



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115850925 B

(45) 授权公告日 2024.08.13

(21) 申请号 202211581144.1

(22) 申请日 2022.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115850925 A

(43) 申请公布日 2023.03.28

(73) 专利权人 南京旭智材料科技有限公司  
地址 211800 江苏省南京市江北新区研创园团结路99号孵鹰大厦1605室  
专利权人 江苏集萃先进高分子材料研究所有限公司

(72) 发明人 董大鹏 陶慷 臧义文 洪江

(74) 专利代理机构 南京新慧恒诚知识产权代理有限公司 32424

专利代理人 邓唯 胡玲玲

(51) Int.Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

C08K 3/16 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106795274 A, 2017.05.31

CN 114736493 A, 2022.07.12

CN 115304751 A, 2022.11.08

赵晓丽等. 硫酸铝铵-氯化氢反应制备六水氯化铝过程中晶体形貌的研究.《无机盐工业》.2019,第51卷(第5期),28-32.

审查员 朱亚婉

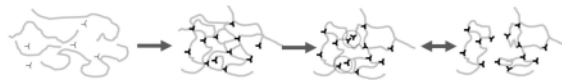
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,由以下按重量份计的各组分制成:聚对苯二甲酸乙二醇酯基体90~95、交联剂2~5份、解联剂2~5份、解联助剂0.07~0.5份和抗氧剂0.5~2份。本发明中的交联剂可将线性PET分子链交联形成体相网络结构,显著提升PET的热变形温度与机械强度,而解联剂可形成动态可交换共价键网络,保证增强后的PET材料在高温下的流动性,从而可以采用传统挤出、注塑等加工成型工艺,不需要额外更改设备,适用于所有加工厂。



1. 一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,其特征在于,由以下按重量份计的各组分制成:聚对苯二甲酸乙二醇酯基体90~95份、交联剂2~5份、解联剂2~5份、解联助剂0.07~0.5份和抗氧化剂0.5~2份;所述交联剂的结构为 $Y(R)_n$ , $n \geq 2$ ,Y为主链,R为羟基、羧基、环氧基中的一种或多种,所述解联剂采用均苯四甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸或2-羟基-3-萘甲酸中的一种,所述解联助剂为纳米氯化铝。

2. 根据权利要求1所述的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,其特征在于,所述聚对苯二甲酸乙二醇酯基体的特性粘度为0.5~1dl/g,端羧基含量小于0.05mmol/g。

3. 根据权利要求2所述的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,其特征在于,所述聚对苯二甲酸乙二醇酯基体为CZ-5011、BG80或TH103中的一种。

4. 根据权利要求1所述的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,其特征在于,所述交联剂为双酚A二缩水甘油醚、2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸或异氰尿酸三缩水甘油酯中的一种。

5. 根据权利要求1所述的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,其特征在于,所述抗氧化剂为抗氧化剂-1010、抗氧化剂-1076或抗氧化剂-3114中的一种。

6. 根据权利要求1所述的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,其特征在于,所述纳米氯化铝的制备步骤具体如下:

S1、将硫酸铝铵和表面活性剂加入到去离子水中,搅拌至完全溶解,得到母液A;

S2、搅拌母液A,同时将氢氧化铵溶液滴加到母液A中,反应得到中间体悬浮液B;

S3、将悬浮液B置于冰水浴中,开启超声探头以及搅拌,滴加盐酸,反应得到纳米氯化铝分散液;

S4、将纳米氯化铝分散液进行真空抽滤,清洗,真空干燥,得到纳米氯化铝。

7. 根据权利要求6所述的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,其特征在于,所述表面活性剂为OP-10、十二烷基苯磺酸钠或吐温-20中的一种。

8. 权利要求1所述的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备方法,其特征在于,包括具体步骤:将聚对苯二甲酸乙二醇酯基体、交联剂、解联剂、解联助剂、抗氧化剂按照一定比例在高混机中混合均匀,得到的混合物加入到螺杆挤出机中共混挤出,造粒,得到高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯。

## 一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,尤其涉及一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为五大工程塑料之一,加工流动性好,耐化学试剂性能优异、价格低廉、可降解,目前已应用到电子、家电、汽车等诸多行业中。但是在实际加工成型过程(如挤出、注射)中,纯PET结晶慢,得到半结晶产品,尺寸稳定性差,热变形温度一般只有60~75℃,一旦超过这个温度,PET就会失去其原本的机械性能,这一缺点极大地限制了PET的实际应用。

[0003] 目前主要从提高结晶度、共混改性增强等方面对PET进行增强耐热改性。通过添加成核剂降低PET成核所需的表面自由能势垒,可有效提高PET结晶度,从而增强PET耐热性。但是成核剂需要配合较高注塑模温,并且周期长,并不能完全解决PET的耐热性问题。采用共混改性增强主要通过合金化与玻纤增强两种方式实现,其中合金化是在PET基体中引入PBT、PC、PPS等高性能树脂形成合金结构,目前PET合金化中往往因为两种树脂基体的相容性问题而导致性能难以达到预期,另外合金化中所用的高性能树脂价格高,无疑也抬升了材料的成本,除此之外,由于引入了第二种聚合物基体导致PET合金难以回收再利用。而采用玻纤增强PET需要对设备进行改造,采用侧喂料,避免玻纤在螺杆剪切下被切断甚至磨碎从而丧失增强效果,玻纤增强PET还会造成PET制品表面毛糙,光泽度下降,限制了PET材料的应用范围。

[0004] 综上所述,为了增强PET综合性能,扩展PET的应用范围,亟需设计出具高效、经济的PET耐热性增强方案。

### 发明内容

[0005] 为解决现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法,通过交联剂将线性聚对苯二甲酸乙二醇酯链段交联形成三维体相结构,抑制链段滑移,提升PET热机械强度。

[0006] 为了实现上述目标,本发明采用如下的技术方案:

[0007] 一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,由以下按重量份计的各组分制成:聚对苯二甲酸乙二醇酯基体90~95份、交联剂2~5份、解联剂2~5份、解联助剂0.07~0.5份和抗氧剂0.5~2份。

[0008] 优选地,前述聚对苯二甲酸乙二醇酯基体的特性粘度为0.5~1dl/g,端羧基含量小于0.05mmol/g。

[0009] 优选地,前述聚对苯二甲酸乙二醇酯基体为CZ-5011、BG80或TH103中的一种。

[0010] 优选地,前述交联剂的结构为Y-R<sub>n</sub> (n≥2),Y为主链,R为羟基、羧基、环氧基中的一种或多种。

- [0011] 优选地,前述交联剂为甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚A二缩水甘油醚、2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸或异氰尿酸三缩水甘油酯中的一种。
- [0012] 优选地,前述解联剂为沸点大于260℃的多官能度芳香酸,采用均苯四甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸或2-羟基-3-萘甲酸中的一种。
- [0013] 优选地,前述抗氧剂为抗氧剂-1010、抗氧剂-1076或抗氧剂-3114中的一种。
- [0014] 优选地,前述解联助剂为纳米氯化铝,其制备步骤具体如下:
- [0015] S1、将硫酸铝铵和表面活性剂加入到去离子水中,搅拌至完全溶解,得到母液A;
- [0016] S2、搅拌母液A,同时将氢氧化铵溶液滴加到母液A中,反应得到中间体悬浮液B;
- [0017] S3、将细胞破碎仪变幅杆置于悬浮液B中,同时将悬浮液B置于冰水浴中,开启超声探头,滴加盐酸,反应得到纳米氯化铝分散液;
- [0018] S4、将纳米氯化铝分散液进行真空抽滤,清洗,真空干燥,得到纳米氯化铝。
- [0019] 优选地,前述表面活性剂为OP-10、十二烷基苯磺酸钠或吐温-20中的一种。
- [0020] 高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备方法,包括具体步骤:将聚对苯二甲酸乙二醇酯基体、交联剂、解联剂、解联助剂、抗氧剂按照一定比例在高混机中混合均匀,将得到的混合物加入到螺杆挤出机中共混挤出,螺杆挤出机中螺杆长径比为 $L/D=40/1 \sim 44/1$ ,造粒,得到聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0021] 本发明的有益之处在于:

- [0022] (1) 本发明通过交联剂将线性聚对苯二甲酸乙二醇酯链段交联形成三维体相结构,抑制链段滑移,显著提升PET的热变形温度与机械强度;解联剂在解联助剂的催化下进行酯交换反应,形成动态共价交联网络,可保证增强后的PET材料在高温下的流动性;
- [0023] (2) 本发明采用交联增强机理,交联剂用量少,性能提升高,不同于合金化,经济性好;不引入第二相树脂基体或者无机增强材料,保证树脂使用全寿命的纯净性,有利于回收再利用;采用动态交联网络,避免了传统热固性交联树脂只能一次成型,不能重复使用的问题。

## 附图说明

- [0024] 图1是本发明中交联剂将线性PET链段交联形成三维体相结构的原理示意图;
- [0025] 图2是本发明中解联剂进行酯交换反应的原理示意图;
- [0026] 图3是实施例1中解联助剂的电子显微镜照片;
- [0027] 图4是实施例1中解联助剂的XRD衍射图谱;
- [0028] 图5是实施例3和对比例3中的PET样条在500℃下加热后的照片。

## 具体实施方式

- [0029] 以下结合附图和具体实施例对本发明作具体的介绍。
- [0030] 本发明的一种高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯,由以下按重量份计的各组分制成:聚对苯二甲酸乙二醇酯基体90~95份、交联剂2~5份、解联剂2~5份、解联助剂0.07~0.5份和抗氧剂0.5~2份。
- [0031] 其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯基体的特性粘度为0.5~1d1/g,端羧基含量小于0.05mmol/g,聚对苯二甲酸乙二醇酯基体为CZ-5011、BG80或TH103中的一种。交联剂的结构

为 $Y-R_n$  ( $n \geq 2$ ),  $Y$ 为主链, $R$ 为羟基、羧基、环氧基中的一种或多种。交联剂为甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚A二缩水甘油醚、2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸或异氰尿酸三缩水甘油酯中的一种。解联剂为沸点大于 $260^\circ\text{C}$ 的多官能度芳香酸,采用均苯四甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸或2-羟基-3-萘甲酸中的一种。抗氧剂为抗氧剂-1010、抗氧剂-1076或抗氧剂-3114中的一种。

[0032] 解联助剂为纳米氯化铝,其制备步骤具体如下:

[0033] S1、将硫酸铝铵和表面活性剂加入到去离子水中,搅拌至完全溶解,得到母液A;

[0034] S2、搅拌母液A,同时将氢氧化铵溶液滴加到母液A中,反应得到中间体悬浮液B;

[0035] S3、将细胞破碎仪变幅杆置于悬浮液B中,同时将悬浮液B置于冰水浴中,开启超声探头,滴加盐酸,反应得到纳米氯化铝分散液;

[0036] S4、将纳米氯化铝分散液进行真空抽滤,清洗,真空干燥,得到纳米氯化铝。

[0037] 优选地,表面活性剂为OP-10、十二烷基苯磺酸钠或吐温-20中的一种。

[0038] 本发明的高强耐热性聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备方法,包括具体步骤:将聚对苯二甲酸乙二醇酯基体、交联剂、解联剂、解联助剂、抗氧剂按照一定比例在高混机中混合均匀,将得到的混合物加入到螺杆挤出机中共混挤出,螺杆挤出机中螺杆长径比为 $L/D=40/1 \sim 44/1$ ,造粒,得到聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0039] 本发明高强PET的增强机理是通过交联剂将线性PET链段交联形成三维体相结构,抑制链段滑移,可显著提升PET的热变形温度与机械强度,原理示意图见图1。解联剂在解联助剂的催化下进行酯交换反应,形成动态共价交联网络,可保证增强后的PET材料在高温下的流动性,可采用高分子常规成型加工工艺,原理示意图见图2。

[0040] 实施例中所用的基体树脂为三房巷的CZ-5011或蓝山屯河的TH103。交联剂为双酚A二缩水甘油酯或异氰尿酸三缩水甘油酯。解联剂为均苯四甲酸或4,4'-二苯醚二甲酸。表面活性剂为OP-10或吐温-20。对比例1中所用玻纤为无碱玻纤HCR-5019,偶联剂为KH-550,相容剂为上海佳易容公司的马来酸酐接枝聚丙烯。对比例3中所用催化剂为日本东曹的多乙烯多胺。

[0041] 实施例1

[0042] 解联助剂纳米氯化铝的制备:

[0043] S1、将10g硫酸铝铵、0.1gOP-10加入到 $30^\circ\text{C}$ 、100ml去离子水中,搅拌至完全溶解得到母液A;

[0044] S2、以20rpm的速率搅拌母液A,同时将pH值为12-13的氢氧化铵溶液共计450ml以3~6滴每秒的速度加入到母液A中,反应得到中间体悬浮液B;

[0045] S3、将100W,20KHz的细胞破碎仪变幅杆置于悬浮液B中,同时将悬浮液B置于冰水浴中,开启超声探头,同时以1~3滴每秒的速率滴加1M的盐酸共计50ml,反应完成得到纳米氯化铝分散液;

[0046] S4、将纳米氯化铝分散液进行真空抽滤,用去离子水清洗4~5次,在 $60^\circ\text{C}$ 下真空干燥,得到纳米氯化铝。

[0047] 将聚对苯二甲酸乙二醇酯基体、交联剂、解联剂、解联助剂纳米氯化铝、抗氧剂按照一定比例在高混机中混合均匀,将得到的混合物加入到螺杆挤出机中共混挤出,螺杆挤出机中螺杆长径比为 $L/D=44/1$ ,造粒,得到聚对苯二甲酸乙二醇酯,各组分分配比见表1。

[0048] 表1制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的各组分分配比

[0049]	组分	基体	交联剂	解联剂	解联助剂	抗氧剂
	原料	CZ-5011	双酚A二缩水甘油酯	均苯四甲酸	纳米氧化铝	抗氧剂-1010
	比例(质量份)	94.9	2	2	0.1	1

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例中解联助剂纳米氧化铝的制备步骤与实施例1相同,具体区别在于:表面活性剂为吐温-20以及制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的具体组分配比不同,各组分配比见表2。

[0052] 表2制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的各组分配比

[0053]	组分	基体	交联剂	解联剂	解联助剂	抗氧剂
	原料	CZ-5011	双酚A二缩水甘油酯	均苯四甲酸	纳米氧化铝	抗氧剂-1010
	比例(质量份)	90.7	5	3	0.3	1

[0054] 实施例3

[0055] 本实施例中解联助剂纳米氧化铝的制备步骤与实施例1相同,具体区别在于:制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的具体组分和配比不同,各组分配比见表3。

[0056] 表3制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的各组分配比

[0057]	组分	基体	交联剂	解联剂	解联助剂	抗氧剂
	原料	TH103	异氰尿酸三缩水甘油酯	均苯四甲酸	纳米氧化铝	抗氧剂-1010
	比例(质量份)	92.7	3	3	0.3	1

[0058] 对比例1

[0059] 本对比例采用传统的玻纤增强聚对苯二甲酸乙二醇酯:将KH-550与玻纤预先混合均匀,然后采用侧喂料方式加入到螺杆挤出机中,螺杆长径比为28,得到聚对苯二甲酸乙二醇酯,各组分配比见表4。

[0060] 表4制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的各组分配比

[0061]	原料	CZ-5011	无碱玻纤	KH-550	相容剂	CZ-5011
	比例(质量份)	60	30	5	5	60

[0062] 对比例2

[0063] 本对比例中解联助剂纳米氧化铝的制备步骤与实施例3相同,具体区别在于:制备聚对苯二甲酸乙二醇酯时未添加交联剂,各组分配方见表5。

[0064] 表5制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的各组分配比

[0065]	组分	基体	解联剂	解联助剂	抗氧剂
	原料	TH103	均苯四甲酸	纳米氧化铝	抗氧剂-1010

[0066]	比例(质量份)	92.7	3	0.3	1
--------	---------	------	---	-----	---

[0067] 对比例3

[0068] 本对比例中解联助剂纳米氧化铝的制备步骤与实施例3相同,具体区别在于:制备聚对苯二甲酸乙二醇酯时未添加解联剂和解联助剂,直接采用交联的方案制备增强PET,各组分配方见表6。

[0069] 表6制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的各组分配比

[0070]	原料	TH-103	异氰尿酸三缩水甘油酯	多乙烯多胺	抗氧剂-1010
	比例(质量份)	92.7	6	1	1

[0071] 性能测试试验:分别对实施例1~3和对比例1~3中制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯进行性能测试,测试结果见表7。

[0072] 表7聚对苯二甲酸乙二醇酯的性能测试

检测项目	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2	对比例3	测试方法
比重(g/cm <sup>3</sup> )	1.4	1.4	1.42	1.62	1.4	1.45	ASTM-D792
拉伸强度(MPa)	167	165	167	132	103	160	ASTM-D638
弯曲强度(MPa)	240	252	262	210	147	273	ASTM-D790
[0073] 23℃悬臂梁缺口冲击强度(J/m)	120	102	117	71	56	132	ASTM-D256
热变形温度(0.45MPa)(°C)	224	232	241	199	89	320	ASTM-D648
热变形温度(1.8MPa)(°C)	207	219	223	183	76	289	ASTM-D648

[0074] 通过实施例1和对比例1相对比可以看出,采用玻纤增强首先需要采用侧喂料,需要增加喂料装置并对设备进行改造。另外,玻纤的密度要远高于聚合物,因此对比例1采用玻纤增强得到的PET材料比重也随着增加,严重影响了PET轻量化应用。虽然对比例1中也采用各种相容剂提升相容性,但是仍不可避免,综合来看,对比例1中的PET机械性能与耐热性全都低于实施例1得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0075] 通过实施例3和对比例2相对比可以看出,制备聚对苯二甲酸乙二醇酯时添加交联剂可有效提升PET的热变形温度与机械强度,这是因为交联剂将线性PET链段交联形成三维体相结构,可抑制链段滑移。

[0076] 通过实施例3和对比例3相对比可以看出,对比例3采用直接交联到热固性的PET性能要优于本发明采用的方法,但是热固性的PET无法再次熔融加工。将对比例3和实施例3样条同时放在500℃下,实施例3出现软化流动的现象,这是因为在高温下解联剂在解联助剂的催化下进行酯交换反应,形成动态共价交联网络,从而保证增强后的PET材料在高温下的流动性,而对比例3只是出现翘曲和表面氧化,没有任何变软流动,因此无法进行二次加工,如图5所示,对比例3不适合目前的挤出、注塑工艺,严重限制了PET的使用。

[0077] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0078] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和优点。本行业的技术人员应该了解,上述实施例不以任何形式限制本发明,凡采用等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案,均落在本发明的保护范围内。



图1

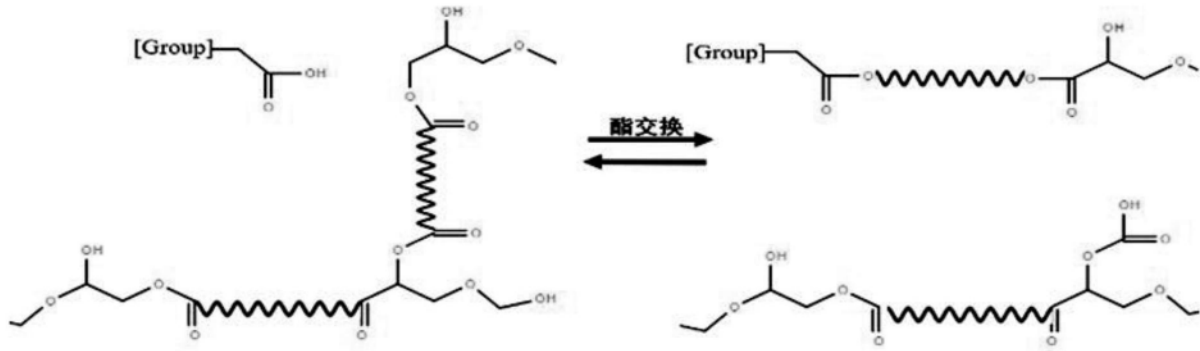


图2

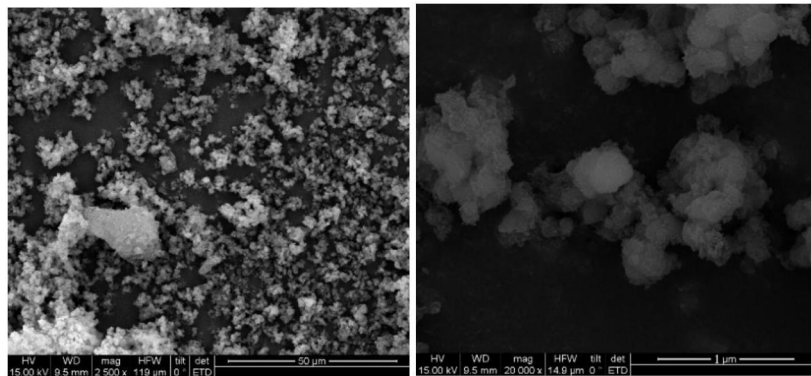


图3



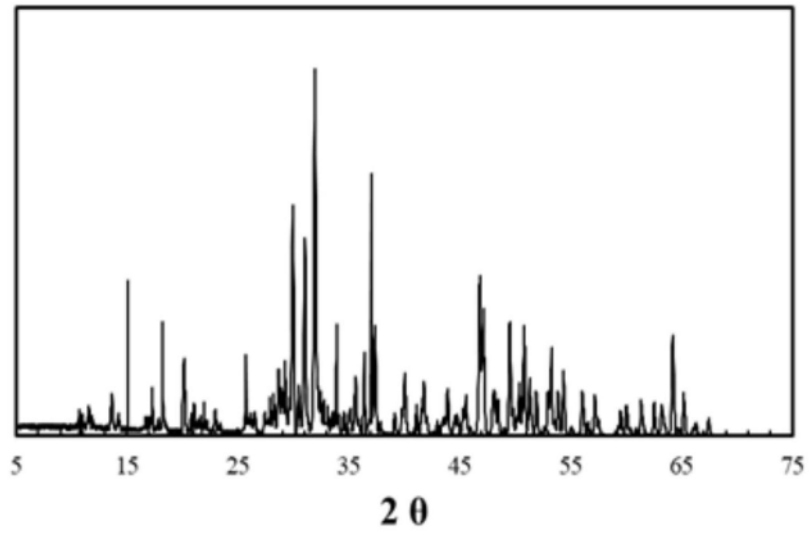


图4

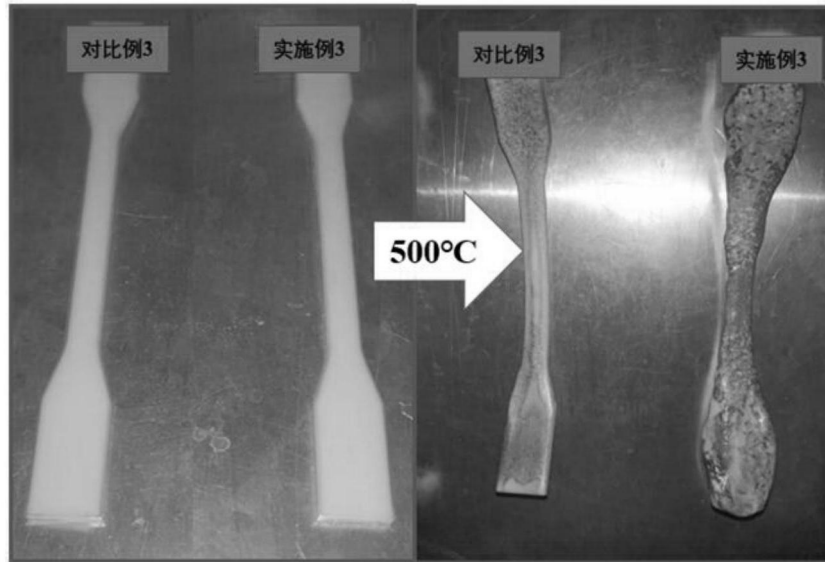


图5