



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110760175 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201911144155.1 *C08K 3/32*(2006.01)
(22)申请日 2019.11.20 *C08K 5/134*(2006.01)
(71)申请人 中广核高新核材科技(苏州)有限公司 *C08K 5/098*(2006.01)
地址 215400 江苏省苏州市太仓市锦州路 *C08K 7/14*(2006.01)
18号 *C08K 9/06*(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 13/06(2006.01)
(72)发明人 廖永江 何晓东
(74)专利代理机构 苏州睿昊知识产权代理事务
所(普通合伙) 32277
代理人 沈彬彬

(51)Int.Cl.
C08L 69/00(2006.01)
C08L 67/02(2006.01)
C08L 51/04(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称
一种增韧PC/SI-PC/PBT合金材料及其制备方法

(57)摘要
本发明涉及一种增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,包括以下重量份的各组分:聚碳酸酯5-40份;硅氧烷共聚聚碳酸酯5-40份;聚对苯二甲酸丁二醇酯5-40份;增韧剂3-7份;相容剂3-5份;酯交换抑制剂0.1~0.5份;抗氧剂0.1-0.5份;光稳定剂0.1-0.3份;润滑剂0.1-0.4份;短玻纤15-40份;阻燃剂8-15份;阻燃协效剂0.2-0.5份。本发明的新型增韧PC/SI-PC/PBT合金材料同时具备低温高抗冲击性、高弯曲强度和模量、高阻燃UL94 1.5mmV-0、极佳的化学稳定性,关键是该材料在-30℃环境下具有高抗冲击性的同时其负荷变形温度比一般PC/PBT合金高10℃~20℃,克服了增韧PC/PBT合金负荷变形温度低,弯曲强度及模量低的缺点。

CN 110760175 A

1. 一种增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于,包括以下重量份的各组分:

聚碳酸酯	5-40 份;
硅氧烷共聚聚碳酸酯	5-40 份;
聚对苯二甲酸丁二醇酯	5-40 份;
增韧剂	3-7 份;
相容剂	3-5 份;
酯交换抑制剂	0.1~0.5 份;
抗氧化剂	0.1-0.5 份;
光稳定剂	0.1-0.3 份;
润滑剂	0.1-0.4 份;
短玻纤	15-40 份;
阻燃剂	8-15 份;
阻燃协效剂	0.2-0.5 份;

所述聚碳酸酯的熔融指数为8~20g/10min;所述硅氧烷共聚聚碳酸酯的硅含量大于8%;所述聚对苯二甲酸丁二醇酯的熔融指数为5~130g/10min。

2. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述增韧剂选自甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和甲基丙烯酸甲酯-有机硅共聚物中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述相容剂为EMA-g-MAH、POE-g-MAH、EVA-g-MAH、EBA-g-MAH和PC/PBT酯交换产物中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述酯交换抑制剂为烷基磷酸酯类酯交换抑制剂、磷酸二氢钠、亚磷酸酯、无水磷酸二氢钠和亚磷酸三苯酯中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述抗氧化剂选自四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯和N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述光稳定剂选自水杨酸脂类、苯甲酸脂类、二苯甲酮类、苯丙三唑类、取代丙烯腈、草酰胺类、有机镍络合物类和受阻胺类光稳定剂中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述润滑剂选自聚乙烯蜡、硬脂酸钙和硅酮中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述短玻纤选自长度3~4.5mm、纤维直径7~13 μ m且经硅烷表面处理的短切纤维。

9. 根据权利要求1所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,其特征在于:所述阻燃剂选自三氧化二锑、十溴二苯乙烷、阻燃增塑剂RDP和阻燃增塑剂BDP中的一种或多种;所述阻燃协效剂为聚苯醚和/或聚四氟乙烯。

10. 一种权利要求1-9中任一项所述的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将干燥后的各组分按比例混匀,然后将得到的混合物在双螺杆挤出机中挤出造粒,双螺杆挤出机各区的挤出温度为220°C-265°C,喂料速度为30-100kg/h,螺杆转速为110rpm-250rpm;冷却后得到所述增韧PC/SI-PC/PBT合金材料。

一种增韧PC/SI-PC/PBT合金材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工程塑料技术领域,尤其涉及一种增韧PC/SI-PC/PBT合金材料及其制备方法。

背景技术

[0002] PC/PBT是PC与PBT的共混材料,通常以共混造料后,以粒料形状供应。如果只把两种料简单的混合后,直接注塑,效果很差,会出现分层现象。PC的优点是室温刚而韧,但高温的情况下,热变形严重,缺点是应力开裂,粘度大;PBT的优点是它的刚性不受温度的影响,变形小;这样共混后的材料PC/PBT即保留了两者的优点,PC/PBT具有较高的表面硬度,较高的刚性和韧性,也有较高的抗高温变形的能力,也有较高的抗应力开裂能力;它的机械性能介于两者之间,抗高温变形对于大形的外壳类材料具有重要的意义。

[0003] PC/PBT是塑料合金,它保持了结晶材料PBT的耐化学性及易于成型等特点,又兼备了非结晶材料PC的韧性和尺寸稳定性,PC/PBT具有PC和PBT二者的综合特性,例如PC的高韧性和几何稳定性以及PBT的化学稳定性、热稳定性和润滑特性等。

[0004] 然而在很多情况下,既要求材料在常温下具有较高的缺口冲击强度,还要求在低温下也要有较高的缺口冲击强度,此时几乎所有解决方案都是通过加入增韧剂来解决,然而几乎所有增韧剂都属于低模量,低熔点的物质,要想使材料在低温下依然具有很高的缺口冲击强度就必须加入大量的增韧剂,大量的增韧剂的加入使PC/PBT合金的弯曲强度、弯曲模量、负荷变形温度都大幅下降。

[0005] 中国专利CN101469114A公开了一种增韧增强PC/PBT复合材料及其制备方法,其增韧方法单一,若想使材料在低温下依然保持较好的缺口冲击强度,其增韧剂的用量要达到10份以上,此时材料的负荷变形温度将比使用5~7份增韧剂时低10℃~15℃。

[0006] 然而在很多情况下,既要求材料在常温下具有较高的缺口冲击强度,还要求在低温下也要有较高的缺口冲击强度,此时几乎所有解决方案都是通过加入大量增韧剂来解决,然而几乎所有增韧剂都属于低模量,低熔点的物质,要想使材料在低温下依然具有很高的缺口冲击强度就必须加入大量的增韧剂,大量的增韧剂的加入使PC/PBT合金的弯曲强度、弯曲模量、负荷变形温度都大幅下降。

发明内容

[0007] 为解决上述技术问题,本发明的目的是提供一种增韧PC/SI-PC/PBT合金材料及其制备方法,本发明的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料同时具备低温高抗冲击性、高弯曲强度和模量、高阻燃、极佳的化学稳定性,在-30℃环境下具有高抗冲击性的同时其负荷变形温度比一般PC/PBT合金高10℃~20℃,克服了增韧PC/PBT合金负荷变形温度低,弯曲强度及模量低的缺点。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 本发明的一种增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,包括以下重量份的各组分:

	聚碳酸酯 (PC)	5-40 份;
	硅氧烷共聚聚碳酸酯 (SI-PC)	5-40 份;
	聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)	5-40 份;
	增韧剂	3-7 份;
	相容剂	3-5 份;
[0010]	酯交换抑制剂	0.1~0.5 份;
	抗氧化剂	0.1-0.5 份;
	光稳定剂	0.1-0.3 份;
	润滑剂	0.1-0.4 份;
	短玻纤	15-40 份;
	阻燃剂	8-15 份;
	阻燃协效剂	0.2-0.5 份;

[0011] 所述聚碳酸酯的熔融指数为8~20g/10min;所述硅氧烷共聚聚碳酸酯的硅含量大于8%;所述聚对苯二甲酸丁二醇酯的熔融指数为5~130g/10min(优选为熔指20g/10min和120g/10min的PBT树脂搭配使用)。

[0012] 本发明中,硅氧烷聚碳酸酯为聚碳酸酯和硅氧烷的共聚物,由于其本质也是聚碳酸酯,同时其具有极佳的低温韧性,与PC和PBT共混得到的PC/SI-PC/PBT合金也具有优异的低温韧性,所以该新型增韧PC/SI-PC/PBT合金可大幅降低传统增韧PC/PBT合金中必须添加的增韧剂,避免了增韧剂的加入所带来的弯曲强度及模量,负荷变形温度的大幅降低。

[0013] 进一步地,增韧剂选自甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(E-MA-GMA)、甲基丙烯酸甲酯-有机硅共聚物中的一种或多种。优选的,增韧剂为MBS,该种增韧剂价格低、增韧效果佳。

[0014] 进一步地,相容剂为乙烯-丙烯酸甲酯-马来酸酐共聚物EMA-g-MAH、POE-g-MAH、EVA-g-MAH、EBA-g-MAH和PC/PBT酯交换产物中的一种或多种。优选的相容剂为在280℃经双螺杆共混的PC/PBT酯交换产物PC-PBT共聚物。该种相容剂与PC及PBT都具有较好的相容性。

[0015] 进一步地,酯交换抑制剂为烷基磷酸酯类酯交换抑制剂、磷酸二氢钠(MSP)、亚磷酸酯、无水磷酸二氢钠(AMSP)和亚磷酸三苯酯(TPPI)中的一种或多种。优选的酯交换抑制剂为无水磷酸二氢钠。

[0016] 进一步地,抗氧化剂选自四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧化剂1010)、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(抗氧化剂168)、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(抗氧化剂1076)和N,N'-双-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基)己二胺(抗氧化剂1098)中的一种或多种。

[0017] 进一步地,光稳定剂选自水杨酸脂类、苯甲酸脂类、二苯甲酮类、苯丙三唑类、取代丙烯腈、草酰胺类、有机镍络合物类和受阻胺类光稳定剂中的一种或多种。

- [0018] 进一步地,润滑剂选自聚乙烯蜡、硬脂酸钙和硅酮中的一种或多种。
- [0019] 进一步地,短玻纤选自长度3~4.5mm、纤维直径7~13 μ m且经硅烷表面处理的短切纤维。
- [0020] 进一步地,阻燃剂选自三氧化二锑、十溴二苯乙烷、阻燃增塑剂RDP和阻燃增塑剂BDP中的一种或多种;所述阻燃协效剂为聚苯醚和/或聚四氟乙烯。
- [0021] 优选地,增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,包括以下重量份的各组分:
- | | |
|------------------|-------------|
| 聚碳酸酯(PC) | 10-30; |
| 硅氧烷共聚聚碳酸酯(SI-PC) | 10-20份; |
| 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT) | 5-30份; |
| 增韧剂 | 5-8份; |
| 相容剂 | 2-4份; |
| 酯交换抑制剂 | 0.05-0.15份; |
| [0022] 抗氧化剂 | 0.2-0.4份; |
| 光稳定剂 | 0.2-0.3份; |
| 润滑剂 | 0.2-0.3份; |
| 短玻纤 | 29-31份; |
| 阻燃剂 | 12-15份; |
| 阻燃协效剂 | 0.2-0.4份。 |
- [0023] 本发明还提供了一种上述增韧PC/SI-PC/PBT合金材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0024] 将干燥后的各组分按比例混匀,然后将得到的混合物在 ϕ 35型双螺杆挤出机中挤出造粒,双螺杆挤出机各区的挤出温度为220 $^{\circ}$ C-265 $^{\circ}$ C,喂料速度为30-100kg/h,螺杆转速为160rpm-250rpm;冷却后得到所述增韧PC/SI-PC/PBT合金材料。
- [0025] 优选地,上述增韧PC/SI-PC/PBT合金材料的制备方法包括以下步骤:
- [0026] 步骤一:将PC、SI-PC在120 $^{\circ}$ C除湿干燥2~4h,PBT在110 $^{\circ}$ C除湿干燥2~4h,按照以上比例将粒料(PC、SI-PC、PBT、相容剂)、粉料(增韧剂、酯交换抑制剂、抗氧化剂、光稳定剂、润滑剂、阻燃剂、阻燃协效剂)和短玻纤分开称好;
- [0027] 步骤二:将步骤一称量好的粒料和粉料加入各自高混机,250~1000r/min的速度混合5~10min下料至粒料失重称和粉料失重称,将短玻纤加入玻纤称;
- [0028] 步骤三:按照粒料、粉料、玻纤的重量份数设置好失重称的下料比例,挤出温度为220 $^{\circ}$ C-265 $^{\circ}$ C,螺杆转速为160rpm-250rpm;
- [0029] 步骤四:对双螺杆挤出机模头挤出的熔融输出物进行冷却,制成粒料,即为PC/SI-PC/PBT合金材料。
- [0030] 借由上述方案,本发明至少具有以下优点:
- [0031] 1. 本发明以聚碳酸酯(PC)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)为基料,加入完全相容

的硅氧烷共聚聚碳酸酯(SI-PC)和增韧剂,使材料在常温和低温下都具有极高的悬臂梁缺口冲击强度,23℃悬臂梁缺口冲击强度 $\geq 500\text{J/m}$, -30℃ 悬臂梁缺口冲击强度 $\geq 300\text{J/m}$;

[0032] 2.本发明通过添加酯交换抑制剂,使PC、PBT用量在1:1的时候,酯交换反应程度依然很低,共混后的材料方可保持较高的机械性能和耐化学性;

[0033] 3.本发明有效的将硅氧烷共聚聚碳酸酯和增韧剂搭配,在保证材料常温和低温下较高的韧性的前提下有效降低了增韧剂的用量,使材料的弯曲强度、弯曲模量和负荷变形温度保持在一个极高的水平;

[0034] 4.本发明具有高阻燃环保性能,符合欧盟RoSH标准和REACH法规等有关的环保规定(符合欧盟第1907/2006号REACH法规、欧盟RoHS指令2011/65/EU附录II的修正指令(EU)2015/863的限值要求和满足欧盟标准EN50620要求),其材料阻燃指数达到UL940.8mmV-0级别;

[0035] 综上所述,本发明的一种新型增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,同时具备高抗张强度、高弯曲强度和模量、常温23℃和低温 -30℃ 下高悬臂梁缺口冲击强度、高负荷变形温度等特点,适用于常规PC/PBT材料无法满足的低温冲击韧性和高负荷变形温度的场景。

[0036] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例并配合详细说明如后。

具体实施方式

[0037] 下面结合实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。

[0038] 实施例1

[0039] 本实施例的一种新型增韧PC/SI-PC/PBT合金材料,按重量份计包括如下组分:

	聚碳酸酯(PC)	17 份
	硅氧烷共聚聚碳酸酯(SI-PC)	14 份
	聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)	17 份
	增韧剂	5 份
	相容剂	3 份
	酯交换抑制剂	0.1 份
[0040]	抗氧化剂	0.3 份
	光稳定剂	0.2 份
	润滑剂	0.2 份
	短玻纤	30 份
	阻燃剂	13 份
	阻燃协效剂	0.3 份。

[0041] 其中,聚碳酸酯树脂由熔融指数12g/10min的聚碳酸酯树脂组成。硅氧烷共聚聚碳

酸酯的硅含量大于8%。聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的熔指20g/10min。增韧剂为甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物。相容剂为自制的PC-PBT酯交换共聚物。酯交换抑制剂为无水磷酸二氢钠(AMSP)。抗氧剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010)。光稳定剂受阻胺类光稳定剂。润滑剂为聚乙烯蜡和硬脂酸钙。短玻纤为短切长度3~4.5mm,纤维直径7~13μm,且硅烷表面处理的短切纤维。阻燃剂选自三氧化二锑和十溴二苯乙烷的复配产物(三氧化二锑:十溴二苯乙烷重量比=5:8)。阻燃协效剂为聚苯醚。

[0042] 上述新型增韧PC/SI-PC/PBT合金材料的制备方法如下:

[0043] 步骤一:将PC、SI-PC在120℃除湿干燥2~4h,PBT在110℃除湿干燥2~4h,按照以上重量份配比将粒料(PC、SI-PC、PBT、相容剂)、粉料(增韧剂、酯交换抑制剂、抗氧剂、光稳定剂、润滑剂、阻燃剂、阻燃协效剂)和短玻纤分开称好;

[0044] 步骤二:将步骤一称量好的粒料和粉料加入各自高混机,250~1000r/min的速度混合5~10min下料至粒料失重称和粉料失重称,将短玻纤加入玻纤称;

[0045] 步骤三:按照粒料、粉料、玻纤的重量份数设置好失重称的下料比例,挤出温度为220℃-265℃,螺杆转速为160rpm-250rpm;

[0046] 步骤四:对双螺杆挤出机模头挤出的熔融输出物进行冷却,制成粒料,即为所述新型PC/SI-PC/PBT合金材料。

[0047] 实施例2-6

[0048] 本实施例2-6的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料所用原料和制备方法与实施例1基本相同,不同之处在于具体的组分和配比略有区别,具体列于表1中:

[0049] 表1实施例1-6的组成和用量表

原料名称		用量 (重量份数)						
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	
PC		17	6	28	17	17	17	
SI-PC		14	14	14	12	14	14	
PBT		17	28	6	17	17	17	
增韧剂	E-MA-GMA							
	EMA					5		
	MBS	5	5	5	7		5	
相容剂	EMA-g-MAH							
	EVA-g-MAH					3		
	PC-PBT 共聚物	3	3	3	3		3	
酯交换抑制劑	MSP			0.1				
	AMSP	0.1	0.1			0.1	0.1	
	TPPI				0.1			
抗氧剂	抗氧剂 1010	0.3	0.1			0.1	0.2	
	抗氧剂 168		0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	
	抗氧剂 1076				0.1			
	抗氧剂 1098			0.1				
光稳定剂	水杨酸脂类					0.1		
	苯甲酸脂类		0.2					
	二苯甲酮类			0.2				
	苯丙三唑类				0.2			
	取代丙烯腈							
	草酰胺类						0.1	
	有机镍络合物类						0.1	
润滑剂	受阻胺类	0.2				0.1		
	聚乙烯蜡	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	
	硬脂酸钙	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	硅酮			0.1				
[0051]	短玻纤	CPIC 303-3-K	30	30	30	30	30	30
	阻燃剂	三氧化二锑	5	5	5	5	5	5
		十溴二苯乙烷	8	8	8	8	8	8
	阻燃协效剂	聚苯醚	0.3	0.3		0.3	0.3	
		聚四氟乙烯			0.3			0.3

[0052] 对比例1

[0053] 本对比例的合金材料与实施例1的原料和组分基本相同,不同之处仅在于:合金材料中未添加硅氧烷共聚聚碳酸酯,仅添加5份的增韧剂MBS。通过与实施例1相同的制备方法制得PC/PBT合金材料。

[0054] 对比例2

[0055] 本对比例的合金材料与实施例1的原料和组分基本相同,不同之处仅在于:合金材料中未添加硅氧烷共聚聚碳酸酯,仅添加13份的增韧剂MBS。通过与实施例1相同的制备方法制得PC/PBT合金材料。

[0056] 对比例3

[0057] 本对比例的合金材料与实施例1的原料和组分基本相同,不同之处仅在于:合金材

料中不含有相容剂和酯交换抑制剂剂。通过与实施例1相同的制备方法制得PC/SI-PC/PBT合金材料。

[0058] 将上述实施例1-6和对比例1-3制备得到的合金材料进行性能测试,具体的测试方法和测试结果见表2。

[0059] 表2性能测试结果表

测试项目	测试方法	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
拉伸强度 (MPa)	ASTM D638 TypeI;	110	100	100	115	110	120	110	110	115
断裂应变 (%)	5mm/min	2	2.5	2	2	2	2	2	2	2
弯曲强度 (MPa)	ASTMD790 1.3mm/min	180	160	178	179	179	175	170	185	180
弯曲模量 (MPa)	50mmSpan	9400	7800	9000	9450	9300	9250	9100	9700	9480
悬臂梁缺口冲击强度 (J/m)	ASTM D256 23℃	85	120	75	180	140	200	190	130	190
	ASTMD256 -30℃	50	80	46	130	100	160	150	100	135
负荷变形温度 (℃)	ASTMD648	170	150	165	170	165	175	165	170	172
阻燃等级	UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0062] 由此可见,本发明的增韧PC/SI-PC/PBT合金材料同时具备高抗张强度、高弯曲强度和模量、高负荷变形温度、低温-30℃下依然具有很高的悬臂梁缺口冲击强度、UL94阻燃V-0等级,相比传统PC/PBT材料,具有更稳定的高低温韧性和机械强度以及负荷变形温度。

[0063] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,并不用于限制本发明,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。