

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08L 67/00
C08K 7/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03142023.0

[43] 公开日 2005年2月16日

[11] 公开号 CN 1580122A

[22] 申请日 2003.8.1 [21] 申请号 03142023.0
[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8页

[54] 发明名称 一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯的复合材料，其组成为聚酯45~80%，表面改性剂1~8%，成核剂0.5~3.5%，增韧、扩链剂1.0~5%，抗氧剂0.1~1%，玻璃纤维10~50%。其制备方法是：以聚酯为基体，加入表面改性剂、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：制备工艺简单、成本低、表面光洁度高、各项力学性能优异。

ISSN 1008-4274

1. 一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料，其特征在于，加入表面改性剂，它由以下重量配比的原料配制成：（%）

聚酯	45-80
表面改性剂	1-8
成核剂	0.5-3.5
增韧、扩链剂	1.0-5
抗氧化剂	0.1-1
玻璃纤维	10-50

2. 根据权利要求1所述的一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料，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或相对密度 1.31~1.35，熔点 220~230℃，熔体粘度 0.3~1.0 的聚对苯二甲酸丁二酯。
3. 根据权利要求1所述的一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料，其特征在于，所述的表面改性剂为分子量在 1000~20000 之间的含有羰基官能团的聚氧化乙烯蜡。
4. 根据权利要求1所述的一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料，其特征在于，所述的成核剂为相对密度 1.14~1.15，熔点 215~225℃的尼龙 6 或相对密度 1.10~1.15，熔点 238~248℃的尼龙 66 或相对密度 2.7~2.8，目数 1250~2500 的滑石粉。
5. 根据权利要求1所述的一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料，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。
6. 根据权利要求1所述的一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料，其特征在于，所述的抗氧化剂为四[β-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯，或三(2,4-二叔丁基酚)亚磷酸酯。

-
7. 根据权利要求1所述的一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料，其特征在于，所述的玻璃纤维直径为6-17微米。
 8. 根据权利要求1所述的一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料的制备方法，其特征在于，其方法如下：
 - (1) 按重量配比称取原料；
 - (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) 将聚酯、表面改性剂、成核剂、增韧、扩链剂、抗氧剂在高速混合器中干混3-5分钟；
 - (4) 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：一区230~250℃，二区235~255℃，三区235~255℃，四区240~250℃；停留时间为1-2分钟，压力为12-18Mpa。

一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料的制备方法，可用于工程塑料领域，属于高分子材料技术领域。

背景技术

线性饱和聚酯如 PET、PBT 等作为纤维、薄膜以及其他各种制品的优质原材料很早以前便已获得了商业性的应用。由于其优异的物理和化学性能，特别是近年来，相关结晶成核等技术的完善和发展，它们越来越多地应用在工程塑料领域。玻璃纤维增强聚酯通过相关技术可以使得玻璃纤维和聚酯得以紧密复合，从而大大改善材料的力学性能和其他物理性能，同时也改善了材料的热学性能以及加工成型性能。通过这些技术制备的加工成型性能良好、材料各项力学性能优异的玻璃纤维增强聚酯以其更为优异的性价比获得了更为广泛的应用。

然而，同其他玻璃纤维增强材料一样，随着玻璃纤维的导入，特别是体系中玻璃纤维含量的增加，则由此材料制得的制件表面状况随之出现恶化。外露于制件表面相对粗糙的玻璃纤维破坏了制件表面的光滑度以及光泽度。这种现象的发生对于表面质量要求较高的制品，如汽车仪表板、外饰件等，除非经过附加特别的表面工艺或材料的处理，否则是很难以接受的。为此，为了解决这种由于玻璃纤维外露而造成制件外观质量恶化的现象，人们已经做了大量的研究探讨。

Fedell, et al. 在 USP. 35, 984 中提出了使用一种纤维主体细度在 1 微米以内的玻璃纤维，通过该种纤维在树脂中的均匀分布可以使得由该方法所制备出来的材料，制件表面光滑度和光泽度都达到一个理想状态。并且还探讨了这种微细纤维如何在树脂中实现均匀的分布。

Hiromichi 以及 Tetsuji 在 JP. 60-21947 中也提到了使用长径比在一合适范围内的微细玻璃纤维作为增强纤维来改善材料制件外观质量的方法。

Fujii 等在 USP. 6191207 中则提出这种能够改善材料外观质量的玻璃纤维其要求必须达到主体细度在 15~30 微米、径比在 10~20 的范围。

Ushiroji, et al. 在 USP. 4912150 中提出了一种 25~65 份的乙丙橡胶、75~

35 份的热塑性树脂、10~100 份的玻璃纤维、0.5~5 份的马来酸酐接枝聚丙烯以及 0.02~0.5 份的过氧化物的体系,通过这一体系所制备的材料表观质量问题也得到了解决。

Park, et al. 在 USP. 5731375 中也提出了用一种弹性体共聚物作为表观质量改性剂的方法。

Yoshimura, et al. 在 USP. 4528304 中则提出了使用一种稀土矿物组分,通过在玻璃纤维增强热塑性塑料体系中引入该种组分也可以使得材料的表观质量问题得到解决。

Schell; Philip L.的专利技术 USP. 5804313 介绍了一种预先对玻璃纤维表面进行特殊树脂涂层的处理的方法。用这种方法处理后的玻璃纤维增强材料的表观质量也非常理想。

上述这些专利所提供的技术从不同的角度解决了玻璃纤维外露所造成的制件表观质量恶化问题。然而,可以明显看出,这些专利技术也都还存在其不足之处。它们要么对制备这些玻璃纤维增强复合材料的原料提出很多特殊的要求,如 USP. 35,984、JP. 60-21947、USP. 6191207 中提及的特殊细度的微细玻璃纤维;如 USP. 5804313 中提及的特殊表面涂层处理;如 USP. 4528304 中提及的稀土矿物组分等,从而将明显导致产品成本的大幅上升;要么它们是以牺牲一定的玻璃纤维增强材料优异的力学和热学性能作为代价,如 USP. 4912150、USP. 5731375 中提出的弹性体的使用,虽然从中可取得制件相应良好的表观质量,但材料的力学性能和热学性能不可避免的受到较大损失。因此,对于诸如汽车仪表板、外饰件等这样一些既要求材料有着优良的力学和热学性能,同时又要求表观质量优异的制件而言,如何使得制件原有的这些力学和热学性能不受到损害,同时又能保证制品的表观质量,而且材料的生产制备成本也不会因此大幅上升,依旧是一个难度很大的问题。

发明内容

本发明的目的是提供一种制备工艺简单、成本低、性能优异的高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料的制备方法。

为实现以上目的,本发明的技术方案是提供一种高表面光洁度玻璃纤维增强

聚酯复合材料，其特点在于，加入表面改性剂，它由以下重量配比的原料配制
成：（%）

聚酯	45-80
表面改性剂	1-8
成核剂	0.5-3.5
增韧、扩链剂	1.0-5
抗氧化剂	0.1-1
玻璃纤维	10-50

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或相对密度 1.31~1.35，熔点 220~230℃，熔体粘度 0.3~1.0 的聚对苯二甲酸丁二酯；所述的表面改性剂为分子量在 1000~20000 之间的含有羰基官能团的聚氧化乙烯蜡；所述的成核剂为相对密度 1.14~1.15，熔点 215~225℃的尼龙 6 或相对密度 1.10~1.15，熔点 238~248℃的尼龙 66 或相对密度 2.7~2.8，目数 1250~2500 的滑石粉；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；所述的抗氧化剂为四[β-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯，或三(2,4-二叔丁基酚)亚磷酸酯；所述的玻璃纤维直径为 6-17 微米。

一种高表面光洁度玻璃纤维增强聚酯复合材料的制备方法，其方法如下：

- (1) 按重量配比称取原料；
- (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) 将聚酯、表面改性剂、成核剂、增韧、扩链剂、抗氧化剂在高速混合器中干混 3-5 分钟；
- (4) 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：一区 230~250℃，二区 235~255℃，三区 235~255℃，四区 240~250℃；留时间为 1-2 分钟，压力为 12-18Mpa。

本发明采用一种含有羰基官能团的聚氧化乙烯蜡作为玻璃纤维增强聚酯材料的表面光滑度和光泽度的改性剂，通过该改性剂能使制件表面外露的玻璃纤维

得以良好的遮盖，达到改善玻璃纤维增强聚酯制件表面，使其具有高光洁度的目的。此外，这一改性剂在添加量达到一定比例时还可以对玻璃纤维增强聚酯材料起到一定的增容作用，从而制造出表观质量优异，同时还能克服现有技术改善玻璃纤维增强聚酯的表观质量同时所导致材料原有力学和热学性能受损害以及成本上扬的缺点。

本发明的优点是：

1、本发明使用了高效的表观质量改性剂，所制得复合材料的表面光滑度以及光泽度优异，同时该表面改性剂具有一定的增容效果，对材料的其他性能无不利影响。

2、本发明在玻璃纤维增强聚酯复合材料中使用了有效的增韧、扩链剂和结晶成核剂，所制得的复合材料具有易加工、高抗冲、强度和模量高等特点。

3、本发明采用价格低廉的市售有机物作为表面改性剂、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。

4、本发明提出的玻璃纤维增强聚酯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：

在实施例复合材料配方中，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 或相对密度 1.31~1.35，熔点 220~230℃，熔体粘度 0.3~1.0 的聚对苯二甲酸丁二酯 PBT；表面改性剂为分子量在 1000~20000 之间的含有羰基官能团的聚氧化乙烯蜡；成核剂为相对密度 2.7~2.8，目数 1250~2500 的滑石粉；增韧、扩链剂为一种含有环氧官能团的乙烯共聚物，如美国 Dupont 公司生产的商品牌号为 Elvaloy PTW 的共聚物；玻璃纤维经硅烷偶联剂 KH550 处理，直径为 6-17 微米，其中硅烷偶联剂 KH550 化学名称为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷；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。

实施例 1

将 PET 重量比为 63.4%、聚氧化乙烯 2%、滑石粉 2%、PTW 2.5% 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 245℃，二区 250℃，三区 250℃，四区 245℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 2

将 PET 重量比为 61.4%、聚氧化乙烯 4%、滑石粉 2%、PTW2.5%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 245℃，二区 250℃，三区 250℃，四区 245℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 3

将 PET 重量比为 59.4%、聚氧化乙烯 6%、滑石粉 2%、PTW2.5%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 245℃，二区 250℃，三区 250℃，四区 245℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 4

将 PBT 重量比为 63.4%、聚氧化乙烯 2%、滑石粉 2%、PTW2.5%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 230~240℃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 245℃，二区 250℃，三区 250℃，四区 245℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 5

将 PBT 重量比为 61.4%、聚氧化乙 4%、滑石粉 2%、PTW2.5%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 230~240℃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 245℃，二区 250℃，三区 250℃，四区 245℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

实施例 6

将 PBT 重量比为 59.4%、聚氧化乙烯 6%、滑石粉 2%、PTW2.5%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 230~240℃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 260℃，二区 265℃，三区 270℃，四区 265℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 1

将 PET 重量比为 65.4%、滑石粉 2%、PTW2.5%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 245℃，二区 250℃，三区 250℃，四区 245℃；停留时间为 1 分钟，压力为 12 Mpa。

对比例 2

将 PBT 重量比为 65.4%、滑石粉 2%、PTW2.5%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 245℃，二区 250℃，三区 250℃，四区 245℃；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 100℃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，断裂伸长率，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；材料的表观质量根据样板表面的光滑度及光泽度按自定义的“微量云斑和大量云斑、少量云斑、光滑、有光泽”四个等级进行表征。

实施例 1-6 及对比例 1-2 的配方及各项性能测试结果见下各表：

表 1 高表面光洁度玻璃纤维增强 PET 复合材料配方及材料性能表

复合材料名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
PET (%)	63.4	61.4	59.4	65.4
表面改性剂	2	4	6	—
滑石粉 (%)	2	2	2	2
PTW (%)	2.5	2.5	2.5	2.5
1010 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1
玻璃纤维 (%)	30	30	30	30
热变形温度 (1.82MPa) (°C)	225	228	205	224
无缺口冲击强度 (kJ/m ²)	25	30	28	22
拉伸强度 (MPa)	162	165	145	162
断裂伸长率 (%)	3.2	3.2	4.5	3.0
弯曲模量 (MPa)	11270	125000	9800	11000
表观质量	少量云斑	光滑、有光泽	微量云斑	大量云斑

上表表明，在玻璃纤维增强 PET 的复合材料中使用聚氧化乙烯可以起到对制品表观质量进行改善的效果。对比实施例 1、2、3 和对比例 1 可知，当聚氧化乙烯用量在 2~4 份之间时，这种表观质量改善的效果最好，而且材料的拉伸强度及弯曲模量、断裂伸长以及热变形温度等热学性能不仅没有降低，反而略有提高。这同时也说明了聚氧化乙烯不仅可以起到一个表面改性剂的作用，而且也起到了对体系的增容作用，使得玻璃纤维和树脂之间结合得更加紧密，从而各项性能均有了一定提高。但体系中聚氧化乙烯的使用量不能过高，若过高不仅材料表观质量没有得到理想的改善，而且其他力学性能及热学性能均出现不同程度的降低。

表 2 高表面光洁度玻璃纤维增强 PBT 复合材料配方及材料性能表

复合材料名称	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 2
PBT (%)	63.4	61.4	59.4	65.4
表面改性剂	2	4	6	—
滑石粉 (%)	2	2	2	2
PTW (%)	2.5	2.5	2.5	2.5
1010 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1
玻璃纤维 (%)	30	30	30	30
热变形温度(1.82MPa) (°C)	210	214	190	208
无缺口冲击强度(kJ/m ²)	31	35	30	30
拉伸强度 (MPa)	155	158	134	153
断裂伸长率 (%)	3.5	3.6	5.0	3.0
弯曲模量 (MPa)	9500	9600	7900	9200
表观质量	少量云斑	光滑、有光泽	微量云斑	大量云斑

上表同样表明，在玻璃纤维增强 PBT 的复合材料中使用聚氧化乙烯可以起到对制品表观质量进行改善的效果。对比实施例 4、5、6 和对比例 2 可知，当聚氧化乙烯用量在 2~4 份之间时，这种表观质量改善的效果最好，而且材料的拉伸强度及弯曲模量、断裂伸长以及热变形温度等热学性能不仅没有降低，反而略有提高。这同时也说明了聚氧化乙烯不仅可以起到一个表面改性剂的作用，而且也起到了对体系的增容作用，使得玻璃纤维和树脂之间结合得更加紧密，从而各项性能均有了一定提高。但体系中聚氧化乙烯的使用量不能过高，若过高不仅材料表观质量没有得到理想的改善，而且其他力学性能及热学性能均出现不同程度的降低。