



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105482425 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201510988089. 1

(22) 申请日 2015. 12. 25

(71) 申请人 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 艾军伟 佟伟 岑茵 谢修好

董相茂 陈勇文 孙东海 叶南飏

(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 69/00(2006. 01)

C08L 55/02(2006. 01)

C08K 13/02(2006. 01)

C08K 3/16(2006. 01)

C08K 3/08(2006. 01)

C08K 3/28(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种聚碳酸酯复合材料

(57) 摘要

本发明公开了一种聚碳酸酯复合材料,包括 30-80 重量份的聚碳酸酯; 5-40 重量份的 ABS; 5-80 重量份的填料;其中,基于聚碳酸酯复合材料的总重量,铁元素的重量含量为 0. 1-50ppm。惊讶地发现,本发明通过在复合材料中添加具有较低可溶性铁含量的含铁单质或含铁化合物以及减少或者避免其它含铁化合物的加入可以使制得的聚碳酸酯复合材料具有改善的弯曲模量和冲击强度,且具有优良的成型使用稳定性和颜色稳定性。

1. 一种聚碳酸酯复合材料,其特征在于,包括以下组份:

30-80重量份的聚碳酸酯;

5-40重量份的ABS;

5-80重量份的填料;

其中,基于聚碳酸酯复合材料的总重量,铁元素的重量含量为0.1ppm-50ppm。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述铁元素的重量含量采用如下方法测定:在分析天平中精确称量聚碳酸酯复合材料的颗粒2g,倒入100ml消解瓶中,然后加入97%的浓硫酸5ml,在预设温度300℃铁板加热仪器中加热10分钟,然后再加入68%的硝酸5ml,再保持加热20分钟,使颗粒物完全分解后冷却至室温,加入20ml的双氧水中和酸性至pH值为7后,用去离子水稀释上述液体,将液体通过进样管导入ICP检测仪器中测定铁元素的浓度。

3. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,基于聚碳酸酯复合材料的总重量,铁元素的重量含量为5ppm-40ppm,优选为10ppm-30ppm。

4. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述聚碳酸酯为均聚碳酸酯或共聚碳酸酯,所述聚碳酸酯的重均分子量为15000-40000,PDI系数基于BPA聚碳酸酯标准凝胶色谱法测定为2.0-4.0,熔体流动速率根据ASTM D1238 300℃在1.2kg负荷下测量为3g/10min-30g/10min。

5. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述ABS为乳液法或者溶液法制备,平均粒度为500nm至2000nm,优选为750nm-1250nm,更优选为900nm至1100nm,玻璃化转变温度大于25℃,优选大于70℃,更优选大于100℃。

6. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述填料为矿物填料,体积表面积为20um至90um。

7. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述铁元素来源于含铁单质或含铁化合物,所述含铁化合物选自氯化铁、氯化亚铁、硝酸铁、硫酸铁、硫酸亚铁或铁的络合物中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述聚碳酸酯复合材料还包括0-20重量份的抗氧化剂、光稳定剂、抗冲改性剂、阻燃剂、荧光增白剂、润滑剂、增塑剂、增韧剂、抗静电剂、脱模剂、颜料中的一种或多种。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述聚碳酸酯复合材料在样条尺寸为12.6mm*3.2mm,长度大于100mm,温度为23℃的弯曲模量大于5700MPa。

10. 根据权利要求1-8任一项所述的聚碳酸酯复合材料,其特征在于,所述聚碳酸酯复合材料在样条尺寸为12.6mm*3.2mm*67mm,使用2.75J的摆锤,温度为23℃的缺口冲击强度大于70 J/m。

一种聚碳酸酯复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料改性领域,具体涉及一种具有改善的弯曲模量和冲击强度,且长期性能稳定的聚碳酸酯复合材料。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯PC具有优异的耐热性和较高耐冲击性,被广泛应用于电气/电子产品、汽车部件等外部材料领域。近年来,将树脂组合物成型而成的成型品的薄壁化得到发展,对成型品的各种物性的提高要求不断提高。

[0003] 在聚碳酸酯中通过添加填料可以获得更好的刚性,但是延展性会大大降低。为了改善材料的冲击强度,目前有技术是通过添加抗冲击改性剂来改善组合物的冲击强度,但是会影响产品的热变形温度以及流动性能,也有技术是通过填料的尺寸或者表面处理的选择来提高冲击强度,但是提高的幅度不大,效果不明显。

[0004] 本发明惊讶地发现,在含有填料的聚碳酸酯复合材料中,通过添加较低可溶性铁含量的含铁化合物以及减少或者避免其它含铁化合物的加入可以使制得的聚碳酸酯复合材料具有改善的弯曲模量和冲击强度,且具有优良的成型使用稳定性和颜色稳定性。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种聚碳酸酯复合材料,通过在聚碳酸酯复合材料中添加微量的铁元素,可以使制得的聚碳酸酯复合材料具有改善的弯曲模量和冲击强度,且具有优良的成型使用稳定性和颜色稳定性。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

一种聚碳酸酯复合材料,包括以下组份:

30-80重量份的聚碳酸酯;

5-40重量份的ABS;

5-80重量份的填料;

其中,基于聚碳酸酯复合材料的总重量,铁元素的重量含量为0.1ppm-50ppm。

[0007] 本发明通过在复合材料中添加具有较低可溶性铁含量的含铁单质或含铁化合物,以及减少或者避免复合材料中带来的以及其它含外来金属化合物伤害,特别是活泼碱金属的痕量存在,将复合材料中铁元素的含量控制在0.1ppm-50ppm范围内,不仅可以避免对填料粉体的预处理,而且还能稳定体系中碱性离子,同时在加工过程中因为存在0.1ppm-50ppm的铁元素,会降低螺杆或其他金属的带入导致颜色变深以及性能损伤,使制得的聚碳酸酯复合材料具有明显改善的弯曲模量和冲击强度,且具有优良的成型使用稳定性和颜色稳定性。

[0008] 优选的,基于聚碳酸酯复合材料的总重量,铁元素的重量含量为5ppm-40ppm,更优选为10ppm-30ppm。

[0009] 其中,所述铁元素来源于含铁单质或含铁化合物,所述含铁化合物选自氯化铁,氯

化亚铁,硝酸铁,硫酸铁,硫酸亚铁或铁的络合物中的一种或几种。

[0010] 所述聚碳酸酯选自包括重复结构碳酸酯单元的均聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

[0011] 所述的聚碳酸酯可以具有约15000-40000的重均分子量,重均分子量可以通过本领域所公知的方法去测定。将此重均分子量范围内的聚碳酸酯作为改性组分,可以兼顾加工流动性以及机械性能,如果重均分子量低于15000,则改性后的组合物会丧失韧性,不能满足产品的使用要求,如果重均分子量高于40000,则在加工困难,会增加废品率以及能耗。

[0012] 所述聚碳酸酯同时具备PDI系数为2.0-4.0,PDI系数为多分散指数,基于BPA聚碳酸酯标准凝胶色谱法测定。PDI值大于或等于1,PDI值表示聚合物分子链的均一性。

[0013] 根据ASTM D1238 300℃在1.2kg负荷下测量的聚碳酸酯熔体流动速率为3g/10min-30g/10min;组合物的通用成型温度是300℃,在这个加工温度下,如果聚碳酸酯的流动速率太低,则黏度过大,与组合物中其它各组分的相容性差,最终导致产品性能的不稳定性提高,如果聚碳酸酯的流动速率大于30g/10min,则表明分子链段端基含量较高,活性高,产品的机械性能以及颜色稳定性在加工过程中容易受到热以及氧的入侵导致失效。

[0014] 所述ABS是指丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物,是通过本领域熟知的方法制备的,可以通过乳液法或者溶液法进行制备,具体的,首先通过共轭二烯,如丁二烯或者其它可共聚的单体,如苯乙烯聚合以提供聚合物主链来制备接枝共聚物,在形成聚合物主链后,将至少一种接枝单体,并且具体的两种在存在聚合物主链的情况下聚合以获得接枝共聚物。

[0015] ABS可以通过乳液法或者本体法聚合而得。

[0016] ABS共聚物具有500nm至2000nm的平均粒度,优选具有750nm-1250nm的平均粒度,更优选900nm至1100nm的平均粒度。如果平均粒度大于2000nm,ABS在基体中的分散性会大大降低,如果平均粒度小于500nm,合成工艺要求比较苛刻,产率较低,不能满足工业化的要求。

[0017] ABS共聚物的玻璃化转变温度大于25℃,优选大于70℃,更优选大于100℃。玻璃化温度太低,橡胶含量过高会影响相容性,玻璃化转变温度过高则ABS极性高,表面能大,增加分散的困难。

[0018] 所述填料是矿物填料,具体可以为滑石粉、硅灰石、高岭土、黏土、晶须、硅藻土等等,其体积表面积值为20um至90um。

[0019] 所述填料可以是不进行任何表面处理的,也可以是涂覆处理的,例如烷基表面包覆,环氧表面处理,酰胺表面处理,羟基硅油,烷基硅烷,甲氧基硅烷,磺酸基等处理。

[0020] 根据不同的用途需要,本发明的聚碳酸酯复合材料还可以进一步包括0-20重量份的抗氧化剂、光稳定剂、抗冲改性剂、阻燃剂、荧光增白剂、润滑剂、增塑剂、增韧剂、抗静电剂、脱模剂、颜料等。

[0021] 所述抗氧化剂选自受阻胺类抗氧剂、受阻酚类抗氧剂或亚磷酸酯类抗氧剂中的一种或几种,具体可以列举出1010、168、1076、445、1098中的一种或者两种及以上的混合物;

所述增韧剂是EVA型增韧剂、EMA型增韧剂、ASA型增韧剂、AES型增韧剂、SAS型增韧剂、丙烯酸酯类增韧剂、有机硅增韧剂中的一种或多种混合物。

[0022] 所述光稳定剂为受阻胺类或紫外线吸收剂中的一种或几种的混合,具体可以列举出UV-944、UV-234、770DF、328、531、3896中的一种或者两种及以上的混合物;

所述抗冲改性剂为PTW、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物SEBS中的一种或者两种的混合物；

所述阻燃剂为磷系阻燃剂，具体可以为双酚A双(二苯基磷酸酯)BDP、红磷、OP1240、OP1230中的一种或者两种及以上的混合物；

所述荧光增白剂为双三嗪氨基二苯乙烯、钛白粉中的一种或者二者的混合物；

所述润滑剂为滑石粉、乙撑双硬脂酰胺EBS、芥酸酰胺、硬脂酸锌、硅油中的一种或者两种及以上的混合物；

所述增塑剂为甘油、柠檬酸、柠檬酸丁酯、环氧大豆油等中的一种或者两种及以上的混合物；

所述抗静电剂为永久性抗静电剂，具体可以列举出PELESTAT-230、PELESTAT-6500、SUNNICO ASA-2500中的一种或者两种及以上的混合物；

所述脱模剂为硅油、石蜡、白矿油、凡士林中的一种或者两种及以上的混合物；

所述颜料为炭黑、黑种、钛白粉、硫化锌、酞青蓝、荧光橙中的一种或者两种及以上的混合物。

[0023] 本发明所述铁元素的获得途径，可以通过在聚碳酸酯复合材料加工过程中直接添加含铁单质或含铁化合物，含铁单质或含铁化合物的加入量以使复合材料中铁元素的含量达到0.1ppm-50ppm为适宜。

[0024] 本发明所述聚碳酸酯复合材料在样条尺寸为12.6mm*3.2mm，长度大于100mm，温度为23℃的弯曲模量大于5700MPa。

[0025] 本发明所述聚碳酸酯复合材料在样条尺寸为12.6mm*3.2mm*67mm，使用2.75J的摆锤，温度为23℃的缺口冲击强度大于70 J/m。

[0026] 本发明的聚碳酸酯复合材料由于具有优异的弯曲模量和冲击强度，可应用于薄壁产品，具有增强的特性，如笔记本电脑外壳，家用电器外壳等需要比较高的刚性的领域。

[0027] 本发明与现有技术相比，具有如下有益效果：

实验惊讶地发现，本发明通过在聚碳酸酯复合材料中添加具有较低可溶性铁含量的含铁单质或含铁化合物以及减少或者避免其它含铁化合物的加入，将复合材料中铁元素的含量控制在0.1-50ppm范围内，可以使制得的聚碳酸酯复合材料具有改善的弯曲模量和冲击强度，且具有优良的成型使用稳定性和颜色稳定性。

具体实施方式

[0028] 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。

[0029] PC：均聚物，重均分子量为22000，PDI系数为2.0，熔体流动速率为10g/10min日本出光；

ABS1：SAN接枝丁二烯，平均粒度为1000nm，玻璃化转变温度110℃；

ABS2：SAN接枝丁二烯，平均粒度为750nm，玻璃化转变温度80℃；

ABS3：SAN接枝丁二烯，平均粒度为1500nm，玻璃化转变温度60℃；

阻燃剂：双酚A双(二苯基磷酸酯)BDP，Adeka；

含铁单质、含铁化合物：均为市购；

填料1:滑石粉,无包覆 Imery,体积表面积为29um;
填料2:滑石粉,烷基表面包覆 Imery,体积表面积为32um;
填料3:滑石粉,环氧表面处理 Imery,体积表面积为40um;
填料4:滑石粉,酰胺表面处理 Imery,体积表面积为25um;
其他助剂:增韧剂:HR-181
抗氧剂1076,ciba
抗氧剂168,ciba
脱模剂PETS,龙沙
光稳定剂3896,氰特

实施例1-12及对比例1-2:聚碳酸酯复合材料的制备

按表1配方,将聚碳酸酯、ABS树脂以及含铁化合物、填料、阻燃剂在高混机中进行共混,得到预处理的树脂基体;将预处理的树脂基体和其它助剂按照比例称量后,通过高混机或者混合机完成共混,挤出温度为240℃,过水冷却,造粒得到柱状颗粒的聚碳酸酯复合材料。各组分的配比及性能测试结果如表1所示。

[0030] 各性能评价方法:

(1)弯曲模量:

在260℃的注塑温度下将聚碳酸酯复合材料注塑成型,模具温度为100℃,样条尺寸为12.6mm*3.2mm并且长度大于100mm的测试样片,使用Shimadzu Corporation 制的万能试验机Autogragf,测定在23℃的弯曲模量,传感器压感杆速度为1mm/min。

[0031] (2)冲击强度

在260℃的注塑温度下将聚碳酸酯复合材料注塑成型,模具温度为100℃,样条尺寸为12.6mm*3.2mm*67mm,使用2.75J的摆锤,测定在23℃的缺口冲击强度。

[0032] (3)成型使用稳定性

使用日精树脂工业株式会社制造的80吨注射成型机,在料筒温度300℃下滞留20分钟,然后注射聚碳酸酯复合材料,测定注射前后的重均分子量,评价成型使用稳定性。“注射后的重均分子量”和“注射前的重均分子量”的差的绝对值越小越优选。这里,差的绝对值低于2000时,评价为“良好(G)”,差的绝对值为2000以上、低于5000时,评价为“中等(M)”,差的绝对值为5000以上时,评价为“不良(NG)”。

[0033] (4)铁元素的含量测定方法

在分析天平中精确称量聚碳酸酯复合材料的颗粒2g,倒入100ml消解瓶中,然后加入97%的浓硫酸5ml,在预设温度300℃铁板加热仪器中加热10分钟,然后再加入68%的硝酸5ml,再保持加热20分钟,使颗粒物完全分解后冷却至室温,加入20ml的双氧水中和酸性至pH值为7后,用去离子水稀释上述液体,将液体通过进样管导入ICP检测仪器中测定铁元素的浓度。

[0034] (5)颜色稳定性

将该聚碳酸酯复合材料进行注塑,生产出厚度2毫米、宽度40毫米、长度100毫米的板,其中模具温度设定在80℃,注塑板在室温23℃湿度为50%调节48h后进行色差测试,同时根据(3)的注塑条件,生产出厚度2毫米、宽度40毫米、长度100毫米的板,其中模具温度设定在80℃。注塑板在室温23℃湿度为50%调节48h后进行色差测试,通过计算两个测试板的差

(ΔE)。这个差值越小,色调变化也越小。

[0035] (6)阻燃性:标准UL94

表1 实施例1-12及对比例1-2各组分的配比(重量份)及性能测试结果

[illegible]

从表1的实施例1-12可以看出,聚碳酸酯复合材料中铁元素含量在0.1-50ppm范围内,聚碳酸酯复合材料的弯曲模量大于5700MPa,缺口冲击强度大于70 J/m;同时这些聚碳酸酯复合材料具有优良的成型使用稳定性和颜色稳定性。对比例1-2中,当聚碳酸酯复合材料中铁元素含量小于0.1ppm或大于50ppm时,聚碳酸酯复合材料的弯曲模量、缺口冲击强度、成型使用稳定性、颜色稳定性以及阻燃性明显差于实施例。由此可以看出,通过控制聚碳酸酯复合材料中铁元素的含量,制备得到的聚碳酸酯复合材料具有明显改善的弯曲模量和冲击强度,且具有优良的成型使用稳定性和颜色稳定性,综合性能优异。