(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105647183 B
(45)授权公告日 2018.07.27

(21)申请号 201610067761.8

(22)申请日 2016.02.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105647183 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(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

(72)发明人 姚华侠 禹权 敬新柯 江翼 丁超 叶南彪 王鹏 谢湘

(74)专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理有限公司 44253
代理人 伍嘉陵 彭玲

(51)Int.Cl.
C08L 81/02(2006.01)
C08K 13/04(2006.01)
C08K 7/14(2006.01)
C08K 5/103(2006.01)
C08K 3/26(2006.01)
C08K 7/08(2006.01)
C08K 5/098(2006.01)

(56)对比文件
CN 103131184 A,2013.06.05,
CN 103832029 A,2014.06.04,
CN 103013119 A,2013.04.03,
US 2010110608 A1,2010.05.06,

审查员 高斌

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种聚苯硫醚组合物

(57)摘要

本发明公开了一种聚苯硫醚组合物，包括：55份-70份的聚苯硫醚树脂；30份-45份的纤维状填料；其中，基于聚苯硫醚组合物的总重量，钙元素的重量含量在500ppm～3200ppm。本发明经过大量实验惊讶地发现，在含有纤维状填料的聚苯硫醚组合物中，通过其他含钙化合物的加入从而将组合物中钙元素的重量含量控制在500ppm～3200ppm，可以明显提高聚苯硫醚组合物的电气强度。

CN 105647183 B

1.一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，按重量份计，包括以下组份：

55份-70份的聚苯硫醚树脂；

30份-45份的纤维状填料；

其中，基于聚苯硫醚组合物的总重量，钙元素的重量含量为500 ppm～3200ppm。

2.根据权利要求1所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述钙元素的重量含量是采用如下方法测定：取0.1±0.005g样品，放入微波消解罐中，再加入硝酸5.0 ml和高氯酸0.5ml 于微波消解罐中，使其完全浸没样品，再慢慢滴入过氧化氢1.0ml，使样品与硝酸、高氯酸和过氧化氢的混合物反应1-2 min，盖上盖子，密封微波消解罐，放入微波消解炉中进行消解，消解完成后，冷至室温，将微波消解罐中的溶液用0.45 um的过滤膜转移至容量瓶中，用适量蒸馏水多次冲洗微波消解罐并将冲洗液转移至容量瓶中，再用蒸馏水稀释至刻度线50 mL，摇匀，然后使用ICP-OES测定溶液中钙元素的浓度。

3.根据权利要求1所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，基于聚苯硫醚组合物的总重量，钙元素的重量含量为800ppm～2780ppm。

4.根据权利要求1所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，基于聚苯硫醚组合物的总重量，钙元素的重量含量为1150ppm～2300ppm。

5.根据权利要求1所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述纤维状填料选自金属纤维、碳纤维、塑料纤维、玻璃纤维中的一种或几种。

6.根据权利要求5所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述纤维状填料为玻璃纤维。

7.根据权利要求5所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述玻璃纤维选自粗纺纤维、长玻璃纤维、短玻璃纤维中的一种或几种。

8.根据权利要求7所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述玻璃纤维为M-玻璃纤维、E-玻璃纤维、A-玻璃纤维、S-玻璃纤维、R-玻璃纤维或C-玻璃纤维中的一种或几种。

9.根据权利要求8所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述玻璃纤维为E-玻璃纤维、A-玻璃纤维或C-玻璃纤维。

10.根据权利要求1所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述钙元素来自含钙化合物，所述含钙化合物选自氧化钙、碳酸钙、硫酸钙晶须、硬脂酸钙或褐煤酸钙中的一种或几种。

11.根据权利要求1所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述组合物还包含0-10重量份的偶联剂、润滑剂、抗氧剂、成核剂或脱模剂中的一种或几种。

12.根据权利要求1-11任一项所述的一种聚苯硫醚组合物，其特征在于，所述组合物按GB/T1408.1-2006，以4kV/s的升压速率升压条件下测得的电气强度大于19kV/mm。

一种聚苯硫醚组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚苯硫醚组合物，具体涉及一种具有明显改善电气强度的聚苯硫醚组合物。

背景技术

[0002] 聚苯硫醚PPS，是一种新型高性能热塑性树脂，具有机械强度高、耐高温、耐化学药品性、难燃、热稳定性好、电性能优良等优点。在电子、汽车、机械及化工领域均有广泛应用。

[0003] 然而纯聚苯硫醚树脂性质较脆，难以直接使用，往往需要加入填料来提高其韧性和强度。但是填料的加入容易带来一些金属杂质，这些杂质容易造成材料电气强度大幅降低，从而被电压击穿而失效。而电子电器等领域对材料的电气强度往往会有较高的要求。

[0004] 本发明人经过大量实验惊讶地发现，在含有纤维状填料的聚苯硫醚组合物中添加微量的钙元素，可以使制得的聚苯硫醚组合物的电气强度有明显的提高。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种聚苯硫醚组合物，通过在聚苯硫醚组合物中添加微量的钙元素，能明显提高组合物的电气强度。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的：

[0007] 一种聚苯硫醚组合物，按重量份计，包括以下组份：

[0008] 55份-70份的聚苯硫醚树脂；

[0009] 30份-45份的纤维状填料；

[0010] 其中，基于聚苯硫醚组合物的总重量，钙元素的重量含量为500ppm～3200ppm。

[0011] 本发明中钙元素的重量含量是采用如下方法测定：取0.1±0.005g样品，放入微波消解罐中，再加入硝酸5.0 ml和高氯酸0.5ml 于微波消解罐中，使其完全浸没样品，再慢慢滴入过氧化氢1.0ml，使样品与硝酸、高氯酸和过氧化氢的混合物反应1-2 min，盖上盖子，密封微波消解罐，放入微波消解炉中进行消解，消解完成后，冷至室温，将微波消解罐中的溶液用0.45 um的过滤膜转移至容量瓶中，用适量蒸馏水多次冲洗微波消解罐并将冲洗液转移至容量瓶中，再用蒸馏水稀释至刻度线50 mL，摇匀，然后使用ICP-OES测定溶液中钙元素的浓度。

[0012] 在聚苯硫醚中添加一定量的填料，尤其是纤维状填料，可以获得更好的韧性和强度。但是纤维状填料的加入不可避免的会带来一些金属杂质，如铁、镁等，而这些杂质的存在容易造成材料电气强度大幅降低，从而被电压击穿而失效。本发明通过在组合物中添加一定量的含钙化合物，从而将组合物中钙元素的重量含量控制在500ppm～3200ppm，可以得到具有明显改进的电气强度的聚苯硫醚组合物，而过高的钙元素含量容易造成电气强度的快速下降。

[0013] 优选的，基于聚苯硫醚组合物的总重量，钙元素的重量含量优选为800ppm～2780ppm，更优选为1150ppm～2300ppm。

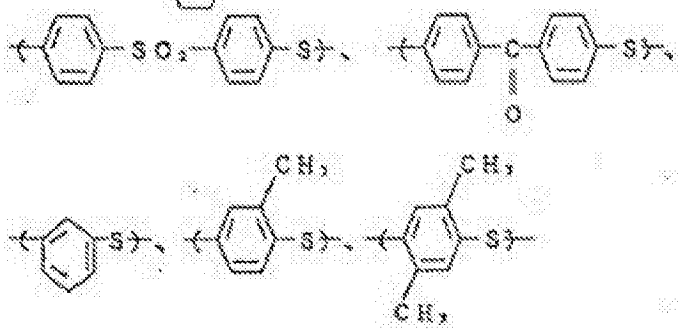
[0014] 其中所述聚苯硫醚是含有下面的结构式代表的重复单元(i)的聚合物，重复单元(i)的量为至少70%(摩尔)，从耐热性地观点来看特别优选至少90%(摩尔)。PPS树脂也可以包含不到30%(摩尔)下述结构式代表的重复单元(ii)。



... (i)



... (ii)

[0015] 

[0016] 对于本发明所用的PPS树脂的熔融粘度没有特别限定，只要PPS树脂能够被熔融捏合便可。它的熔融指数通常为100g/10min-2000g/10min，采用GB3682标准在316℃、5kg的条件下测得。

[0017] 其中，所述纤维状填料选自金属纤维、碳纤维、塑料纤维、玻璃纤维中的一种或几种，基于性能与成本的综合考虑，优选玻璃纤维。

[0018] 所述玻璃纤维选自粗纺纤维、长玻璃纤维、短玻璃纤维中的一种或几种，优选为M-玻璃纤维、E-玻璃纤维、A-玻璃纤维、S-玻璃纤维、R-玻璃纤维或C-玻璃纤维中的一种或几种，基于最终得到的组合物的力学性能，更优选为E-玻璃纤维、A-玻璃纤维或C-玻璃纤维。

[0019] 除此之外，本发明组合物根据性能用途，还可以含有0-10重量份的偶联剂、润滑剂、抗氧剂、成核剂、脱模剂等等其它助剂。

[0020] 所述的偶联剂包括本领域中已知的任何烷氧基硅烷偶联剂，例如乙烯基烷氧基硅烷、环氧烷氧基硅烷、氨基烷氧基硅烷、巯基烷氧基硅烷及它们的组合。其中氨基硅烷偶联剂的一些代表性实例包括氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基乙基三乙氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙炔基三甲氧基硅烷、乙炔基三乙氧基硅烷、氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷或 3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、双 (3-氨基丙基)四甲氧基硅烷、双(3-氨基丙基) 四乙氧基二硅氧烷、及它们的组合。

[0021] 所述的润滑剂包括硬脂酸金属盐类，硬脂酸烷基酯类，硬脂酸季戊四醇酯类，石蜡，褐煤蜡等等。

[0022] 所述的成核剂包括滑石粉、硅灰石或氮化硼中的一种或几种。成核剂在高聚物中以分散相的形式存在，起异相成核的作用，使高聚物的力学性能提高。

[0023] 所述的抗氧剂主要选自酚类抗氧剂和磷类抗氧剂。作为酚类抗氧剂，可列举出三甘醇双[3-叔丁基-(5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷、季戊四醇四[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-s-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。作为磷类抗氧剂，可列举出双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、三(2、4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-双亚苯基亚磷酸酯等等。

[0024] 所述的脱模剂包括硅氧烷化合物、硅油、硅树脂甲基支链硅油、甲基硅油、聚乙烯蜡以及氧化聚乙烯蜡、硬脂酸金属盐类，硬脂酸烷基酯类，硬脂酸季戊四醇酯类，石蜡，褐煤蜡等等。

[0025] 本发明所述的聚苯硫醚组合物中的钙元素来源于含钙化合物，其中，含钙化合物可以为：氧化钙、碳酸钙、硫酸钙晶须、硬脂酸钙、褐煤酸钙等。

[0026] 本发明所述的聚苯硫醚组合物按GB/T1408.1-2006，以4kV/s的升压速率升压条件下测得的电气强度大于19kV/mm。

[0027] 本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

[0028] 本发明经过大量实验惊讶地发现，在含有纤维状填料的聚苯硫醚组合物中，通过其他含钙化合物的加入从而将组合物中钙元素的重量含量控制在500ppm～3200ppm，可以明显提高聚苯硫醚组合物的电气强度。

具体实施方式

[0029] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明，以下实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

[0030] 本发明实施例所采用的材料如下：

[0031] 组分A

[0032] 聚苯硫醚树脂

[0033] 组分B1

[0034] E-玻璃纤维

[0035] 组分B2

[0036] A-玻璃纤维

[0037] 组分B3

[0038] M-玻璃纤维

[0039] 组分C

[0040] 偶联剂KH560

[0041] 组分D

[0042] 润滑剂 GLYCOLUBE-P，季戊四醇硬脂酸酯；

[0043] 含钙化合物：

[0044] 碳酸钙：英格瓷有限公司；

[0045] 硫酸钙晶须：东莞市汇意化工材料有限公司；

[0046] 褐煤酸钙：科莱恩公司。

[0047] 聚苯硫醚组合物的制备：

[0048] 按表1的配方将聚苯硫醚树脂、含钙化合物和其他助剂混合均匀，在230-330℃的设置温度下通过双螺杆挤出机熔融挤出、造粒，其中玻璃纤维在挤出机中段加入，得到所述聚苯硫醚组合物，对聚苯硫醚组合物的性能测试数据见表1。

[0049] 表1 对比例以及实施例组成及性能测试结果(重量份)

[0050]

		对比例1	对比例2	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
组分A	PPS	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
组分B1	B-玻璃纤维	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
组分C	KF650	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
组分D	GLYCOLUBE P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
含钙化合物	种类	碳酸钙	碳酸钙	碳酸钙	碳酸钙	碳酸钙	硫酸钙晶须	硫酸钙晶须	褐煤酸钙	褐煤酸钙	碳酸钙	碳酸钙	碳酸钙
	加入量	1.0	0.03	0.29	0.4	0.5	0.77	0.27	1.0	2.5	0.71	0.13	0.01
钙元素含量（基于整个模塑组合物）	ppm	4000	300	1150	1600	2000	2300	800	1000	2500	2750	500	3200
电气强度	kV/mm	17.5	18.5	20.1	22.0	21.6	20.0	19.5	19.9	19.7	19.6	19.0	19.2

[0051] 续表1 ：

[0052]

		实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
组分A	PPS	59	59	59	70	55	65
组分B3	B-玻璃纤维	40			30	45	35
组分B2	A-玻璃纤维		40				
组分B1	B-玻璃纤维			40			
组分C	KF650	0.5	0.5	0.5			
组分D	GLYCOLUBE-P	0.5	0.5	0.5			
含钙化合物	种类	硫酸钙晶须	硫酸钙晶须	硫酸钙晶须	褐煤酸钙	褐煤酸钙	褐煤酸钙
	加入量	0.77	0.38	0.54	1.2	1.5	1.8
钙元素含量（基于整个模塑组合物）	ppm	2300	1150	1600	1300	1500	1800
电气强度	kV/mm	19.5	19.6	22.0	22.1	22.0	22.4

[0053] 从表1的实施例和对比例可以看出，实施例的聚苯硫醚组合物中钙元素的重量含量在500-3200ppm范围内，得到的聚苯硫醚组合物的电气强度都在19 kV/mm以上，较对比例有明显提高，表明具有较低钙元素含量的样品具有明显改进的电气强度。

[0054] 钙元素含量分析

[0055] 取0.1±0.005g样品，放入微波消解罐中，再加入硝酸5.0 ml和高氯酸0.5ml 于微波消解罐中，使其完全浸没样品，再慢慢滴入过氧化氢1.0ml，使样品与硝酸、高氯酸和过氧化氢的混合物反应1-2 min，盖上盖子，密封微波消解罐，放入微波消解炉中进行消解，消解完成后，冷至室温，将微波消解罐中的溶液用0.45 um的过滤膜转移至容量瓶中，用适量蒸馏水多次冲洗微波消解罐并将冲洗液转移至容量瓶中，再用蒸馏水稀释至刻度线50 mL，摇匀，然后使用ICP-OES测定溶液中钙元素的浓度。

[0056] 电气强度测试

[0057] 将样品注塑成1.0mm*10mm*10mm的方板。按照GB/T1408.1-2006中规定的方法，以4kV/s的升压速率升压(电气强度测试仪器从HIPotronics购得)，直到样品破坏时记录最高电压值即为电气强度值。