



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101875759 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201010140526. 1

C08K 3/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 31

C08K 3/26 (2006. 01)

(73) 专利权人 深圳市科聚新材料有限公司

C08K 5/098 (2006. 01)

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

B29B 9/06 (2006. 01)

B29C 47/92 (2006. 01)

(72) 发明人 徐东 贺永 孙航

(56) 对比文件

(74) 专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理
有限公司 44260

CN 101280095 A, 2008. 10. 08, 权利要求
1-8.

代理人 杜启刚

CN 1749314 A, 2006. 03. 22, 说明书第 2 页第
2-7 段.

(51) Int. Cl.

审查员 李燕芳

C08L 67/02 (2006. 01)

C08L 53/02 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08L 33/10 (2006. 01)

C08L 33/14 (2006. 01)

C08K 13/04 (2006. 01)

C08K 7/14 (2006. 01)

C08K 13/06 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料及其制备方法。增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,由下述重量份数的组分组成:聚对苯二甲酸乙二醇酯 100、玻璃纤维 30-50、增韧剂 6-10、抗氧剂 0.5-1、复配成核剂 3-6、弹性体 SEBS10-15。本发明较好耐低温性能和抗蠕变性能,可以替代传统的热塑性三元乙丙动态硫化弹性体制作边框封条等部件,降低材料的使用成本;开发了改性聚对苯二甲酸乙二醇酯的新使用领域,使原用的热塑性三元乙丙动态硫化弹性体有可替代材料,大大降低了材料的使用成本。

1. 一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,其特征在于,由下述重量份数的组分组成:

聚对苯二甲酸乙二醇酯	100
玻璃纤维	30-50
增韧剂	6-10
抗氧化剂	0.5-1
复配成核剂	3-6
弹性体 SEBS	10-15:

复配成核剂的制备过程如下:将质量百分数为 20%~40%的活化硅镁酸盐和质量百分数为 60%~80%的纳米碳酸钙经硅烷偶联剂处理后,在高混机内混合均匀,温度保持在 80℃~85℃,混合时间为 1.5~2.5 小时,制备出所述复配成核剂的无机成份;所述无机成份同羧酸盐类的有机成份按照比例 2:1~3 在高混机内混合均匀,温度停留在 70℃~75℃保持 1~1.5 小时制成所述的复配成核剂。

2. 根据权利要求 1 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,其特征在于,所述聚对苯二甲酸乙二醇酯的相对密度为 1.35-1.38,熔点为 250~260℃,熔融状态下的动力粘度为 0.65~1.1 帕·秒。

3. 根据权利要求 1 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,其特征在于,所述的玻璃纤维为无碱定长玻璃纤维。

4. 根据权利要求 1 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,其特征在于,所述的增韧剂为乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,其特征在于,所述的抗氧化剂为四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)按 1:1~2.5 的复配混合物或三甘醇双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙烯腈、三(2,4-二叔丁基酚)亚磷酸酯中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,其特征在于,所述的弹性体 SEBS 为以聚苯乙烯为末端段,以聚丁二烯加氢得到的乙烯-丁烯共聚物为中间弹性嵌段的线性三嵌共聚物。

7. 根据权利要求 1 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,其特征在于,由下述重量份数的组分组成:

聚对苯二甲酸乙二醇酯	100
玻璃纤维	38-42
增韧剂	8-10
抗氧化剂	0.7-0.9
复配成核剂	4-6
弹性体 SEBS	12-14。

8. 一种权利要求 1 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料的制备方法,其特征在
于,包括以下步骤:

(1) 按权利要求 1 所述的重量份数称取聚对苯二甲酸乙二醇酯、玻璃纤维、增韧剂、抗
氧化剂、复配成核剂和弹性体 SEBS;

(2) 对聚对苯二甲酸乙二醇酯、增韧剂、抗氧化剂、复配成核剂、弹性体 SEBS 高速混合处
理 10 ~ 15 分钟;

(3) 将步骤 (2) 中混好的原料,经双螺杆挤出机熔融,加侧喂料加入玻璃纤维,挤出,造
粒;双螺杆挤出机工艺条件为:双螺杆挤出机一区温度为 250 ~ 260℃,二区温度为 255 ~
270℃,三区温度为 255 ~ 275℃,四区温度为 250 ~ 265℃,五区 250 ~ 260℃,混合料在螺
杆中输送时间为 1 ~ 5 分钟,压力为 10 ~ 20MPa。

9. 根据权利要求 8 所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料的制备方法,其特征
在于,包括复配成核剂的制备步骤:将质量百分数为 20% ~ 40% 的活化硅镁酸盐和质量百
分数为 60% ~ 80% 的纳米碳酸钙经硅烷偶联剂处理后,在高混机内混合均匀,温度保持在
80℃ ~ 85℃,混合时间为 1.5 ~ 2.5 小时,制备出所述复配成核剂的无机成份;所述无机
成份同羧酸盐类的有机成份按照比例 2 : 1 ~ 3 在高混机内混合均匀,温度停留在 70℃ ~
75℃ 保持 1 ~ 1.5 小时制成所述的复配成核剂。

一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料及其制备方法

[技术领域]

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料及其制备方法。

[背景技术]

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一种结晶度高,物理、化学性能优异的聚酯树脂。其改性材料其在较宽的温度范围内具有优良的机械性能,长期使用温度可达 140℃,电绝缘性优良,甚至在高温高频下,其电性能、机械性能仍较好,抗蠕变性、耐疲劳性、耐摩擦性、尺寸稳定性优、热变形温度高,但其耐电晕性较差、结晶速度慢、耐低温性能差。目前 PET 代表品牌如杜邦的 FR-530,经 DSC 测试图谱分析,存在结晶速度不够快,并且伴随冷结晶存在的缺点。

[发明内容]

[0003] 本发明要解决的技术问题是提供一种结晶速度快,低温好的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料。

[0004] 本发明另一个要解决的技术问题是提供上述增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料的制备方法。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是,一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,由下述重量份数的组分组成:

[0006] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 100

[0007] 玻璃纤维 30-50

[0008] 增韧剂 6-10

[0009] 抗氧化剂 0.5-1

[0010] 复配成核剂 3-6

[0011] 弹性体 SEBS 10-15。

[0012] 以上所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,所述聚对苯二甲酸乙二醇酯的相对密度为 1.35-1.38,熔点为 250~260℃,熔融状态下的动力粘度为 0.65~1.1 帕·秒。所述的玻璃纤维为无碱定长玻璃纤维。所述的增韧剂为乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物。所述的抗氧化剂为四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)按 1:1~2.5 的复配混合物或三甘醇双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙烯腈、三(2,4-二叔丁基酚)亚磷酸酯中的一种。所述的复配成核剂为活化硅镁酸盐和纳米碳酸钙组成的无机成份及羧酸盐类的有机成份复配的复配成核剂。所述的弹性体 SEBS 为以聚苯乙烯为末端段,以聚丁二烯加氢得到的乙烯-丁烯共聚物为中间弹性嵌段的线性三嵌共聚物。

[0013] 以上所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,由下述重量份数的组分组成:

[0014] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 100

- [0015] 玻璃纤维 38-42
- [0016] 增韧剂 8-10
- [0017] 抗氧化剂 0.7-0.9
- [0018] 复配成核剂 4-6
- [0019] 弹性体 SEBS 12-14。
- [0020] 以上所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料制备方法的技术方案是,包括以下步骤:
- [0021] (1) 按上述的重量份数称取聚对苯二甲酸乙二醇酯、玻璃纤维、增韧剂、抗氧化剂、复配成核剂和弹性体 SEBS;
- [0022] (2) 对聚对苯二甲酸乙二醇酯、增韧剂、抗氧化剂、复配成核剂、弹性体 SEBS 高速混合处理 10 ~ 15 分钟;
- [0023] (3) 将步骤 (2) 中混好的原料,经双螺杆挤出机熔融,加侧喂料加入玻璃纤维,挤出,造粒;双螺杆挤出机工艺条件为:双螺杆挤出机一区温度为 250 ~ 260℃,二区温度为 255 ~ 270℃,三区温度为 255 ~ 275℃,四区温度为 250 ~ 265℃,五区 250 ~ 260℃,混合料在螺杆中输送时间为 1 ~ 5 分钟,压力为 10 ~ 20MPa。
- [0024] 以上所述的增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料的制备方法,包括复配成核剂的制备步骤:将质量百分数为 20% ~ 40% 的活化硅镁酸盐和质量百分数为 60% ~ 80% 的纳米碳酸钙经硅烷偶联剂处理后,在高混机内混合均匀,温度保持在 80℃ ~ 85℃,混合时间为 1.5 ~ 2.5 小时,制备出所述复配成核剂的无机成份;所述无机成份同羧酸盐类的有机成份按照比例 2 : 1 ~ 3 在高混机内混合均匀,温度停留在 70℃ ~ 75℃ 保持 1 ~ 1.5 小时制成所述的复配成核剂。
- [0025] 本发明增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料有较好耐低温性能和抗蠕变性能,可以替代传统的 TPV (热塑性三元乙丙动态硫化弹性体) 制作边框封条等部件,降低材料的使用成本;开发了改性聚对苯二甲酸乙二醇酯的新使用领域,使原用的 TPV 材料有可替代材料,大大降低了材料的使用成本。

[具体实施方式]

- [0026] 本发明所涉及的一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯改性材料,由下述重量份数的原料制成:
- | | | |
|--------|-----------------|-------|
| [0027] | 组分 1 聚对苯二甲酸乙二醇酯 | 100 |
| [0028] | 组分 2 玻璃纤维 | 30-50 |
| [0029] | 组分 3 增韧剂 | 6-10 |
| [0030] | 组分 4 抗氧化剂 | 0.5-1 |
| [0031] | 组分 5 复配成核剂 | 3-6 |
| [0032] | 组分 6 弹性体 SEBS | 10-15 |
- [0033] 其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯,其相对密度为 1.35-1.38 左右,熔点为 250 ~ 260℃,熔融状态下的动力粘度为 0.65 ~ 1.1 (单位:帕·秒)。玻璃纤维为类似于重庆国际复合材料生产的 303H 或 PPG 生产的聚酯专用玻纤。增韧剂为乙烯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物,具体可以为杜邦 PTW, PC-15 或 KT-22。抗氧化剂为四 [3-(3,5-二叔

丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯与亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)按1:1~2.5的复配混合物或三甘醇双-3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙烯腈、三(2,4-二叔丁基酚)亚磷酸酯中的一种(市售型号PW-9225,1010,168,1076等)。复配成核剂为活化硅镁酸盐和纳米碳酸钙组成的无机成份及羧酸盐类的有机成份复配的复配成核剂,类似与布吕格曼的P250。弹性体SEBS为以聚苯乙烯为末端段,以聚丁二烯加氢得到的乙烯-丁烯共聚物为中间弹性嵌段的线性三嵌共聚物。

[0034] 所述的复配成核剂的制备方法为:将质量百分数为20%~40%的活化硅镁酸盐和质量百分数为60%~80%的纳米碳酸钙经硅烷偶联剂处理后,在高混机内混合均匀,温度保持在85℃,混合时间为2小时,制得所制备的复配成核剂的无机成份。无机成份制备完成后,再将此无机成份同羧酸盐类的有机成份按照比例2:1~3在高混机内混合均匀,温度停留在75℃保持1小时。从高混机内出来的物料就是所述的复配的复合成核剂,类似与布吕格曼的P250,但结晶速率更快,结晶更为完善。

[0035] 以下结合实施例对本发明作详细的说明:

[0036] 实施例1由下述重量份数的原料制成:

[0037] 组分1聚对苯二甲酸乙二醇酯100份、组分2玻璃纤维30份、组分3增韧剂6份、组分4抗氧剂0.5份、组分5复配成核剂3份、组分6弹性体SEBS10份。

[0038] 制备方法:称取上述原料,除玻璃纤维外的原料在高速速搅拌机中混合10~15分钟,再经过双螺杆挤出机熔融,用侧喂料加玻璃纤维,挤出、造粒。其中各区段温度为:一区温度为250~260℃,二区温度为255~270℃,三区温度为255~275℃,四区温度为250~265℃,五区250~260℃,混合料在螺杆中输送时间为1~5分钟,压力为10~20MPa。

[0039] 实施例2由下述重量份数的原料制成:

[0040] 组分1聚对苯二甲酸乙二醇酯100份、组分2玻璃纤维40份、组分3增韧剂8份、组分4抗氧剂0.8份、组分5复配成核剂4份、组分6弹性体SEBS12份。

[0041] 制备方法同实施例1。

[0042] 实施例3由下述重量份数的原料制成:

[0043] 组分1聚对苯二甲酸乙二醇酯100份、组分2玻璃纤维40份、组分3增韧剂9份、组分4抗氧剂0.8份、组分5复配成核剂5份、组分6弹性体SEBS13份。

[0044] 制备方法同实施例1。

[0045] 实施例4由下述重量份数的原料制成:

[0046] 组分1聚对苯二甲酸乙二醇酯100份、组分2玻璃纤维50份、组分3增韧剂10份、组分4抗氧剂1份、组分5复配成核剂6份、组分6弹性体SEBS15份。

[0047] 制备方法同实施例1。

[0048] 对比例由下述重量份数的原料制成:

[0049] 组分1聚对苯二甲酸乙二醇酯100份、组分2玻璃纤维40份、组分3增韧剂9份、组分4抗氧剂0.8份、组分5复配成核剂5份

[0050] 制备方法:称取上述原料,除玻璃纤维外的原料在高速速搅拌机中混合10分钟,再经过双螺杆挤出机,用侧喂料加玻璃纤维,挤出、造粒。其中各区段温度为:一区温度为250~260℃,二区温度为255~270℃,三区温度为255~275℃,四区温度为250~265℃,五区250~260℃,混合料在螺杆中输送时间为1~5分钟,压力为10~20MPa。

[0051] 性能评价方式及实行标准：

[0052] 将按上述方法完成的粒子事先在 120 ~ 140℃ 的鼓风烘箱中干燥 4 ~ 6 小时, 然后再将干燥好的粒子材料在注射机上进行注射成型制样, 注射成型模温控制在 100℃。

[0053] 拉伸强度按 ISO 527 标准进行检验。试样类型为 I 型, 样条尺寸 (mm) : 150 (长) × (20 ± 0.2) (端部宽度) × (4 ± 0.2) (厚度), 拉伸速度为 50mm/min ;

[0054] 弯曲强度和弯曲模量按 ISO 178 标准进行检验。试样类型为试样尺寸 (mm) : (80 ± 2) × (10 ± 0.2) × (4 ± 0.2), 弯曲速度为 20mm/min ;

[0055] 缺口冲击强度按 ISO 180 标准进行检验。试样类型为 I 型, 试样尺寸 (mm) : (80 ± 2) × (10 ± 0.2) × (4 ± 0.2) ; 缺口类型为 A 类, 缺口深为厚的 1/3 ;

[0056] 热变形温度按 ISO 75-2 标准进行检验。试样类型为 I 型, 试样尺寸 (mm) : 127 (长) × (13 ± 0.1) × (6.35 ± 0.1) ; 升温速率为 120℃ / 1h, 压力为 1.82MPa, 设定形变量为 0.21mm。

[0057] 高低温交变湿热试验箱, 型号为 GDJS-225E, 用于使样条处于低温 -50℃ 环境下 2-5 小时, 测试低温下材料性能的变化。物性测试环境分别为 23℃ 和 -50℃。

[0058] 实施例 1-4 的与对比例原料重量份数及制成的复合材料物性表

[0059]

组成(重量份)	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4	
测试环境(℃)	23	-50	23	-50	23	-50	23	-50
聚对苯二甲酸乙二醇酯	100		100		100		100	
玻璃纤维	30		40		40		50	
增韧剂	6		8		9		10	
抗氧化剂	0.5		0.8		0.8		1	
复配成核剂	3		4		5		6	
弹性体 SEBS	10		12		13		15	
缺口冲击强度(KJ/m ²)	15	10	17	12	19	14	20	11
拉伸强度(MPa)	110	100	118	100	115	105	125	110
断裂伸长率(%)	6.8	2.1	7.6	3	8	4.2	6	2.5
弯曲强度(MPa)	155	160	170	165	165	160	180	175
弯曲模量(MPa)	6200	6500	7000	7300	6500	6800	8000	8600
热变形温度(℃)	200		220		210		225	

组成(重量份)	对比例	
测试环境(℃)	23	-50
聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	
玻璃纤维	40	
增韧剂	9	
抗氧化剂	0.8	
复配成核剂	5	
弹性体 SEBS	0	
缺口冲击强度(KJ/m ²)	15	7
拉伸强度(MPa)	120	100
断裂伸长率(%)	3.6	0.2
弯曲强度(MPa)	180	180
弯曲模量(MPa)	7500	8200
热变形温度(℃)	220	

[0060] 由实施例 3 与对比例 1 的物性表可以看出,弹性体 SEBS 在体系中的作用是非常重要的,其主要作用是使材料在低温环境下保持较好的性能。在耐高温方面,实施例和对比例都可以满足部件对材料的性能需要,且这些材料在高温测试时都可以满足客户需求。但

是在 -50°C 环境下, 对比例会出现脆性断裂, 原因是在低温下, 材料硬度过高, 刚性好而韧性差, 易出现脆性断裂。弹性体在高韧增强材料中的作用是提高材料的耐寒性能, 使材料在低温环境下保持良好的韧性。从实施例 1-4 所做出材料后期测试对比看, 虽然实施例 1-4 都可以满足部件对材料性能的要求, 经过实际生产使用对比, 实施例 3 的材料更为完善, 性能最优异。综合对比, 实施例在性能方面可以完全满足汽车边框、密封条及冰箱部件等部件对材料耐寒性能及机械强度的要求, 且价格更有优势, 原料的来源更为广泛, 应用领域更加广阔。

[0061] 本发明所制备的高韧增强聚酯材料有两个方面的特点: 1、可以长期耐高温 110°C , 及耐低温 -50°C , 材料抗蠕变性能佳, 可以替代传统的 TPV (热塑性三元乙丙动态硫化弹性体) 边框封条等部件, 降低材料的使用成本; 2、克服了 PET 工程塑料结晶速度慢, 要求模温高, 成型时有冷结晶的缺点, 使 PET 工程塑料具有更快更完善的结晶, 提升 PET 工程塑料的机械性能, 开发了改性聚对苯二甲酸乙二醇酯的新使用领域, 使原用的 TPV 材料可以有替代产品, 而且大大降低了材料的使用成本。