(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118063916 A
(43)申请公布日 2024.05.24

(21)申请号 202311827239.1

(22)申请日 2023.12.28

(71)申请人 上海日之升科技有限公司
地址 201514 上海市金山区张堰镇金张公路619号

(72)发明人 岳同健 孟成铭 陈超 王尹杰 申维新 张强

(74)专利代理机构 上海统摄知识产权代理事务所(普通合伙) 31303
专利代理师 杜亚

(51)Int.Cl.
C08L 33/12(2006.01)
C08L 51/04(2006.01)
C08L 25/16(2006.01)
C08L 55/02(2006.01)
C08K 5/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料及其制备方法,按重量份数计,高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料包括PMMA、增韧剂、相容剂、耐热剂、光亮剂和助剂;增韧剂具有核壳结构,外壳为苯乙烯和丙烯腈的共聚物,内核为有机硅氧烷和丙烯酸橡胶;增韧剂的粒径为80-120nm;相容剂为MABS;耐热剂为α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物;光亮剂为EBS;其制备方法为:按重量配比将各组分混匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料。本发明的制备方法简单,制得的PMMA复合材料兼具有高光泽、耐刮擦、耐热温度高的特点。

CN 118063916 A

1.一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,其特征在于,按重量份数计,包括40-60份PMMA、20-40份增韧剂、2-4份相容剂、10-30份耐热剂、0.2-0.4份光亮剂、0-0.4份抗UV剂和0-0.4份抗氧剂;

增韧剂具有核壳结构,外壳为苯乙烯和丙烯腈的共聚物,内核为有机硅氧烷和丙烯酸橡胶;增韧剂的粒径为80-120nm;

相容剂为MABS;

耐热剂为α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物;

光亮剂为EBS。

2.根据权利要求1所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,其特征在于,PMMA在250℃、2.16kg下的熔融指数为2-5g/10min。

3.根据权利要求1所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,其特征在于,增韧剂的粒径在80-120nm之间。

4.根据权利要求1所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,其特征在于,耐热剂的玻璃化转变温度在120-140℃之间。

5.根据权利要求1～4任一项所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,其特征在于,高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为47.6-55.1MPa,弯曲强度为68.2-76.1MPa,弯曲模量为2175-2390MPa,缺口冲击强度为6.5-13.6KJ/m^2,维卡温度为99.8-106.2℃,铅笔硬度为2-3H,光泽度为107-112。

6.制备如权利要求1～5任一项所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的方法,其特征在于,按重量配比将各组分混匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料。

7.根据权利要求6所述的方法,其特征在于,双螺杆挤出机的挤出温度为220-230℃,转速为350-400转/分。

一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,具体地,涉及一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 汽车内饰件受环保法规和成本要求越来越趋向于免喷涂皮纹面和免喷涂高光面方向发展,皮纹面可以从皮纹上改善耐刮擦性能;然而高光面饰件,由于其表面特性,并缺少高光油漆的保护而更容易刮伤。传统的PC/ABS(聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)合金、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)等高光内饰由于耐刮性差,而限制高光免喷涂内饰件的发展和应用。

[0003] 聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate,简称PMMA),因其优异的光学性能而广泛的应用车灯和照明行业。PMMA不仅有高透明性,还有高光泽度、高表面硬度等优点,其铅笔硬度可以达到3H以上,是工程塑料用表面硬度最高的材料。这种表面优异特性可满足汽车高光内饰件的高光泽,耐刮擦的特性要求,并且PMMA还有高强度、高模量的特性,缺点是材料偏脆,冲击强度低。

[0004] 专利CN111592730A提出用ASA(丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸橡胶共聚物)和MBS(甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物)为增韧剂改善PMMA的韧性,缺口冲击可以做到10左右,基本满足汽车内饰件对韧性要求,但是ASA增韧有限,且ASA会影响材料的光泽度,也会影响材料的耐热性,不能满足内饰高耐热要求。

[0005] 专利CN106751099A通过添加高胶粉和AS(也就是ABS)来提高PMMA的韧性,由于添加比例较高,对最终产品耐热性影响会很大,因此专利CN106751099A通过添加N-苯基马来酰亚胺共聚物提高热变形温度,但这种耐热剂的玻璃化转变温度太高,在PMMA中的分散性较差,会降低PMMA复合材料的光泽度。

[0006] 综上所述,现有技术的PMMA复合材料无法兼具高光泽、耐刮擦、耐热温度高的特点。

发明内容

[0007] 本发明的目的是解决现有技术中存在的问题,提供一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料及其制备方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,按重量份数计,包括40-60份PMMA、20-40份增韧剂、2-4份相容剂、10-30份耐热剂、0.2-0.4份光亮剂、0-0.4份抗UV剂和0-0.4份抗氧剂;

[0010] 增韧剂具有核壳结构,外壳为苯乙烯和丙烯腈的共聚物,内核为有机硅氧烷和丙烯酸橡胶;增韧剂的粒径为80-120nm;

[0011] 相容剂为MABS(甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈、丁二烯的共聚物);

[0012] 耐热剂为α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物;

[0013] 光亮剂为EBS(亚乙基双硬脂酰胺)。

[0014] 作为优选的技术方案:

[0015] 如上所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,PMMA在250℃、2.16kg下的熔融指数为2-5g/10min。

[0016] 如上所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,增韧剂的粒径在80-120nm之间,增韧剂与基料之间是一种海岛结构,增韧剂颗粒作为岛与基料有很好的相容性,但并不能被双螺杆再剪切分散变的更小,若粒径太大在产品表面形成微观凹凸不平的表面,导致产品表面光泽度降低;若粒径太小,则增韧效果较差。

[0017] 如上所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,耐热剂的玻璃化转变温度在120-140℃之间,玻璃化转变温度太高,会影响耐热剂在基材中的分散,玻璃化转变温度太低则耐热效果较差。

[0018] 如上所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料,高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为47.6-55.1MPa,弯曲强度为68.2-76.1MPa,弯曲模量为2175-2390MPa,缺口冲击强度为6.5-13.6KJ/m^2,维卡温度为99.8-106.2℃,铅笔硬度为2-3H,光泽度为107-112。

[0019] 本发明还提供制备如上任一项所述的一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的方法,按重量配比将各组分混匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料。

[0020] 作为优选的技术方案:

[0021] 如上所述的方法,双螺杆挤出机的挤出温度为220-230℃,转速为350-400转/分。

[0022] 有益效果

[0023] (1)本发明选用一种共聚物作为增韧剂,呈现一种核-壳结构,其中有机硅氧烷和丙烯酸橡胶为增韧剂的内核,用于提高复合材料的韧性和耐低温性;有机硅氧烷的玻璃化转变温度可以达到-120℃,可为复合材料提供优良的抗冲击性和耐寒性;苯乙烯和丙烯腈的共聚物为增韧剂的壳体,用于提供与PMMA的相容性,壳体的丙烯腈链段和PMMA结构上相似,有很好的相容性。

[0024] (2)本发明控制增韧剂的粒径在80-120nm之间,不会影响PMMA的光泽度。

[0025] (3)本发明选用MABS作为相容剂,MABS的MMA链段与PMMA有相似相容性;MABS的AS链段与增韧剂的壳体和耐热剂也都有很好的相容性。

[0026] (4)现有技术多用N-苯基马来酰亚胺的共聚物作为耐热剂,是因为其耐热效率较高,玻璃化转变温度一般在170℃以上,其与PMMA的玻璃化转变温度相差较大,这种耐热剂在PMMA中分散较差,而裸露在产品表面的耐热剂颗粒,使产品表面微观上凹凸不平,影响光泽度;本发明选用α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物作为耐热剂,耐热剂主链上的侧甲基可以抑制链段的运动,可以提高PMMA的玻璃化转变温度,并且耐热剂和PMMA有很好的相容分散性,不影响PMMA的光泽度。

[0027] (5)本发明选用EBS作为光亮剂,在复合材料的成品加工时,EBS析出到产品表面,填补树脂、增韧剂以及耐热剂之间的微小空隙提高产品表面的光泽度。

[0028] (6)本发明的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料适用于高光泽免喷涂内饰件,比

如装饰条、控制面板等。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0030] 以下为各实施例和对比例中制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料相关性能的检测方法如下:

[0031] 将制得的复合材料在鼓风烘箱中于90℃干燥4小时以上,用注塑机注塑成标准样条;将注塑好的标准样条在50%的相对湿度、23℃放置至少24小时后进行下列测试:

[0032] 拉伸强度的检测方法:参照ISO 527-2:2012方法进行检测,其中,测试样品为1A型,拉伸速度50mm/min;

[0033] 弯曲强度和弯曲模量的检测方法:参照ISO 178:2019方法进行检测,其中,试验速度2mm/min;

[0034] 缺口冲击强度的检测方法:参照ISO 179-1/1eA-2010方法进行检测,其中,缺口类型为A型缺口,摆锤能量为2J;

[0035] 维卡温度的检测方法:参照ISO 306:2013方法进行检测,其中,负荷为50N,升温速率为50℃/h。

[0036] 铅笔硬度检测方法:参照ISO 15184:2012方法进行检测;

[0037] 光泽度检测方法:参考ASTM D523-2014方法进行检测,测试角为60°。

[0038] 实施例1

[0039] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,步骤如下:

[0040] (1)原料的准备;

[0041] PMMA:厂商为日本三菱丽阳公司,牌号为VH001,在250℃、2.16kg下的熔融指数为2g/10min;

[0042] 增韧剂:厂商为日本三菱化学公司,牌号为SX-006;

[0043] 相容剂:MABS,品牌为中国台湾奇美实业股份有限公司,牌号为PA-758;

[0044] 耐热剂:α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物,品牌为德国巴斯夫,牌号为HH-120;

[0045] 光亮剂:EBS(亚乙基双硬脂酸酰胺),品牌为日本花王,牌号为EB-G;

[0046] 抗氧剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为B215;

[0047] 抗UV剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为UV-234;

[0048] (2)按重量份数计,将50份PMMA、30份增韧剂、2份相容剂、20份耐热剂、0.2份光亮剂、0.3份UV剂和0.4份抗氧剂混合均匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料;其中,双螺杆挤出机的转速为400转/分,第一区到第十区的挤出温度分别为220℃、225℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、230℃、225℃、225℃。

[0049] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为55.1MPa,弯曲强度为68.8MPa,弯曲模量为2175MPa,缺口冲击强度为7.2KJ/m^2,维卡温度为103.2℃,铅笔硬度为2H,光泽度为110。

[0050] 对比例1

[0051] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,基本同实施例1,不同之处仅在于:步骤(1)中增韧剂的厂商为LG化学,牌号为EM500。

[0052] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为53.7MPa,弯曲强度为67.1MPa,弯曲模量为2130MPa,缺口冲击强度为8.6KJ/m^2,维卡温度为102.5℃,铅笔硬度为1H,光泽度为96。

[0053] 将对比例1和实施例1对比可知,由于对比例1所用增韧剂的核壳物质为甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(丁苯橡胶为核,苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯为壳),粒径为300nm左右,会导致制得的PMMA复合材料得光泽度降低,这是因为增韧剂有较大粒径,会在复合材料表面形成明显的凹凸不平的界面,造成光泽度较低。

[0054] 对比例2

[0055] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,基本同实施例1,不同之处仅在于:步骤(1)中不准备相容剂,步骤(2)中不添加相容剂。

[0056] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为54.9MPa,弯曲强度为68.2MPa,弯曲模量为2150MPa,缺口冲击强度为6.2KJ/m^2,维卡温度为103.3℃,铅笔硬度为2H,光泽度为110。

[0057] 将对比例2和实施例1对比可知,由于对比例2中不添加相容剂,会导致高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的综合性能有一定程度的降低。

[0058] 对比例3

[0059] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,基本同实施例1,不同之处仅在于:步骤(1)中耐热剂的品牌为日本电气化学,牌号为MS-NB。

[0060] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为53.4MPa,弯曲强度为66.7MPa,弯曲模量为2125MPa,缺口冲击强度为6.5KJ/m^2,维卡温度为108.1℃,铅笔硬度为1H,光泽度为93.4。

[0061] 将对比例3和实施例1对比可知,由于对比例3所用耐热剂为N-苯基马来酰亚胺-苯乙烯-马来酸酐共聚物,这种耐热剂的玻璃化转变温度高达190℃以上,提高耐热效果明显,但会导致光泽度明显降低,铅笔硬度也有一定降低,这是因为这种耐热剂玻璃化转变温度与PMMA基材的玻璃化转变温度相差太大,很难通过双螺杆将耐热剂完全分散到PMMA中,不熔的耐热剂聚集体在复合材料表面形成微麻点,从而使制得的PMMA复合材料光泽度变低,同时耐刮擦也变差。

[0062] 实施例2

[0063] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,步骤如下:

[0064] (1)原料的准备;

[0065] PMMA:厂商为日本三菱丽阳公司,牌号为VH001,在250℃、2.16kg下的熔融指数为2g/10min;

[0066] 增韧剂:厂商为日本三菱化学公司,牌号为SX-006;

[0067] 相容剂:MABS,品牌为中国台湾奇美实业股份有限公司,牌号为PA-758;

[0068] 耐热剂:α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物,品牌为德国巴斯夫,牌号为HH-120;

[0069] 光亮剂:EBS(亚乙基双硬脂酸酰胺),品牌为日本花王,牌号为EB-G;

[0070] 抗氧剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为B215;

[0071] (2)按重量份数计,将70份PMMA、20份增韧剂、4份相容剂、10份耐热剂、0.3份光亮剂和0.2份抗氧剂混合均匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料;其中,双螺杆挤出机的转速为350转/分,第一区到第十区的挤出温度分别为230℃、223℃、220℃、220℃、220℃、220℃、220℃、220℃、225℃、225℃。

[0072] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为53.3MPa,弯曲强度为76.1MPa,弯曲模量为2380MPa,缺口冲击强度为6.5KJ/m^2,维卡温度为100℃,铅笔硬度为3H,光泽度为112。

[0073] 实施例3

[0074] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,步骤如下:

[0075] (1)原料的准备;

[0076] PMMA:厂商为日本三菱丽阳公司,牌号为VH001,在250℃、2.16kg下的熔融指数为2g/10min;

[0077] 增韧剂:厂商为日本三菱化学公司,牌号为SX-006;

[0078] 相容剂:MABS,品牌为中国台湾奇美实业股份有限公司,牌号为PA-758;

[0079] 耐热剂:α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物,品牌为德国巴斯夫,牌号为HH-120;

[0080] 光亮剂:EBS(亚乙基双硬脂酸酰胺),品牌为日本花王,牌号为EB-G;

[0081] 抗UV剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为UV-234;

[0082] (2)按重量份数计,将60份PMMA、25份增韧剂、3份相容剂、15份耐热剂、0.2份光亮剂和0.4份UV剂混合均匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料;其中,双螺杆挤出机的转速为360转/分,第一区到第十区的挤出温度分别为225℃、220℃、225℃、225℃、225℃、225℃、225℃、225℃、230℃、230℃。

[0083] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为54.2MPa,弯曲强度为75.9MPa,弯曲模量为2390MPa,缺口冲击强度为6.8KJ/m^2,维卡温度为99.8℃,铅笔硬度为2H,光泽度为112。

[0084] 实施例4

[0085] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,步骤如下:

[0086] (1)原料的准备;

[0087] PMMA:厂商为日本三菱丽阳公司,牌号为VH001,在250℃、2.16kg下的熔融指数为2g/10min;

[0088] 增韧剂:厂商为日本三菱化学公司,牌号为SX-006;

[0089] 相容剂:MABS,品牌为中国台湾奇美实业股份有限公司,牌号为PA-758;

[0090] 耐热剂:α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物,品牌为德国巴斯夫,牌号为HH-120;

[0091] 光亮剂:EBS(亚乙基双硬脂酸酰胺),品牌为日本花王,牌号为EB-G;

[0092] 抗氧剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为B215;

[0093] 抗UV剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为UV-234;

[0094] (2)按重量份数计,将55份PMMA、30份增韧剂、2份相容剂、25份耐热剂、0.4份光亮剂、0.2份UV剂和0.2份抗氧剂混合均匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料;其中,双螺杆挤出机的转速为390转/分,第一区到第十区的挤出温度分

别为228℃、230℃、224℃、224℃、224℃、224℃、224℃、224℃、220℃、220℃。

[0095] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为53.2MPa,弯曲强度为74.5MPa,弯曲模量为2340MPa,缺口冲击强度为8.9KJ/m^2,维卡温度为100.1℃,铅笔硬度为2H,光泽度为110。

[0096] 实施例5

[0097] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,步骤如下:

[0098] (1)原料的准备;

[0099] PMMA:厂商为日本三菱丽阳公司,牌号为VH001,在250℃、2.16kg下的熔融指数为2g/10min;

[0100] 增韧剂:厂商为日本三菱化学公司,牌号为SX-006;

[0101] 相容剂:MABS,品牌为中国台湾奇美实业股份有限公司,牌号为PA-758;

[0102] 耐热剂:α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物,品牌为德国巴斯夫,牌号为HH-120;

[0103] 光亮剂:EBS(亚乙基双硬脂酸酰胺),品牌为日本花王,牌号为EB-G;

[0104] 抗氧剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为B215;

[0105] 抗UV剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为UV-234;

[0106] (2)按重量份数计,将40份PMMA、35份增韧剂、3份相容剂、30份耐热剂、0.3份光亮剂、0.2份UV剂和0.3份抗氧剂混合均匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料;其中,双螺杆挤出机的转速为355转/分,第一区到第十区的挤出温度分别为230℃、227℃、228℃、228℃、228℃、228℃、228℃、228℃、223℃、223℃。

[0107] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为50.4MPa,弯曲强度为73.2MPa,弯曲模量为2280MPa,缺口冲击强度为9.1KJ/m^2,维卡温度为106.2℃,铅笔硬度为2H,光泽度为108。

[0108] 实施例6

[0109] 一种高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的制备方法,步骤如下:

[0110] (1)原料的准备;

[0111] PMMA:厂商为日本三菱丽阳公司,牌号为VH001,在250℃、2.16kg下的熔融指数为2g/10min;

[0112] 增韧剂:厂商为日本三菱化学公司,牌号为SX-006;

[0113] 相容剂:MABS,品牌为中国台湾奇美实业股份有限公司,牌号为PA-758;

[0114] 耐热剂:α-甲基苯乙烯和丙烯腈的共聚物,品牌为德国巴斯夫,牌号为HH-120;

[0115] 光亮剂:EBS(亚乙基双硬脂酸酰胺),品牌为日本花王,牌号为EB-G;

[0116] 抗氧剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为B215;

[0117] 抗UV剂:品牌为德国巴斯夫,牌号为UV-234;

[0118] (2)按重量份数计,将40份PMMA、40份增韧剂、4份相容剂、20份耐热剂、0.2份光亮剂、0.4份UV剂和0.4份抗氧剂混合均匀后,由双螺杆挤出机挤出造粒制得高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料;其中,双螺杆挤出机的转速为370转/分,第一区到第十区的挤出温度分别为224℃、230℃、223℃、223℃、223℃、223℃、223℃、223℃、228℃、228℃。

[0119] 最终制得的高光泽耐刮擦耐热级PMMA复合材料的拉伸强度为47.6MPa,弯曲强度为68.2MPa,弯曲模量为2180MPa,缺口冲击强度为13.6KJ/m^2,维卡温度为102.3℃,铅笔硬

度为2H,光泽度为107。