

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/03



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03142025.7

C08K 7/14 B29C 47/40

[43] 公开日 2005 年 2 月 16 日

[11] 公开号 CN 1580124A

[22] 申请日 2003.8.1 [21] 申请号 03142025.7

[71] 申请人 上海普利特复合材料有限公司

地址 201707 上海市青浦工业园区新业路 558
号

[72] 发明人 张祥福 翁永华 周文

[74] 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

代理人 翁若莹

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增
强聚酯的复合材料

[57] 摘要

本发明涉及一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增
强聚酯的复合材料，其特征在于，它由以下重量配
比的原料配制而成：聚酯 45 ~ 80%，纳米碳酸钙成核
剂 0.5 ~ 5%，增韧、扩链剂 1.5 ~ 20%，抗氧剂 0.
1 ~ 1%，玻璃纤维（直径 6 ~ 17 微米）10 ~ 37%。
其制备方法是以聚酯为基体，加入成核剂、增韧、
扩链剂、抗氧剂和玻璃纤维经熔融挤出，造粒。
本发明的优点是易加工，成型模温要求低，耐湿
热。

1. 一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其特征在于，它由以下重量配比的原料配制而成：（%）

聚酯	45-80
成核剂	0.5-5
增韧、扩链剂	1.5-20
抗氧剂	0.1-1
玻璃纤维	10-37

2. 根据权利要求 1 所述的一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其特征在于，所述的聚酯为相对密度 1.35~1.38，熔点 255~260℃，熔体粘度 0.3~1.0 的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二酯。

3. 根据权利要求 1 所述的一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其特征在于，所述的成核剂为相对密度 2.7~2.8 的纳米级碳酸钙。

4. 根据权利要求 1 所述的一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其特征在于，所述的增韧、扩链剂是一种含有环氧官能团的乙烯共聚物，可以为乙丙橡胶与甲基丙烯的甘油酯的接枝共聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其特征在于，所述的抗氧剂为四[β-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯，或三(2,4一二叔丁基酚)亚磷酸酯。

6. 根据权利要求 1 所述的一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其特征在于，所述的玻璃纤维直径为 6-17 微米。

7. 根据权利要求 1 所述的一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料的制备方法，其方法如下：

(1) 按重量配比秤取原料；

(2) 将玻璃纤维经硅烷偶联剂 KH550 处理，直径为 6-17 微米；硅烷偶联剂 KH550 化学名称为 γ-氨丙基三乙氧基硅烷；

(3) 纳米碳酸钙表面处理，将偶联剂按纳米碳酸钙质量百分比的 0.5 份与碳

酸钙在 70—90℃的高速混合器中干 4—6 分钟，之后在鼓风烘箱中以 110—130℃的温度干 1—3 小时。

(4) 将聚酯、成核剂、增韧、扩链剂、抗氧剂在高速混合器中干混 3—5 分钟；

(5) 将混合的原料置于双螺杆机中同玻璃纤维掺混，经熔融挤出，造粒，其工艺为：双螺杆机一区温度 230~250℃，二区温度 235~255℃，三区温度 235~255℃，四区温度 230~250℃；停留时间为 1-2 分钟，压力为 12—18Mpa。

8. 根据权利要求 7 所述的一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料的制备方法，其特征在于，所述的纳米碳酸钙的表面处理的偶联剂为 KH550 或钛酸酯。

一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料

技术领域

本发明涉及一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，属于高分子材料技术领域。

背景技术

由于其良好的物理和化学性能，线性饱和聚酯 PET 作为一种制作纤维、薄膜以及其他各种成型制件的优异原材料已获得了人们的广泛重视。然而，PET 树脂本身又是一种在 130°C 以下温度时结晶速率极低的材料，这就导致了在通常较低模温及较短成型周期的实用工艺条件下所制得的制件，材料结晶度低，同时表面光泽度差。因此，长期以来，尽管 PET 树脂本身有着优异的物理化学性能，但其注射成型所需的高模温、较长的成型周期这一特点限制了它在工程塑料中的应用。

另一方面，其他线性饱和聚酯如 PBT、PPT，虽然它们的结晶速率同 PET 比较而言相对较快，但其结晶速率以及结晶度仍需进一步提高，这对于在低模温下成型的厚制件制品而言尤为重要。

此外，聚酯树脂的分子之间是一个酯基的连接，因此当该体系的材料长时间暴露于高湿高温的环境之中时，材料的机械性能或耐湿热性能将严重受损。如此，聚酯材料将无法应用在对温湿度要求很高的场合。

目前人们对此的解决方案是通过在聚酯树脂体系当中添加带有环氧官能团的高分子共聚物或其他环氧化合物，使得聚酯树脂产生扩链反应，从而保证材料一定的耐湿热性能。

国外专利 USP 5886088, 6498212, 6484055, 6447913, 5302645 以及 JP 47-13860 等很多专利技术中均提及这样一些相关的工艺方法及配方。

其次，就如何改善聚酯树脂的结晶成核，从而降低该体系成型时的模温问题，这方面的报道也很多。

USP 3435093, USP 3516957 以及 USP 3639527 都提出了使用一种 α / β -不饱和烯烃和 α / β -不饱和羧酸的共聚物，如乙烯/甲基丙烯酸的共聚物，并且这

是一种其中所有的羧酸官能团均被中和从而形成碱金属盐的共聚物，作为结晶成核剂。

USP 3368995 详细地介绍了一系列聚酯树脂的结晶成核剂。它们包括石墨，碳黑，第二周期金属元素的氧化物，硫酸盐如硫酸钙、硫酸钡，磷酸盐如磷酸钙，硅酸盐如硅酸钙、硅酸镁，草酸盐如草酸钙，硬脂酸盐如硬脂酸镁，安息香酸盐如苯甲酸钠，水杨酸盐如水杨酸锌以及滑石粉等。

USP 4336343 介绍了一种使用柠檬酸盐作为成核剂的方法。USP 5405921 则介绍了使用聚酯的金属盐做成核剂。USP 4448913 中提出的成核剂体系是苯甲酸钠和聚烯烃的复合物。

从上述的专利报道可以看到，人们对于聚酯结晶成核剂的研究主要集中在各种金属的有机盐类上面。虽然有专利报道说各种无机矿物颗粒可以成为聚酯树脂的结晶成核剂，但是由于传统的这些颗粒状的无机物质通常粒径较大，在树脂中的分布不是非常均匀，无法完全达到作为聚酯树脂结晶成核的要求，故它们的结晶成核效果并不是很好，远无法满足工业实际应用成型加工的条件。而另一方面，虽然目前专利技术中报道的各种金属的有机盐类对聚酯树脂有着良好的结晶成核效果，但是该类物质均具有一个共同的问题，即由于金属离子的导入，导致了聚酯树脂吸水性能的提高，从而使得体系即使在添加了环氧一类可改善材料吸水性能的扩链剂之后，其耐湿热性能依然不足。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备工艺简单、成本低、结晶速率高、成型模温要求低且耐湿热的无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料。

为实现以上目的，本发明的技术方案是提供一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其特征在于，它由以下重量配比的原料配制成：(%)

聚酯	45-80
成核剂	0.5-5
增韧、扩链剂	1.5-20
抗氧剂	0.1-1
玻璃纤维	10-37

所述的聚酯为相对密度 1.35~1.38，熔点 255~260℃，熔体粘度 0.3~1.0

的聚对苯二甲酸乙二酯（PET）或聚对苯二甲酸丁二酯；所述的成核剂为相对密度 2.7~2.8 的纳米级碳酸钙；所述的增韧、扩链剂是一种含有环氧官能团的乙烯共聚物，可以为乙丙橡胶与甲基丙烯的甘油酯的接枝共聚物；所述的抗氧剂为四 [β - (3, 5-二特丁基-4-羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇酯，或三 (2, 4 一二叔丁基酚) 亚磷酸酯；所述的玻璃纤维直径为 6-17 微米。

一种无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料的制备方法，其方法如下：

- (1) 按重量配比秤取原料；
- (2) 将玻璃纤维经硅烷偶联剂 KH550 处理，直径为 6-17 微米；硅烷偶联剂 KH550 化学名称为 γ-氨丙基三乙氧基硅烷；
- (3) 纳米碳酸钙表面处理，将偶联剂按纳米碳酸钙质量百分比的 0.5 份与碳酸钙在 70—90℃的高速混合器中干 4—6 分钟，之后在鼓风烘箱中以 110—130℃的温度干 1—3 小时；
- (4) 将聚酯、成核剂、增韧、扩链剂、抗氧剂在高速混合器中干混 3—5 分钟；
- (5) 将混合的原料置于双螺杆机中同玻璃纤维掺混，经熔融挤出，造粒，其工艺为：双螺杆机一区温度 230~250℃，二区温度 235~255℃，三区温度 235~255℃，四区温度 230~250℃；停留时间为 1-2 分钟，压力为 12—18Mpa。

所述的纳米碳酸钙的表面处理的偶联剂为 KH550 或钛酸酯。

本发明发现，纳米级的碳酸钙可以作为一种理想的聚酯树脂的结晶成核剂。将经过合适表面处理的纳米级碳酸钙均匀地分散在聚酯树脂体系，所获得材料中聚酯树脂的结晶速率明显改善，材料加工成型所需模温显著降低，可在正常的 70℃~100℃的温度区域加工成型。

本发明的优点是：

1、本发明在玻璃纤维增强聚酯的复合材料中使用了经合适表面处理的纳米级碳酸钙作为成核剂，所制得的材料中聚酯树脂的结晶速率明显改善，材料加工成型所需模温显著降低，可在正常的 70℃~100℃的温度区域加工成型。

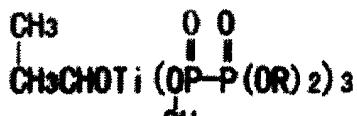
2、本发明采用价格低廉的市售有机物或有机物作为成核剂，增韧、扩链剂和抗氧剂等组分，降低了产品的生产成本。

3、本发明提出的玻璃纤维增强聚酯的复合材料的制备工艺简单、成本低。
具体实施方式

下面结合实施例，对本发明作进一步详细说明：

实施例 1—7：

在本实施例中，聚酯为相对密度 1.35~1.38，熔点 255~260℃，熔体粘度 0.3~1.0 的聚对苯二甲酸乙二酯 PET；成核剂为相对密度 2.7~2.8，粒径在 40~50 纳米的纳米碳酸钙；纳米碳酸钙经特定工艺进行表面处理，表面处理的偶联



剂化学结构为
的单烷氧基磷酸型钛酸酯；增韧、扩链剂为一种含有环氧官能团的乙烯共聚物，如 Dupont 公司产，商品牌号为 Elvaloy PTW 的共聚物；玻璃纤维直径为 6-17 微米；抗氧剂化学名称为四[β-(3, 5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯，如 Ciba 公司产，商品牌号为 Irganox 1010，纳米碳酸钙的表面处理

采用硅烷偶联剂 KH550 的表面处理：将硅烷偶联剂 KH550 按纳米碳酸钙质量百分比的 0.5 份与碳酸钙在 80℃的高速混合器中干混 5 分钟，之后在鼓风烘箱中以 120℃的温度干燥 2 小时。

采用钛酸酯偶联剂的表面处理：将钛酸酯偶联剂按纳米碳酸钙质量百分比的 0.5 份与纳米碳酸钙在 80℃的高速混合器中干混 5 分钟，之后在鼓风烘箱中以 120℃的温度干燥 2 小时。

实施例 1

将 PET 重量比为 65.9%、未经表面处理的纳米碳酸钙 2%、PTW 2% 和 1010, 0.1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经 260~280℃熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 2

将 PET 重量比为 65. 9%、经硅烷偶联剂 KH550 表面处理的纳米碳酸钙 2%、PTW2% 和 1010, 0. 1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 3

将 PET 重量比为 65. 9%、经钛酸酯偶联剂表面处理的纳米碳酸钙 2%、PTW2% 和 1010, 0. 1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 4

将 PET 重量比为 66. 9%、经硅烷偶联剂 KH550 表面处理的纳米碳酸钙 1%、PTW2% 和 1010, 0. 1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 5

将 PET 重量比为 66. 9%、经钛酸酯偶联剂表面处理的纳米碳酸钙 1%、PTW2% 和 1010, 0. 1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 6

将 PET 重量比为 64. 4%、经硅烷偶联剂 KH550 表面处理的纳米碳酸钙 3. 5%、PTW2% 和 1010, 0. 1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 7

将 PET 重量比为 64.4%、经钛酸酯偶联剂表面处理的纳米碳酸钙 3.5%、PTW2%和 1010, 0.1%在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 1

将 PET 重量比为 65.9%、未表面处理的颗粒尺寸大小为 1250 目的碳酸钙 2%、PTW2%和 1010, 0.1%在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 2

将 PET 重量比为 65.9%、经硅烷偶联剂 KH550 表面处理的颗粒尺寸大小为 1250 目的碳酸钙 2%、PTW2%和 1010, 0.1%在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 3

将 PET 重量比为 65.9%、经钛酸酯偶联剂表面处理的颗粒尺寸大小为 1250 目的碳酸钙 2%、PTW2%和 1010, 0.1%在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 4

将 PET 重量比为 65.9%、未经表面处理的颗粒尺寸大小为 800 目的碳酸钙 2%、PTW2%和 1010, 0.1%在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30%掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 5

将 PET 重量比为 65.9%、经硅烷偶联剂 KH550 表面处理的颗粒尺寸大小为 800 目的碳酸钙 2%、PTW2% 和 1010, 0.1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维（直径 6-17 微米）30% 掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 6

将 PET 重量比为 65.9%、经钛酸酯偶联剂表面处理的颗粒尺寸大小为 800 目的碳酸钙 2%、PTW 2% 和 1010, 0.1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30% 掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 7

将 PET 重量比为 67.4%、金属盐类成核剂苯甲酸钠 0.5%、PTW2% 和 1010, 0.1% 在高速混合器中在室温状态下干混 4 分钟，之后，再在双螺杆挤出机同表面经偶联剂 KH550 处理的玻璃纤维 30% 掺混，经熔融挤出，造粒制成复合材料。其中，螺杆各加温区温度设置分别为：一区 240℃，二区 245℃，三区 250℃，四区 250℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

性能评价方式及实行标准

将按上述方法完成造粒的粒子材料事先在 120~140℃ 的鼓风烘箱中干燥 4~8 小时，然后再将干燥好的粒子材料在注射成型机上进行注射成型制样。注射成型模温控制在 80℃ 左右。

拉伸性能测试按 ISO 527-2 进行，试样尺寸为 150*10*4mm，拉伸速度为 50mm/min；弯曲性能测试按 ISO 178 进行，试样尺寸为 80*10*4mm，弯曲速度为 2mm/min，跨距为 64mm；简支梁冲击强度按 ISO 179 进行，试样尺寸为 55*6*4mm，缺口深度为试样厚度的三分之一；热变形温度按 ISO 75 进行，试样尺寸为 127*12.7*3.2mm，载荷为 1.82MPa。

材料的综合力学性能通过测试所得的拉伸强度，断裂伸长，弯曲模量以及冲击强度的数值进行评判；材料的结晶成核性能通过测试所得的热变形温度的大小进行评判；材料的耐湿热性能通过分别以无机填料类成核剂碳酸钙以及有机金

属盐类成核剂苯甲酸钠作为各自结晶成核剂的各种材料经 48 小时, 90℃水汽湿热处理后其拉伸强度和弯曲模量的大小进行评判。

表1 无机纳米微粒成核玻璃纤维增强聚酯的复合材料实施例 1-7 配方及材料性能

复合材料名称	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
PET (%)	65.9	65.9	65.9	66.9	66.9	64.4	64.4
纳米碳酸钙 (%)	2 未经 处 理	2 硅烷偶 联剂处 理	2 钛酸酯 偶联剂 处 理	1 硅烷偶 联剂处 理	1 钛酸酯 偶联剂 处 理	3.5 硅烷偶 联剂处 理	3.5 钛酸酯 偶联剂 处 理
PTW (%)	2	2	2	2	2	2	2
1010 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
玻璃纤维 (%)	30	30	30	30	30	30	30
热变形温度 (℃) (1.82MPa)	178	220	227	192	195	217	221
Charpy U (无缺口 kJ/m ²)	25	28	33	27	29	28	31
拉伸强度 (MPa)	未经 湿热 处 理	169	175	178	171	175	173
	湿热 处 理 后	170	178	185	173	178	177
断裂 伸长率 (%)	3.5	3.6	3.8	3.5	3.6	3.2	3.3
弯曲模量 (MPa)	未经 湿热 处 理	12000	12500	12900	12100	12300	12600
	湿热 处 理 后	12300	12900	13500	12500	12800	12900
							13300

表 2 玻璃纤维增强聚酯复合材料对比例 1-7 配方及材料性能表

复合材料 名 称	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
PET (%)	65.9	65.9	65.9	65.9	65.9	65.9	67.4
碳酸钙 (%)	2 1250 目 未经处理	2 1250 目 硅烷偶联 剂 处理	2 1250 目 钛酸酯偶 联剂处理	2 800 目 未经处理	2 800 目 硅烷偶联 剂处理	2 800 目 钛酸酯偶 联剂处理	-
苯甲酸钠 (%)	-	-	-	-	-	-	0.5
PTW (%)	2	2	2	2	2	2	2
1010 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
玻璃纤维 (%)	30	30	30	30	30	30	30
热变形温度 (℃) (1.82MPa)	85	92	96	90	95	98	221
无缺口冲击强 度(kJ/m ²)	20	24	28	21	26	29	18
拉 伸 强 度 (MPa)	未经 湿热 处理	165	168	172	167	170	173
	湿热 处 理 后	168	172	181	168	173	148
断 裂 伸长率 (%)	3.2	3.5	3.6	3.0	3.5	3.5	2.8
弯 曲 模 量 (MPa)	未经 湿热 处理	11000	11500	11800	11600	12000	12500
	湿热 处 理 后	11500	11900	12400	11800	12450	12900
							8800

上表表明，在玻璃纤维增强聚酯的复合材料中使用经偶联剂表面处理后的纳米碳酸钙做结晶成核剂可以对体系中的聚酯树脂起到理想的结晶成核效果。对比实施例 1~7 和对比例 1~6 可知，纳米碳酸钙相比较常规级的碳酸钙而言，其对聚酯树脂的结晶成核效果无论是经过表面处理或是未经表面处理都要远远好于常规级的碳酸钙。并且，从实施例 2~7 中可以看到，纳米碳酸钙在经过偶联剂的表面处理之后其试样的热变形温度在 80℃ 的成型模温下达到了 220℃ 左右的实用级效果，这说明偶联剂的表面处理对促进纳米碳酸钙在树脂中的分散，使得纳米碳酸钙微粒和树脂之间更好的结合，有着理想的效果，从而能充分满足材料在通常成型模温 70~100℃ 下的实用成型要求。而从实施例 2~3，实施例 4~5 以及实施例 6~7 的对比中可以看到，在该体系中硅烷偶联剂的效果较钛酸酯偶联剂的效果要好，硅烷偶联剂更适合应用在这一体系当中。此外，从实施例 2~7 中的对比中还可以看到，在这一体系中纳米碳酸钙的最佳使用量应在 2 份左右。关于不同成核剂类型对材料耐湿热性能的影响，则从对比例 7 与实施例 1~7 以及对比例 1~6 的对比中可以看出，对于采用有机金属盐类成核剂体系的材料而言，其各项机械性能在长时间的湿热环境下大幅下降，而采用无机填料成核剂体系的材料，它们的各项机械性能在相同的湿热环境下不降反而略有上升。这表明采用无机填料成核剂体系的材料，它们的耐湿热性能优良；而采用有机金属盐类成核剂体系的材料，其耐湿热性能无法得到保证。同时，从实施例 1~7 以及对比例 1~6 各项未经湿热处理的性能与经湿热处理后性能的对比中可以发现，偶联剂处理对于材料的耐湿热性能也有一定的改善效果。