



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101805504 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201010146227. 9

(22) 申请日 2010. 04. 07

(73) 专利权人 深圳市科聚新材料有限公司

地址 518000 广东省深圳市宝安区福永镇富桥工业区三区二期 A19 栋

(72) 发明人 徐东 贺永 谭善兴

(74) 专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理有限公司 44260

代理人 杜启刚

WO 96/26981 A1, 1996. 09. 06, 权利要求 1-9 项.

CN 101007893 A, 2007. 08. 01, 权利要求 1-6.

CN 101475739 A, 2009. 07. 08, 权利要求 1-26.

贾润礼等. 几种反应型相容剂及其在聚合物共混改性中的应用. 《高分子通报》. 2003, (第 3 期),

审查员 吴浩

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006. 01)

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 51/08 (2006. 01)

C08K 13/06 (2006. 01)

C08K 7/14 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101096445 A, 2008. 01. 02, 权利要求 1-10.

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

一种玻纤增强聚碳酸酯材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种玻纤增强聚碳酸酯材料及其制备方法。玻纤增强聚碳酸酯材料按重量百分比由下述组分组成：聚碳酸酯 14%~88.4%，玻纤 5%~30%，聚酯 3%~25%，MBS 增韧剂 1%~8%，滑石粉 0.5%~6%，接枝聚酯 1%~8%，相容剂 1%~7%，加工助剂 0.1%~2%。本发明玻纤增强聚碳酸酯材料与现有技术相比，具有良好表面外观，同时具有较好的力学性能，尤其是具有较好的刚性和冲击韧性和较高的热变形温度，在家电、汽车等领域具有良好的应用前景。

CN 101805504 B

1. 一种玻纤增强聚碳酸酯材料,其特征在于,按重量百分比由下述组分组成:

聚碳酸酯 14%~88.4%,玻纤 5%~30%,聚酯 3%~25%,MBS 增韧剂 1%~8%,滑石粉 0.5%~6%,接枝聚酯 1%~8%,相容剂 1%~7%,加工助剂 0.1%~2%;

在 75℃ 以上的温度下,将已经稀释好的硅烷系偶联剂和 / 或钛酸酯系偶联剂对所述的滑石粉进行表面活化处理、滑石粉的粒度在 1250 目至 5000 目之间,所述的聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯中的至少一种;所述的接枝聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯中的至少一种与马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的产品,接枝率 5%~20%;所述的相容剂为甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸酐和高密度聚乙烯的三元接枝产品,接枝率为 2%~12%。

2. 根据权利要求 1 所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的聚碳酸酯为粘均分子量为 20000~30000 的双酚 A 型聚碳酸酯,熔融指数为 18g/10min 以上,悬臂梁缺口冲击强度 600J/m 以上;所述的玻纤为短切玻纤,短切长度 3~24mm,单丝直径 5~15um。

3. 根据权利要求 1 所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的 MBS 增韧剂为甲基丙烯酸甲酯、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物。

4. 根据权利要求 1 所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,其特征在于,所述的加工助剂包括抗氧剂四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、抗氧剂三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、防玻纤外露剂 TAF 中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一权利要求所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,其特征在于,各组分的优选的重量配比为:聚碳酸酯 45%~79.8%,玻纤 8%~20%,聚酯 5%~15%,MBS 增韧剂 2%~5%,滑石粉 1%~3%,接枝聚酯 2%~6%,相容剂 2%~5%,加工助剂 0.2%~1%。

6. 一种权利要求 1 所述玻纤增强聚碳酸酯材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a:将聚碳酸酯、聚酯分别于 120℃ 鼓风干燥 4~8 小时;

b:制备接枝聚酯;

c:制备相容剂;

d:活化预处理滑石粉;

e:按权利要求 1 所述的重量配比称取 a 步骤干燥好的聚碳酸酯、聚酯, MBS 增韧剂、滑石粉、接枝聚酯、相容剂、加工助剂;

f:将上述称好的原材料投入到高速混合器中干混 3~5min;

g:将 f 中混合好的原料投入到双螺杆挤出机的加料斗,短切玻纤从双螺杆挤出机的侧喂料口加入,经熔融挤出,造粒;通过加料斗和侧喂料这两者的加料比例控制所生产出来的玻纤增强聚碳酸酯中的玻纤含量达到权利要求 1 所述的玻纤含量;生产加工工艺如下:双螺杆挤出机一区温度 245~280℃,二区温度 245~280℃,三区温度 245~280℃,四区温度 245~280℃,机头 245~280℃,停留时间 2~3min,压力为 12~18MPa。

7. 根据权利要求 6 所述玻纤增强聚碳酸酯材料的制备方法,其特征在于,制备相容剂的步骤包括按重量百分比称取甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸酐 49.7~49.85%,高密度聚乙烯 49.7~49.85%,接枝引发剂 0.3~0.6%,由双螺杆挤出机生产,加工工艺为:一区

温度 220 ~ 230℃, 二区温度 235 ~ 240℃, 三区温度 245 ~ 250℃, 四区温度 245 ~ 250℃, 机头温度 245℃, 主机转速为 150 转 / 分钟, 螺杆长径比为 40 : 1。

8. 根据权利要求 6 所述玻纤增强聚碳酸酯材料的制备方法, 其特征在于, 制备接枝聚酯的步骤包括按重量百分比称取甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸酐 49.7 ~ 49.85%, 聚酯 49.7 ~ 49.85%, 接枝引发剂 0.3 ~ 0.6%, 由双螺杆挤出机生产, 加工工艺为: 一区温度 220 ~ 230℃, 二区温度 235 ~ 240℃, 三区温度 245 ~ 250℃, 四区温度 245 ~ 250℃, 机头温度 245℃, 主机转速为 150 转 / 分钟, 螺杆长径比为 40 : 1。

## 一种玻纤增强聚碳酸酯材料及其制备方法

### [ 技术领域 ]

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种玻纤增强聚碳酸酯材料及其制备方法。

### [ 背景技术 ]

[0002] 聚碳酸酯是通用工程塑料的重要品种,综合性能优良,具有较高的冲击强度和良好的透明性,能在较宽的温度范围内保持很高的机械强度、良好的电性能、较高的尺寸稳定性和良好的成型加工性能,其应用领域也不断拓展,目前已经在家用电器、汽车材料、OA 领域等各种用途中。

[0003] 聚碳酸酯由分子结构的不同,可以分为脂肪族聚碳酸酯、脂环族聚碳酸酯、芳香族聚碳酸酯,但到目前为止,只有双酚 A 型的芳香族聚碳酸酯获得了工业化生产,因此,除非特指,工程塑料上的聚碳酸酯都是指双酚 A 型的芳香族聚碳酸酯,简称为 PC。

[0004] PC 材料具有良好的力学性能、热性能及电性能,尤其是具有良好的冲击韧性、刚性、尺寸稳定性,耐低温  $-40^{\circ}\text{C}$ 、维卡软化点在  $150^{\circ}\text{C}$  以上。但是,PC 的某些缺点,如对缺口敏感、耐疲劳性能不足、用于生产精密部件时稍显尺寸稳定性不足,对于改善这些缺陷来说,玻纤填充以增强 PC 是一种重要的改性方式。玻纤增强后的 PC 材料,刚性得到很好的提高,线性膨胀系数大大减少,磨具收缩率显著降低,耐磨性和耐溶剂性有一定的特升,同时克服了 PC 不耐应力开裂和不耐疲劳的缺陷,极大地拓展了 PC 材料在精密部件领域的应用。

[0005] 然而,PC 是非结晶性材料,注塑生产的冷却过程中,其内部分子链运动处于紊乱、而非一定规则的取向,因此在玻纤增强 PC 材料的注塑的冷却过程中,PC 的分子链不能沿着玻纤方向取向、冷却,同时,由于玻纤增强 PC 材料的流动性极低、PC 材料与玻纤的表面相容性不足,也导致了材料内部的玻纤不能均匀地分布,这就导致了材料的力学性能偏低,玻纤容易浮现在制件的表面、出现所谓的玻纤纹,极为严重的影响了产品制件的表面美观程度。

[0006] 目前,国内外对于解决此浮纤问题的主要手段是,用玻纤增强 PC/PBT 合金代替玻纤增强 PC 材料。但是,玻纤增强 PC/PBT 材料的力学性能相对玻纤增强 PC 材料而言,是很大的降低,尤其是在材料的刚性和耐热温度方面降低的太多;用矿纤增强 PC 材料替代玻纤增强 PC 材料,如用硅晶须,则极大的降低了材料的韧性、耐热性,对刚性也没有明显的提升作用,如用绢云母、玄武岩纤维等,虽然在强度方面相对用玻纤增强 PC 相差的不多,但是表面的“难看”程度也与浮纤相差无几。

### [ 发明内容 ]

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种良好表面外观的玻纤增强聚碳酸酯材料。同时,这种玻纤增强聚碳酸酯材料具有较好的力学性能,尤其是具有较好的刚性和冲击韧性、较高的热变形温度。

[0008] 本发明另一个要解决的技术问题是提供上述玻纤增强聚碳酸酯材料的制备方法。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是,一种玻纤增

[0010] 强聚碳酸酯材料,按重量百分比由下述组分组成:

[0011] 聚碳酸酯 14%~88.4%,玻纤 5%~30%,聚酯 3%~25%,MBS 增韧剂 1%~8%,滑石粉 0.5%~6%,接枝聚酯 1%~8%,相容剂 1%~7%,加工助剂 0.1%~2%。

[0012] 以上所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,所述的聚碳酸酯为粘均分子量为 20000~30000 的双酚 A 型聚碳酸酯,熔融指数为 18g/10min 以上,悬臂梁缺口冲击强度 600J/m 以上;所述的玻纤为短切玻纤,短切长度 3~24mm,单丝直径 5~15 $\mu$ m;所述的滑石粉为经过活化预处理且粒度在 1250 目至 5000 目之间。

[0013] 以上所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,所述的的聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯中的至少一种;所述的 MBS 增韧剂为甲基丙烯酸甲酯、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物。

[0014] 以上所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,所述的接枝聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯中的至少一种与马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝的产品,接枝率 5%~20%。

[0015] 以上所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,所述的相容剂为甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸酐和高密度聚乙烯接枝的产品,接枝率为 2%~12%。

[0016] 以上所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,所述的加工助剂包括抗氧剂四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、抗氧剂三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、改性乙撑双硬脂酰胺中的一种或多种。

[0017] 以上所述的玻纤增强聚碳酸酯材料,各组分的优选的重量配比为:聚碳酸酯 45%~79.8%,玻纤 8%~20%,聚酯 5%~15%,MBS 增韧剂 2%~5%,滑石粉 1%~3%,接枝聚酯 2%~6%,相容剂 2%~5%,加工助剂 0.2%~1%。

[0018] 一种上述玻纤增强聚碳酸酯材料制备技术方案,包括以下步骤:

[0019] a:将聚碳酸酯、聚酯分别于 120 $^{\circ}$ C 鼓风干燥 4~8 小时;

[0020] b:制备接枝聚酯;

[0021] c:制备相容剂;

[0022] d:活化预处理滑石粉;

[0023] e:按权利要求 1 所述的重量配比称取 a 步骤干燥好的聚碳酸酯、聚酯, MBS 增韧剂、滑石粉、接枝聚酯、相容剂、加工助剂;

[0024] f:将上述称好的原材料投入到高速混合器中干混 3~5min;

[0025] g:将 f 中混合好的原料投入到双螺杆挤出机的加料斗,短切玻纤从双螺杆挤出机的侧喂料口加入,经熔融挤出,造粒;通过加料斗和侧喂料这两者的加料比例控制所生产出来的玻纤增强聚碳酸酯中的玻纤含量达到权利要求 1 所述的玻纤含量;生产加工工艺如下:双螺杆挤出机一区温度 245-280 $^{\circ}$ C,二区温度 245-280 $^{\circ}$ C,三区温度 245-280 $^{\circ}$ C,四区温度 245-280 $^{\circ}$ C,机头 245-280 $^{\circ}$ C,停留时间 2~3min,压力为 12-18MPa。

[0026] 以上所述玻纤增强聚碳酸酯材料的制备方法,制备相容剂的步骤包括按重量百分比称取甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸酐 49.7~49.85%,高密度聚乙烯 49.7~49.85%,接枝引发剂 0.3~0.6%,由双螺杆挤出机生产,加工工艺为:一区温度 220~230 $^{\circ}$ C,二区温度 235~240 $^{\circ}$ C,三区温度 245~250 $^{\circ}$ C,四区温度 245~250 $^{\circ}$ C,机头温度 245 $^{\circ}$ C,主机转速为 150 转/分钟,螺杆长径比为 40:1。

[0027] 以上所述玻纤增强聚碳酸酯材料的制备方法,制备接枝聚酯的步骤包括按重量百分比称取甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸酐 49.7 ~ 49.85%,聚酯 49.7 ~ 49.85%,接枝引发剂 0.3 ~ 0.6%,由双螺杆挤出机生产,加工工艺为:一区温度 220 ~ 230℃,二区温度 235 ~ 240℃,三区温度 245 ~ 250℃,四区温度 245 ~ 250℃,机头温度 245℃,主机转速为 150 转 / 分钟,螺杆长径比为 40 : 1。。

[0028] 本发明玻纤增强聚碳酸酯材料与现有技术相比,具有良好表面外观,同时具有较好的力学性能,尤其是具有较好的刚性和冲击韧性和较高的热变形温度,在家电、汽车等领域具有良好的应用前景。

### [ 具体实施方式 ]

[0029] 在本发明中,聚碳酸酯可以使用 TEIJIN 的 1225L, BAYER 的 2405, DOW 的 201-15。

[0030] 为了使制得的增强 PC 材料的冲击强度得到进一步的提高,本发明中使用了具有核壳型的 MBS 弹性体作为增韧剂,其中内核是玻璃化转变温度在 10℃ 以下的甲基丙烯酸甲酯,作为冲击碰撞过程中的能量吸收体,外壳是苯乙烯和丁二烯这两刚性组分,增加增韧剂与外界树脂基体的相容性。同时, MBS 除了改善材料的冲击韧性,同时由于外壳的苯乙烯组分与其他组分的良好相容性,进而使 MBS 对材料中玻纤、其他组分和助剂与树脂基体的相容性具有很好的改善作用。在本发明中, MBS 增韧剂的添加比例为 1% ~ 8% 重量份,在可以很明显的提升玻纤增强 PC 材料的冲击韧性的同时,对材料的耐热温度并未非常明显的降低,在对比实验中可以看出,相比未添加 MBS 增韧剂的耐热温度只是小量的降低了 3℃ 左右;而且,加入 MBS 增韧剂之后,该材料的表面有所改善,说明 MBS 对于改善玻纤在该材料的表面分布和该材料中各组分之间的相容性具有一定的作用。

[0031] 这种 MBS 弹性体在市场上有比较多厂家和型号的可供选用,如三菱丽阳株式会社的 C-223A, Rohm Haas 公司生产的 2691A, SABIC 公司的 B-338 等。对于添加相同比例的对比实验,上述三个产品对本发明中的玻纤增强 PC 材料的影响大致相当。

[0032] 本发明中,为了提高玻纤在 PC 材料中的分布效果,添加了满足一定要求的滑石粉。

[0033] 滑石粉都是从天然的滑石中磨粉出来的。滑石主要成分是含水的矽酸镁,分子式为  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ , 以氧化物表示为  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 。滑石属单斜晶系,晶体呈假六方或菱形的片状,通常成致密的块状、叶片状、放射状、纤维状集合体。无色透明或白色,但因含少量的杂质而呈现浅绿、浅黄、浅棕甚至浅红色;解理面上呈珍珠光泽。具有润滑性、抗黏、助流、耐火性、抗酸性、绝缘性、熔点高、化学性不活泼、遮盖力良好、柔软、光泽好、吸附力强等优良的物理、化学特性,由于滑石的结晶构造是呈层状的,所以具有易分裂成鳞片的趋向和特殊的滑润性。滑石粉形状是片状,所以具有较高的刚度,尺寸稳定性和耐热温度,增强效果好;

[0034] 由于滑石粉具有的片状、润滑等结构和性能上的特征,在本发明中能够起到一定的润滑作用,对玻纤在该增强 PC 材料中的均匀分布有一定的改善作用;同时,由于滑石粉具有较高的刚性等增强效果,因此可以少量部分的替代以减少该增强 PC 中玻纤的加入,同样对该增强 PC 材料所制得的制件的表面效果有一定的改善作用。

[0035] 滑石粉的选用方面,也有一定的要求。首先是粒径,也就是滑石粉的细度。滑石粉

的粗细对填充塑料的性能是有明显影响的,随着粒径尺寸降低,填充塑料的拉伸强度和模量都有显著提高,但滑石粉过细,会使表面处理的任务加重,如果表面处理不好,反而会造成性能不佳,还会影响加工流动性。因此滑石粉的细度要适宜,以能满足材料性能和加工性能要求为前提,并非越细越好。在本申请中所使用的滑石粉,需要在 1250 目以上。粒径过大,则对该 PC 材料的力学性能和表面效果会产生过多的不良效果;粒径过小,如 5000 目以上的超细滑石粉,则由于在该 PC 材料中的分散效果难以满足,表面活化处理的任务加重,且价格过高,添加滑石粉适得其反。在本发明中,滑石粉在性价比和各项性能较均衡的粒径选择是 2000 目或 2500 目。

[0036] 在滑石粉的使用中,为了达到目标中所期望得到的力学性能和表面分散效果,必须对滑石粉进行表面的活化预处理:在较高的温度下,将已经稀释好的偶联剂,如硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等偶联剂对滑石粉进行表面活化处理。作为这种硅烷系偶联剂,可以优选出端基为环氧基团的硅烷偶联剂,另外也可以选用端基为氨基的硅烷偶联剂,也可以选用两种偶联剂的混合物。必须说明的是,在本发明的实施中,端基为环氧基团或者氨基的硅烷偶联剂在对滑石粉的表面活化效果方面,是相差无几的,所不同的是,端基为氨基的硅烷偶联剂相较端基为环氧基团的硅烷偶联剂更加耐高温一些。硅烷系偶联剂和钛酸酯系偶联剂在对滑石粉的表面活化处理的效果方面,表现为对最终产品的力学性能的影响稍有差异,经硅烷类偶联剂活化处理后得到的玻纤增强聚碳酸酯材料的刚性得到了一定程度的提高,而钛酸酯类偶联剂的结果则是冲击韧性有一定程度的改善。考虑到本发明中提到的玻纤增强材料需要使用在对耐热有一定要求的场合,而材料的韧性则可以通过调整增韧剂用量比较好的达到要求,因此优选端基为环氧基团的硅烷系偶联剂。

[0037] 对于活化处理的过程,本发明优选的条件为:75℃以上,如选用 80℃,加入适量的硅烷系偶联剂后,在高速搅拌器中混合 2 小时左右;经过处理后的滑石粉粒子表面为非极性状态,与工程塑料树脂基体具有良好的相容性。未处理的滑石粉表面是极性的,经过偶联剂活化处理后的滑石粉表面是非极性的,因此,作为检验活化处理的结果优劣程度的最简便的考核方式,是将处理后的滑石粉撒在清水上面,如果滑石粉漂浮在水面上,则表明滑石粉的表面已经是很好的极性状态,偶联剂已经对滑石粉进行了很好的活化处理。

[0038] 硅烷偶联剂可以用通式:Y(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiX<sub>3</sub>表示,此处,n=0~3;X-可水解的基团;Y-有机官能团,能与树脂起反应。X通常是氯基、甲氧基、乙氧基、甲氧基乙氧基、乙酰氧基等,这些基团水解时即生成硅醇(Si(OH)<sub>3</sub>),而与无机物质结合,形成硅氧烷。Y是乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基或脲基。这些反应基可与有机物质反应而结合。因此,通过使用硅烷偶联剂,可在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”,把两种性质悬殊的材料连接在一起提高复合材料的性能和增加粘接强度的作用。

[0039] 钛酸酯偶联剂可用通式:ROO(4-n)Ti(OX-R'Y)<sub>n</sub>(n=2,3)表示;其中RO-是可水解的短链烷氧基,能与无机物表面羟基起反应,从而达到化学偶联的目的;OX-可以是羧基、烷氧基、磺酸基、磷基等,这些基团很重要,决定钛酸酯所具有的特殊功能,如磺酸基赋予有机物一定的触变性;焦磷酸基有阻燃,防锈,和增强粘接的性能;亚磷酸基可提供抗氧、耐燃性能等,因此通过OX-的选择,可以使钛酸酯兼具偶联和其他特殊性能;R'-是长碳键烷基,它比较柔软,能和有机聚合物进行弯曲缠结,使有机物和无机物的相容性得到改善,提高材料的抗冲击强度;Y是羟基、氨基、环氧基或含双键的基团等,这些基团连接在

钛酸酯分子的末端,可以与有机物进行化学反应而结合在一起。应用在塑料行业,可使填料得到活化处理,从而提高填充量,减少树脂用量,降低制品成本,同时改善加工性能,增加了制品光泽,提高了质量。

[0040] 这样的偶联剂,在市场上可以有很多的选择,如,硅烷类的偶联剂可以选择国内的 KH-550、KH-560、KH-570,国外 A-1100、A-187、A-174、KR-TTS、KR-138(美国联合碳化物公司),Z-6011、SH-6030(美国道康宁化学公司),KBM-903、KBM-403、KBM-503(日本信越化学工业株式会社)等。

[0041] 在本发明中所加入的聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯中的至少一种。添加适量的聚酯,至少产生以下效果:(1)降低聚碳酸酯材料的粘度,从而降低加工温度,降低加工条件的苛刻程度;(2)由于与(1)同样理由,可以减少由于过高温度引起的材料的热老化;(3)相较于聚碳酸酯而言,聚酯的流动性较高,因此,因此在玻纤增强聚碳酸酯改性、注塑过程中,聚酯“跑”在了整个玻纤增强聚碳酸酯材料熔体的前面,使材料的最表层覆盖的是聚酯而非玻纤,提升了表面效果;(4)聚酯为结晶性材料,在玻纤增强聚碳酸酯材料熔胶的冷却过程将结晶取向,从而“迫使”其附近的玻纤也“跟着”有序排列,而非零散的排列;(5)加入适量的聚酯,对所期望的玻纤增强聚碳酸酯材料的韧性、刚性、耐热性能,并不会造成意想不到、超出预期的对性能的降低。

[0042] 聚酯为结晶聚合物,而 PC 为非晶聚合物,因此 PC/ 聚酯属典型的非晶与结晶聚合物共混体系,其界面粘结不良,冲击强度低,需要加入第三组分改进相容性,以提高共混物的力学性能。聚酯与 PC 在熔融共混时会发生酯交换反应,聚酯在生产过程中残余的钛催化剂对 PC、聚酯之间的酯交换反应又起到催化作用,两者主要发生的是直接的酯交换反应而生成嵌段共聚酯,该嵌段共聚酯能够对 PC 和聚酯之间的相容性起到一定的改善作用。但是,该嵌段共聚酯的嵌段共聚程度是随机的,随熔融共混挤出的生产设备、加工工艺和环境条件的改变而有较大的差异,因此需要加入合适的相容剂,使相容性能够稳定地达到预期的效果。

[0043] 在本发明中,使用了少量接枝聚酯以提高聚酯与 PC、玻纤与 PC 的界面相容性。这样的接枝聚酯材料,是甲基丙烯酸缩水甘油酯(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、马来酸酐(马来酸酐)双官能化的接枝聚酯。

[0044] 为了提高各组分之间的相容性,本发明中还使用了聚酯、PC 以外的接枝共混物作为相容剂,如酸酐接枝聚苯乙烯(PS),橡胶接枝 PS 等。进一步详细说明的是,本发明中相容剂所使用的是接枝反应活性较高、接枝性能较好的马来酸酐类的接枝相容剂,通过引入强极性反应性基团,使材料具有高的极性和反应性,是一种高分子界面偶联剂、相容剂、分散促进剂。具体地,可以列举出马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯、高密度聚乙烯三元共聚物,接枝率为 1.5%~12%。从实际的使用效果来看,此相容剂除了对本发明中提到的玻纤增强 PC 材料中的 PC 和聚酯起到界面增容的作用,还对 PC 树脂与滑石粉、PC 树脂与玻纤的相容性起到了很好的改善作用,由滑石粉决定的表面的光亮程度得到提高,表面的玻纤纹排布的有序性也有所提高。

[0045] 接枝聚酯材料,再配合使用相容剂,以及上述提到的活化滑石粉等措施,很好的确保了本发明中提到的各组分之间的相容性。



[0046] 为了使本发明中提到的玻纤增强 PC 材料,在生产过程中具有良好的加工性能,以及得到的产品制件能达到预期的长期使用性能,加入了适量的加工助剂:防玻纤外露剂、抗氧剂。防玻纤外露剂改性乙撑双硬脂酰胺(TAF)起到防止玻纤外露,提高加工流动性,降低螺杆扭矩,提高制品表面光洁度的作用;抗氧剂能有效地抑制或降低塑料大分子的氧化反应速度,显著地提高塑料材料的耐热性能,延缓塑料材料的降解、老化过程,延长塑料制品使用寿命。抗氧剂为四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯,亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯),选用 Ciba 公司生产,商品牌号分别为 Irganox1010,和 Irganox168。

[0047] 本发明所提供的玻纤增强聚碳酸酯材料,可以通过粒料注塑成型得到各种产品,所制得的产品具有良好的表面外观、刚性、韧性、耐热性能,在广泛的领域中具有非常实用的价值,尤其是在以下领域中:

[0048] (1)、液晶显示器边框以及类似的制件。液晶显示器边框属于薄壁型、长条形的产品,这样的产品一般是白色的、需要光滑的表面以保证良好的外观,因此对玻纤增强 PC 材料的表面浮纤需要很好的控制;这样的产品因需要轻量化,因此制件一般都是薄壁型、长条形的,这就要求使用的玻纤增强 PC 材料具有非常好的流动性;基于薄壁型、长条形的结构特征,所使用的材料需要有很强的刚性和尺寸稳定性;很多该结构的产品都是以攻螺丝或者卡口式的设计来做为整个最终产品的连接方式,因此对所使用的材料在冲击韧性和抗应力开裂能力方面有较高的要求;另外,由于这类制件都有发热的过程,如液晶显示器中的液晶屏、显像管在通电过程的发热,因此对所使用材料的耐热有较高的要求,尤其要求所使用材料在较高的使用温度条件下仍然能够保持良好的尺寸稳定性和刚性。本发明中提到的玻纤增强聚碳酸酯材料,具有良好的表面外观、力学性能、耐热性能、尺寸稳定性和加工流动性,特别适用于生产液晶显示器边框这类薄壁型、长条形的产品。对于这些产品制件,使用的材料的组分,特别优选高流动性的 PC 材料(熔融指数 18g/10min 以上)、少量高刚性的聚酯如聚萘二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸丁二醇酯。

[0049] (2)、电表外壳以及类似的制件。电表外壳按使用场合的不同,可以使用 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、玻纤增强 PC。但是,使用不同的材料类型,最终产品制件的注塑模具大多有一个相同的特点:结构的复杂程度与注胶口的分布严重的不匹配,因此对所使用的材料要求非常高的流动性;注胶口的简单、而结构的复杂,则更是容易在注胶口的周围产生一圈圈的“白花花”的玻纤纹;另外,在韧性、刚性、耐热方面也对材料提出了较高的要求。本发明中提到的玻纤增强聚碳酸酯材料,具有良好的加工流动性、表面外观,以及力学性能、耐热性能和尺寸稳定性,特别适用于生产电表外壳以及类似的结构复杂、注胶口分布简单的产品制件。对于这些产品制件,所使用的材料组分中,特别优选添加较高含量的高流动性聚对苯二甲酸丁二醇酯材料、较高含量的滑石粉。

[0050] (3)、精密仪器的外部按钮等制件。这类制件产品结构较小、较复杂、且多数为黑色的,因此对表面外观、产品流动性和尺寸稳定性要求特别严格。本发明中提到的玻纤增强聚碳酸酯材料,具有良好的加工流动性、表面外观、尺寸稳定性,以及力学性能和耐热性能,特别适用于生产精密仪器的外部按钮等制件。

[0051] 以下举出具体的实施案例及评价表征方式,以详细的说明本发明。

[0052] 实施例 1 至实施例 10 的组分及含量如表 1 所示,制作过程为:

[0053] a:先将 PC、聚酯分别于 120℃鼓风干燥 4~8 小时;

[0054] b:制备接枝聚酯:

[0055] 具体如下:甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸酐总含量 49.7 ~ 49.85%, 聚酯 49.7 ~ 49.85%, 接枝引发剂 DCP 0.3 ~ 0.6%, 由双螺杆挤出机生产, 加工工艺如下:一区温度 220 ~ 230°C, 二区温度 235 ~ 240°C, 三区温度 245 ~ 250°C, 四区温度 245 ~ 250°C, 机头温度 245°C, 主机转速为 150 转 / 分钟, 螺杆长径比为 40 : 1;

[0056] c:制备相容剂:

[0057] 具体如下:甲基丙烯酸缩水甘油酯和马来酸酐总含量 49.7 ~ 49.85%, 高密度聚乙烯 49.7 ~ 49.85%, 接枝引发剂 DCP(过氧化二异丙苯)0.3 ~ 0.6%, 由双螺杆挤出机生产, 加工工艺如下:一区温度 220 ~ 230°C, 二区温度 235 ~ 240°C, 三区温度 245 ~ 250°C, 四区温度 245 ~ 250°C, 机头温度 245°C, 主机转速为 150 转 / 分钟, 螺杆长径比为 40 : 1;

[0058] d:活化预处理滑石粉。

[0059] e:重量配比称取 a 步骤干燥好的聚碳酸酯、聚酯, MBS 增韧剂、滑石粉、接枝聚酯、相容剂、加工助剂;

[0060] f:将称好的原材料投入到高速混合器中干混 3 ~ 5min;

[0061] g:将 f 中混合好的原料投入到双螺杆挤出机的加料斗, 短切玻纤从双螺杆挤出机的侧喂料口加入, 经熔融挤出, 造粒;通过加料斗和侧喂料这两者的加料比例控制所生产出来的玻纤增强聚碳酸酯中的玻纤含量;生产加工工艺如下:双螺杆挤出机一区温度 245-280°C, 二区温度 245-280°C, 三区温度 245-280°C, 四区温度 245-280°C, 机头 245-280°C, 停留时间 2 ~ 3min, 压力为 12-18MPa。

[0062] 在以下的实施案例中, 性能的测试和表征均依据 ISO 相关标准;测试条件均为 23°C、53%相对湿度。

[0063] 拉伸强度 / 断裂伸长率:ISO 527;

[0064] 弯曲强度 / 弯曲模量:ISO 178;

[0065] 悬臂梁缺口冲击强度:ISO 179;

[0066] 热变形温度:ISO 75(1.82Mpa 条件下);

[0067] 表面的玻纤分布, 以表面完全均匀分布为上限, 以玻纤完全不能分散开为下限, 设定五级评分标准, 5分为上限、表面非常完美、玻纤完全均匀分布, 次之为 4 份, 直至 1 分的下限、表面浮纤严重、玻纤完全未分散开。

[0068] 以下表格是本发明实施例和对比例测试所得结果:

[0069] 表 1

[0070]

组成(重量百分比)	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
PC	14	30	22	30	40	45	48	55.2
短切玻纤	30	30	30	30	25	20	20	20
聚酯	25	13	25	20	15	15	15	10
接枝聚酯	8	4	4	5	5	5	5	4
相容剂	7	7	3	4	6	6	6	4
MBS 增韧剂	8	8	8	5.5	5	5	2	4
滑石粉	6	6	6	4	3	3	3	2
加工助剂	2	2	2	1.5	1	1	1	0.8
以下为性能测试结果								
拉伸强度(Mpa)	110	105	108	103	105	103	104	108
断裂伸长率(%)	3	5	4.5	4	5	6	4	5
弯曲强度(Mpa)	150	136	140	135	130	128	130	125
弯曲模量(Mpa)	7500	7300	7350	7200	6800	6300	6400	6500
悬臂梁缺口冲击强度(KJ/m <sup>2</sup> )	9	12	10	11	12	13	11	12
热变形温度(°C)	182	145	160	150	145	142	146	145
材料表面状况	4.5	3.5	4	4	4	3.5	3.5	3.5

[0071] 表 2

[0072]

组成(重量份数)	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16
PC	67.8	50	58	52	72	63	40	88.4
短切玻纤	20	15	15	10	10	8	5	5
聚酯	5	15	10	20	5	15	25	3
接枝聚酯	2	6	4	5	2	3	8	1
相容剂	2	5	5	4	2	4	7	1
MBS 增韧剂	2	5	5	5	5	4	8	1
滑石粉	1	3	2	3	2	1.5	6	0.5
加工助剂	0.2	1	1	1	2	1.5	1	0.1
以下为性能测试结果								
拉伸强度(Mpa)	92	90	93	88	85	75	70	68
断裂伸长率(%)	5	8	7	8	9	8	8	14
弯曲强度(Mpa)	136	135	135	120	115	97	93	95
弯曲模量(Mpa)	3800	3700	3750	3400	3200	3100	3000	2700
悬臂梁缺口冲击强度(KJ/m <sup>2</sup> )	12	13	12	15	16.5	18	16	24

[0073]

热变形温度 (°C)	134	130	132	133	128	132	160	133
材料表面状况	3.5	4.5	4.5	4.5	4	4.5	5	3.5

[0074] 表 3

[0075]

组成 (重量份数)	实施例 10	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
PC	50	65	56	55	55	53	84
短切玻纤	15	15	15	15	15	15	15
聚酯	15	0	15	15	15	15	0
接枝聚酯	6	6	0	6	6	6	0
相容剂	5	5	5	0	5	5	0
MBS 增韧剂	5	5	5	5	0	5	0
滑石粉	3	3	3	3	3	0	0
加工助剂	1	1	1	1	1	1	1
以下为性能测试结果							
拉伸强度 (Mpa)	90	92	87	88	91	91	94
断裂伸长率 (%)	8	5	3.5	3	3	8.5	4
弯曲强度 (Mpa)	135	130	128	122	130	134	140
弯曲模量 (Mpa)	3700	3400	3200	3200	3500	3500	3800
悬臂梁缺口冲击强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	13	14	12	11	7	11	6
热变形温度 (°C)	130	120	118	120	131	120	132
材料表面状况	4.5	2.5	2	2	2	2	1

[0076] 从表 1、表 2 中可以看出：在本发明实施例所提到的各个组分所在的范围内，得到的材料在保持比较均衡的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度热变形温度等力学性能、耐热性能的同时，得到了良好的表面外观效果的技术目标。综合所制得的材料在刚性、韧性、耐热性能、表面效果等各方面的因素，发现如实施例 8、9、10、11、12 等 5 组材料，各项性能以及表面效果都达到了一个比较理想的均衡点，即得到具有良好表面外观的玻纤增强 PC 材料，同时，具有良好的力学性能，尤其是具有良好的刚性和冲击韧性、较高的热变形温度。

[0077] 从表 3 中所提到的实施例 10 与后续的 6 个对比例的性能数据对比中，可以很明显的看出，缺少了本发明中所提到的各个组分之后，得到的材料在某些性能方面，均有一定的缺陷。如缺少了接枝聚酯或者相容剂，所得的材料在冲击强度、断裂伸长率等韧性指标以及表面外观效果方面有不小的下降；而从实施例 10 与对比例 6 的各项对比中可以发现，相对于对比例 6，实施例 10 增加了这些组分之后，所制得的材料，在拉伸强度、弯曲强度、热变形温度等方面稍微的下降，但是在缺口冲击强度、断裂伸长率这两个韧性指标方面的数据变化，表明对韧性有很大程度的提升，而且表面效果也有很大的提升。这个变化是有很重大意义

的,韧性的提升,提升了产品避免应力开裂的能力,降低了材料的缺口敏感性,使之能够大量的应用于需要攻螺丝的产品中。

[0078] 本申请中玻纤增强聚碳酸酯材料及其制备方法,各项材料均较易得到、或者可以通过较为简单的步骤制得,制作处理过程也较为简单,避免了过去在制备玻纤增强聚碳酸酯材料过程繁琐、性能与表面效果不能很好协调的弊端,具有良好的经济效益。

[0079] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。