



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106674870 A

(43)申请公布日 2017. 05. 17

(21)申请号 201611214447.4

C08L 51/10(2006.01)

(22)申请日 2016.12.26

C08F 292/00(2006.01)

(71)申请人 南京工业大学

C08F 230/08(2006.01)

地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

B29B 9/06(2006.01)

申请人 南京华格电汽塑业有限公司

B29C 47/40(2006.01)

B29C 47/60(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

(72)发明人 张军 毛泽鹏 相波 陈浩
柴瑞丹 钱建培 王卓言

(74)专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公司 32102

代理人 郭百涛

(51)Int. Cl.

C08L 55/02(2006.01)

C08L 25/12(2006.01)

C08L 25/16(2006.01)

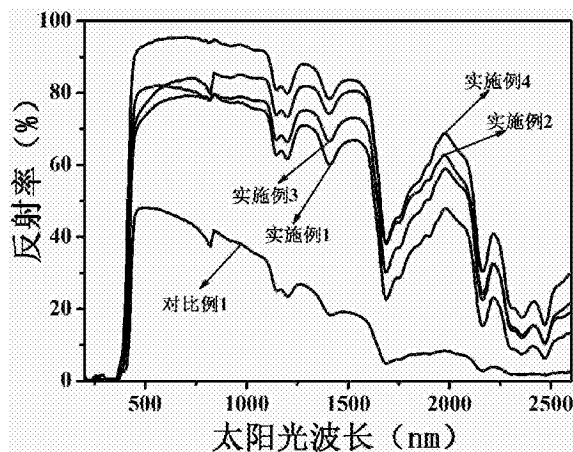
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54)发明名称

一种功能型改性ABS异型材基站天线外罩及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种功能型改性ABS异型材基站天线外罩及其制备方法,该功能型改性ABS异型材基站天线外罩除了原料易得、价格相对低廉以外,还具有许多功能,如其环境友好、力学性能优异、具有较高耐热性、介电性能优良、耐紫外光辐照性能稳定,尤其是其优异的反射太阳能性能。本发明的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,是由以下质量配比的原料制成:ABS树脂75~80份、AS树脂5~10份、高流动性AS树脂5~10份、α MSAN耐热改性树脂5~10份、润滑剂EBS1~2份、光稳定剂UV326 2.0~3.0份、抗氧化剂GM0.3~0.5份、表面改性无机非金属化合物5~10份。



1. 一种功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其特征在于由以下质量配比的原料制成:

ABS 树脂	75~80 份
AS 树脂	5~10 份
高流动性 AS 树脂	5~10 份
α MSAN 耐热改性树脂	5~10 份
润滑剂 EBS	1~2 份
光稳定剂 UV326	2.0~3.0 份
抗氧剂 GM	0.3~0.5 份
表面改性无机非金属化合物	5~10 份。

2. 根据权利要求1所述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其特征在于所述的ABS树脂是采用具有核-壳结构的高胶ABS三元共聚物与AS树脂共混制得的商品化原料,其熔体质量流动速率0.5~1.0g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

3. 根据权利要求1所述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其特征在于所述的AS树脂是采用本体法聚合工艺制备而成,其中丙烯腈的质量百分含量为25~33wt%,熔体质量流动速率0.5~3.0g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

4. 根据权利要求1所述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其特征在于所述的高流动性AS树脂是采用本体法聚合工艺制备而成,其中丙烯腈的质量百分含量为25~33wt%,熔体质量流动速率15~20g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

5. 根据权利要求1所述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其特征在于所述的 α MSAN耐热改性树脂是 α -甲基苯乙烯与丙烯腈无规共聚物,其中丙烯腈的质量百分含量为20~30wt%,熔体质量流动速率0.1~0.5g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

6. 根据权利要求1所述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其特征在于所述的表面改性无机非金属化合物为金红石型二氧化钛、三氧化二锑、钛酸钡中的一种或其组合。

7. 根据权利要求6所述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其特征在于所述的表面改性无机非金属化合物粒径的最可几分布包含0.55 μ m、1.1 μ m和2 μ m三种。

8. 一种如权利要求1-7任一所述的环境友好型改性ASA异型材基站天线外罩的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将表面改性无机非金属化合物置于甲苯中,超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将偶联剂KH-570和三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在70~80℃下反应2~4h,整个反应过程在干燥的N₂中进行,用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次以上,80℃下干燥7~10h后研细备用;

②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、 α MSAN耐热改性树脂、润滑剂、光稳定剂、抗氧剂,在温度25-45℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌2~4min,启动转

速在1000rpm以上高速条件混合1~3min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒;

③双螺杆挤出机的采用螺杆直径为72mm、长径比为40的平行同向双螺杆挤出机,挤出机造粒成型控制条件为:1区温度 $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$,2区温度 $205 \pm 5^{\circ}\text{C}$,3区温度 $210 \pm 5^{\circ}\text{C}$,4区温度 $210 \pm 5^{\circ}\text{C}$,5区温度 $210 \pm 5^{\circ}\text{C}$,6区温度 $210 \pm 5^{\circ}\text{C}$,7区温度 $210 \pm 5^{\circ}\text{C}$,8区温度 $210 \pm 5^{\circ}\text{C}$,9区温度 $205 \pm 5^{\circ}\text{C}$,机头温度 $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$;主机螺杆转速 $40 \pm 4\text{rpm}$,喂料转速 $20 \pm 2\text{rpm}$,切粒转速 $200 \pm 10\text{rpm}$;

④造粒后改性ABS树脂采用螺杆直径为90mm、长径比为25的单螺杆挤出机成型得到改性ABS异型材基站天线外罩,成型前先将造粒后改性ABS树脂先在 $85 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥3h,单螺杆挤出机成型控制条件为:1区温度 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$,2区温度 $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$,3区温度 $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$,4区温度 $185 \pm 5^{\circ}\text{C}$,5区温度 $190 \pm 5^{\circ}\text{C}$,6区温度 $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$,模头温度 $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$,牵引速度 $0.4 \sim 0.6\text{m}/\text{min}$ 。

一种功能型改性ABS异型材基站天线外罩及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种异型材外罩及其制备方法,更具体地说涉及一种功能型改性ABS异型材基站天线外罩及其制备方法。

背景技术

[0002] 合成树脂中的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和丙烯腈(Acrylonitrile)-丁二烯(Butadiene)-苯乙烯(Styrene)共聚物(ABS)树脂称之为五大通用树脂,是应用最为广泛的合成树脂材料。五大通用树脂中ABS树脂综合性能较好,例如其易于加工、加工尺寸稳定性和表面光泽性良好,具有一定的刚性、韧性和耐溶剂性能,是一种用途极广泛的热塑性塑料,广泛应用于机械工业、汽车工业、电子和建筑业等。商品化的ABS树脂不是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种单体的简单共聚物,它是采用具有核-壳结构的高胶ABS三元共聚物(又称ABS高胶粉)与丙烯腈-苯乙烯树脂(AS)共混制得而成。工业上首先合成聚丁二烯橡胶(PB),再以聚丁二烯橡胶为核,丙烯腈-苯乙烯为壳得到具有核-壳结构ABS高胶粉,这种ABS高胶粉中聚丁二烯橡胶可以高达60wt%以上,因而具有优异抗冲击性能。利用ABS高胶粉与AS树脂、助剂等共混,制得具有特殊复杂结构和性能优良的ABS树脂。ABS树脂具有复杂的二相结构,聚丁二烯橡胶是分散相,丙烯腈-苯乙烯无规共聚物作为基体树脂是连续相,这种复杂的二相结构还赋予其具有非常好的耐低温冲击性能和一定的耐热性能。

[0003] 此外尽管ABS树脂具有一系列优点,但其结构中聚丁二烯橡胶的主链上存在的双键在氧气、紫外光辐射以及受热的情况下容易被氧化和交联,聚丁二烯橡胶老化后从而导致冲击强度的下降和褪色。针对ABS树脂存在的不足,并保持ABS树脂的其他特点,丙烯腈(Acrylonitrile)-苯乙烯(Styrene)-丙烯酸酯(Acrylate)三元共聚物(ASA树脂,也称AAS树脂)被设计在需要耐紫外线等特殊场合取代ABS树脂。公开号CN104231509A提供了一种环境友好型改性ASA异型材基站天线外罩,该改性ASA异型材基站天线外罩具有多功能性,其环境友好,力学性能优异,高耐热,介电性能优良,耐紫外光辐照性能优良且导热系数较低等优点,从材料的选择、配方设计和生产过程环保无污染,产品满足欧盟RoHS指令和REACH法规要求,可以满足现代移动通信的多媒体传输和通信要求的大尺寸基站天线外罩。虽然改性ASA异型材基站天线外罩比ABS材料制备的基站天线外罩具有较好的耐候性能,但ASA材料价格较高,材料的选择面较窄;如果选择ABS为基体材料,通过添加特殊助剂的配方设计制备的基站天线外罩也不失为一种好的方法。

[0004] 近年来,随着数据通信与多媒体业务需求的发展以及适应移动数据、移动计算及移动多媒体运作需要,大尺寸的天线越来越多,这就对基站天线的结构、设计以及内部电子元器件等关键部件的质量提出了越来越高的要求,结果导致对基站天线内部工作温度的稳定性要求提高。基站天线的特殊设计对保证基站天线正常工作的外罩类材料同时提出了新的要求,这是因为天线外罩是保护天线系统免受外部环境影响的结构物,大尺寸的基站天线外罩结构上需要能经受外部恶劣环境(如暴风雨、冰雪、沙尘、炎热夏季的高温以及太阳

辐射等)的侵袭,这就需要基站天线外罩在具有优异力学性能的同时还应具有保证其内部温度的均匀性和稳定性使基站天线使用过程稳定。公开号CN104231509A提供了一种环境友好型改性ASA异型材基站天线外罩,通过添加表面改性多孔二氧化硅,使天线罩较低的导热系数,其导热系数从对比例的 $0.200\text{W/m}\cdot\text{K}$ 下降至实施例的 $0.161\sim 0.190\text{W/m}\cdot\text{K}$,下降 $5\sim 20\%$ 。这虽然对基站天线外罩内部温度的均匀性和稳定性有一定的帮助,但效果并不十分明显。这是因为在炎热的夏季,中午阳光直射时基站天线外罩的表面和内部的温度与夜晚相比温差较大,这一现象在沙漠等地区尤为明显,其结果是将影响基站天线的使用寿命和效果。众所周知,太阳电磁辐射中 99.9% 的能量集中在红外区、可见光区和紫外区。太阳辐射通过大气,一部分到达地面,称为直接太阳辐射;另一部分为大气的分子、大气中的微尘、水汽等吸收、散射和反射。太阳辐射通过大气后,其强度和光谱能量分布都发生变化。在地面上观测的太阳辐射的波段范围大约为 $295\text{nm}\sim 2500\text{nm}$ 。小于 295nm 和大于 2500nm 波长的太阳辐射,因地球大气中臭氧、水气和其他大气分子的强烈吸收,不能到达地面。到达地面的太阳辐射主要分布在紫外区、可见光区和红外区,其中红外区占太阳辐射总能量中最多,约 52% ;其次是可见光区,占太阳辐射总能量的约 43% ;紫外区占太阳辐射总能量的比例最小,约 5% 。基站天线外罩在使用过程中如何避免太阳能辐射所引起的温度升高效应,保证天线使用过程中的温度相对稳定是非常重要的,也是这一类工程材料需要解决的问题。

[0005] 因此需要研发一种新的环境友好、力学性能优异、具有较高耐热、介电性能优良、耐紫外光辐照性能优良和具有太阳能反射降温等多功能异型材基站天线外罩和相应的制备方法以满足工程材料日益发展的需要。

发明内容

[0006] 本发明解决了上述现有技术中存在的不足和问题,提供了一种功能型改性ABS异型材基站天线外罩及其制备方法,该功能型改性ABS异型材基站天线外罩除了原料易得、价格相对低廉以外,还具有许多功能,如其环境友好、力学性能优异、具有较高耐热性、介电性能优良、耐紫外光辐照性能稳定,尤其是其优异的反射太阳能性能。该功能型改性ABS异型材基站天线外罩通过能将到达地面的太阳辐射能量(主要是紫外区、可见光区和红外区)中的 $60\sim 70\%$ 产生反射,从而在炎热的夏季或沙漠地区显著地降低基站天线外罩内部的温度,保证其在特殊季节或地区等够稳定工作。本发明选择ABS树脂、AS树脂、耐热改性树脂与特殊结构的表面改性无机非金属化合物等功能助剂并用,制备满足了基站天线外罩异型材所需的强度、模量、耐热性、耐紫外线等特殊要求。基站天线外罩异型材具有较高的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度和热变形温度,同时具有较好的反射太阳能与降温效果,可以满足现代移动通信的多媒体传输和通信的特殊要求。

[0007] 本发明还提供了一种功能型改性ABS异型材基站天线外罩的制备方法。

[0008] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0009] 本发明的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,是由以下质量配比的原料制成:

ABS 树脂	75~80 份
AS 树脂	5~10 份
高流动性 AS 树脂	5~10 份
α MSAN 耐热改性树脂	5~10 份
[0010] 润滑剂 EBS	1~2 份
光稳定剂 UV326	2.0~3.0 份
抗氧剂 GM	0.3~0.5 份
表面改性无机非金属化合物	5~10 份。

[0011] 本发明上述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其进一步的技术方案是所述的ABS树脂是采用具有核-壳结构的高胶ABS三元共聚物与AS树脂共混制得的商品化原料,其熔体质量流动速率0.5~1.0g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

[0012] 本发明上述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其进一步的技术方案还可以是所述的AS树脂是采用本体法聚合工艺制备而成,其中丙烯腈的质量百分含量为25~33wt%,熔体质量流动速率0.5~3.0g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

[0013] 本发明上述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其进一步的技术方案还可以是所述的高流动性AS树脂是采用本体法聚合工艺制备而成,其中丙烯腈的质量百分含量为25~33wt%,熔体质量流动速率15~20g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

[0014] 本发明上述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其进一步的技术方案还可以是所述的 α MSAN耐热改性树脂是 α -甲基苯乙烯与丙烯腈无规共聚物,其中丙烯腈的质量百分含量为20~30wt%,熔体质量流动速率0.1~0.5g/10min,测试条件:温度200℃、负荷5千克。

[0015] 本发明上述的功能型改性ABS异型材基站天线外罩,其进一步的技术方案还可以是所述的表面改性无机非金属化合物为金红石型二氧化钛、三氧化二锑、钛酸钡中的一种或其组合。更进一步的技术方案是所述的表面改性无机非金属化合物粒径的最可几分布包含0.55 μ m、1.1 μ m和2 μ m三种。

[0016] 本发明上述的环境友好型改性ASA异型材基站天线外罩的制备方法,其包括以下步骤:

[0017] ①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将表面改性无机非金属化合物置于甲苯中,超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将偶联剂KH-570和三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在70~80℃下反应2~4h,整个反应过程在干燥的N₂中进行,用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次以上,80℃下干燥7~10h后研细备用;

[0018] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、 α MSAN耐热改性树脂、润滑剂、光稳定剂、抗氧剂,在温度25-45℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌2~4min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合1~3min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改

性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒;

[0019] ③双螺杆挤出机的采用螺杆直径为72mm、长径比为40的平行同向双螺杆挤出机,挤出机造粒成型控制条件为:1区温度 $200 \pm 5^\circ\text{C}$,2区温度 $205 \pm 5^\circ\text{C}$,3区温度 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,4区温度 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,5区温度 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,6区温度 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,7区温度 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,8区温度 $210 \pm 5^\circ\text{C}$,9区温度 $205 \pm 5^\circ\text{C}$,机头温度 $200 \pm 5^\circ\text{C}$;主机螺杆转速 $40 \pm 4\text{rpm}$,喂料转速 $20 \pm 2\text{rpm}$,切粒转速 $200 \pm 10\text{rpm}$;

[0020] ④造粒后改性ABS树脂采用螺杆直径为90mm、长径比为25的单螺杆挤出机成型得到改性ABS异型材基站天线外罩,成型前先将造粒后改性ABS树脂先在 $85 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下干燥3h,单螺杆挤出机成型控制条件为:1区温度 $170 \pm 5^\circ\text{C}$,2区温度 $175 \pm 5^\circ\text{C}$,3区温度 $180 \pm 5^\circ\text{C}$,4区温度 $185 \pm 5^\circ\text{C}$,5区温度 $190 \pm 5^\circ\text{C}$,6区温度 $200 \pm 5^\circ\text{C}$,模头温度 $200 \pm 5^\circ\text{C}$,牵引速度 $0.4 \sim 0.6\text{m/min}$ 。

[0021] 太阳光谱反射率曲线测试:功能型改性ABS异型材基站天线外罩的光谱曲线测试方法利用日本岛津公司紫外-可见-近红外分光光度计(型号UV3101PC)进行,样品尺寸直径为25mm、厚度为1mm。具体方法是首先将样品在温度为 25°C 停放24h,然后设置紫外-可见-近红外分光光度计为反射模式,分别测试紫外(280-400nm)、可见(400-700nm)以及近红外(700-2500nm)波段的太阳能反射率。将波长范围在 λ_0 到 λ_1 之间每个波点上的反射率($r(\lambda)$)积分则可计算此波段内的平均太阳能反射率(R),积分公式如下:

$$[0022] \quad R_{\lambda_0 \rightarrow \lambda_1} = \left(\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} r(\lambda) i(\lambda) d\lambda \right) / \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} i(\lambda) d\lambda$$

[0023] 其中 $i(\lambda)$ 是太阳能光谱辐照能量(每单位面积每单位波长)。

[0024] 由于紫外、可见以及近红外光分别占总太阳光5%,43%以及52%的能量,总太阳能反射率(R_s)可由以下公式计算:

$$[0025] \quad R_s = 0.05R_{UV} + 0.43R_{VIS} + 0.52R_{NIR}$$

[0026] R_{UV} :紫外波段反射率; R_{VIS} :可见光波段反射率; R_{NIR} :近红外波段反射率。

[0027] 室内太阳能模拟器辐照测试的隔热与降温效果比较:由于近红外波段以及总太阳能波段的反射率无法直接衡量降温材料的降温效果,本发明采用自制隔热装置测试功能型改性ABS异型材基站天线外的实际降温效果。实验测试过程中,将样品(尺寸直径为25mm、厚度为1mm)放置在自制隔热装置上,然后将覆盖有样品的隔热装置放置到美国新港公司生产的94043A型标准太阳光模拟器正下方20cm处。在标准太阳光下照射1h,期间每隔2min用江苏省精创电气股份有限公司生产RC-4型温度传感器记录隔热装置内部温度。测试过程中,设置太阳光模拟器光照强度为 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ 。在室内采用太阳能模拟器测试材料降温效果可以避免云层和气流等自然因素的影响,但为了能测试材料在自然环境中的实际降温效果,同样需在室外(11:00-15:00)进行降温实验。

[0028] 室外实际太阳能辐照测试的隔热与降温效果比较:将自制的保温箱组装好,保温箱最上面放置5mm厚的透明玻璃,1mm厚功能型改性ABS材料分别自然贴附在玻璃表面,并选择不贴附任何材料的玻璃作为对比样进行对比实验。实验前,至少提前2h把实验装置放置到室温为 25°C 的房间里,以便温度计示数能下降至室温。实验开始时迅速将箱子移至太阳光强的实验地点,开始计时并读下温度计示数。每隔2min记录下温度计示数,连续记录1h内

的温度计示数。实验时间：2016年9月2日下午13:40-14:40；天气：晴；温度：22~34℃；风速：东南风3~4级；地点：南京市鼓楼区，32°4'37"N,188°46'19"E。

[0029] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果：

[0030] 本发明的功能型改性ABS异型材基站天线外罩主要是以商品化ABS树脂为主体材料，以 α -甲基苯乙烯-丙烯腈无规共聚物(α MSAN)和苯乙烯-丙烯腈无规共聚物(AS)作为耐热改性剂提高ABS树脂的热变形温度；选择具有特殊结构和组成的表面改性无机非金属化合物作为功能助剂产生反射太阳能达到降低基站天线外罩内部的温度，并通过添加部分高流动性的苯乙烯-丙烯腈无规共聚物改善天线外罩的表面光泽度以进一步提高太阳能反射率。

[0031] 本发明的功能型改性ABS异型材基站天线外罩不使用含铅、镉、六价铬、汞类等重金属以及多溴联苯、多溴联苯醚、邻苯二甲酸酯类增塑剂等有毒、有害助剂，符合欧盟的RoHS指令和REACH法规的要求；尺寸稳定性好，可以回收，循环使用制作其他的塑料制品。

[0032] 本发明的原料易得、价格低廉，同时制备方法简单，采用商品化ABS树脂与耐热树脂、功能助剂等混合料后，经双螺杆挤出机造粒后再经单螺杆挤出成型，制备工艺简单、成本低。

附图说明

[0033] 图1为对比例1和实施例1~4制备的功能型改性ABS异型材基站天线外罩在太阳光谱中的反射率曲线。

[0034] 图2为对比例1和实施例5~8制备的功能型改性ABS异型材基站天线外罩在太阳光谱中的反射率曲线。

[0035] 图3为对比例1和实施例1~4制备的功能型改性ABS异型材基站天线外罩在室内利用太阳能模拟器辐照测试的隔热与降温效果比较。

[0036] 图4为对比例1和实施例5~8制备的功能型改性ABS异型材基站天线外罩在室内利用太阳能模拟器辐照测试的隔热与降温效果比较

[0037] 图5为对比例1和实施例1~4制备的功能型改性ABS异型材基站天线外罩在室外利用实际太阳能辐照测试的隔热与降温效果比较。

[0038] 图6为对比例1和实施例5~8制备的功能型改性ABS异型材基站天线外罩在室外利用实际太阳能辐照测试的隔热与降温效果比较。

具体实施方式

[0039] 以下通过具体实施例说明本发明，但本发明并不仅仅限于这些实施例。

[0040] 实施例1：

[0041] 原料配方(质量比,份)：ABS树脂(200℃×5kg熔体质量流动速率=1.0g/10min)80,AS树脂(AN=25wt%，200℃×5kg熔体质量流动速率=0.5g/10min)10,高流动性AS树脂(AN=33wt%，200℃×5kg熔体质量流动速率=15g/10min)5, α MSAN耐热改性树脂(AN=20wt%，200℃×5kg熔体质量流动速率=0.5g/10mi)5,润滑剂EBS 1.0,紫外光吸收剂UV326 2.0,抗氧剂GM 0.3,表面改性三氧化二锡6(粒径的最可几分布0.55 μ m、1.1 μ m和2 μ m三种粒子各2.0)。

[0042] 制备工艺:①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将6克的 Sb_2O_3 置于甲苯中(质量比1:10),超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将质量分数3%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在70℃下反应4h,整个反应过程在干燥的 N_2 中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次,80℃下干燥7h后研细备用。

[0043] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、 α MSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂,在温度25℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌4min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合1min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0044] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件:1区温度195℃,2区温度200℃,3区温度210℃,4区温度210℃,5区温度215℃,6区温度215℃,7区温度210℃,8区温度210℃,9区温度205℃,机头温度200℃;主机螺杆转速40rpm,喂料转速20rpm,切粒转速200rpm。

[0045] ④改性ABS树脂先在90℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型,成型控制条件为:1区温度170℃,2区温度175℃,3区温度180℃,4区温度185℃,5区温度190℃,6区温度200℃,模头温度200℃,牵引速度0.4m/min。

[0046] 经检测其性能见表1。

[0047] 实施例2:

[0048] 原料配方(质量比,份):ABS树脂(200℃ \times 5kg熔体质量流动速率=0.5g/10min)80,AS树脂(AN=33wt%,200℃ \times 5kg熔体质量流动速率=3.0g/10min)5,高流动性AS树脂(AN=25wt%,200℃ \times 5kg熔体质量流动速率=20g/10min)5, α MSAN耐热改性树脂(AN=30wt%,200℃ \times 5kg熔体质量流动速率=0.1g/10mi)10,润滑剂EBS 1.5,紫外光吸收剂UV326 2.5,抗氧剂GM 0.5,表面改性金红石型二氧化钛6(粒径最可几分布0.55 μ m粒子1.0份、1.1 μ m粒子2.0份和2 μ m粒子3.0份)。

[0049] 制备工艺:①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将6克 TiO_2 置于甲苯中(质量比1:10),超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将质量分数1%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在75℃下反应2.5h,整个反应过程在干燥的 N_2 中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次,80℃下干燥10h后研细备用。

[0050] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、 α MSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂,在温度45℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌2min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合3min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0051] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件:1区温度200℃,2区温度205℃,3区温度210℃,4区温度210℃,5区温度210℃,6区温度210℃,7区温度210℃,8区温度210℃,9区温度205℃,机头温度200℃;主机螺杆转速36rpm,喂料转速20rpm,切粒转速200rpm。

[0052] ④改性ABS树脂先在85℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型,成型控制条件为:1区温度170℃,2区温度175℃,3区温度180℃,4区温度185℃,5区温度190℃,6区温度200℃,模头温度200℃,牵引速度0.5m/min。

[0053] 经检测其性能见表1。

[0054] 实施例3:

[0055] 原料配方(质量比,份):ABS树脂(200℃×5kg熔体质量流动速率=0.8g/10min) 70,AS树脂(AN=30wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=2.0g/10min) 10,高流动性AS树脂(AN=25wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=18g/10min) 10,αMSAN耐热改性树脂(AN=25wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=0.3g/10mi) 10,润滑剂EBS 2.0,紫外光吸收剂UV326 3.0,抗氧剂GM 0.4,表面改性钛酸钡5(粒径最可几分布0.55μm粒子1.0份、1.1μm粒子2.0份和2μm粒子2.0份)。

[0056] 制备工艺:①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将5克BaTiO₃置于甲苯中(质量比1:10),超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将质量分数5%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在80℃下反应2h,整个反应过程在干燥的N₂中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次,80℃下干燥8h后研细备用。

[0057] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、αMSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂,在温度40℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌3min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合2min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0058] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件:1区温度195℃,2区温度200℃,3区温度205℃,4区温度205℃,5区温度210℃,6区温度210℃,7区温度205℃,8区温度205℃,9区温度200℃,机头温度2000℃;主机螺杆转速42rpm,喂料转速21rpm,切粒转速205rpm。

[0059] ④改性ABS树脂先在85℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型,成型控制条件为:1区温度170℃,2区温度175℃,3区温度180℃,4区温度185℃,5区温度190℃,6区温度195℃,模头温度200℃,牵引速度0.6m/min。

[0060] 经检测其性能见表1。

[0061] 实施例4:

[0062] 原料配方(质量比,份):ABS树脂(200℃×5kg熔体质量流动速率=0.5g/10min) 70,AS树脂(AN=28wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=1.0g/10min) 10,高流动性AS树脂(AN=30wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=16g/10min) 10,αMSAN耐热改性树脂(AN=26wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=0.2g/10mi) 10,润滑剂EBS 1.0,紫外光吸收剂UV326 2.3,抗氧剂GM 0.3,表面改性钛酸钡10(粒径最可几分布0.55μm粒子4.0份、1.1μm粒子4.0份和2μm粒子2.0份)。

[0063] 制备工艺:①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将10克BaTiO₃置于甲苯中(质量比1:10),超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将质量分数10%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在75℃下反应3h,整个反应过程在干燥的N₂中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次,80℃下干燥9h后研细备用。

[0064] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、αMSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂,在温度35℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌4min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合2min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0065] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件:1区温度200℃,2区温度200℃,3区温度205℃,4区温度210℃,5区温度215℃,6区温度215℃,7区温度210℃,8区温度210℃,9区温度205℃,机头温度205℃;主机螺杆转速38rpm,喂料转速19rpm,切粒转速190rpm。

[0066] ④改性ABS树脂先在85℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型,成型控制条件为:1区温度165℃,2区温度170℃,3区温度175℃,4区温度180℃,5区温度185℃,6区温度195℃,模头温度200℃,牵引速度0.55m/min。

[0067] 经检测其性能见表1。

[0068] 实施例5:

[0069] 原料配方(质量比,份):ABS树脂(200℃×5kg熔体质量流动速率=1.0g/10min)75,AS树脂(AN=25wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=1.5g/10min)10,高流动性AS树脂(AN=25wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=15g/10min)10, α MSAN耐热改性树脂(AN=25wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=0.3g/10mi)5,润滑剂EBS 1.5,紫外光吸收剂UV326 2.0,抗氧剂GM 0.5,表面改性三氧化二锑3(粒径的最可几分布0.55 μ m),表面改性金红石型二氧化钛4(粒径最可几分布1.1 μ m和2 μ m的粒子各2.0份)。

[0070] 制备工艺:①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将3克Sb₂O₃和4克TiO₂置于甲苯中(质量比1:10),超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将质量分数7%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在70℃下反应4h,整个反应过程在干燥的N₂中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次,80℃下干燥7h后研细备用。

[0071] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、 α MSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂,在温度35℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌2min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合3min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0072] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件:1区温度200℃,2区温度200℃,3区温度205℃,4区温度210℃,5区温度210℃,6区温度205℃,7区温度205℃,8区温度205℃,9区温度200℃,机头温度200℃;主机螺杆转速44rpm,喂料转速22rpm,切粒转速210rpm。

[0073] ④改性ABS树脂先在90℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型,成型控制条件为:1区温度175℃,2区温度180℃,3区温度185℃,4区温度190℃,5区温度195℃,6区温度205℃,模头温度205℃,牵引速度0.6m/min。

[0074] 经检测其性能见表1。

[0075] 实施例6:

[0076] 原料配方(质量比,份):ABS树脂(200℃×5kg熔体质量流动速率=0.7g/10min)75,AS树脂(AN=33wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=2.5g/10min)10,高流动性AS树脂(AN=30wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=20g/10min)5, α MSAN耐热改性树脂(AN=28wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=0.4g/10mi)10,润滑剂EBS 1.0,紫外光吸收剂UV326 2.8,抗氧剂GM 0.5,表面改性钛酸钡4(粒径最可几分布0.55 μ m和1.1 μ m的粒子各2.0份),表面改性金红石型二氧化钛4(粒径最可几分布1.1 μ m和2 μ m的粒子各2.0份)。

[0077] 制备工艺:①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将4克TiO₂和4克BaTiO₃置于甲苯中(质量比1:10),超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将质量分

数6%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在75℃下反应3h,整个反应过程在干燥的N₂中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次,80℃下干燥8h后研细备用。

[0078] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、αMSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂,在温度40℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌3min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合3min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0079] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件:1区温度205℃,2区温度210℃,3区温度215℃,4区温度215℃,5区温度215℃,6区温度215℃,7区温度215℃,8区温度215℃,9区温度210℃,机头温度205℃;主机螺杆转速44rpm,喂料转速21rpm,切粒转速205rpm。

[0080] ④改性ABS树脂先在85℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型,成型控制条件为:1区温度170℃,2区温度175℃,3区温度180℃,4区温度185℃,5区温度190℃,6区温度200℃,模头温度200℃,牵引速度0.4m/min。

[0081] 经检测其性能见表1。

[0082] 实施例7:

[0083] 原料配方(质量比,份):ABS树脂(200℃×5kg熔体质量流动速率=1.0g/10min)80,AS树脂(AN=30wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=0.5g/10min)8,高流动性AS树脂(AN=25wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=15g/10min)6,αMSAN耐热改性树脂(AN=28wt%,200℃×5kg熔体质量流动速率=0.2g/10mi)6,润滑剂EBS 2.0,紫外光吸收剂UV326 2.0,抗氧剂GM 0.3,表面改性三氧化二锑2(粒径的最可几分布1.1μm),表面改性钛酸钡5(粒径最可几分布0.55μm粒子1.0份、1.1μm粒子1.0份和2μm粒子3.0份)。

[0084] 制备工艺:①无机非金属化合物表面化学接枝改性:将4克Sb₂O₃和5克BaTiO₃置于甲苯中(质量比1:10),超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上,搅拌30min后将质量分数8%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中,在80℃下反应2h,整个反应过程在干燥的N₂中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后,醇洗3次,80℃下干燥8.5h后研细备用。

[0085] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、αMSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂,在温度25℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌3min,启动转速在1000rpm以上高速条件混合2min后,转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物,继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物,并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0086] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件:1区温度195℃,2区温度200℃,3区温度205℃,4区温度205℃,5区温度205℃,6区温度205℃,7区温度205℃,8区温度205℃,9区温度200℃,机头温度195℃;主机螺杆转速36rpm,喂料转速18rpm,切粒转速190rpm。

[0087] ④改性ABS树脂先在85℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型,成型控制条件为:1区温度165℃,2区温度170℃,3区温度175℃,4区温度180℃,5区温度185℃,6区温度195℃,模头温度195℃,牵引速度0.5m/min。

[0088] 经检测其性能见表1。

[0089] 实施例8:

[0090] 原料配方(质量比,份):ABS树脂(200℃×5kg熔体质量流动速率=0.5g/10min)

75, AS树脂 (AN=30wt%, 200℃×5kg熔体质量流动速率=2.0g/10min) 10, 高流动性AS树脂 (AN=33wt%, 200℃×5kg熔体质量流动速率=19g/10min) 7, αMSAN耐热改性树脂 (AN=30wt%, 200℃×5kg熔体质量流动速率=0.3g/10mi) 8, 润滑剂EBS 1.5, 紫外光吸收剂UV326 3.0, 抗氧剂GM 0.5, 表面改性三氧化二锑3 (粒径的最可几分布2.0μm), 表面改性钛酸钡4 (粒径最可几分布0.55μm和1.1μm的粒子各2.0份), 表面改性金红石型二氧化钛3 (粒径最可几分布0.55μm、1.1μm和2μm的粒子各1.0份)。

[0091] 制备工艺: ①无机非金属化合物表面化学接枝改性: 将3克TiO₂、3克Sb₂O₃和4克BaTiO₃置于甲苯中 (质量比1:10), 超声分散30min后转移至恒温磁力搅拌装置上, 搅拌30min后将质量分数1%的硅烷偶联剂KH-570和1mL三乙胺加入无机非金属化合物-苯分散液中, 在75℃下反应3.5h, 整个反应过程在干燥的N₂中进行。用离心机分离甲苯和无机非金属化合物后, 醇洗3次, 80℃下干燥7.5h后研细备用。

[0092] ②在高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、αMSAN耐热改性树脂及润滑剂等助剂, 在温度35℃的高速混合机中在转速500rpm以下的低速条件下搅拌4min, 启动转速在1000rpm以上高速条件混合2min后, 转至500rpm以下的低速条件下加入表面改性无机非金属化合物, 继续搅拌2min后得到改性ABS树脂混合物, 并排料至双螺杆挤出机进行造粒。

[0093] ③双螺杆挤出机造粒成型控制条件: 1区温度200℃, 2区温度205℃, 3区温度205℃, 4区温度210℃, 5区温度215℃, 6区温度210℃, 7区温度205℃, 8区温度205℃, 9区温度200℃, 机头温度2000℃; 主机螺杆转速400rpm, 喂料转速200rpm, 切粒转速205rpm。

[0094] ④改性ABS树脂先在85℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型, 成型控制条件为: 1区温度170℃, 2区温度175℃, 3区温度175℃, 4区温度180℃, 5区温度185℃, 6区温度195℃, 模头温度2009℃, 牵引速度0.6m/min。

[0095] 经检测其性能见表1。

[0096] 对比例1:

[0097] 原料配方: ABS树脂 (200℃×5kg熔体质量流动速率=1.0g/10min) 80, AS树脂 (200℃×5kg熔体质量流动速率=2.0g/10min) 20, 抗氧剂B215 0.3。

[0098] 制备方法:

[0099] ①在40℃高速混合机中加入ABS树脂、AS树脂、抗氧剂B215和着色剂, 在转速500rpm以下的低速条件下搅拌2min, 启动转速在1000rpm以上高速条件混合2min后, 排料至双螺杆挤出机。

[0100] ②双螺杆挤出机造粒成型控制条件: 1区温度200℃, 2区温度205℃, 3区温度210℃, 4区温度210℃, 5区温度210℃, 6区温度210℃, 7区温度210℃, 8区温度210℃, 9区温度205℃, 机头温度200℃; 主机螺杆转速40rpm, 喂料转速20rpm, 切粒转速200rpm。

[0101] ③改性ABS树脂先在85℃条件下干燥3h后采用单螺杆挤出机成型得到改性ASA异型材基站天线外罩, 其中单螺杆挤出机成型控制条件为: 1区温度170℃, 2区温度175℃, 3区温度180℃, 4区温度185℃, 5区温度190℃, 6区温度200℃, 模头温度200℃, 牵引速度0.4m/min。经检测其性能见表1。

[0102] 表1功能型改性ABS异型材基站天线外罩性能一览表

[0103]

方案	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	对比 例 1
拉伸强度, MPa	40.6	39.0	39.2	38.3	37.8	37.4	35.8	39.4	39.6
伸长率, %	8.8	8.4	5.9	5.1	1.5	7.9	6.7	9.7	4.0
弯曲强度, MPa	66.1	65.0	63.8	64.4	64.1	64.7	64.7	65.3	66.2
弯曲模量, MPa	2369	2383	2303	2418	2276	2406	2372	2275	2291
缺口冲击强度, kJ/m ²	13.5	18.0	18.2	11.3	14.5	15.3	15.1	13.4	25.4
热变形温度 IIDT ₁ [*] , °C	92.0	93.9	95.0	94.8	92.5	94.2	93.1	93.4	88.8
热变形温度 HDT ₂ ^{**} , °C	100.5	101.4	102.5	102.5	100.9	101.9	101.0	101.2	96.9
介电常数 (23°C, 1GHz)	2.45	2.40	2.32	2.28	2.35	2.55	2.42	2.31	2.38
介质损耗正切 (23°C, 1GHz)	0.018	0.018	0.015	0.020	0.022	0.020	0.019	0.016	0.018
紫外光区域反射率 (%)	1.62	2.48	1.10	0.98	1.42	2.21	1.71	2.17	0.90
可见光区域反射率 (%)	75.23	89.24	70.22	74.25	86.81	86.35	84.32	81.18	42.73
红外光区域反射率 (%)	49.68	63.77	55.36	62.59	61.90	65.48	66.3	64.45	17.65
太阳光谱总反射率(%)	58.26	71.66	59.04	64.52	69.59	71.29	70.82	68.53	27.60
RoHS 测试	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
REACH 测试	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
紫外光老化后色差 ^{***} ΔE	2.5	2.8	2.2	2.5	1.8	2.0	2.1	2.5	16.3
室内测试 1h 后天线内部温度(°C) (太阳能模拟器测试)	31.5	29.1	30.9	30.1	29.8	29.7	30.7	29.5	38.5
室外测试 1h 后天线内部温度(°C) (实际太阳辐照测试)	43.2	41.5	44.2	42.2	40.7	43.1	41.5	40.4	46.3

[0104] *在最大弯曲应力 $P=1.80\text{MPa}$ 条件下测试,升温速率为 $120^\circ\text{C}/\text{h}$; **在最大弯曲应力 $P=0.45\text{MPa}$ 条件下测试,升温速率为 $120^\circ\text{C}/\text{h}$; ***紫外光老化条件为:紫外光辐照强度 $0.51\text{W}/\text{m}^2@340\text{nm}$,黑板温度 65°C ,辐照时间 720h 。

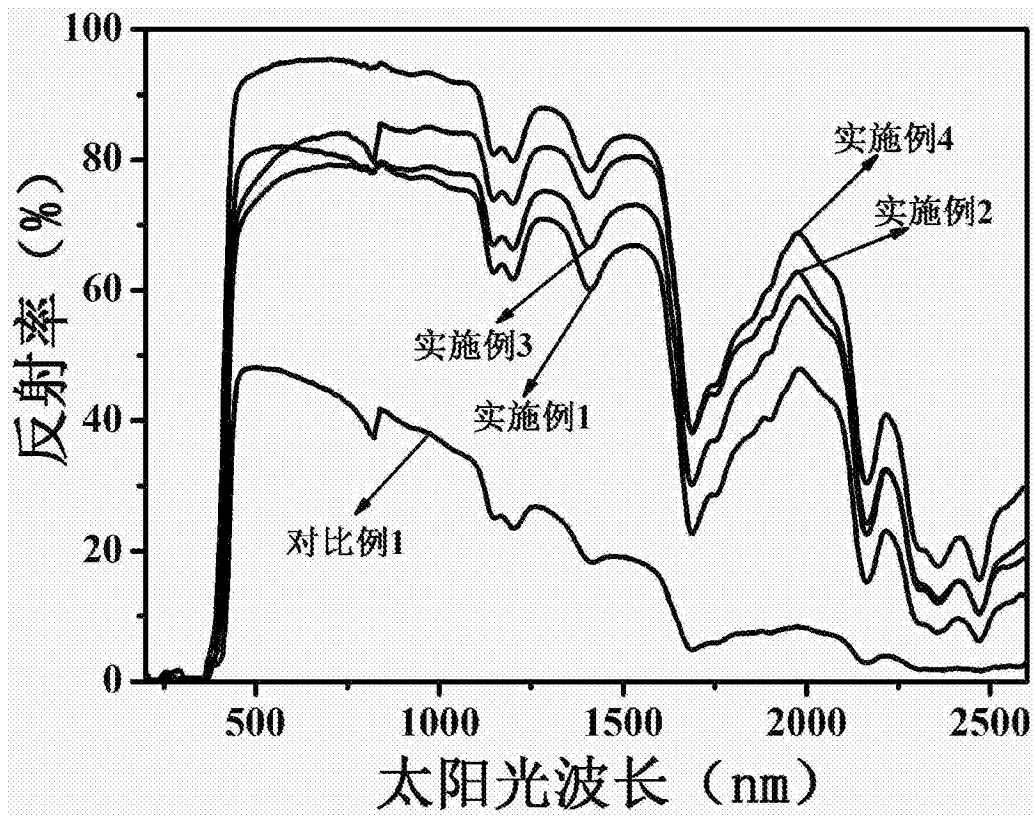


图1

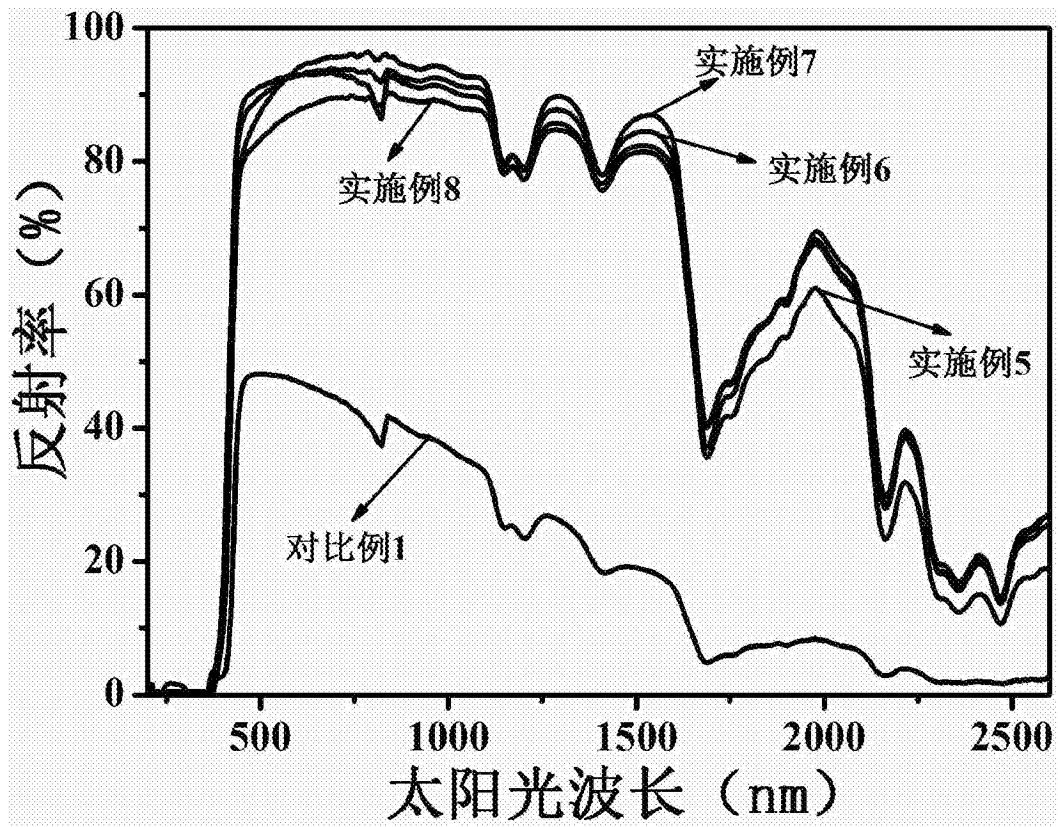


图2

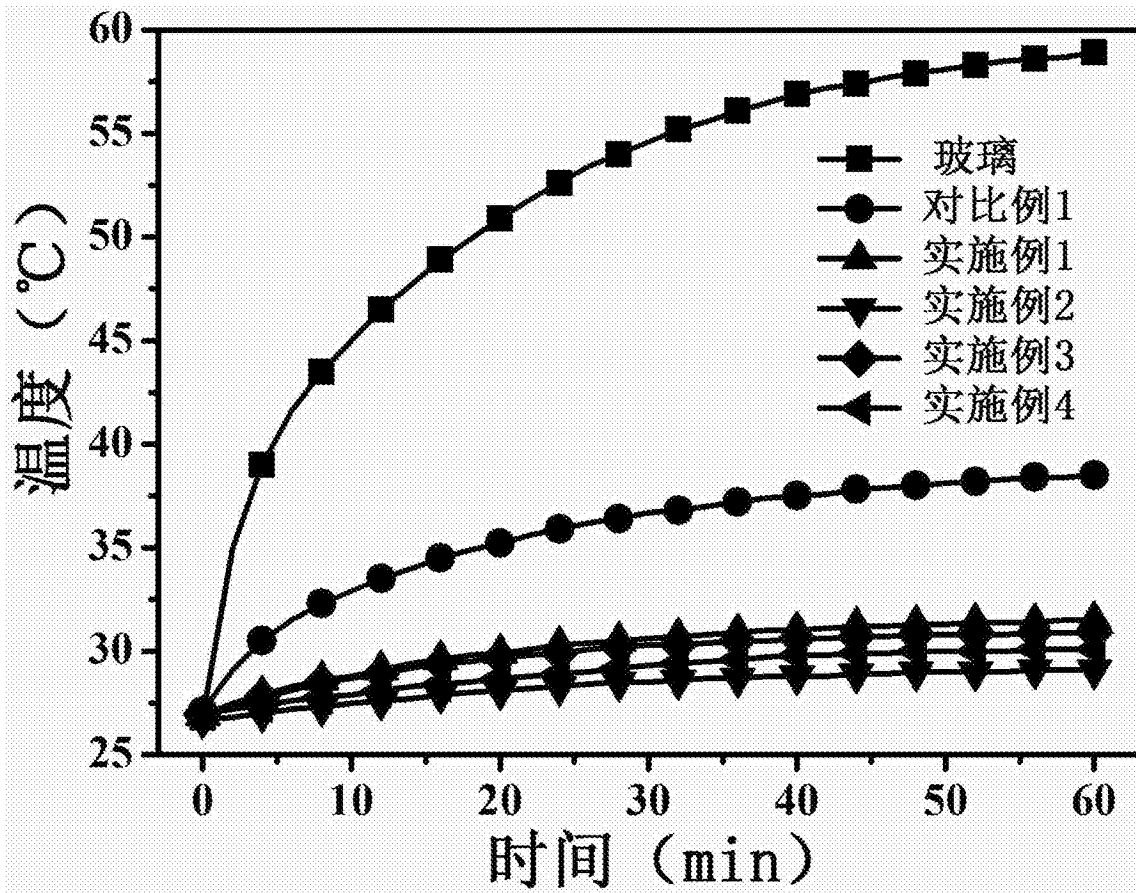


图3

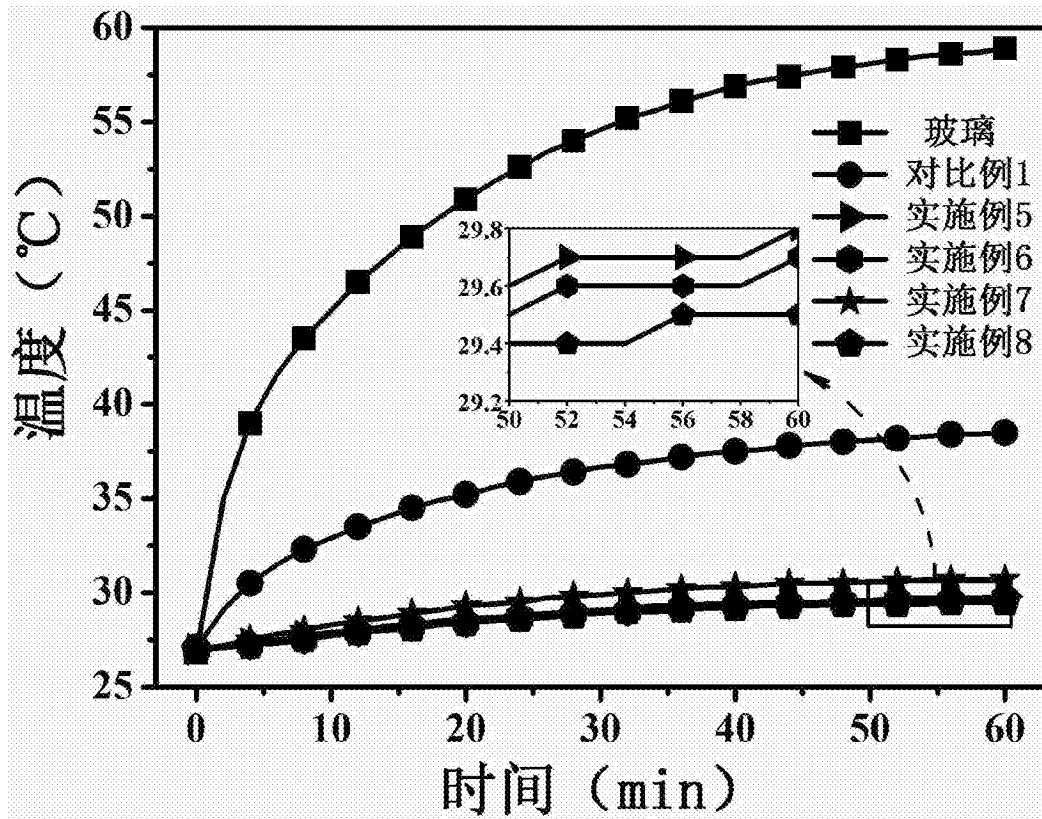


图4

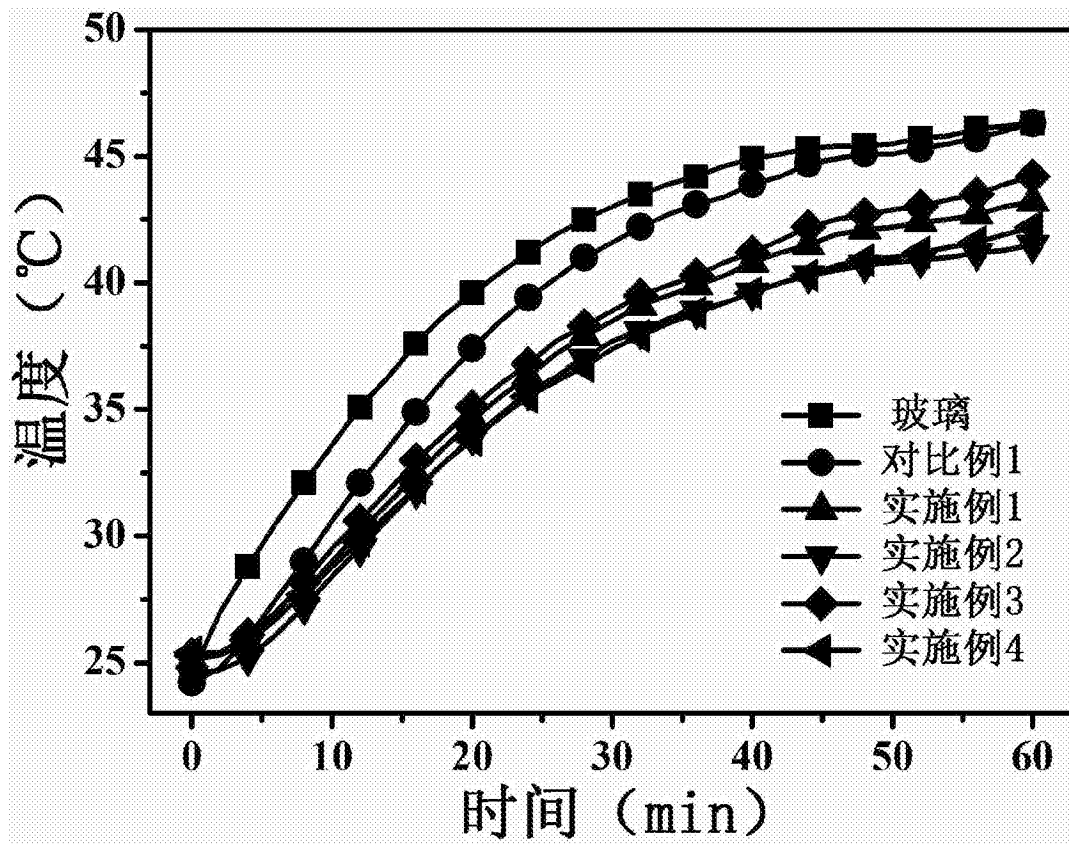


图5

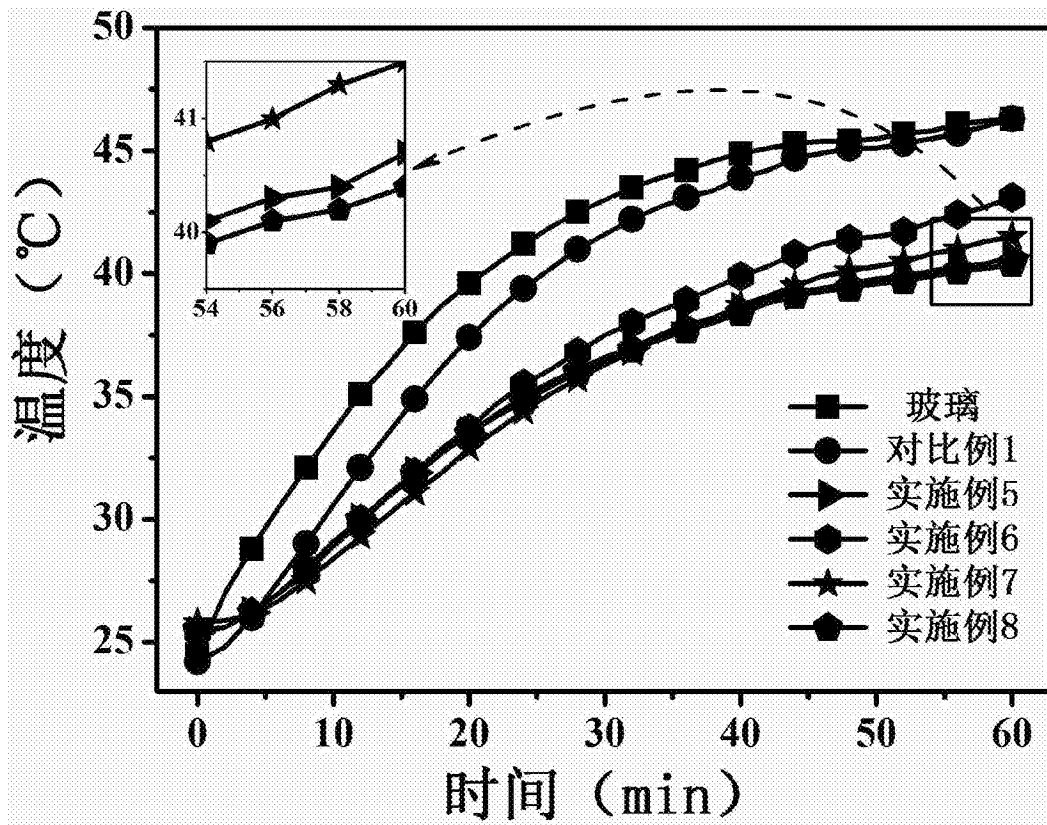


图6