施例17对比可以看出,当玻纤含量较高时,光泽度也有会有下降的趋势。

[0066] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。