

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610157850.8

[51] Int. Cl.

C08L 67/03 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

B29B 9/12 (2006.01)

B29C 47/40 (2006.01)

B29C 47/92 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 101070421A

[51] Int. Cl. (续)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

[22] 申请日 2006.12.22

[21] 申请号 200610157850.8

[71] 申请人 深圳市科聚新材料有限公司

地址 518103 广东省深圳市宝安区福永街道
桥头富桥第三工业区二期 C2 幢

[72] 发明人 李小波 徐东 贺永

[74] 专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理有限公司

代理人 王 翀

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种高耐热玻纤增强聚酯复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种高耐热玻纤增强聚酯复合材料及其制备方法，其组成(重量%)为：聚酯 45 - 95%；成核剂 - 硬脂酸钠 0.3 - 5%；溴系阻燃剂 5 - 30%；阻燃协效剂 4 - 10%；增韧剂 1 - 6%；抗氧剂 0.1 - 1%；润滑剂 0.1 - 5%；玻璃纤维 5 - 50%。本发明使用了有机成核剂硬脂酸钠、丙烯酸酯类核壳共聚物增韧剂、含有环氧基团的物质作扩链剂，有效提高了 PET 的结晶速度，使得制成的复合材料可以在较低的温度，即 70 - 100℃ 模温时成型，因而不用添加油温机，降低了能源消耗，同时保证了该材料的高耐热性、高强度和高冲击性；并且成本低廉，制备过程简单，生产工艺容易控制。

1、一种高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，其组成(重量%)为：

聚酯 45 - 95%；

成核剂-硬脂酸钠 0.3 - 5%；

溴系阻燃剂 5 - 30%；

阻燃协效剂 4 - 10%；

增韧剂 1 - 6%；

抗氧剂 0.1 - 1%；

润滑剂 0.1 - 5%；

玻璃纤维 5 - 50%。

2、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯，其黏度为 0.65 - 1.05Dl/g、熔点为 250 - 265 °C。

3、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述成核剂-硬脂酸钠的纯度为 $\geq 99\%$ 。

4、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述扩链剂为含有环氧基团的聚合物。

5、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述阻燃协效剂为三氧化二锑或五氧化二锑。

6、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述增韧剂为含有环氧基团的聚合物。

7、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述抗氧剂为四[β -(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]正十八碳醇酯。

8、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述润滑剂为脂肪酸酰胺。

9、如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料，其特征在于，所述玻璃纤维直径为 4-17 微米。

10、一种如权利要求1所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：

(1) 按照重量百分比称取1中所述原料；

(2) 将聚酯、硬脂酸钠、环氧扩链剂、溴系阻燃剂、增韧剂、抗氧剂、润滑剂在中速混合器中混合3-7分钟；

(3) 将(2)混好的原料投置于双螺杆挤出机中和玻璃纤维掺混，经过熔融挤出，造粒。生产工艺条件为：双螺杆挤出机一区温度为180-260℃，二区温度为180-260℃，三区温度为180-260℃，四区温度为180-260℃，混合料在螺杆中输送时间为1-2分钟。

一种高耐热玻纤增强聚酯复合材料及制备方法

技术领域

本发明涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种高耐热玻纤增强聚酯复合材料及其制备方法。

背景技术

PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)树脂在五大通用工程塑料基体树脂中最为低廉。可是,没有经过改性的PET由于其特殊的化学结构,决定了其固有的缺陷:韧性差、受热后极易翘曲、在低模温下制件表面粗糙,这些缺陷严重影响了其工业使用价值。为充分利用PET的低成本性能,满足工业使用需求,人们做了大量的改性研究工作,其中美国杜邦公司、日本东洋纺公司走在技术前沿。美国杜邦公司FR530、日本东洋纺公司的EMC170被广泛用在家用电器、汽车配件领域。

解决PET结晶速度和成核程度是降低PET成型模温的关键因素。而结晶速度和成核程度与选择的成核剂息息相关。国外相关专利都详细介绍了所使用的成核剂,如专利号USP3435093使用了乙烯/甲基丙烯酸共聚物的碱金属盐作为成核剂,此成核体系缺点是使PET的熔融指数大幅度降低,在成型大制件或厚壁制品时注塑工艺参数难以调节。USP4448913使用了苯甲酸钠和聚烯烃的复合物作为成核剂,此成核体系的缺点在于聚烯烃加入虽然提高了PET的熔融指数,但其耐热性能下降幅度较大,耐热温度只能达到190度,且成本高。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种高耐热玻纤增强聚酯复合材料及其制备方法,可以实现在低成本、低温下模塑成型,且具有高耐热性能。

为解决上述技术问题,本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

一种高耐热玻纤增强聚酯复合材料,其组成(重量%)为:聚酯45-95%;成核剂-硬脂酸钠0.3-5%;溴系阻燃剂5-30%;阻燃协效剂4-10%;增韧

剂 1-6%; 抗氧剂 0.1-1%; 润滑剂 0.1-5%; 玻璃纤维 5-50%。

其中, 所述聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其黏度为 0.65-1.05Dl/g、熔点为 250-265℃。

其中, 所述成核剂-硬脂酸钠的纯度为 $\geq 99\%$ 。

其中, 所述扩链剂为含有环氧基团的聚合物。

其中, 所述阻燃协效剂为三氧化二锑或五氧化二锑。

其中, 所述增韧剂为含有环氧基团的聚合物。

其中, 所述抗氧剂为四[β - (3, 5-二特丁基-4-羟基苯基) 丙酸]正十八碳醇酯。

其中, 所述润滑剂为脂肪酸酰胺。

其中, 所述玻璃纤维直径为 4-17 微米。

一种如权利要求 1 所述的高耐热玻纤增强聚酯复合材料的制备方法, 包括步骤:

(1) 按照重量百分比称取 1 中所述原料;

(2) 将聚酯、硬脂酸钠、环氧扩链剂、溴系阻燃剂、增韧剂、抗氧剂、润滑剂在中速混合器中混合 3-7 分钟;

(3) 将 (2) 混好的原料投置于双螺杆挤出机中和玻璃纤维掺混, 经过熔融挤出, 造粒。生产工艺条件为: 双螺杆挤出机一区温度为 180-260℃, 二区温度为 180-260℃, 三区温度为 180-260℃, 四区温度为 180-260℃, 混合料在螺杆中输送时间为 1-2 分钟。

以上技术方案可以看出, 本发明具有以下有益效果:

(1) 由于本发明中使用了有机成核剂硬脂酸钠、丙烯酸酯类核壳共聚物增韧剂、含有环氧基团的物质作扩链剂, 有效提高了 PET 的结晶速度, 使得制成的复合材料可以在较低的温度, 即 70-100℃模温时成型, 因而不用添加油温机, 降低了能源消耗, 同时保证了该材料的高耐热性、高强度和高冲击性。

(2) 由于使用的助剂均为市售, 降低了生产成本;

(3) 制备过程简单, 生产工艺容易控制。

具体实施方式

本发明提供的高耐热玻纤增强聚酯复合材料, 其组成(重量%)为: 聚酯 45-95%、硬脂酸钠 0.3-5%、环氧扩链剂 1-5%、溴系阻燃剂 5-30%、阻燃协效剂 4-10%、增韧剂 1-6%、抗氧剂 0.1-1%、润滑剂 0.1-5%、玻纤 5-50%。

上述配方中的聚酯为 PET, 特性黏度为 0.65-1.05Dl/g, 熔点为 250--265℃, 成核剂选用硬脂酸钠, 纯度为 $\geq 99\%$; 扩链剂为含有环氧基团的聚合物; 增韧剂为丙烯酸酯类核壳共聚物; 阻燃剂为溴系阻燃剂, 并且使用协效剂三氧化二锑; 抗氧剂为四[β - (3, 5-二特丁基-4-羟基苯基) 丙酸]正十八碳醇酯; 润滑剂为脂肪酸酰胺; 选择的玻璃纤维直径为 4-17 微米。

其中, 本发明配方体系中的三氧化二锑促在瞬时加工温度达到 280 以上时促进了 PET 的降解, 而使用聚合物扩链剂则增大 PET 的熔融黏度, 进而逆转 PET 的降解, 使 PET 的耐热温度不至于大幅度的降低。

其制造过程如下:

(1) 按照重量百分比称取原料;

(2) 将聚酯、硬脂酸钠、环氧扩链剂、溴系阻燃剂、增韧剂、抗氧剂、润滑剂在中速混合器中混合 3-7 分钟;

(3) 将(2)混好的原料投置于双螺杆挤出机中和玻璃纤维掺混, 经过熔融挤出, 造粒。生产工艺条件为: 双螺杆挤出机一区温度为 180-260℃, 二区温度为 180-260℃, 三区温度为 180-260℃, 四区温度为 180-260℃, 混合料在螺杆中输送时间为 1-2 分钟。

下面结合具体实施例对本发明作详细的描述:

实施例 1

将 PET 重量百分比为 52%, 硬脂酸钠 0.3%, 环氧扩链剂 2%, 溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%, 增韧剂 2%, 润滑剂为 0.5%, 抗氧剂 0.2% 在中速搅拌机中混合 5 分钟, 再与 30% 的玻纤掺混, 经过熔融温度为 200--260℃ 双螺杆挤出机

挤出，造粒。其中各区段温度为：一区 200℃，二区 240℃，三区 255℃，四区 260℃，五区 245℃，停留时间为 90 秒钟。

实施例 2

将 PET 重量百分比为 51.9%，硬脂酸钠 0.4%，环氧扩链剂 2%，溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%，增韧剂 2%，润滑剂为 0.5%，抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟，再与 30%的玻纤掺混，经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出，造粒。其中各区段温度为：一区 200℃，二区 240℃，三区 255℃，四区 260℃，五区 245℃，停留时间为 90 秒钟。

实施例 3

将 PET 重量百分比为 51.8%，硬脂酸钠 0.5%，环氧扩链剂 2%，溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%，增韧剂 2%，润滑剂为 0.5%，抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟，再与 30%的玻纤掺混，经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出，造粒。其中各区段温度为：一区 200℃，二区 240℃，三区 255℃，四区 260℃，五区 245℃，停留时间为 90 秒钟。

实施例 4

将 PET 重量百分比为 51%，硬脂酸钠 0.3%，环氧扩链剂 3%，溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%，增韧剂 2%，润滑剂为 0.5%，抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟，再与 30%的玻纤掺混，经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出，造粒。其中各区段温度为：一区 200℃，二区 240℃，三区 255℃，四区 260℃，五区 245℃，停留时间为 90 秒钟。

实施例 5

将 PET 重量百分比为 50.9%，硬脂酸钠 0.4%，环氧扩链剂 3%，溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%，增韧剂 2%，润滑剂为 0.5%，抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟，再与 30%的玻纤掺混，经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出，造粒。其中各区段温度为：一区 200℃，二区 240℃，三区 255℃，四区 260℃，五区 245℃，停留时间为 90 秒钟。

实施例 6

将 PET 重量百分比为 50.8 硬脂酸钠 0.5%,环氧扩链剂 3%, 溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%, 增韧剂 2%, 润滑剂为 0.5%, 抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟, 再与 30%的玻纤掺混, 经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出, 造粒。其中各区段温度为: 一区 200℃, 二区 240℃, 三区 255℃, 四区 260℃, 五区 245℃, 停留时间为 90 秒钟。

实施例 7

将 PET 重量百分比为 50%,硬脂酸钠 0.3%,环氧扩链剂 4%, 溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%, 增韧剂 2%, 润滑剂为 0.5%, 抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟, 再与 30%的玻纤掺混, 经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出, 造粒。其中各区段温度为: 一区 200℃, 二区 240℃, 三区 255℃, 四区 260℃, 五区 245℃, 停留时间为 90 秒钟。

实施例 8

将 PET 重量百分比为 50.9%,硬脂酸钠 0.4%,环氧扩链剂 4%, 溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%, 增韧剂 2%, 润滑剂为 0.5%, 抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟, 再与 30%的玻纤掺混, 经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出, 造粒。其中各区段温度为: 一区 200℃, 二区 240℃, 三区 255℃, 四区 260℃, 五区 245℃, 停留时间为 90 秒钟。

实施例 9

将 PET 重量百分比为 49.9%,硬脂酸钠 0.5%,环氧扩链剂 4%, 溴系阻燃剂和阻燃协效剂 13%, 增韧剂 2%, 润滑剂为 0.5%, 抗氧剂 0.2%在中速搅拌机中混合 5 分钟, 再与 30%的玻纤掺混, 经过熔融温度为 200--260℃双螺杆挤出机挤出, 造粒。其中各区段温度为: 一区 200℃, 二区 240℃, 三区 255℃, 四区 260℃, 五区 245℃, 停留时间为 90 秒钟。

性能测试:

将上述 9 个实施例完成造粒的粒子在 130-150℃的鼓风烘箱中干燥 4-6 小

时,再将干燥的粒子在 80T 注塑机上注塑制样,制样过程中保持模温在 70-100℃之间。

拉伸强度按 GB/T 1040 标准进行检验,试样类型为 I 型,样条尺寸(mm): 170(长)×(20±0.2)(端部宽度)×(4±0.2)(厚度),拉伸速度为 50 mm/min;

弯曲强度和弯曲模量按 GB 9341/T 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 20 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043 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,缺口剩余厚度为 3.2 mm;

热变形温度按 GB/T 1634.2 标准进行检验,负载为 1.80MPa,跨距为 100mm。

实施例 1~9 配方及性能见表 1:

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PET	52	51.9	51.8	51	50.9	50.8	50	49.	49.8
硬脂酸钠	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5
环氧扩链剂	2	2	2	3	3	3	4	4	4
溴系阻燃剂	10	10	10	10	10	10	10	10	10
阻燃协效剂	3	3	3	3	3	3	3	3	3
增韧剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2
抗氧化剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
润滑剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
玻纤	30	30	30	30	30	30	30	30	30
热变形 温度	165	190	178	175	220	200	185	205	187
缺口冲击强度	12.4	14.5	10.9	15.4	16.9	11.3	14.5	13.2	11.9
拉伸强度	136.8	138.9	142	138	133.2	139	140	142	145

弯曲强度	178	175	174	184	172	187	174	178	190
弯曲模量	8125	8350	8400	8480	8109	8790	8560	8760	9004

通过对上述表格中的数据分析后得知，当扩链剂为 3%（重量百分比）和成核剂为 0.4%（重量百分比）时耐热温度为最高，达到了 220℃，其他综合性能良好。当成核剂硬脂酸钠使用量增加（0.4 到 0.5）冲击强度下降幅度较大，而耐热温度增加不明显，可能原因是 PET 快速结晶，分子链排列规整度较差造成。