



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108976760 A

(43)申请公布日 2018.12.11

(21)申请号 201810639348.3

CO8K 3/22(2006.01)

(22)申请日 2018.06.20

(71)申请人 安徽江淮汽车集团股份有限公司

地址 230601 安徽省合肥市桃花工业园始
信路669号

(72)发明人 刘凯 伏建博 黄家奇

(74)专利代理机构 北京维澳专利代理有限公司

11252

代理人 王立民 周放

(51)Int.Cl.

CO8L 71/12(2006.01)

CO8L 25/06(2006.01)

CO8L 51/08(2006.01)

CO8K 9/02(2006.01)

CO8K 7/10(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种低VOC高性能PET-PS复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种低VOC高性能PET-PS复合材料及其制备方法,称取重量份为80份-100份PPE、20份-30份PS、2份-6份PPE-g-PS、10份-20份改性玄武岩纤维和0.1份-0.5份的抗氧剂混合并搅拌均匀,得到混合料;将得到的混合料通过双螺杆挤出机挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料。本技术方案引入纳米TiO₂,在光催化下改善玄武岩纤维VOC,制备出低VOC的PPE-PS复合材料;稀土元素作用在玄武岩纤维的表面,使得纤维表面附着更多的含氧活性基团,稀土元素作为一个中间媒介,促进玄武岩纤维表面和PPE材料之间产生化学键连接,提高其本身的力学性能。

1. 一种低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,按重量份由以下组分组成:

PPE	80份-100份,
PS	20份-30份,
PPE-g-PS	2份-6份,
改性玄武岩纤维	10份-20份,
抗氧剂	0.1份-0.5份。

2. 根据权利要求1所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,所述PPE-g-PS的制备方法,包括以下步骤:

(1) 用 Co^{60} - γ 射线为辐照源将PPE进行2-4h预辐照;

(2) 称取一定量的PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠;

(3) 将PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠依次放入反应釜中,60-80℃搅拌回流反应6-8h;

(4) 待反应结束后将产物抽滤、洗涤、干燥,得到产物A;

(5) 将产物A放入索氏提取器中,以四氢呋喃为溶剂,在70-90℃的恒温水浴锅中抽提20-24h,将产物抽滤、洗涤、干燥,得到产物PPE-g-PS。

3. 根据权利要求2所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,步骤(2)中的PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠的质量比为(100-160):(60-80):(400-600):(0.3-0.5):(6-8):(3-5)。

4. 根据权利要求1所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,所述改性玄武岩纤维的制备方法,包括以下步骤:

(1) 称取一定量的 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇,将 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入至乙醇溶液中,制成 CeCl_3 溶液;

(2) 将玄武岩纤维、 CeCl_3 溶液放入到盛有浓硫酸的烧杯中,将烧杯置于60-80℃的水浴锅中,反应2-4h,之后用去离子水对表面进行洗涤,直到PH值=7,将玄武岩纤维放入70-90℃的真空干燥箱中干燥1-3h,既得经过稀土溶液处理过的玄武岩纤维;

(3) 称取一定量的经过稀土溶液处理过的玄武岩纤维、纳米 TiO_2 、润滑剂及抗氧剂,混合并搅拌均匀,得到混合料;

(4) 将步骤(3)中得到的混合料挤出造粒,即得到改性玄武岩纤维。

5. 根据权利要求4所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,步骤(1)中 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与乙醇的质量比为(20-30):(100-160)。

6. 根据权利要求4所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,步骤(2)中干燥后的玄武岩纤维、 CeCl_3 溶液及浓硫酸的质量比为(40-60):(160-200):(60-80)。

7. 根据权利要求4所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,步骤(3)的润滑剂为芥酸酰胺,抗氧剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

8. 根据权利要求4所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,步骤(3)的玄武岩纤维、纳米 TiO_2 、润滑剂及抗氧剂的质量比为(20-30):(2-4):(0.1-0.3):(0.2-0.4)。

9. 根据权利要求1所述的低VOC高性能PET-PS复合材料,其特征在于,所述抗氧剂为三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或1,3,5-三甲基-2,4,6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)苯中的一种或多种。

10. 上述权利要求1至9中任一项低VOC高性能PPE-PS复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 称取重量份为80份-100份PPE、20份-30份PS、2份-6份PPE-g-PS、10份-20份改性玄武岩纤维和0.1份-0.5份的抗氧剂混合并搅拌均匀,得到混合料;

(2) 将步骤(1)中得到的混合料通过双螺杆挤出机挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料。

一种低VOC高性能PET-PS复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,特别是指一种低VOC高性能PET-PS复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚苯醚(PPE)和聚苯乙烯(PS)是两种广泛应用的树脂,如能实现两者共混改性,性能互补,具有很重要的意义。对于PPE-PS共混体系,二者相容性比较差,严重影响了PPE-PS复合材料的物理性能。

[0003] 本技术方案创新地制得了一种低VOC高性能PPE-PS复合材料,相关文献并未见于报道,这对于扩展PPE-PS复合材料的使用范围,具有非常重要的现实意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种低VOC高性能PET-PS复合材料及其制备方法,以解决PPE-PS共混体系,二者相容性比较差的问题,并提高了PET-PS复合材料的物理性能和VOC性能。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种低VOC高性能PET-PS复合材料,按重量份由以下组分组成:

PPE	80份-100份,
PS	20份-30份,
[0007] PPE-g-PS	2份-6份,
改性玄武岩纤维	10份-20份,
抗氧化剂	0.1份-0.5份。

[0008] 所述PPE-g-PS的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1)用 Co^{60} - γ 射线为辐照源将PPE进行2-4h预辐照;

[0010] (2)称取一定量的PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠;

[0011] (3)将PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠依次放入反应釜中,60-80℃搅拌回流反应6-8h;

[0012] (4)待反应结束后将产物抽滤、洗涤、干燥,得到产物A;

[0013] (5)将产物A放入索氏提取器中,以四氢呋喃为溶剂,在70-90℃的恒温水浴锅中抽提20-24h,将产物抽滤、洗涤、干燥,得到产物PPE-g-PS。

[0014] 步骤(2)中的PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠的质量比为(100-160):(60-80):(400-600):(0.3-0.5):(6-8):(3-5)。

[0015] 所述改性玄武岩纤维的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1)称取一定量的 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇,将 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入至乙醇溶液中,制成 CeCl_3

溶液；

[0017] (2) 将玄武岩纤维、 $CeCl_3$ 溶液放入到盛有浓硫酸的烧杯中，将烧杯置于60-80℃的水浴锅中，反应2-4h，之后用去离子水对表面进行洗涤，直到PH值=7，将玄武岩纤维放入70-90℃的真空干燥箱中干燥1-3h，既得经过稀土溶液处理过的玄武岩纤维；

[0018] (3) 称取一定量的经过稀土溶液处理过的玄武岩纤维、纳米 TiO_2 、润滑剂及抗氧化剂，混合并搅拌均匀，得到混合料；

[0019] (4) 将步骤(3)中得到的混合料挤出造粒，即得到改性玄武岩纤维。

[0020] 步骤(1)中 $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ 与乙醇的质量比为(20-30):(100-160)。

[0021] 步骤(2)中干燥后的玄武岩纤维、 $CeCl_3$ 溶液及浓硫酸的质量比为(40-60):(160-200):(60-80)。

[0022] 步骤(3)的润滑剂为芥酸酰胺，抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。

[0023] 步骤(3)的玄武岩纤维、纳米 TiO_2 、润滑剂及抗氧化剂的质量比为(20-30):(2-4):(0.1-0.3):(0.2-0.4)。

[0024] 所述抗氧化剂为三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或1,3,5-三甲基-2,4,6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)苯中的一种或多种。

[0025] 上述任一项低VOC高性能PPE-PS复合材料的制备方法，包括如下步骤：

[0026] (1) 称取重量份为80份-100份PPE、20份-30份PS、2份-6份PPE-g-PS、10份-20份改性玄武岩纤维和0.1份-0.5份的抗氧化剂混合并搅拌均匀，得到混合料；

[0027] (2) 将步骤(1)中得到的混合料通过双螺杆挤出机挤出造粒，即得到PPE-PS复合材料。

[0028] 本发明的有益技术效果是：

[0029] 1、本技术方案引入纳米 TiO_2 ，在光催化下改善玄武岩纤维VOC，制备出低VOC的PPE-PS复合材料。

[0030] 2、稀土元素作用在玄武岩纤维的表面，使得纤维表面附着更多的含氧活性基团，稀土元素作为一个中间媒介，促进玄武岩纤维表面和PPE材料之间产生化学键连接，提高其本身的力学性能。

[0031] 3、本技术方案引入的玄武岩纤维，有利于提高PPE-PS复合材料的物理性能。

[0032] 4、PPE-g-PS的加入改善了PPE、PS之间的相容性，提高了PPE-PS复合材料的物理性能。

具体实施方式

[0033] 以下通过实施例来详细说明本发明的技术方案，以下的实施例仅是示例性的，仅能用来解释和说明本发明的技术方案，而不能解释为是对本发明技术方案的限制。

[0034] 本申请以下各实施例中所用的原料如下：

[0035] PPE(型号540Z)，日本旭化成；PS(型号PS125)，沙特sabic；抗氧化剂(型号Irganox1010、Irganox168、Irganox1330)，瑞士汽巴精化；玄武岩纤维，浙江石金玄武岩纤维股份有限公司。

[0036] 本申请以下各实施例所用的测试仪器如下：

[0037] ZSK30型双螺杆挤出机，德国W&P公司；JL-1000型拉力试验机，广州市广才实验仪器公司生产；HTL900-T-5B型注射成型机，海太塑料机械有限公司生产；XCJ-500型冲击测试机，承德试验机厂生产；QT-1196型拉伸测试仪，东莞市高泰检测仪器有限公司；QD-GJS-B12K型高速搅拌机，北京恒奥德仪器仪表有限公司。

[0038] 本申请提供一种低VOC高性能PET-PS复合材料，按重量份由以下组分组成：

PPE	80份-100份，
PS	20份-30份，
[0039] PPE-g-PS	2份-6份，
改性玄武岩纤维	10份-20份，
抗氧化剂	0.1份-0.5份。

[0040] 所述PPE-g-PS的制备方法，包括以下步骤：

[0041] (1) 用 Co^{60} - γ 射线为辐照源将PPE进行2-4h预辐照； Co^{60} - γ 射线扫描宽度1.2-2.4m，束长8-10cm，辐照能量为10-16kGy。

[0042] (2) 称取一定量的PPE、苯乙烯(St)、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(TBPO)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)及磷酸钠(Na_3PO_4)；PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠的质量比为(100-160)：(60-80)：(400-600)：(0.3-0.5)：(6-8)：(3-5)。

[0043] (3) 将PPE、苯乙烯、离子水、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、十二烷基苯磺酸钠及磷酸钠依次放入反应釜中，60-80℃搅拌回流反应6-8h；

[0044] (4) 待反应结束后将产物抽滤、洗涤、干燥，得到产物A；

[0045] (5) 将产物A放入索氏提取器中，以四氢呋喃为溶剂，在70-90℃的恒温水浴锅中抽提20-24h，将产物抽滤、洗涤、干燥，得到产物PPE-g-PS。

[0046] 所述改性玄武岩纤维的制备方法，包括以下步骤：

[0047] (1) 称取一定量的 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇，将 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入至乙醇溶液中，制成 CeCl_3 溶液； $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与乙醇的质量比为(20-30)：(100-160)。

[0048] (2) 将玄武岩纤维、 CeCl_3 溶液放入到盛有浓硫酸的烧杯中，将烧杯置于60-80℃的水浴锅中，反应2-4h，之后用去离子水对表面进行洗涤，直到PH值=7，将玄武岩纤维放入70-90℃的真空干燥箱中干燥1-3h，既得经过稀土溶液处理过的玄武岩纤维；干燥后的玄武岩纤维、 CeCl_3 溶液及浓硫酸的质量比为(40-60)：(160-200)：(60-80)。

[0049] (3) 称取一定量的经过稀土溶液处理过的玄武岩纤维、纳米 TiO_2 、润滑剂及抗氧化剂，混合并搅拌均匀，得到混合料；润滑剂为芥酸酰胺，抗氧化剂为四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(Irganox1010)；玄武岩纤维、纳米 TiO_2 、润滑剂及抗氧化剂的质量比为(20-30)：(2-4)：(0.1-0.3)：(0.2-0.4)。

[0050] (4) 将步骤(3)中得到的混合料挤出造粒，即得到改性玄武岩纤维。

[0051] 所述抗氧化剂为三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯(Irganox168)、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(Irganox1010)或1,3,5-三甲基-2,4,6-(3,5-二叔丁基-

4-羟基苯甲基)苯(Irganox1330)中的一种或多种。

[0052] 上述任一项低VOC高性能PPE-PS复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0053] (1)称取重量份为80份-100份PPE、20份-30份PS、2份-6份PPE-g-PS、10份-20份改性玄武岩纤维和0.1份-0.5份的抗氧剂混合并搅拌均匀,得到混合料;

[0054] (2)将步骤(1)中得到的混合料通过双螺杆挤出机挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料。

[0055] 优选地,所述步骤(2)具体为:将步骤(1)中得到的混合料投入到双螺杆挤出机的料斗中挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料,其中,所述双螺杆挤出机包括顺次排布的六个温度区,一区温度170-190℃,二区温度220-240℃,三区温度220-240℃,四区温度220-240℃,五区温度220-240℃,六区温度220-240℃,机头温度220-240℃;螺杆转速200-260r/min。

[0056] 实施例1

[0057] (1)称取重量份为80份PPE、20份PS、2份PPE-g-PS、10份改性玄武岩纤维和0.1份Irganox1330混合并搅拌均匀,得到混合料;

[0058] (2)将步骤(1)中得到的混合料挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料P1。

[0059] 其中双螺杆挤出机各区温度及螺杆转速分别为:一区温度170℃,二区温度220℃,三区温度220℃,四区温度220℃,五区温度220℃,六区温度220℃,机头温度220℃;螺杆转速200r/min。

[0060] 实施例2

[0061] (1)称取重量份为100份PPE、30份PS、6份PPE-g-PS、20份改性玄武岩纤维和0.2份Irganox1330、0.1份Irganox1010、0.2份Irganox168混合并搅拌均匀,得到混合料;

[0062] (2)将步骤(1)中得到的混合料挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料P2。

[0063] 其中双螺杆挤出机各区温度及螺杆转速分别为:一区温度190℃,二区温度240℃,三区温度240℃,四区温度240℃,五区温度240℃,六区温度240℃,机头温度240℃;螺杆转速260r/min。

[0064] 实施例3

[0065] (1)称取重量份为90份PPE、25份PS、4份PPE-g-PS、15份改性玄武岩纤维和0.1份Irganox168、0.2份Irganox1010混合并搅拌均匀,得到混合料;

[0066] (2)将步骤(1)中得到的混合料挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料P3。

[0067] 其中双螺杆挤出机各区温度及螺杆转速分别为:一区温度180℃,二区温度230℃,三区温度230℃,四区温度230℃,五区温度230℃,六区温度230℃,机头温度230℃;螺杆转速230r/min。

[0068] 实施例4

[0069] (1)称取重量份为85份PPE、24份PS、2份PPE-g-PS、20份改性玄武岩纤维和0.2份Irganox1010、0.1份Irganox168混合并搅拌均匀,得到混合料;

[0070] (2)将步骤(1)中得到的混合料挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料P4。

[0071] 其中双螺杆挤出机各区温度及螺杆转速分别为:一区温度175℃,二区温度225℃,三区温度225℃,四区温度225℃,五区温度225℃,六区温度225℃,机头温度225℃;螺杆转速260r/min。

[0072] 实施例5

[0073] (1) 称取重量份为95份PPE、20份PS、6份PPE-g-PS、16份改性玄武岩纤维和0.2份Irganox1010混合并搅拌均匀,得到混合料;

[0074] (2) 将步骤(1)中得到的混合料挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料P5。

[0075] 其中双螺杆挤出机各区温度及螺杆转速分别为:一区温度175℃,二区温度235℃,三区温度235℃,四区温度235℃,五区温度235℃,六区温度235℃,机头温度235℃;螺杆转速200r/min。

[0076] 对比例1

[0077] (1) 称取重量份为90份PPE、20份PS、0.2份Irganox1330混合并搅拌均匀,得到混合料;

[0078] (2) 将步骤(1)中得到的混合料挤出造粒,即得到PPE-PS复合材料D1。

[0079] 其中双螺杆挤出机各区温度及螺杆转速分别为:一区温度175℃,二区温度235℃,三区温度235℃,四区温度235℃,五区温度235℃,六区温度235℃,机头温度235℃;螺杆转速200r/min。

[0080] 将上述实施例1-5及对比例1制备的PPE-PS复合材料用注塑机制成样条测试,测试数据如下表:

[0081]

测试项目	测试标准	单位	P1	P2	P3	P4	P5	D1
拉伸强度	GB/T 1040.1/2	MPa	100	98	104	96	101	42
弯曲模量	GB/T 9341	MPa	5680	5540	5900	6120	5850	3100
悬臂梁缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	14.5	12.0	13.2	12.5	11.2	5.6
苯	GB/T 27630	μ g/m ³	28	39	30	21	45	105
甲苯	GB/T 27630	μ g/m ³	55	75	63	72	58	230
乙苯	GB/T 27630	μ g/m ³	160	169	145	138	112	230

[0082]

二甲苯	GB/T 27630	μ g/m ³	180	145	175	163	156	310
苯乙烯	GB/T 27630	μ g/m ³	72	90	82	96	87	230
甲醛	GB/T 27630	μ g/m ³	52	47	65	61	58	110
乙醛	GB/T 27630	μ g/m ³	10	26	18	15	11	50
丙烯醛	GB/T 27630	μ g/m ³	7	5	ND	4	ND	18

[0083] 通过上表对比可看出,本发明制得的PPE-PS复合材料较对比例中PPE-PS相比,不但物理性能得到了很大的提升,而且VOC性能也得到了很大程度上改善,这对扩展PPE-PS复合材料的应用领域,具有非常现实的意义。

[0084] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变形,本发明的范围由所附权利要求极其等同限定。