



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103450650 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201210364637.X

(22)申请日 2012.09.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103450650 A

(43)申请公布日 2013.12.18

(73)专利权人 金发科技股份有限公司

地址 510663 广东省广州市高新技术产业
开发区科学城科丰路33号

专利权人 上海金发科技发展有限公司

(72)发明人 刘晓亮 孙东海 陈大华 刘贤文

佟伟 何继辉

(74)专利代理机构 广州市深研专利事务所

44229

代理人 张喜安

(51)Int.Cl.

C08L 69/00(2006.01)

C08L 23/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 101657476 A,2010.02.24,

US 5594062 A,1997.01.14,

CN 102037074 A,2011.04.27,

审查员 安娜

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种聚碳酸酯复合材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开一种聚碳酸酯复合材料及其制备方法和应用。所述聚碳酸酯复合材料包括如下按重量份数计算的组分:聚碳酸酯100份;氨基酸改性乙烯共聚物2~20份;助剂0.1~5份;所述氨基酸改性乙烯共聚物由重量比为100:0.5~20的带活性基团的乙烯共聚物与氨基酸经过熔融混合反应得到。所述聚碳酸酯复合材料具有超低温韧性,在40℃的低温下的冲击强度达20KJ/m²以上,部分产品可达40KJ/m²以上,同时聚碳酸酯复合材料的流动性也得到改善,其适用于手机、平板电脑等对低温韧性要求高的薄壁电子电器外壳。

1. 一种氨基酸改性乙烯共聚物的用途,其特征在于:氨基酸改性乙烯共聚物改性聚碳酸酯复合材料可以改善聚碳酸酯复合材料的低温抗冲性能和流动性,所述聚碳酸酯复合材料包括如下按重量份数计算的组分:

聚碳酸酯 100份;
氨基酸改性乙烯共聚物 2~20份;
助剂 0.1~5份;

所述氨基酸改性乙烯共聚物由重量比为100:10~20的带活性基团的乙烯共聚物与氨基酸经过熔融混合,发生接枝反应得到;

所述活性基团为与氨基酸的氨基发生化学反应的酸酐基、环氧基或羧基;

所述氨基酸的分子量为大于等于131;

所述带活性基团的乙烯共聚物为马来酸酐接枝的乙烯-辛烯共聚物,马来酸酐接枝的乙烯丙烯环戊二烯共聚物、环氧接枝的乙烯-辛烯共聚物或端羧基的乙烯-丁烯共聚物。

2. 一种氨基酸改性乙烯共聚物的用途,其特征在于:氨基酸改性乙烯共聚物改性聚碳酸酯复合材料可以改善聚碳酸酯复合材料的低温抗冲性能和流动性,所述聚碳酸酯复合材料由如下按重量份数计算的组分组成:

聚碳酸酯 100份;
氨基酸改性乙烯共聚物 2~20份;
助剂 0.1~5份;

所述氨基酸改性乙烯共聚物由重量比为100:10~20的带活性基团的乙烯共聚物与氨基酸经过熔融混合,发生接枝反应得到;

所述活性基团为与氨基酸的氨基发生化学反应的酸酐基、环氧基或羧基;

所述氨基酸的分子量为大于等于131;

所述带活性基团的乙烯共聚物为马来酸酐接枝的乙烯-辛烯共聚物,马来酸酐接枝的乙烯丙烯环戊二烯共聚物、环氧接枝的乙烯-辛烯共聚物或端羧基的乙烯-丁烯共聚物。

3. 如权利要求1或2中任意一项权利要求所述的用途,其特征在于:所述氨基酸的分子量为131~1000。

4. 如权利要求1或2中任意一项权利要求所述的用途,其特征在于:所述聚碳酸酯为双酚A型芳香族聚碳酸酯。

5. 如权利要求1或2中任意一项权利要求所述的用途,其特征在于:所述聚碳酸酯的重均分子量为19000~40000,熔融指数在300℃,1.2kg的测试条件下为1~50g/10min。

6. 如权利要求1或2中任意一项权利要求所述的用途,其特征在于:所述氨基酸为6-氨基己酸或12-氨基癸酸。

7. 如权利要求1或2中任意一项权利要求的用途,其特征在于:所述氨基酸为高分子氨基酸,高分子氨基酸的分子量为820,Aldrich公司,熔点230℃。

8. 如权利要求1或2中任意一项权利要求所述的用途,其特征在于:所述助剂包含抗氧化剂和/或脱模剂。

9. 权利要求1或2中任意一项权利要求所述的用途,所述聚碳酸酯复合材料的制备方法包括如下步骤:将聚碳酸酯树脂、氨基酸改性乙烯共聚物及助剂在高混机中混合均匀,混合机的转速为450~600转/分钟,随即加入到双螺杆挤出机中,在240~260℃的温度下进行熔

融混合,然后造粒、冷却、干燥。

一种聚碳酸酯复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子领域,特别涉及一种聚碳酸酯复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯(Polycarbonate,PC)有着优异的综合性能,如冲击强度高,透光率好,尺寸稳定性好,易着色,耐老化性好,且具有优良的电绝缘性等,故广泛用于电子、电器、建筑、机械、包装和交通运输等领域。随着电子产品的发展,人们对塑料制件的要求越来越高,如手机和平板电脑等外壳制件不仅需要很薄,耐汗液、化妆品等性能好,而且需要高低温循环(40℃~120℃)韧性保持良好。而PC存在流动性差、成型的制品内应力大、不耐溶剂及缺口敏感等缺点,未能满足手机和平板电脑等外壳制件的要求。研究发现,PC/聚烯烃合金可以一定程度地实现提高PC的低温韧性、降低PC的熔体粘度、降低制件的内应力还可以降低材料的成本。但是,由于PC与聚烯烃的相容性很差,现有的PC/聚烯烃合金的性能,特别是低温韧性,未能满足实际应用的需要。

发明内容

[0003] 本发明的发明目的,是为了克服现有技术的不足,提供一种聚碳酸酯复合材料,该聚碳酸酯复合材料利用氨基酸对乙烯共聚物进行改性,其在40℃的低温下的冲击强度达20KJ/m²以上,部分产品可达40KJ/m²以上,聚碳酸酯复合材料的流动性也得到改善。

[0004] 本发明的另一目的在于提供所述聚碳酸酯复合材料的制备方法。

[0005] 本发明的另一目的在于提供所述聚碳酸酯复合材料的应用。

[0006] 本发明上述目的通过如下技术方案予以实现:

[0007] 一种聚碳酸酯复合材料,所述聚碳酸酯复合材料包括如下按重量份数计算的组分:

[0008] 聚碳酸酯 100份;

[0009] 氨基酸改性乙烯共聚物 2~20份;

[0010] 助剂 0.1~5份;

[0011] 所述氨基酸改性乙烯共聚物由重量比为100:0.5~20的带活性基团的乙烯共聚物与氨基酸经过熔融混合,发生接枝反应得到;

[0012] 所述活性基团为与氨基酸的氨基发生化学反应的酸酐基、环氧基或羧基;

[0013] 所述氨基酸的分子量为大于等于131。

[0014] 一种聚碳酸酯复合材料,所述聚碳酸酯复合材料由如下按重量份数计算的组分组成:

[0015] 聚碳酸酯 100份;

[0016] 氨基酸改性乙烯共聚物 2~20份;

[0017] 助剂 0.1~5份;

[0018] 所述氨基酸改性乙烯共聚物由重量比为100:0.5~20的带活性基团的乙烯共聚物

与氨基酸经过熔融混合,发生接枝反应得到;

[0019] 所述活性基团为与氨基酸的氨基发生化学反应的酸酐基、环氧基或羧基;

[0020] 所述氨基酸的分子量为大于等于131。

[0021] 其中,在上述的配方范围中,氨基酸改性乙烯共聚物的重量份可以选为2~5份、5~8份、8~10份、10~15份、15~20份。

[0022] 其中,在上述的配方范围中,所述氨基酸改性乙烯共聚物可以由重量比为100:5~10、100:10~15、100:15~20的带活性基团的乙烯共聚物与氨基酸经过熔融混合反应得到。

[0023] 发明人发现当采用分子量在131以上的氨基酸对乙烯共聚物进行改性时,对低温韧性改善的效果比较好,同时该氨基酸的热稳定性和反应活性都比较好。

[0024] 作为一种可选方案,所述氨基酸的分子量可选为131~1000。

[0025] 其中,氨基酸的结构式可表达为 HOO-C-R-NH_2 ,R代表含有至少5个碳原子的烷基或烷烯基团。

[0026] 本发明所述的聚碳酸酯树脂可以通过多个商业来源获取。其中,所述聚碳酸酯可选为双酚A型芳香族聚碳酸酯。

[0027] 其中,所述聚碳酸酯可选为重均分子量在19000~40000,熔融指数在 300°C ,1.2kg的测试条件下为1~50g/10min的聚碳酸酯。

[0028] 其中,所述聚碳酸酯可选为重均分子量在19000~26000,熔融指数在 300°C ,1.2kg的测试条件下为3~20g/10min的聚碳酸酯。

[0029] 其中,所述带活性基团的乙烯共聚物的乙烯共聚物母体选自乙烯丙烯环戊二烯共聚物EPDM、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-辛烯共聚物POE中的任意一种或几种复配。

[0030] 其中,所述的乙烯共聚物母体的密度为 $0.850\sim 1.000\text{g}/\text{cm}^3$,熔体质量流动速率为 $0.2\sim 10\text{g}/10\text{min}(190^\circ\text{C}/2.16\text{kg})$ 。

[0031] 其中,所述带活性基团的乙烯共聚物可以为MAH-g-POE、MAH-g-EPDM、环氧接枝的POE或端羧基的乙烯-丁烯共聚物。

[0032] 其中,所述氨基酸改性乙烯共聚物可以通过如下方法制备得到:

[0033] 将带活性基团的乙烯共聚物和氨基酸按照比例在高混机中混合均匀,混合机的转速为450~600转/分钟,随即加入到双螺杆挤出机中,在 $140\sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下进行熔融混合反应,然后造粒、冷却、干燥得到所述氨基酸改性乙烯共聚物。

[0034] 本发明优选带活性基团的乙烯共聚物和氨基酸按照100:0.5~20的重量比的范围进行接枝,主要是因为氨基酸的含量太低,反应接枝反应低,对改善PC的低温韧性不明显;而氨基酸的含量太高,残留的单体较多,对PC的性能有不利的影

[0035] 其中,所述带活性基团的乙烯共聚物和氨基酸混合物在双螺杆挤出机中的停留时间为2~20min。

[0036] 所述助剂可以是热稳定剂、光稳定剂、脱模剂、颜料、染料或其组合。

[0037] 所述的热稳定剂可以提高材料在加工和使用过程中的耐热老化性能,通常可选自酚类、亚磷酸酯类、硫代酯类的复合物中的一种或几种复配。

[0038] 所述的光稳定剂可以提高材料在使用过程中的耐光老化性能,可为受阻胺类、苯并三唑类、苯并噁嗪酮类复合物中的一种或几种复配。

[0039] 所述的脱模剂为低分子酯类硬脂酸、金属皂(Cast、Znst)、硬脂酸复合酯或酰胺类

(芥酸酰胺)中的一种或几种复配。

[0040] 本发明可根据不同的电子电器外壳的结构、技术要求等对上述添加剂进行单独使用,或者复合使用。

[0041] 作为一种优选方案,所述助剂优选包含抗氧化剂(即热稳定剂或光稳定剂)和/或脱模剂。

[0042] 所述具有超低温韧性的聚碳酸酯复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0043] 将聚碳酸酯树脂、氨基酸改性乙烯共聚物及助剂在高混机中混合均匀,混合机的转速为450~600转/分钟,随即加入到双螺杆挤出机中,在240~260℃的温度下进行熔融混合,然后造粒、冷却、干燥。

[0044] 所述具有超低温韧性的聚碳酸酯复合材料在制备薄壁电子电器外壳中的应用。

[0045] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0046] 本发明所述的具有超低温韧性的聚碳酸酯复合材料在40℃的低温下的冲击强度达20KJ/m²以上,部分产品可达40KJ/m²以上,聚碳酸酯复合材料的流动性也得到改善,其适用于手机、平板电脑等对低温韧性要求高的薄壁电子电器外壳。

具体实施方式

[0047] 下面结合一些具体实施方式对本发明聚酰胺、制备方法及其应用做进一步描述。具体实施例为进一步详细说明本发明,非限定本发明的保护范围。

[0048] 本发明的实施例采用以下原料:

[0049] 聚碳酸酯-1,日本出光化学,重均分子量26000,熔融指数约为3g/10min(300℃, 1.2kg),牌号A2600;

[0050] 聚碳酸酯-2,日本出光化学,重均分子量22000,熔融指数约为10g/10min(300℃, 1.2kg),牌号FN 2200;

[0051] 聚碳酸酯-3,日本出光化学,重均分子量19000,熔融指数约为22g/10min(300℃, 1.2kg),牌号FN 1900;

[0052] N493,MAH-g-POE,美国杜邦公司,熔融指数约为2.5g/10min(190℃,2.16kg);

[0053] 7003A,MAH-g-EPDM,Polyram公司,熔融指数约为2g/10min(190℃,2.16kg);

[0054] MB-03,环氧接枝的POE,金发科技股份有限公司,熔融指数约为4g/10min(190℃, 2.16kg);

[0055] AX-01,端羧基的乙烯-丁烯共聚物,金发科技股份有限公司,熔融指数约为10g/10min(190℃,2.16kg);

[0056] 氨基酸-1,6-氨基己酸,国药集团化学试剂有限公司,分子量131,熔点180℃;

[0057] 氨基酸-2,12-氨基癸酸,国药集团化学试剂有限公司,分子量271,熔点210℃;

[0058] 氨基酸-3,高分子的氨基酸,Aldrich公司,分子量约为820,熔点230℃。

[0059] 氨基酸-4,丙氨酸,安徽华恒生物工程有限公司,分子量89,熔点200℃。

[0060] 脱模剂OP蜡,克莱恩公司;

[0061] 抗氧化剂,季戊四醇双硬脂酰双磷酸酯,GE塑料精细化学品,Weston 619F;

[0062] 材料性能测试方法:

[0063] (1)拉伸强度:按ISO527测试;速度为50mm/min;

- [0064] (2)悬臂梁缺口冲击强度:按ISO180测试,A型缺口;
- [0065] (3)悬臂梁缺口冲击强度(-40℃):按照ISO180测试,A型缺口,测试环境温度-40℃;
- [0066] (4)弯曲模量:按ISO178测试,速度为2mm/min;
- [0067] (5)熔体流动速率(MFR):按ISO1133测试,条件为300℃,1.2Kg;
- [0068] 以下以具体实施例的方式加以说明,所述原料均为重量份。
- [0069] 在本发明中助剂对产品的性能影响不大,对于其它常见的助剂不一一举例。
- [0070] 实施例1~10氨基酸改性乙烯共聚物的制备
- [0071] 将氨基酸与带活性基团的乙烯共聚物按照表1中的组成比例加入双螺杆挤出机中(螺杆直径为32mm,长径比L/D=36)。其中双螺杆挤出机各螺筒温度(由加料口到机头)分别是:180℃、210℃、220℃、220℃、220℃、210℃,螺杆转速为250转/分钟,喂料量50kg/h。
- [0072] 表1氨基酸改性乙烯共聚物的制备(表中组份含量为重量份)
- [0073]

组份	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	实施 例 9	实施 例 10	对比 例 1	对比 例 2
N493	100	100			100				100	100	100	
7003A			100	100		100						100
MB-03							100					
AX-01								100				
氨基酸-1	0.5	5	0.5	5			5	5				
氨基酸-2					5	5			20			50
氨基酸-3										10		
氨基酸-4											5	
接枝率/%	81	96	83	94	98	97	95	95	99	97	95	99

[0074] 实施例1~10得到的部分塑料粒子先后经过甲苯、丙酮溶剂洗涤,使没有反应完的氨基酸被抽提出来,最后粒子经过热压成片状的薄膜进行红外分析。通过分析,与未进行氨基酸改性的原来带活性基团的乙烯共聚物相比,实施例1的红外光谱图中的 1784cm^{-1} 为马来酸酐的伸缩振动峰明显减小, 1700cm^{-1} 左右明显多出一个羧基的伸缩振动峰,实施例2的红外谱图中的 1784cm^{-1} 的峰基本消失。实施例3~9的结果与实施例1~2类似。说明通过双螺杆挤出氨基酸已经和马来酸酐接枝的乙烯共聚物已经发生化学反应而结合在一起。

[0075] 接枝率通过 1784cm^{-1} 和 1460cm^{-1} (CH_2 弯曲振动峰)的比例来衡量马来酸酐的反应程度,从表1可以看出,氨基酸的接枝率在80%以上。

[0076] 将实施例1~10、对比例1~2得到的胶料粒子分别相应命名为A-1~10和B-1~2,上述12种胶料80℃烘干后待用。

[0077] 实施例11~32和对比例3~10

[0078] 把干燥后的PC树脂、上述改性的乙烯共聚物及助剂按照表2~4中记载的比例加入双螺杆挤出机中(螺杆直径为35mm,长径比L/D=36)。其中双螺杆挤出机各螺筒温度(由加料口到机头)分别是:140℃、250℃、260℃、260℃、250℃、250℃,螺杆转速为300转/分钟,喂料

量50kg/h。将上述的得到的产品在120℃的烘箱里面干燥3-4小时后注塑标准样条,注塑温度为260℃。注塑好的标准样条在25℃,50%的相对湿度下放置24小时后再测试性能。

[0079] 表2聚碳酸酯复合材料的制备及性能测试(表中组份含量为重量份)

[0080]

组份	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5
聚碳酸酯 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
N493								2	5	10
A-1				5						
A-2	2	5	10							
A-5					5					
A-9						5				
A-10							5			
OP 蜡	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
619F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能测试										
拉伸强度(MPa)	66.4	65.8	60.2	64.8	65.2	63.8	56.8	65.8	64.5	57.3
断裂伸长率(%)	125	116	112	123	115	92	89	121	115	100
冲击强度 (KJ/m ² , 常温)	54	52.6	52.8	53.8	53.2	46	50.6	52.5	50.4	46.4
冲击强度 (KJ/m ² , -40℃)	26.2	46.5	36.2	28	48	32	43.6	12.4	13.7	11.1

[0081]

熔融指数 (g/10min)	15.6	18.4	19.4	14.9	17.9	18.2	12.9	13.5	15.8	16.7
弯曲模量(MPa)	2210	2150	2060	2160	2130	2160	1906	2175	2075	1870

[0082] 从表2的对比例3~5可见,随着乙烯共聚物N493含量的增加,PC复合材料的拉伸强度和弯曲模量下降,常温冲击和-40℃低温冲击强度都没有很大的变化,流动性有一定的提高。而加入经过氨基酸反应的N493后,如实施例11与对比例3相比,低温冲击性能有很大的提高,且流动性、弯曲模量和拉伸强度都有适当的提高。

[0083] 表3聚碳酸酯复合材料的制备及性能测试(表中组份含量为重量份)

[0084]

组份	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
聚碳酸酯 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
7003A						5				
MB-03							5			
AX-01								5		
A-3	5									
A-4		5								
A-6			10							
A-7				5						
A-8					5					
B-1									5	
B-2										5
OP 蜡	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
619F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0085]

性能测试										
拉伸强度(MPa)	65.8	64	60.2	65.8	63.4	63	66.5	64.8	63.2	61.8
断裂伸长率(%)	109	115	112	118	112	116	112	108	92	63
冲击强度(KJ/m ² , 常温)	54.6	53.2	56.4	48.9	46.9	51	43.6	45.8	45.2	36.7
冲击强度(KJ/m ² , -40℃)	42.2	48.2	43.5	38.6	37.6	14	12.6	14.4	15.6	8.9
熔融指数(g/10min)	15.8	17.6	17.8	17.6	18.2	15.6	13.5	15.2	15.2	21.3
弯曲模量(MPa)	2208	2140	2060	2108	2136	1920	2010	1982	2106	2060

[0086] 从表3中,可以看出,实施例18~22反应了本发明制备的各种氨基酸改性乙烯共聚物均能实现提高聚碳酸酯复合材料的低温冲击性能。对比例9可以看出,当采用分子量较低的氨基酸进行改性时,对聚碳酸酯复合材料的低温冲击性能的改善效果不好;从对比例10中还可以看出,当采用较高比例的氨基酸对乙烯共聚物进行改性时,所得的改性乙烯共聚物对改善聚碳酸酯复合材料的低温冲击强度没有帮助。

[0087] 表4聚碳酸酯复合材料的制备及性能测试(表中组份含量为重量份)

[0088]

组份	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27	实施 例 28	实施 例 29	实施 例 30	实施 例 31	实施 例 32
聚碳酸酯-1	100	100	100	100	100					
聚碳酸酯-3						100	100	100	100	100
A-2	10									
A-4		8								

[0089]

A-5			15							
A-6				8				20		
A-7					20		10			
A-8										8
A-9						8				
A-10									8	
OP 蜡	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
619F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
性能测试										
拉伸强度 (MPa)	65.5	64.8	62.9	65.2	58.7	64.2	63.2	57.9	64.8	65.2
断裂伸长 率(%)	112	105	118	109	112	110	102	86	98	92
冲击强度 (KJ/m ² , 常 温)	62.5	62.6	58.9	60.3	58.7	62.1	53.6	52.1	54.5	52.2
冲击强度 (KJ/m ² , 40℃)	50.3	49.2	48.9	45.8	47.8	50.7	37.5	40.5	36.5	37.2
熔融指数 (g/10min)	2.6	2.4	2.2	2.6	2.4	20.3	18.9	21.5	18.2	20.9

[0090]

弯曲模量 (MPa)	2160	2320	2106	2204	2008	2130	2080	1980	2078	2060
---------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

[0091] 由表4可见,本申请所述的氨基酸改性乙烯共聚物适用于改善各种聚碳酸酯的低温抗冲性能,并且对流动性等其他性能也有一定的提高。

[0092] 本发明的聚碳酸酯复合材料具有优良的低温韧性(-40°C)和流动性,用于手机、平板电脑等对低温韧性要求高的薄壁电子电器外壳。

[0093] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。