

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F259/08

C08L 27/18



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96105649.5

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1125096C

[22] 申请日 1996.4.26 [21] 申请号 96105649.5

[30] 优先权

[32] 1995.4.28 [33] FR [31] 05172/1995

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 F·卢 F·A·马吉里斯

R·范德瓦尔

[56] 参考文献

EP322877A2 1989.07.05 C08F259/08

EP393480A 1990.10.24 C08F259/08

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

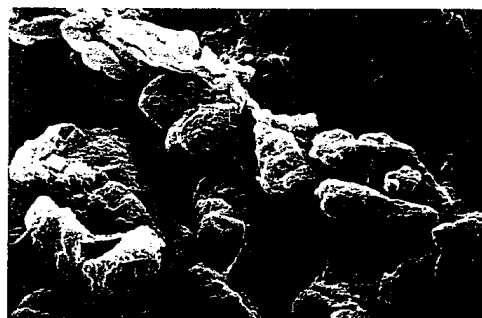
代理人 唐爱军 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称 聚合物共混物、其制备方法、由其得到的制品及其应用

[57] 摘要

新型的含有四氟乙烯衍生物的以聚合物为基础的聚合物共混物，其制备方法和由这种共混物得到的制品以及它们在聚合物组合物中的应用。聚合物共混物，其特征在于它包含被能够乳液聚合的单体或单体混合物聚合得到的聚合物或共聚物全部或部分包囊的包括四氟乙烯衍生物在内的聚合物颗粒，所述的聚合物共混物基本上不含形成连接共混物颗粒的网络的四氟乙烯聚合物纤维状物。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚合物共混物，它是自由流动的粉末

包含被聚合物或共聚物至少部分包裹的包括 0.01 - 80% 重量的四
氟乙烯聚合物的颗粒；

5 包裹的聚合物或共聚物选自聚苯乙烯、聚 α - 烷基苯乙烯、苯乙烯 - 丙烯腈共聚物、 α - 烷基苯乙烯 - 丙烯腈共聚物、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物、苯乙烯 - 丁二烯橡胶和它们的混合物；其特征在于包裹的聚合物或共聚物通过在四氟乙烯聚合物胶乳存在下由一种或
10 多种单体经乳液聚合而获得，所述的聚合物共混物基本上不含能形成
连接共混物颗粒的网络的四氟乙烯聚合物纤维状物。

2. 权利要求 1 所述的聚合物共混物，其特征在于用于包裹的聚合物或共聚物是通过能进行自由基乳液聚合的单体或单体混合物聚合得到的。

3. 权利要求 1 或 2 所述的聚合物共混物，其特征在于包裹的聚合物或共聚物选自聚苯乙烯、聚 α - 甲基苯乙烯、苯乙烯 - 丙烯腈共聚物、 α - 甲基苯乙烯 - 丙烯腈共聚物、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物和它们的混合物。
15

4. 一种组合物，其特征在于它包含一种聚合物母体，其中分散有权利要求 1 的聚合物共混物，所述聚合物母体选自聚碳酸酯、聚苯醚、
20 聚对苯二甲酸亚烷基酯、乙烯基聚合物、聚链烯烃、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、高冲击强度聚苯乙烯、聚砜、聚醚酰亚胺、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物、苯乙烯 - 丙烯腈共聚物及其共混物，组合物中所述共混物的量使得组合物中四氟乙烯聚合物的含量为聚合物母体重量的 0.05 - 10% 重量。

聚合物共混物、其制备方法、由其得到的制品及其应用

5

概括地说，本发明涉及含有四氟乙烯衍生物（下文中称为四氟乙烯聚合物）的以聚合物为基础的新型聚合物共混物，其制备方法，通过将这些新型共混物挤塑、挤坯吹塑和注塑得到的制品，以及这些新型共混物在聚合物组合物中的应用。

10

更具体地说，本发明涉及含有四氟乙烯聚合物颗粒的新型聚合物共混物，所述颗粒全部或部分地被聚合物或共聚物所包囊，聚合物或共聚物是由乳液聚合、特别是自由基乳液聚合的单体或单体混合物聚合形成的，所述的聚合物共混物基本上不含有形成连接颗粒的网络的四氟乙烯聚合物纤维状物。

15

所得的新型聚合物共混物是无成团倾向的自由流动粉末，非常易于加工和贮存，对于那些含四氟乙烯衍生物的聚合物难以加工的各类塑料特别适用。

20

当将有效量的新型聚合物共混物掺入聚合物组合物中、特别是阻燃聚合物组合物中时，令人惊异地改进了阻燃性，又不损害聚合物组合物的机械性能，更令人惊异地改进了组合物的某些机械性能，如拉伸断裂伸长和冲击强度。

专利 DE-A-3,903,547 描述了具有良好耐环境应力开裂性的聚硅氧烷-聚碳酸酯嵌段共聚物和作为刚性热塑性塑料的 PTFE 的混合物。

该混合物可以通过在所需量的PTFE存在下制备嵌段共聚物的方法得到。

专利EP-A-0,166,187 描述了一种含有四氟乙烯聚合物的粉末组合物。该粉末是通过将聚四氟乙烯分散体与接枝的聚合物胶乳如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝聚合物胶乳混合、过滤和干燥得到的。

用这种共沉淀方法得到的粉末（也可称为共凝聚或共絮凝粉末）的缺点是自粘性高，特别是当PTFE含量高时，如含量为25%（重量）或更高时，粉末就不能自由流动，使其难以进行加工和贮存。

因此，本发明的研究对象是包含被聚合物或共聚物全部或部分包囊的四氟乙烯聚合物颗粒的聚合物共混物，它是一种可自由流动的粉末。

本发明的研究对象也是包含被聚合物或共聚物全部或部分包囊的四氟乙烯聚合物颗粒的聚合物共混物，它基本上不含有能形成连接共混物颗粒的网络的四氟乙烯聚合物纤维状物。

本发明的研究对象也是一种制备新型聚合物共混物的方法，此共混物包含被聚合物或共聚物全部或部分包囊的四氟乙烯聚合物颗粒，且是一种自由流动的粉末，该新型聚合物共混物基本上不含有能形成连接共混物颗粒的网络的四氟乙烯聚合物纤维状物。

本发明的另一个研究对象是通过例如将新型聚合物共混物挤塑、挤坯吹塑和注塑得到的制品。

最后，本发明的研究对象是含有新型聚合物共混物的组合物，特别是阻燃组合物，得到的组合物具有改进的阻燃性和力学性能。

根据本发明，制备的新型聚合物共混物含有被聚合物或共聚物全部或部分包囊的四氟乙烯聚合物颗粒，包囊用的聚合物或共聚物是由乳液聚合、特别是自由基乳液聚合的单体或单体混合物聚合制备的。

新型的以四氟乙烯聚合物为基础的共混物的基本特征是在形态上不同于由共沉淀法得到的以四氟乙烯聚合物为基础的聚合物共混物，而且其特征在于特别在四氟乙烯聚合物含量比较高时，也基本上不含能形成将共混物颗粒连在一起的网络的四氟乙烯聚合物纤维状物。

本发明的新型聚合物共混物中可以用的四氟乙烯聚合物有聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物和四氟乙烯与少量可共聚的烯类不饱和单体的共聚物。这些聚合物都是众所周知的，特别是在Schildknecht所著的“乙烯基单体和相关聚合物”（John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952, 484-494页）和Woll所著的“含氟聚合物”（Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972）中都有详述。

优选应用的是聚四氟乙烯。

用于包囊四氟乙烯聚合物的聚合物和共聚物可以是任何由能乳液聚合、特别是自由基乳液聚合的单体或单体混合物得到的聚合物和共聚物。

在本发明的新型共混物中用作包囊聚合物的各种聚合物中，可提及的有聚苯乙烯，聚（ α -烷基苯乙烯）如聚 α -甲基苯乙烯、聚 α -乙基苯乙烯、聚 α -丙基苯乙烯、聚 α -丁基苯乙烯、聚对甲基苯乙烯，卤代聚苯乙烯、丙烯酸类聚合物如聚丙烯腈，聚甲基丙烯腈，聚丙烯酸烷基酯类如聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丙酯、聚丙烯酸丁酯，聚甲基丙烯酸酯类如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丁二烯，乙烯基聚合物如聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇和它们的混合物。

在本发明的新型共混物中，用作包囊共聚物的各种共聚物中，可

提及的有苯乙烯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、氯乙烯与另一种单体如丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯单体的共聚物，以及接枝聚合物如聚丁二烯、聚氯丁二烯或苯乙烯-丁二烯共聚物，以及如丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶、丙烯酸烷基酯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、EPDM橡胶或硅橡胶。

根据本发明，优选聚合物是聚苯乙烯；聚(α -烷基苯乙烯)，特别是聚(α -甲基苯乙烯)；乙烯基聚合物，特别是聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯和聚甲基丙烯酸甲酯。

本发明共混物中的优选共聚物为苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物， α -烷基苯乙烯-丙烯腈共聚物，特别是 α -甲基苯乙烯-丙烯腈(AMSAN)共聚物，苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和它们的混合物。

最优选的共聚物是苯乙烯-丙烯腈和 α -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物。

四氟乙烯聚合物在本发明的新型聚合物共混物中的比例可以在很宽的范围内变化，通常为共混物中聚合物总重量的0.01-80%(重量)，优选为0.05-70%(重量)。

本发明的新型聚合物共混物可以简单地通过在聚四氟乙烯胶乳存在下使单体或单体混合物进行乳液聚合、优选自由基乳液聚合的方法得到。各种乳液聚合法都可用来制备包囊聚合物，例如间歇、半连续或连续乳液聚合法。本申请中所用的术语“乳液”是指单纯的乳液或乳液-悬浮液。

含有TFE 衍生物的聚合物胶乳可在一开始，也就是说在任何聚合反应开始之前，或在聚合期间，通常是90%(重量)或更多的单体被聚合或共聚之前加到包囊聚合物或共聚物的聚合反应介质中。

通常，四氟乙烯聚合物胶乳液的固含量为20—80%（重量），胶乳的颗粒大小为0.05—20 μm （由激光散射法测定），优选为0.1—1 μm 。

自由基乳液聚合是众所周知的方法。有关自由基聚合可以特别参看G. CHAMPETIER, HERMANN的著作“*Chemie macromoléculaire*”[大分子化学]，第一卷第三章。

一旦包囊聚合物的聚合结束，下一步就是凝聚和干燥，以便得到能自由流动的、无成团倾向并且基本上不含能形成将共混物颗粒连在一起的网络的四氟乙烯聚合物纤维的粉末。

实施例 1 - 3

本发明的含有被苯乙烯—丙烯腈（SAN）包囊的四氟乙烯聚合物颗粒的新型聚合物共混物是用半连续乳液聚合法制备的。

聚合：

含有被苯乙烯—丙烯腈共聚物包囊的PTFE颗粒（PTFE/SAN）的新型共混物按下述方法制备：

使用15升的反应器，反应温度为60℃，搅拌速度为120 rpm。制备SAN共聚物是用亚铁离子/氢过氧化枯烯（CHP）氧化—还原体系作自由基引发体系，其中还含有乙二胺四乙酸（EDTA）螯合剂和羧基甲亚磺酸钠二水合物（SFS）辅助还原剂。用叔十二烷基硫醇（TDM）作链转移剂。四氟乙烯聚合物胶乳是以聚合物的皂溶液的形式加入的，皂液体系是牛脂酸（TFA）。在开始加引发剂前，往反应器中加入全部皂/四氟乙烯聚合物溶液和15%（重量）的所有其它溶液（SFS/EDTA溶液、FeSO₄溶液和单体/TDM溶液）。下一步，在开始加入所有其它溶液以前的一定时间内，仅仅加入CHP引发剂。一旦加料完毕，在最长为180分钟的后聚合阶段内，反应器于温度60℃下连续

进行搅拌。用这种方法就可得到四氟乙烯-聚合物/SAN 的新型共混物。

制备共混物的详细工艺条件和所得共混物如下面的表 1 所示。

表 1

实施例号	1	2	3
<u>SAN/PTFE比</u>	50/50	50/50	40/60
固含量 (理论)	24.3%	34.6%	34.6%
<u>反应器的最初加料</u>			
<u>皂/PTFE 溶液:</u>	重量份	重量份	重量份
水	106	114	114
PTFE (干)	25	50	60
PTFE中的水	14.676	28.964	34.757
TFA (牛脂酸)	0.285	0.570	0.456
KOH	0.0685	0.1507	0.1206
<u>反应器加热至60℃, 然后加入:</u>			
<u>单体溶液:</u>			
苯乙烯	2.5926	5.2830	4.2264
丙烯腈	1.1111	2.2642	1.8113
TDM	0.0148	0.0302	0.0242
<u>SFS/EDTA 溶液:</u>			
水	4.2963	5.2075	4.3774
SFS	0.0100	0.0204	0.0163
EDTA	0.000207	0.0004	0.0003
<u>FeSO₄ 溶液:</u>			

水	0.7778	1.5094	1.5094
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.000081	0.0002	0.0001

t = 0, 加料开始:

CHP	0.4	0.2	0.16
加料时间 (分)	27	53	53

在

t = (分)	4	8	8
---------	---	---	---

开始加料:

单体溶液:

苯乙烯	14.9074	29.7170	23.7736
丙烯腈	6.3889	12.7358	10.1887
TDM	0.0852	0.1698	0.1358

SFS/EDTA溶液:

水	24.7037	29.2925	24.6226
SFS	0.0575	0.1146	0.0917
EDTA	0.0012	0.0024	0.0019

FeSO₄ 溶液:

水	4.4722	8.4906	8.4906
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.0005	0.0009	0.0007
加料时间 (分)	23	45	45

加料完成后, 反应器保持在60℃:

时间 (分)	120	180	180
--------	-----	-----	-----

测定各实施例的转化率 (按固含量计) 和pH值随时间的变化。

结果列于表 2 中。

表 2

实施例 1			实施例 2		实施例 3	
时间 (分)	转化率 (%)	pH	转化率 (%)	pH	转化率 (%)	pH
0	1.11	9.56	1.04	10.01	4.8	9.83
15			1.57	10.08	4.21	9.94
19	7.22	9.62				
30	21.55	9.61	8.92	10.06	9.49	9.84
45	44.68	9.5	29.24	9.89	28.58	9.62
60	62.8	9.43	51.37	9.75	51.57	9.56
75	69.22	9.38				
90	73.42	9.35	85.79	9.5	85.71	9.41
105	77.46	9.23				
120	80.67	9.28	91.62	9.56	93.22	9.35
135	83.8	9.15				
150	87.25	9.15	93.06	9.56	95.02	9.31
180			93.7	9.55	95.82	9.32
210			93.87	9.59	96.18	9.28
233			93.7	9.5	96.32	9.28

凝聚和干燥

将得到的聚合物共混物加到酸溶液（水中加 2 份硫酸）中，在强烈搅拌下加热至 95℃。固含量为 15%（重量）。共混物胶乳的加料在约 10 分钟内完成。得到的糊状物在离心分离以前位于这个温度下连续搅拌 20 分钟。然后将得到的粉末在 55℃下再成糊状 30 分钟。糊状物的固含量为 18%。离心分离后，将得到的粉末在 60℃

的流化床干燥器中干燥约 2 小时。最后得到含湿量在 0.3 和 0.4% 之间的自由流动粉末。

为了比较, 由 SAN 胶乳和 PTFE 胶乳的混合物在相同的条件下用凝聚 (共沉淀) 法制备了含 50% (重量) PTFE 和 50% (重量) SAN 的聚四氟乙烯和 SAN 的聚合物共混物。

所得粉末的流动性用漏斗试验法评估。结果列于下面的表 3 和 4 中。

表 3

	漏斗直径 (mm)	15	10	8	5	3.5
	时间 (s)	1.5	4	7	22	126
纯 SAN	敲击漏斗次数	0	0	0	0	22
PTFE/SAN 50/50	时间 (s)	不流动				
共沉淀法	敲击漏斗次数					
PTFE/SAN 50/50	时间 (s)	4	8	14	不流动	
实施例 1	敲击漏斗次数	0	0	2		
PTFE/SAN 50/50	时间 (s)	2.5	5.5	9	44	不流动
实施例 2	敲击漏斗次数	0	0	0	3	
PTFE/SAN 60/40	时间 (s)	4.5	16	34	不流动	
实施例 3	敲击漏斗次数	0	2	8		

表 4

颗粒大小	纯SAN	PTFE/SAN	PTFE/SAN	PTFE/SAN	PTFE/SAN
		50/50	50/50	50/50	60/40
(μm)		共沉淀法	实施例 1	实施例 2	实施例 3
>1000	26.9%		23.5%	33.6%	9.9%
> 800	36.9%		36.9%	43.7%	14.9%
< 160	2.2%	不能测定	3.8%	3.3%	20.4%
< 63	-		0.9%	1.0%	4.8%
< 50	-		0.7%	0.9%	-
平均	695		650	720	360

结果表明，本发明的共混物粉末比凝聚法得到的粉末更容易流动。用让粉末通过一系列筛网的方法也测定了各种粉末的颗粒大小。通过使胶乳混合物凝聚的方法得到的粉末无法测定其颗粒大小，因为粉末自身粘合在一起而不能通过筛网。应该指出的是，这种自粘现象是随共混物中PTFE含量增加而增加的。显然，本发明的共混物粉末要比由胶乳混合物凝聚法得到的粉末的自粘倾向低得多，特别是在高PTFE含量的情况下。

也拍摄了本发明共混物粉末和由胶乳混合物凝聚法得到的粉末的显微镜照片。

图 1 是通过胶乳混合物共沉淀法得到的50/50 PTFE/SAN 共混物粉末的扫描电镜照片（放大倍数25000）。如图所示，SAN颗粒被PTFE纤维连在一起。

图 2 和 3 是本发明实施例 1 和 3 的新型共混物的扫描电镜照片

(放大倍数25000)。

虽然在图1中将粉末颗粒相连的纤维状物非常多，以致使颗粒不能自由流动，而从图2和3中可见，在实施例1的共混物中并不存在连结粉末的纤维状物，在实施例3的共混物中，尽管PTFE含量高达60%（重量）基本上也不含纤维状物，得到的粉末可以自由流动。

如上所述，本发明的新型共混物可以直接用挤塑、挤坯吹塑或注塑法得到制品。

本发明的新型共混物被证明对于增加聚合物组合物、特别是阻燃聚合物组合物的阻燃性是特别有用的。

四氟乙烯聚合物已被用来作为阻燃聚合物组合物中的防滴剂。但是，使用这些聚合物存在几个问题。特别是，含有这种四氟乙烯聚合物的组合物会造成挤塑薄膜的表观形貌极差，表面存在未熔融的颗粒，或者四氟乙烯聚合物在聚合物母体中形成纤维状网络，致使产品的冲击强度非常低。此外，这些四氟乙烯聚合物粉末的加入往往会使原本透明的母体变得不透明。

显然，这些问题是由于四氟乙烯聚合物颗粒在组合物母体中的不良分散性造成的。

掺入本发明的以四氟乙烯聚合物为基础的新型共混物可以弥补上述的缺点。

特别是，应用这些以包囊化的四氟乙烯聚合物为基础的新型共混物有可能制备高四氟乙烯聚合物含量（例如大于40%）的母料，这是用其它制备母料的方法（例如通过聚四氟乙烯胶乳与载体聚合物胶乳共凝聚的方法）所不可能达到的。新型包囊化的四氟乙烯聚合物共混物很容易分散在母料中并和母料相容。非常细的四氟乙烯聚合物颗粒均匀分散，使得注塑或挤塑零件的表观形貌极好，同时又能保留组

合物的其它优异性能。

特别是，应用本发明的新型共混物即使在高四氯乙烯聚合物含量（例如 60%）下也不会对冲击强度、尤其是多轴冲击强度和悬臂式冲击试验强度产生不利影响。

因此本发明的研究对象是含有一定量本发明聚合物共混物的组合物，使得四氯乙烯聚合物的含量为每100份（重量）聚合物母体中含0.05—10份（重量），优选0.05—6份（重量）。

组合物中最好还含有阻燃剂。

在可以用作本发明组合物的聚合物母体的聚合物中，可提及的有聚碳酸酯、聚苯醚（PPO），聚对苯二甲酸亚烷基酯如聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯，乙烯基聚合物如聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯，聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯如聚丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯，聚苯乙烯、特别是高冲击强度聚苯乙烯（HIPS），聚砜和聚醚酰亚胺，丙烯腈—丁二烯—苯乙烯和苯乙烯—丙烯腈共聚物及丙烯腈—丁二烯—苯乙烯/聚碳酸酯共混物、聚苯醚/聚苯乙烯共混物和热塑性聚酯/聚碳酸酯共混物如聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚碳酸酯共混物。

本发明的组合物最好是阻燃的组合物。

至于阻燃剂，可以用任何已知的组合物用阻燃剂体系。在各种阻燃剂中，可以提及的是有机磷酸酯类和卤代有机化合物。最好是用溴化芳族化合物如由四溴双酚A衍生的化合物。将几种阻燃剂协同组合使用，例如卤代芳族化合物、尤其是溴化化合物和锑化合物如氧化锑合用也是优选的。

在有机磷酸酯阻燃剂中，特别可提及的是磷酸苯基双十二烷基酯、磷酸苯基双新戊基酯、聚乙烯磷酸氢酯、磷酸苯基双（3,5,5'—三甲

基己基)酯、磷酸乙基二苯基酯、磷酸(2-乙基己基)二对甲苯基酯、磷酸氢二苯基酯、磷酸双(2-乙基己基)对甲苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸双(2-乙基己基)苯基酯、磷酸三壬酯、磷酸氢苯基甲基酯、磷酸双十二烷基对甲苯基酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸三苯基酯、磷酸卤代三苯基酯、磷酸二丁基苯基酯、磷酸(2-氯乙基)二苯基酯、磷酸(2-乙基己基)二苯基酯和磷酸氢二苯基酯(可与六溴苯和氧化铈联用)。

在可以用作本发明组合物的阻燃剂的卤代有机化合物中,可以提及的有四溴双酚A、双(三溴苯氧基)乙烷、聚(溴二苯基醚)、聚(溴苯酚)、聚(溴苯基·烷基醚)、聚(丙烯酸溴苄酯)或聚丙烯酸酯、聚(溴代环十二烷)、聚(溴苯乙烯)、聚(溴苯基马来酰亚胺)、溴代环氧单体或环氧聚合物、由卤代联苯酚和联苯酚合成的共聚碳酸酯,卤素优选为氯或溴。这种共聚碳酸酯优选是卤代双酚A如四溴双酚A和四氯双酚A以及双酚如双酚A的产物。阻燃的卤代有机化合物也优选与铈化合物如例如氧化铈联用。

根据本发明,组合物中可以加入任何常规的添加剂如扩链剂、增强填料、颜料、着色剂、UV稳定性、抗氧化剂、冲击改性剂等。

实施例4-7和对比例A、B和C

制备如表5所示的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯和本发明的PTFE/SAN共混物的混合物。PTFE/SAN共混物的加入量为每100份(重量)ABS树脂活性聚四氟乙烯量为0.1份(重量)。

组合物的机械性能和阻燃性能列于表6中。

维卡试验按照ISO 306标准、悬臂梁冲击强度试验按照ISO 180 1A标准、伸长和拉伸屈服应力试验按照ISO 527标准、多轴冲击强度试验按照ISO 6603-2标准规定的方法进行。

表 5

	对比 例 A	对比 例 B	实施 例 4	实施例 5	对比 例 C	实施 例 6	实施例 7
ABS	100	100	100	100	100	100	100
双(三溴苯氧基) 乙烷(阻燃剂)	23	23	23	23	23	23	23
Sb ₂ O ₃	4	4	4	4	4	4	4
氯化聚乙烯 (CPE) 粉末	3						
PTFE 粉末, 500 μm		0.1					
包裹的50/50 PTFE/SAN			0.2				
包裹的60/40 PTFE/SAN				0.1666			
共沉淀的20/80 PTFE/SAN					0.5		
包裹的 40/60 PTFE/SAN						0.25	
包裹的30/70 PTFE/SAN							0.333

表 6

	对比 例 A	对比 例 B	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 C	实施 例 6	实施 例 7
维卡B/120 (°C)	88.9	88.6	88.8	89.3	88.9	88.8	88.9
缺口悬臂梁式 冲击试验强度 (KJ/m ²)	12.3	10.2	9.6	9.8	10.2	10.5	10.5
多轴冲击强度 总能量(Nm)	18	17	22	23	20	23	24
断裂伸长, 正常(%)	51.87	56.75	55.55	53.25	55.85	57.93	64.98
拉伸屈服应力, 正常(MPa)	42.47	43.61	43.61	43.23	43.37	42.69	42.73
断裂伸长, 焊线(%)	2.45	2.386	2.46	2.44	2.59	2.55	2.6
拉伸屈服应力, 焊线(MPa)	41.14	42.05	42.57	41.58	41.83	41.9	41.81
表观形貌	优	纤维状	优	优	优	优	优
UL 94,1.6mm: 有滴流现象 (燃烧熔滴)	是	否	否	否	否	否	否
分类	不能 试验	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

对比例 D - F 和实施例 8 - 11

在下面实施例中，组合物各成分的比例以组合物总重量的重量百分数表示。

同上述实施例一样制备下面表 7 所示的组合物。

表 7

组 分	D	E	F	8	9	10	11
重均分子量为 23,000的PC	98.92	-	-	98.992	98.956	-	-
重均分子量为 27,000的PC	-	98.92	98.85	-	-	98.956	98.93
脱膜剂	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
阻燃协同剂	0.45	0.45	0.50	0.45	0.45	0.45	0.50
抗氧化剂	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
80/20 PC(M= 23,000)/PTFE 分散体	0.18	0.18	0.20	-	-	-	-
包囊体	-	-	-	0.108	0.144	0.144	0.12
50/50 PTFE/SAN							

组合物的机械性能和阻燃性能列于表 8 中

表 8

缺口悬臂梁式冲击	D	E	F	8	9	10	11
试验强度(KJ/m ²)							
在 0℃	-	-	23.0	-	-	-	29.1
10℃	-	26.2	-	-	-	38.8	-
23℃	16.4	58.5	60.3	15.3	15.1	48.5	69.0
拉伸模量(MPa)	2440	2402	2345	2440	2394	2350	2266
屈服应力(MPa)	66.5	63.0	63.5	64.6	64.3	63.4	64.2
断裂伸长(%)	97.3	100.3	101.0	107.9	113.7	114.3	126.4
阻燃试验							
UL 94-1.6mm	V2	V2	V1	V0	V0	V0	V0
分类							
UL 94-2.0 mm	V0	V0	-	V0	V0	V0	-
分类							

表 8 表明,聚碳酸酯树脂中应用本发明的新型共混物后可以得到优异的阻燃性和良好的相容性(可以从特别高的断裂伸长值中看出)。

比较例 G-I 和实施例 12-14

在下列各实施例中,各组分的比例以每100份树脂的重量份数表示。

表 9 中所示的混合物通过将纯PTFE和本发明的共混物与自熄性PC/ABS 聚合物共混物混合制成。所述自熄性PC/ABS 共混物含有80份(重量)聚碳酸酯和20份(重量)丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂以及常规添加剂(阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂等)。

表 9

组 分	G	H	I	12	13	14
80/20 PC/ABS	100	100	100	100	100	100
80/20 PC/PTFE	1	-	-	-	-	-
分散体						
共沉淀的	-	1	-	-	-	-
20/80 PTFE/SAN						
纯 PTFE(500 μm)	-	-	0.2	-	-	-
包裹的	-	-	-	0.4	-	-
50/50 PTFE/SAN						
包裹的	-	-	-	-	0.50	-
40/60 PTFE/SAN						
包裹的	-	-	-	-	-	0.67
30/70 PTFE/SAN						

表 9 中所示组合物的机械性能和耐火性试验的结果示于表10中。

表 10

	实 施 例					
	G	H	I	12	13	14
熔融态的粘度 (Pa.s)	204	197	202	204	201	201
缺口悬臂梁式冲击试验 强度 (KJ/m ²)	36.1	44.2	29.7	45.1	43.1	44.5
多轴冲击强度,在室温 (Nm)	108	131	119	135	137	140
在 -20℃ (Nm)	94	109	96	113	110	111
断裂伸长 (%)	30	64	40	73	73	70
UL 94: 1.6mm	V0	V0	V0	V0	V0	V0
UL 94 5 V: 2.5mm	失败	5V	失败	5V	5V	失败

表 10 表明,本发明的PC/ABS 聚合物共混物的组合物在仍然保持良好阻燃性的同时,显示更好的多轴和悬臂梁式冲击试验强度以及相当大的断裂伸长。



图 1



图 2



图 3