



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106009542 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201610487086.4

(22)申请日 2016.06.28

(71)申请人 长沙争明新材料有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡金洲新区
泉洲北路028号

(72)发明人 蒋建明 杨中文

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08L 25/06(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,由以下组分复合而成,包括:聚对苯二甲酸丁二醇酯45~75重量份;高模量玻纤10~40重量份;阻燃剂8~12重量份;抗氧化剂0.2~0.8重量份;其他助剂1~3重量份;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。与现有技术相比,本发明采用的高模量玻纤具有四面体的三维网状结构,在硅烷偶联剂的作用下,高模量玻纤与聚对苯二甲酸丁二醇酯具有良好的作用力,保证了此种复合材料具有高模量;高模量玻纤中二氧化硅特殊的三维网状结构及偶联剂的作用,且三维网状结构具有较高的稳定性,从而赋予复合材料具有低翘曲的特性及低的收缩率。



1. 一种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,其特征在于,由以下组分复合而成,包括:

聚对苯二甲酸丁二醇酯	45~75 重量份;
高模量玻纤	10~40 重量份;
阻燃剂	8~12 重量份;
抗氧剂	0.2~0.8 重量份;
其他助剂	1~3 重量份;

所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;

所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

2. 根据权利要求1所述的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,其特征在于,所述玻璃纤维的厚宽比为1:(2~3.5)。

3. 根据权利要求1所述的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,其特征在于,所述玻璃纤维的宽度为17~25微米。

4. 根据权利要求1所述的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,其特征在于,所述聚对苯二甲酸丁二醇酯的粘度为0.85~1.05。

5. 根据权利要求1所述的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,其特征在于,所述阻燃剂为溴系有机阻燃剂;所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂。

6. 一种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备方法,其特征在于,包括:

A) 将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧剂与1~3重量份的其他助剂加热混合,然后加入10~40重量份的高模量玻纤,熔融共混,得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述步骤A)具体为:将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧剂与1~3重量份的其他助剂加热混合至熔融后,加入10~40重量份的高模量玻纤,熔融共混,得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述加热混合与熔融共混在双螺杆挤出机中进行。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤A)具体为:

将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧剂与1~3重量份的其他助剂混合后从第一节加料口加入至双螺杆挤出机中,然后在双螺杆挤出机的第4~8节加料口加入10~40重量份的高模量玻纤,熔融共混,得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机的挤出温度为225℃~255℃。

玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,尤其涉及玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 玻纤增强塑料是目前塑料改性的主要方法与手段,能将通用塑料的性能大幅度的提高,达到工程塑料的性能水平,所以玻纤增强塑料技术得到了广泛的应用。

[0003] 目前国内生产玻纤增强热塑性塑料的主流技术是通过连续玻纤纱在挤出机的适当位置进入挤出机的料筒,在料筒中被啮合的螺杆旋转时搅断而获得,其生产流程示意图如图1所示。

[0004] 玻纤增强塑料中的采用玻璃纤维(GF)增强聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)即玻纤增强PBT/GF具有优良的力学性能、耐热性和耐化学性。但是,PBT/GF的一个明显缺点是成型制品会产生较大的翘曲,给制品的外观甚至制品功能的正常发挥都带来了不利影响。

[0005] 翘曲是材料不均匀收缩的结果。PBT/GF复合材料的翘曲主要是玻纤在流动方向上的定向限制了树脂的收缩,使得制品的纵向(流动方向)收缩小于横向(与流动方向垂直的方向),这种不均匀收缩便导致了PBT/GF复合材料的翘曲。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料及其制备方法,该方法制备的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯收缩率较小。

[0007] 本发明提供了一种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,由以下组分复合而成,包括:

[0008]	聚对苯二甲酸丁二醇酯	45~75 重量份;
	高模量玻纤	10~40 重量份;
	阻燃剂	8~12 重量份;
[0009]	抗氧化剂	0.2~0.8 重量份;
	其他助剂	1~3 重量份;

[0010] 所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;

[0011] 所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

[0012] 优选的,所述玻璃纤维的厚宽比为1:(2~3.5)。

[0013] 优选的,所述玻璃纤维的宽度为17~25微米。

[0014] 优选的,所述聚对苯二甲酸丁二醇酯的粘度为0.85~1.05。

[0015] 优选的,所述阻燃剂为溴系有机阻燃剂;所述抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂。

[0016] 本发明还提供了一种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备方法,包括:

[0017] A)将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧化剂与1~3重量份的其他助剂加热混合,然后加入10~40重量份的高模量玻纤,熔融共混,得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

[0018] 优选的,所述步骤A)具体为:将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧化剂与1~3重量份的其他助剂加热混合至熔融后,加入10~4重量份的高模量玻纤,熔融共混,得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

[0019] 优选的,所述加热混合与熔融共混在双螺杆挤出机中进行。

[0020] 优选的,所述步骤A)具体为:

[0021] 将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧化剂与1~3重量份的其他助剂混合后从第一节加料口加入至双螺杆挤出机中,然后在双螺杆挤出机的第4~8节加料口加入10~40重量份的高模量玻纤,熔融共混,得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

[0022] 优选的,所述双螺杆挤出机的挤出温度为225℃~255℃。

[0023] 本发明提供了一种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,由以下组分复合而成,包括:聚对苯二甲酸丁二醇酯45~75重量份;高模量玻纤10~40重量份;阻燃剂8~12重量份;抗氧化剂0.2~0.8重量份;其他助剂1~3重量份;所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;所述其他助剂包括硅烷偶联剂。与现有技术相比,本发明采用截面为扁平形状的高模量玻纤,其主要成分为二氧化硅,具有四面体的三维网状结构,硅烷偶联剂的硅烷基与网状结构的二氧化硅具有较强的作用力,且硅烷偶联剂中的长链烷基与聚对苯二甲酸丁二醇酯大分子具有较强的相互作用力,所以在硅烷偶联剂的作用下,高模量玻纤与聚对苯二甲酸丁二醇酯具有良好的作用力,保证了此种玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料具有高模量;同时,由于高模量玻纤中二氧化硅特殊的三维网状结构及偶联剂的作用,三维网状结构具有较高的稳定性,从而赋予玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料具有低翘曲的特性及低的收缩率。

[0024] 由实验可知,本发明制备的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的翘曲度仅为0.4%~0.5%。

附图说明

[0025] 图1为目前国内生产玻纤增强热塑性塑料生产流程示意图;

[0026] 图2为本发明玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备流程示意图。

具体实施方式

[0027] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0028] 本发明提供了玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料,由以下组分复合而成,包括:

	聚对苯二甲酸丁二醇酯	45~75 重量份;
[0029]	高模量玻纤	10~40 重量份;
	阻燃剂	8~12 重量份;
	抗氧剂	0.2~0.8 重量份;
[0030]	其他助剂	1~3 重量份;

[0031] 所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维;

[0032] 所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

[0033] 本发明对所有原料的来源并没有特殊的限制,为市售即可。

[0034] 其中,所述聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的含量优选为50~70重量份,更优选为55~65重量份;在本发明提供的一些实施例中,所述聚对苯二甲酸丁二醇酯的含量优选为55重量份;在本发明提供的另一些实施例中,所述聚对苯二甲酸丁二醇酯的含量优选为65重量份;所述PBT的种类为本领域技术人员熟知的种类即可,并无特殊的限制,本发明中优选为粘度为0.85~1.05的PBT,更优选为粘度为0.9~1的PBT,再优选为粘度为0.95的PBT。

[0035] 所述高模量玻纤的含量优选为20~40重量份,更优选为25~40重量份,再优选为25~36重量份;在本发明提供的一些实施例中,所述高模量玻纤的含量优选为35.8重量份;在本发明提供的另一些实施例中,所述高模量玻纤的含量优选为25.8重量份。所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维,具有四面体的三维网状结构;所述高模量玻纤的厚宽比优选为1:(2~3.5),更优选为1:(2.5~3.5);所述高模量玻纤的宽度优选为17~25微米,更优选为18~22微米。

[0036] 所述阻燃剂的含量优选为8~10重量份,更优选为8~9重量份;在本发明提供的一些实施例中,所述阻燃剂的含量优选为8重量份;所述阻燃剂的种类为本领域技术人员熟知的阻燃剂即可,并无特殊的限制,本发明中优选为溴系有机阻燃剂,更优选为溴化聚苯乙烯(BPS);所述溴化聚苯乙烯的溴含量优选为61%~65%。阻燃剂可改善复合材料的阻燃性。

[0037] 所述抗氧剂的含量优选为0.2~0.6重量份,更优选为0.2~0.5重量份,再优选为0.2~0.4重量份;在本发明提供的一些实施例中,所述抗氧剂的含量优选为0.2重量份;所述抗氧剂的种类为本领域技术人员熟知的抗氧剂即可,并无特殊的限制,本发明中优选为受阻酚类抗氧剂,更优选为抗氧剂245。抗氧剂可改善复合材料的抗氧老化性。

[0038] 所述其他助剂的含量优选为1~2重量份,更优选为1~1.5重量份;在本发明提供的一些实施例中,所述其他助剂的含量优选为1重量份;所述其他助剂包括硅烷偶联剂,其可以只包括硅烷偶联剂,还可以包括除硅烷偶联剂的其他可改善PBT与高模量玻纤结合界面的作用力的助剂;所述硅烷偶联剂为本领域技术人员熟知的硅烷偶联剂即可,并无特殊的限制,本发明中优选为长链烷基三甲氧基硅烷。

[0039] 本发明采用截面为扁平形状的高模量玻纤,其主要成分为二氧化硅,具有四面体的三维网状结构,硅烷偶联剂的硅烷基与网状结构的二氧化硅具有较强的作用力,且硅烷偶联剂中的长链烷基与聚对苯二甲酸丁二醇酯大分子具有较强的相互作用力,所以在硅烷偶联剂的作用下,高模量玻纤与聚对苯二甲酸丁二醇酯具有良好的作用力,保证了此种玻

纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料具有高模量；同时，由于高模量玻纤中二氧化硅特殊的三维网状结构及偶联剂的作用，三维网状结构具有较高的稳定性，从而赋予玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料具有低翘曲的特性低的收缩率。

[0040] 本发明还提供了一种上述玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备方法，包括：A)将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧剂与1~3重量份的其他助剂加热混合，然后加入10~40重量份的高模量玻纤，熔融共混，得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料；所述高模量玻纤为截面为扁平形状的玻璃纤维；所述其他助剂包括硅烷偶联剂。

[0041] 其中，所述聚对苯二甲酸丁二醇酯、阻燃剂、抗氧剂与其他助剂的种类与含量均同上所述，在此不再赘述。

[0042] 在本发明中，优选先将聚对苯二甲酸丁二醇酯烘干后，再与阻燃剂、抗氧剂及其他助剂混合；所述烘干的温度优选为110℃~150℃，更优选为120℃~140℃，再优选为125℃~135℃，最优选为130℃；所述烘干的时间优选为3~8h，更优选为4~7h，再优选为5~6h，最优选为5h。

[0043] 上述组分混合后加热，优选加热至熔融，再加入10~40重量份的高模量玻纤，熔融共混，得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料。

[0044] 更优选地，所述加热混合与熔融共混均优选在双螺杆挤出机中进行；所述双螺杆挤出机的挤出温度优选为225℃~255℃，更优选为225℃~250℃，再优选为225℃~240℃，最优选为225℃~230℃；在本发明提供的一些实施例中，所述双螺杆挤出机的挤出温度优选为225℃。

[0045] 当采用双螺杆挤出机进行混合与熔融共混时，上述步骤A)优选具体为：将45~75重量份的聚对苯二甲酸丁二醇酯、8~12重量份的阻燃剂、0.2~0.8重量份的抗氧剂与1~3重量份的其他助剂混合得到混合料后，从第一节加料口加入至双螺杆挤出机中，然后在双螺杆挤出机的第4~8节加料口加入10~40重量份的高模量玻纤，熔融共混，得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料；所述高模量玻纤更优选在双螺杆挤出机的第5~7节加料口加入，再优选在第6节加料口加入。已经混合好的混合料从第一节加料口加入，高模量玻纤是从蒂塔加料口加入是为了保证纤维在物料中能够保持足够的长度但又能分散均匀。如果都从第一个加料口加入，高模量玻纤在料筒中停留的时间过长，受到螺杆的强剪切，特别是在第一与第六加料口之间，物料是固体，强剪切会使玻纤长度变得很小，导致增强效果下降。所以要混合料和高模量玻纤分别从双螺杆挤出机的第一节和第六节加料口先后加入。

[0046] 熔融共混后，优选挤出造粒，得到玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料。

[0047] 图2为本发明玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备流程示意图，其中1为聚对苯二甲酸丁二醇酯、阻燃剂、抗氧剂及其他助剂的混合料、2为计量加料器、3为双螺杆挤出机、4为高模量玻纤、5为真空排气口、6为挤出机头、7为冷却水槽、8为干燥装置、9为切料机、10为包装。

[0048] 本发明制备方法在挤出造粒工艺上保证高模量玻纤与聚对苯二甲酸丁二醇酯的充分混炼，玻纤取向在聚对苯二甲酸丁二醇酯中的取向均匀也为复合材料提供了低的翘曲性。

[0049] 为了进一步说明本发明，以下结合实施例对本发明提供的一种玻纤增强聚对苯二

甲酸丁二醇酯复合材料及其制备方法进行详细描述。

[0050] 以下实施例中所用的试剂均为市售。

[0051] 实施例1

[0052] 将55%的PBT(粘度为0.95)在130℃烘干5h,然后与8%BPS、0.2%的抗氧化剂245及长链烷基三甲氧基硅烷偶联剂1%,混合得到混合料,然后在225℃挤出温度下将混合料和M-GF玻纤(泰山玻璃纤维股份有限公司)分别从双螺杆挤出机的第一节和第六节加料口先后加入,熔融共混,挤出造粒,得到约含36%玻纤增强PBT复合材料。

[0053] 对实施例1中得到的玻纤增强PBT复合材料的性能进行检测,得到结果为见表1。

[0054] 表1实施例1中得到的玻纤增强PBT复合材料的性能测试结果

项目	测试方法	单位	玻纤增强 PBT 复合材料
拉伸强度	D638	MPA	102
弯曲强度	D790	MPA	153
弯曲模量	D790	MPA	7485
冲击强度	D256	J/M	66
翘曲度	IPC-A-600G	%	0.5

[0056] 实施例2

[0057] 将65%的PBT(粘度为0.95)在130℃烘干5h,然后与8%BPS、0.2%的抗氧化剂245及长链烷基三甲氧基硅烷偶联剂1%,混合得到混合料,然后在225℃挤出温度下将混合料和M-GF玻纤(泰山玻璃纤维股份有限公司)分别从双螺杆挤出机的第一节和第六节加料口先后加入,熔融共混,挤出造粒,得到约含26%玻纤增强PBT复合材料。

[0058] 对实施例2中得到的玻纤增强PBT复合材料的性能进行检测,得到结果见表2。

[0059] 表2实施例2中得到的玻纤增强PBT复合材料的性能测试结果

项目	测试方法	单位	玻纤增强 PBT 复合材料
拉伸强度	D638	MPA	95
弯曲强度	D790	MPA	149
弯曲模量	D790	MPA	7421
冲击强度	D256	J/M	62
翘曲度	IPC-A-600G	%	0.4

[0061] 实施例3

[0062] 将61%的PBT(粘度为0.95)在130℃烘干5h,然后与8%BPS、0.2%的抗氧化剂245及长链烷基三甲氧基硅烷偶联剂1%,混合得到混合料,然后在225℃挤出温度下将混合料和M-GF玻纤(泰山玻璃纤维股份有限公司)分别从双螺杆挤出机的第一节和第六节加料口先后加入,熔融共混,挤出造粒,得到约含30%玻纤增强PBT复合材料。

[0063] 对实施例3中得到的玻纤增强PBT复合材料的性能进行检测,得到结果见表3。

[0064] 比较例1

[0065] 将50%的PBT(粘度为0.95)在130℃烘干5h,然后与8%BPS、0.2%的抗氧化剂245及长链烷基三甲氧基硅烷偶联剂1%,混合得到混合料,然后在225℃挤出温度下将混合料和GF玻纤分别从双螺杆挤出机的第一节和第六节加料口先后加入,熔融共混,挤出造粒,得到约含40%玻纤增强PBT复合材料。

[0066] 对比较例1中得到的玻纤增强PBT复合材料的性能进行检测,得到结果见表3。

[0067] 表3实施例3与比较例1中的玻纤增强PBT复合材料的性能检测结果

项目	测试方法	单位	实施例 3	比较例 1
[0068] 拉伸强度	D638	MPA	98	110
弯曲强度	D790	MPA	151	160
弯曲模量	D790	MPA	7430	8000
冲击强度	D256	J/M	64	65
翘曲度	IPC-A-600G	%	0.4	2.3

[0069] 由表1~表3可看出,本发明制备的玻纤增强聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料成型收缩率小,模量高,其他性能没有下降。

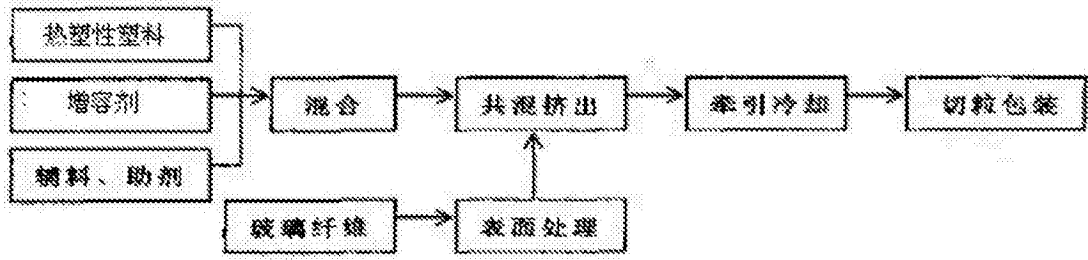


图1

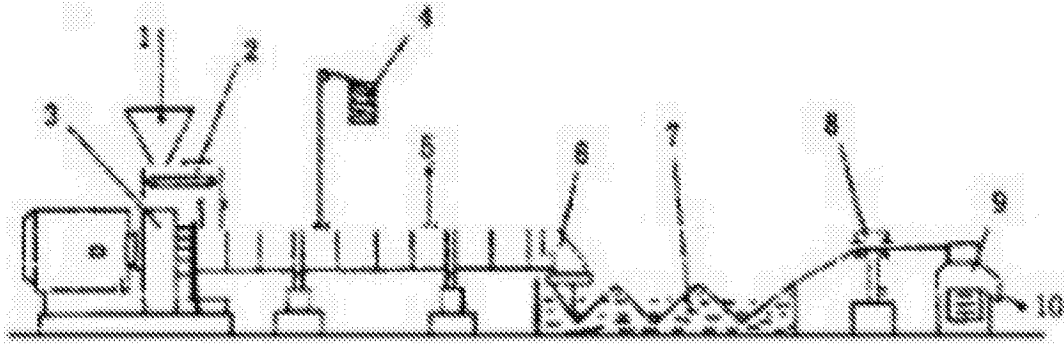


图2