



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302687 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201380026020.X

(22)申请日 2013.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104302687 A

(43)申请公布日 2015.01.21

(30)优先权数据

12160284.1 2012.03.20 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/055425 2013.03.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/139708 EN 2013.09.26

(73)专利权人 3B玻璃纤维公司

地址 比利时巴蒂斯

(72)发明人 弗雷德里克·凡胡夫

纳迪亚·梅森

(74)专利代理机构 上海专利商标事务有限公司

司 31100

代理人 沙永生

(51)Int.Cl.

C08G 59/32(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C03C 25/10(2006.01)

C03C 25/26(2006.01)

C03C 25/36(2006.01)

C08J 5/08(2006.01)

C08L 23/08(2006.01)

C08L 35/00(2006.01)

C08G 59/42(2006.01)

C08K 3/40(2006.01)

(56)对比文件

CN 1805910 A, 2006.07.19,

CN 1177340 A, 1998.03.25,

CN 1717452 A, 2006.01.04,

CN 1104231 A, 1995.06.28,

CN 1646658 A, 2005.07.27,

CN 1640979 A, 2005.07.20,

审查员 郭杰

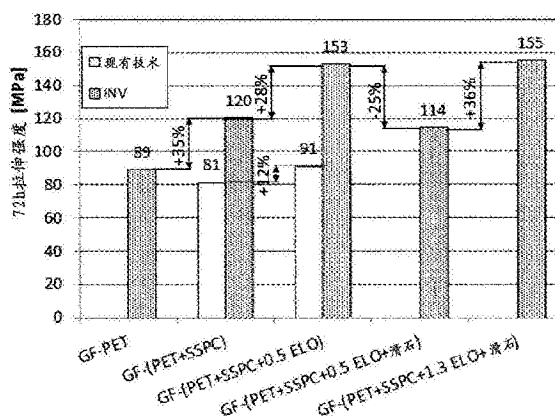
权利要求书2页 说明书13页 附图5页

(54)发明名称

用于涂覆玻璃纤维的双剂型胶料组合物和用这种玻璃纤维增强的复合材料

(57)摘要

本发明涉及一种双剂型胶料组合物,其包含(A)前体,包含:(a)氨基硅烷(例如,A1100)和(b)含有羧酸和/或酸酐的聚合物或共聚物,羧酸和酸酐都具有 $F \geq 3$ 的官能度;和(B)粘合剂,包含官能度 $F \geq 3$ 的多官能团的环氧树脂。由上述组合物的反应产物施胶的玻璃纤维对其所增强的聚合物基体复合材料表现出较高的耐水解性。本发明的胶料组合物与聚酯树脂(诸如PET)一同使用时特别有利。



1. 一种水性双剂型胶料组合物, 包含:

(A) 前体, 包含:

(a) 氨基硅烷, 和

(b) 含有羧酸和/或酸酐的聚合物, 所述羧酸和酸酐都具有 $F \geq 3$ 的官能度; 和

(B) 粘合剂, 包含官能度 $F \geq 3$ 的多官能团的环氧树脂。

2. 如权利要求1所述的胶料组合物, 其中, 所述聚合物所含有的酸酐是马来酸酐, 和/或所述聚合物所含有的羧酸是聚丙烯酸, 并且其中, 含有官能度 $F \geq 3$ 的羧酸和/或酸酐的聚合物的总量以5.0和60.0wt. %之间的量存在于干燥组合物。

3. 如权利要求1所述的胶料组合物, 其中, 所述多官能团的环氧树脂包含酚醛型环氧树脂, 并且其中, 所述多官能团的环氧树脂以30和90wt. %之间的量存在于干燥组合物。

4. 如权利要求1所述的胶料组合物, 其中, 所述氨基硅烷选自下列中的一种或多种:

(a) 氨基二烷氧基硅烷, 包括 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-甲基二乙氧基硅烷中的一种或多种, 和/或

(b) 氨基三烷氧基硅烷, 包括 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、二亚乙基-三氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基) 胺、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丁基三乙氧基硅烷中的一种或多种,

并且其中, 所述氨基硅烷以2.5和20.0wt. %之间的量存在于干燥组合物。

5. 如权利要求1所述的胶料组合物, 进一步包含添加剂, 所述添加剂选自下列中的一种或多种:

成膜剂, 其包含聚氨酯或(甲基)丙烯酸酯的聚合物, 或者它们的混合物, 相对于组合物的总干燥重量, 所述成膜剂以0.1至50.0wt. %的量存在于所述前体;

pH调节剂, 包括氨、氢氧化钠、乙酸或磷酸中的一种或多种;

非离子润滑剂, 包括脂肪醇乙氧基化的聚乙二醇或聚乙二醇的脂肪酸单酯中的一种或多种, 非离子润滑剂以0.1至30.0wt. %的固体的量存在;

阳离子润滑剂, 其以0.1至30.0wt. %的固体的量存在于胶料组合物;

抗静电剂, 包括四乙基氯化铵或氯化锂中的一种或多种, 并且其以0.1至5.0wt. %的固体的量存在;

抗发泡剂, 其以小于0.1%的不含水的胶料总重量的量存在;

异氰酸酯基交联剂, 其以0.1至50%的不含水的胶料总重量的量存在;

含硼化合物, 选自包含下列化合物的组: 硼酸、氧化硼、四硼酸钠、偏硼酸钾、四硼酸钾、硼酸氢铵、四氟硼酸铵、丁基四氟硼酸铵、四氟硼酸钙、氟硼酸锂、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、四丁基四氟硼酸铵、四乙基四氟硼酸铵和四氟硼酸锌, 相对于组合物的总干燥重量, 所述含硼化合物以0.1至50.0%的量存在。

6. 如权利要求1所述的胶料组合物, 其中, 所述的聚合物是共聚物。

7. 一种玻璃纤维, 其至少部分涂覆有权利要求1~6中的任一项所述的胶料组合物的反

应产物。

8. 一种纤维增强的复合材料,其包含用权利要求7所述的玻璃纤维增强的聚合物基体,其中,所述聚合物基体为热塑性聚合物。

9. 如权利要求8所述的纤维增强的复合材料,其形成为含有切断的玻璃纤维的聚合物颗粒。

10. 如权利要求8或9所述的纤维增强的复合材料,其中,所述基体是含有无机成核剂的热塑性聚酯,所述无机成核剂选自:

(a) 金属氧化物,包括二氧化钛、二氧化镁、二氧化硅、三氧化锑中的一种或多种,和/或

(b) 硅酸盐,包括云母、高岭土或滑石中的一种或多种,和/或

(c) 氮化硼,

其中,所述成核剂的重均粒径在0.5和5.0 μm 之间,并且以0.02~1.0wt.%的量存在。

11. 如权利要求8所述的纤维增强的复合材料,其通过注射成型或挤出如权利要求9的含有玻璃纤维的聚合物颗粒而获得。

12. 一种用于施加权利要求1至6中任一项所述的双剂型胶料组合物的方法,包括如下步骤:

(a) 使用拉丝漏板形成玻璃纤维;

(b) 在第一施加阶段,将权利要求1至6中任一项所述的胶料组合物的前体施加于玻璃纤维的表面;

(c) 在第二施加阶段,将权利要求1至6中任一项所述的胶料组合物的粘合剂施加于玻璃纤维的表面;和

(d) 使双剂型胶料组合物反应并形成共价结合至玻璃纤维表面的胶料键。

13. 如权利要求12所述的方法,其中,在施加前体后且在施加粘合剂前,将所述玻璃纤维切成短纤维,所述前体的施加以滚筒方式施加,所述粘合剂的施加通过喷涂施加。

14. 如权利要求1至6中任一项所述的胶料组合物的用途,其提高干燥成型测量,即DAM测量的或在潮湿条件下老化后测量的玻璃纤维增强的复合材料的机械性能。

用于涂覆玻璃纤维的双剂型胶料组合物和用这种玻璃纤维增强的复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃纤维增强的组合物的领域,尤其涉及用于玻璃纤维的硅烷基胶料,其提高了由涂覆有这种胶料的玻璃纤维增强的聚合物复合材料的机械性能(干燥成型(DAM)和在潮湿条件下老化后测量)。本发明的胶料组合物适用于涂覆用于增强各种类型的聚合物基体的玻璃纤维,尤其是诸如PET的热塑性聚酯。

背景技术

[0002] 聚合物材料具有许多引人注目的性质,但对于许多结构应用,它们的机械性能存在不足。将直径约为6至25 μm 、具有高刚性和/或强度的纤维(典型地,碳、玻璃或芳纶纤维)嵌入聚合物基体中而得到的纤维增强复合材料具有明显更高的机械性能,能够达到非常有利的机械性能与密度之比。增强纤维可以是短的、长的或连续的。当连续纤维增强的复合材料能够具有非常高的机械性能时,由这种复合材料制作的部件的几何形状大多被限制为薄壁几何形状。另一方面,虽然短纤维增强的复合材料的机械性能比前者的低,但由于它们能够通过挤出或注射成型来生产,因此对由其制造的部件的几何形状没有限制。

[0003] 当纤维增强的复合材料受到应力场作用时,应力会通过基体-纤维界面从基体转移至纤维。如果基体-纤维的界面结合强,则整个负载会转移至纤维,从而引起机械性能高。另一方面,如果基体和纤维之间的界面结合弱,则裂纹可以起始于纤维-基体界面并沿该界面传播,从而导致过早失效。因此,提高基体与纤维之间的结合是非常重要的。由于纤维的尺寸短,因此短纤维增强的复合材料的机械性能对聚合物基体与纤维之间的界面强度特别敏感。

[0004] 为了通过处理纤维并提高与其所嵌入的基体的界面粘合,纤维被涂覆了胶料,该胶料的组成取决于被施胶的增强纤维的性质以及和纤维一同使用的基体。玻璃纤维通常用硅烷基组合物来施胶,这是因为,一方面在玻璃纤维表面与通过胶粒的烷氧基硅烷的水解而获得的硅醇之间,另一方面在相邻的硅醇基之间,形成Si-O-Si共价键,从而在玻璃纤维的表面形成交联结构。该交联结构似乎提高了纤维的抗腐蚀性,典型地为抗水解性。通过硅烷偶联剂的有机官能团和成膜剂能够提高胶料与基体的粘合,其性质取决于所使用的基体。胶料组合物通常包含其他添加剂,诸如润滑剂、抗静电剂等。多种用于玻璃纤维的胶料组合物已在现有技术,例如,在下列文献中提出:JP2006016559、JP2006016558、JP2006016557、W02004110948、US5877240、W09818734、US4448910、W0200149627、W0200048957、W0200836224、US20070154697、W0200767667、US20070072989、W0200431246、W0200356095、W0200353875、US20060083922、W0200288044、W0200026155、W09855415、W09742129、CA2127015、EP-635462、US5389440,并且在E.P.Pluedemann,“硅烷偶联剂(Silane Coupling Agents)”,Plenium出版社(1982)中进行了评述。胶料组合物能够被应用。

[0005] 胶料组合物能够以单一的涂覆阶段施加于纤维表面,或者能够配制成双剂型组合

物以两个涂覆阶段进行施加。后一技术允许配制结合成分之间能够相互反应的胶料组合物,这不适合单一阶段的施加方法,这是因为单一阶段的胶料组合物具有有限的贮藏期。双剂型胶料组合物通常包含首先施加于纤维表面的前体和之后施加的粘合剂。它们最适合切断的纤维,其中,当纤维从拉丝漏板中被抽出时,将前体施加于纤维表面。然后,将涂覆了前体的纤维切断并收集至容器中,在其中,所述涂覆了前体的纤维被涂覆粘合剂,通常使用喷涂法,从而形成纤维颗粒。之后,对纤维颗粒进行热处理以蒸发掉水,并且使胶料组合物的成分与玻璃纤维表面反应且使胶料组合物的成分之间相互反应。

[0006] 施胶的纤维颗粒能够有利地在螺杆挤出机中与热塑性聚合物掺混,其中,纤维颗粒被搅乱,并且在纤维与聚合物均匀混合时,纤维的长度被进一步减小;将挤出的型材(通常为线材)切断以形成含有短玻璃纤维的聚合物的复合材料颗粒。所述复合材料颗粒能够被熔化且通过注射成型或挤出形成最终部件。

[0007] 本发明提案了用于玻璃纤维的胶料组合物,其在干燥成型(DAM)和在潮湿条件下老化后表现出高机械性能。所述胶料特别对热塑性聚酯基体有效。本发明的该优点和其他优点将在下文中介绍。

发明内容

[0008] 本发明被定义在独立权利要求中。优选的实施方式被定义在从属权利要求中。特别的,本发明涉及一种双剂型胶料组合物,包含:

[0009] (A) 前体,包含:

[0010] (a) 氨基硅烷,和

[0011] (b) 含有羧酸和/或酸酐的聚合物或共聚物,所述羧酸和/或酸酐都具有 $F \geq 3$ 的官能度,和

[0012] (B) 粘合剂,包含官能度 $F \geq 3$ 的多官能团的环氧树脂。

[0013] 在一个优选的实施方式中,所述聚合物或共聚物含有的酸酐是马来酸酐,和/或所述聚合物含有的羧酸是聚丙烯酸。含有官能度 $F \geq 3$ 的羧酸和/或酸酐的聚合物或共聚物的总量优选以5.0和60.0wt.%之间、更优选以15.0和30.0wt.%之间的量存在于干燥组合物。

[0014] 特别地,所述多官能团的环氧树脂包含酚醛型环氧树脂,优选为苯酚酚醛型环氧树脂(EPN)或甲酚酚醛型环氧树脂。所述多官能团的环氧树脂优选以30和90wt.%之间、更优选以50和70wt.%之间的量存在于干燥组合物。所述氨基硅烷优选选自下列中的一种或多种:

[0015] (a) 氨基二烷氧基硅烷,诸如 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-甲基二乙氧基硅烷,和/或

[0016] (b) 氨基三烷氧基硅烷,诸如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、二亚乙基-三氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丁基三乙氧基硅烷、聚氮杂酰胺硅烷(polyazamide silane)。

[0017] 所述氨基硅烷优选以2.5和20.0wt.%之间、更优选以5.0和15.0wt.%之间的量存在于干燥组合物。

[0018] 本发明的胶料还可以包含成膜剂。成膜剂优选包含聚氨酯或(甲基)丙烯酸酯的聚合物或共聚物,或者它们的混合物。相对于组合物的总干燥重量,所述成膜剂优选以0.1至50.0wt.%、更优选以10.0至30.0wt.%的量存在于前体。本发明的胶料可以进一步包含选自下列中的一种或多种添加剂:

[0019] • pH调节剂,诸如碱和酸,所述碱优选氨或氢氧化钠,所述酸优选乙酸或磷酸;

[0020] • 非离子润滑剂,其优选脂肪醇乙氧基化的聚乙二醇或聚乙二醇的脂肪酸单酯,诸如PEG200单月桂酸酯、PEG600单油酸酯、PEG600单硬脂酸酯、PEG400单硬脂酸酯、PEG400单油酸酯、PEG600单月桂酸酯,非离子润滑剂优选以0.1至30.0wt.%的固体、更优选以1.0至20.0wt.%的固体、最优选以2.0至5.0wt.%的固体的量存在;

[0021] • 阳离子润滑剂,诸如聚乙烯亚胺聚酰胺盐,并且其优选以0.1至30.0wt.%的固体、更优选以1.0至20.0wt.%的固体、最优选以2.0至5.0wt.%的固体的量存在于胶料组合物;

[0022] • 抗静电剂,诸如季铵、四乙基氯化铵或氯化锂,并且其优选以0.1至5.0wt.%的固体、更优选以0.5至1.5wt.%的固体的量存在;

[0023] • 抗发泡剂,诸如聚硅氧烷衍生物,所述抗发泡剂优选以小于0.1%的胶料总重量(不含水)的量存在;

[0024] • 异氰酸酯基交联剂,诸如异氰脲酸酯、缩二脲、碳化二亚胺,所述异氰酸酯基交联剂优选以0.1至50%、更优选以10和30.0wt.%之间的胶料总重量(不含水)的量存在;

[0025] • 含硼化合物,选在包含下列化合物的组:硼酸、氧化硼、四硼酸钠、偏硼酸钾、四硼酸钾、硼酸氢铵、四氟硼酸铵、丁基四氟硼酸铵、四氟硼酸钙、氟硼酸锂、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、四丁基四氟硼酸铵、四乙基四氟硼酸铵和四氟硼酸锌,相对于组合物的总干燥重量,所述含硼化合物优选以0.1至50.0%、更优选以10.0至30.0wt.%之间、最优选以2.5和10.0wt.%之间的量存在。

[0026] 本发明进一步涉及一种玻璃纤维,其至少部分涂覆有上述胶料组合物的反应产物。本发明的双剂型胶料可以以如下步骤施加于玻璃纤维的表面:

[0027] (a) 使用拉丝漏板(bushing)形成玻璃纤维;

[0028] (b) 在第一施加阶段,将上述胶料组合物的前体施加于玻璃纤维的表面;

[0029] (c) 在第二施加阶段,将上述胶料组合物的粘合剂施加于玻璃纤维的涂覆有前体的表面;和

[0030] (d) 使双剂型胶料组合物反应并形成共价结合至玻璃纤维表面的胶料键。

[0031] 在一个优选的实施方式中,在施加前体后且在施加粘合剂前,将玻璃纤维切成短纤维,所述前体的施加优选以滚筒方式施加,所述粘合剂的施加优选通过喷涂施加。

[0032] 根据本发明的玻璃纤维被有利地用于包含聚合物基体的纤维增强的复合材料,所述聚合物基体优选包含诸如聚酯的热塑性聚合物,更优选为PBT或PET,最优选为PET。本领域的技术人员将会理解,这里的纤维增强的复合材料中的“聚合物基体”是指纤维增强的复合材料的粘合相。它包含聚合物或聚合物的掺混物,并且可以包含多种添加剂,诸如增塑剂、阻燃剂、颜料等。增强玻璃纤维可以是连续的、长的或短的,并且可以沿给定的样式排列

或随意分布于基体。对于短玻璃纤维增强的复合材料,通常在挤出机中使切短的玻璃纤维与聚合物熔体温和地掺混,将复合丝抽出挤出机模并切断以形成短纤维增强的聚合物颗粒(pellet)或粒料(granule),这两个术语在这里被认为是同义词。之后,这种复合颗粒能够在螺杆注射成型机或螺杆挤出机中被再次熔化以分别形成最终的短玻璃纤维增强的复合部件或连续型材。

[0033] 在一个优选的实施方式中,如上所述,用根据本发明的玻璃纤维增强的复合颗粒是通过在挤出机中掺混热塑性聚酯形成的,所述热塑性聚酯优选相对低分子量的PET。在形成复合颗粒后,对这些复合颗粒进行固态后缩合处理(SSPC)。与在将聚酯聚合物与玻璃纤维化合之前对聚酯聚合物进行SSPC处理的常规结果相比,这样的次序导致在耐水解性方面显示出意想不到的提高。该SSPC步骤优选通过将复合颗粒暴露于如下温度和惰性气氛压力条件来实施:所述温度优选在160℃和245℃之间,更优选在170℃和240℃之间,所述压力优选小于10kPa、更优选小于1kPa、甚至更优选小于500Pa的压力。

[0034] 用本发明的玻璃纤维增强的聚酯复合材料在耐水解性方面的额外增加是通过向聚酯添加稳定剂而获得的。所述稳定剂优选以0.1和3.0wt.%之间、更优选以0.5和1.5wt.%之间的量添加,并且应当选自聚碳化二亚胺和/或含环氧基的稳定剂。所述含环氧基的稳定剂优选为环氧化的脂肪酸酯或醚,更优选为环氧化的植物油,诸如环氧化的大豆油或妥尔油,最优选为环氧化的亚麻籽油。

[0035] 为了提高结晶速率来达到与典型的注射成型过程循环相匹配的值,在PET中成核剂经常是必不可少的。如果需要成核剂,则优选其是无机的。能够被添加于用根据本发明的玻璃纤维增强的PET基体的典型的成核剂有:

[0036] (a) 金属氧化物,诸如二氧化钛、二氧化镁、二氧化硅、三氧化锑,和/或

[0037] (b) 硅酸盐,诸如云母、高岭土或滑石,和/或

[0038] (c) 氮化硼。

[0039] 所述成核剂的重均粒径优选在0.5和5.0μm之间,更优选在0.7和2.0μm之间。它可以以0.02~1.0wt.%、更优选以0.05~0.2wt.%的量存在。

[0040] 已发现在PET中添加成核剂对玻璃纤维增强的PET复合材料的耐水解性具有反作用。

[0041] 根据本发明的胶料提高干燥成型(DAM)测量或在潮湿条件(即,促进水解的条件)下老化后测量的机械性能。

附图说明

[0042] 为了更全面理解本发明的本质,以结合以下附图的以下详细说明作为参考:

[0043] 图1表示对根据现有技术(P.A.1和P.A.2)及根据本发明的三种实施方式(INV1-3)的GF-PET复合材料测量的非缺口夏比冲击测试结果(a)随水解时间的变化、(b)在水解72h后的图表;

[0044] 图2表示对根据现有技术(P.A.1和P.A.2)及根据本发明的三种实施方式(INV1-3)的GF-PET复合材料测量的(a)随水解时间变化的拉伸强度、(b)水解72h后的拉伸强度、(c)随水解时间变化的应变及(d)水解72h后的拉伸应变的图表;

[0045] 图3表示对于与图1和2相同的样品在水解72h后,相对于DAM的非缺口夏比、拉伸强

度及应变的%-残余性能的图表;

[0046] 图4表示对具有(a)现有技术玻璃纤维(GF)和根据本发明的玻璃纤维(GF*)的两种不同类型的PET基体,以及具有(b)根据本发明的玻璃纤维(GF*)的五种不同类型的PET基体的GF-PET复合材料测量的拉伸强度随水解时间变化的图表;

[0047] 图5表示图4所表示的样品在水解72h后的拉伸强度的图表。

具体实施方式

[0048] 本发明的胶料组合物是包含前体和粘合剂的双剂型组合物,其以上述顺序被分别施加于玻璃纤维的表面。所述前体包含氨基硅烷和含有羧酸和/或酸酐的聚合物或共聚物,所述羧酸和酸酐都具有 $F \geq 3$ 的官能度。所述粘合剂包含官能度 $F \geq 3$ 的多官能团的环氧树脂,从而通过交联能够形成三维网络。优选的多官能团的环氧树脂是苯酚酚醛型环氧树脂(EPN)或甲酚酚醛型环氧树脂(ECN),其在干燥组合物中应当以30和90wt.%之间、更优选以50和70wt.%之间的量存在。

[0049] 氨基硅烷偶联剂优选包含单体或低聚(<6个单元)硅烷。之所以经常使用三烷氧基硅烷,是因为它们能够在玻璃纤维的表面和玻璃纤维的表面的周围形成Si-O-Si共价键的三维网络。另一方面,二烷氧基硅烷降低硅烷链之间的共价键的量,并在玻璃纤维的表面形成毛发状的结构。虽然通常认为三维硅烷网络通过在纤维周围形成密实交联的护套而改善了纤维的耐水解性,但是它还倾向于通过相邻纤维的硅烷间的反应而形成纤维簇,从而聚合物基体熔体不能够将其完全浸渍。另一方面,用二烷氧基硅烷获得的毛发状的结构不会在纤维周围形成密实交联的护套,但是加快纤维束的浸渍和单纤维被聚合物熔体润湿。虽然二烷氧基硅烷具有低于三烷氧基硅烷的极性,但是二烷氧基硅烷降低了玻璃纤维表面的亲水性,相信这有助于将耐水解性提高至相当于基于三烷氧基硅烷的硅烷的水平。根据本发明,三烷氧基硅烷、二烷氧基硅烷和它们的混合物能够被用于形成胶料的硅烷偶联剂,从而玻璃纤维周围的交联密度能够被随意优化。硅烷基偶联剂应当以2至40%的胶料总重量(不含水)的量存在,优选为2.5至20.0wt.%,更优选为5.0至15.0wt.%。

[0050] 在本发明的胶料中能够单独或组合使用的氨基硅烷的实例包括:

[0051] (a) 氨基二烷氧基硅烷,诸如 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基异丁基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-甲基二乙氧基硅烷,和/或

[0052] (b) 氨基三烷氧基硅烷,诸如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基-三甲氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、二亚乙基-三氨基丙基三甲氧基硅烷、双-(γ -三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基-3,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丁基三乙氧基硅烷、聚氮杂酰胺硅烷。

[0053] 含有官能度大于2($F \geq 3$)的酸酐(特别是马来酸酐)和/或羧酸的聚合物或共聚物被用作胶料组合物的交联剂。在上述“背景技术”中引用的文献中公开的许多胶料组合物中,已将官能度 $F \geq 3$ 的马来酸酐和多官能团的环氧树脂(诸如EPN或ECN)单独用作替代的交联剂。然而,据我们所知目前为止还没有将它们组合使用过。其中的原因非常简单。首先,它

们都被认为是替代的交联剂,能够实现相同的功能,从而没有明显的原因要将它们混合。其次,含有在水中具有可溶性的马来酸酐的聚合物(共聚物)通常会与任何多官能团的环氧树脂形成高度不稳定的分散,从而生成具有有限的再现性和贮藏期的组合物。后一问题在本发明中已得到解决,即,将前体中存在的马来酸酐与粘合剂中存在的多官能团的环氧树脂分离开,两种成分只在玻璃纤维的表面才开始相互接触。含有酸酐的聚合物(共聚物)的实例包括乙烯马来酸酐共聚物(例如产自Michelman的OC100LW.E)、丁二烯马来酸酐共聚物(诸如产自Lindau化学的Maldene)、异丁烯马来酸酐共聚物(诸如产自Kuraray的Isobam)、丙烯酸酯马来酸酐共聚物(诸如产自DIC的Dicnal)等。含有羧酸的聚合物(共聚物)的实例包括聚丙烯酸,诸如购自BASF的Glascol C95。含有酸酐和羧酸的聚合物(共聚物)可以择一而用或组合使用。优选含有酸酐的聚合物(共聚物)。在干燥组合物中含有官能度 $F \geq 3$ 的羧酸和/或酸酐的聚合物或共聚物的总量优选在5.0和60.0wt.%之间,更优选在15.0和30.0wt.%之间。

[0054] 多官能团的环氧树脂和马来酸酐和/或羧酸聚合物(共聚物)两者的组合表现出令人惊讶的有利性。首先,它提高了由用这种胶料施胶的玻璃纤维来增强的复合材料的耐水解性。不希望受到任何理论的局限,相信这是由环氧基与马来酸酐基反应并在玻璃纤维的周围形成密实交联的护套而引起。此外,由于含有马来酸酐和环氧树脂的聚合物(共聚物)的各自骨架都主要为脂肪性,因此十分耐水解。相比之下,在现有技术的胶料组合物中通常与马来酸酐或酚醛型环氧树脂组合使用的聚氨酯,其自身对水解十分敏感。这可以解释为什么这种胶料组合物为复合材料提供较弱的保护。

[0055] 其次,通过与环氧基反应,马来酸酐基在挤出机中的化合或掺混步骤中防止多官能团的环氧树脂迁移至聚合物基体。迁移至聚合物基体的多官能团的反应成分应当尽可能少,以免在基体中形成共价键,这在提升基体的粘度方面是重要的。在随后的注射成型操作中,随着掺混物的粘度增加会产生剪切力,这导致更多玻璃纤维的损坏,从而损害由其注射成型的部件的机械性能。防止多官能团的环氧树脂(诸如EPN或ECN)迁移至基体在如下情况中甚至更加重要,即在与玻璃纤维掺混后,将基体暴露于诸如固态后缩合(SSPC)的热处理,这是因为这种热处理促进这种树脂在基体中扩散和交联。

[0056] 根据本发明的胶料优选包含成膜剂。在浸渍纤维时,成膜剂与硅烷偶联剂和基体同时接触。因此,成膜剂必须与待使用的基体相容。成膜剂保护玻璃纤维在加工过程(例如,机织、针织、编织等)中免受损坏且促进纤维与基体的相容性。成膜剂与硅烷偶联剂无需形成任何共价键(或至少量不大)。事实上,找出稀释在基体中的成膜剂分子更加有利,因为这是两者优异相容性的标志。纤维增强的复合材料对水解非常敏感,并且与干燥成型(DAM)后测量的机械性能相比,暴露于水解条件下的复合材料的机械性能可以降低60%以上。这种在暴露于水解条件时机械性能的明显降低代表纤维增强的复合材料的主要缺陷。在许多应用中,诸如潮湿环境中的户外应用或高温下的护罩应用,部件的尺寸设计必须要考虑到机械性能上的这些损耗,因此与诸如金属的替代材料相比,所述复合材料在经济上和技术上(更重)竞争性较差。用于根据本发明的胶料的优选的成膜剂包括聚氨酯或(甲基)丙烯酸酯聚合物或共聚物,或者它们的混合物。其他可能的成膜剂优选混入到上述成膜剂的其中一种,但也可以单独使用,其包括:环氧树脂乳液,优选任意基于环氧双酚A或环氧双酚F;环氧酯树脂;环氧聚氨酯树脂;聚酰胺;或它们的混合物。相对于组合物的总干燥重量,成膜剂或

成膜剂的混合物优选以0.1至50.0wt.%、更优选以10.0至30.0wt.%的量存在于前体中。

[0057] 本发明的胶料组合物包含多种添加剂,诸如下列可单独或结合使用的任意添加剂:

[0058] • pH调节剂,诸如碱和酸,所述碱优选氨或氢氧化钠,所述酸优选乙酸或磷酸;

[0059] • 非离子润滑剂,其优选脂肪醇乙氧基化的聚乙二醇或聚乙二醇的脂肪酸单酯,诸如PEG200单月桂酸酯、PEG600单油酸酯、PEG600单硬脂酸酯、PEG400单硬脂酸酯、PEG400单油酸酯、PEG600单月桂酸酯,非离子润滑剂优选以0.1至30.0wt.%的固体、更优选以1.0至20.0wt.%的固体、最优选以2.0至5.0wt.%的固体的量存在;

[0060] • 阳离子润滑剂,诸如聚乙烯亚胺聚酰胺盐,并且其优选以0.1至30.0wt.%的固体、更优选以1.0至20.0wt.%的固体、最优选以2.0至5.0wt.%的固体的量存在于胶料组合物;

[0061] • 抗静电剂,诸如季铵、四乙基氯化铵或氯化锂,并且其优选以0.1至5.0wt.%的固体、更优选以0.5至1.5wt.%的固体的量存在;

[0062] • 抗发泡剂,诸如聚硅氧烷衍生物,所述抗发泡剂优选以小于0.1%的胶料总重量(不含水)的量存在;

[0063] • 异氰酸酯基交联剂,诸如异氰脲酸酯、缩二脲、碳化二亚胺,所述异氰酸酯基交联剂优选以0.1至50%、更优选以10和30.0wt.%之间的胶料总重量(不含水)的量存在;

[0064] • 含硼化合物,选在包含下列化合物的组:硼酸、氧化硼、四硼酸钠、偏硼酸钾、四硼酸钾、硼酸氢铵、四氟硼酸铵、丁基四氟硼酸铵、四氟硼酸钙、氟硼酸锂、四氟硼酸钾、四氟硼酸钠、四丁基四氟硼酸铵、四乙基四氟硼酸铵和四氟硼酸锌,相对于组合物的总干燥重量,所述含硼化合物优选以0.1至50.0%、更优选以10.0至30.0wt.%之间、最优选以2.5和10.0wt.%之间的量存在;

[0065] • 含次磷酸的化合物,包括次磷酸盐或含亚磷酸的化合物,诸如次磷酸钠、次磷酸铵、次磷酸钙、三壬基苯基亚磷酸酯。

[0066] 当使用拉丝漏板形成玻璃纤维时,胶料组合物能够以水性组合物被施加到玻璃纤维的表面。它必须以两阶段来施加:第一涂覆阶段,通常包括在纤维流出拉丝漏板时接触纤维的滚筒,用于如上所述地施加前体;和第二阶段,如上所述地施加粘合剂。就切断的玻璃纤维而言,前体通常在纤维连续流出拉丝漏板时施加于纤维,同时粘合剂通常被喷涂于切断的纤维上。涂覆的纤维被干燥以蒸发掉水,从而使胶料组合物反应以在玻璃纤维的表面形成胶料。相对于玻璃纤维的总重量,胶料通常以0.4至1.2wt.%、优选以0.6和1.0wt.%之间、更优选以0.8和0.9wt.%之间的量施加于玻璃纤维的表面。除非另行说明,否则胶料组合物中的胶料和成分的所有量都以相对于胶料组合物的总重量(没有任何添加的水)来表达。在某些情况下会进行如上述实例的具体说明。

[0067] 根据本发明的涂覆有如上所述的胶料的玻璃纤维有利地用于增强复合材料中的聚合物基体。特别地,它们能够增强含量在5和65wt.%之间、优选在20和50wt.%之间的热塑性基体。本发明的胶料给予热塑性聚酯基体特别良好的结果。适合本发明的热塑性聚酯可以是非晶的或半晶状的。优选地,热塑性聚酯是半晶状聚酯。所述半晶状聚酯通常衍生自至少一种芳香族二羧酸或它的形成酯的衍生物,以及至少一种脂肪族、脂环族或芳香族二醇且包含均聚物和共聚物。合适的芳香族二酸的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧

酸、联苯二羧酸等,优选为对苯二甲酸。合适的二醇包括烷二醇、苯二醇、二羟基苯、萘二醇。优选的烷二醇有乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和环己烷二甲醇。这些半晶状聚酯可以进一步包括少量的如下物质,例如,脂肪族二羧酸、单官能团的醇和/或羧酸、以及三个或多个官能团的醇和/或羧酸,条件是这些聚酯保持熔体加工性。优选地,相对于聚酯的总重量,这些聚酯中的其他单体的含量低于20wt.%,更优选为低于10wt.%,甚至更优选为低于5wt.%,以确保聚酯的半晶体性。

[0068] 可以用于根据本发明的纤维增强的复合材料的合适的热塑性聚酯有:例如,聚对苯二甲酸烷二醇酯、聚萘二甲酸烷二醇酯和聚联苯二甲酸烷二醇酯,以及它们的任意共聚物和任意混合物。这些聚酯能够由烷二醇分别与对苯二甲酸、萘二羧酸和4,4'-二苯二羧酸衍生而得。合适地,所述聚对本二甲酸烷二醇酯是聚(1,4-环己烷-对苯二甲酸二甲醇酯)(PCT),或是带有2至6个碳原子的基于脂肪族二醇的聚(对苯二甲酸烷二醇酯),例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸三甲醇酯(PTT)以及聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)或简称为聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)。合适的聚(萘二甲酸烷二醇酯)包括聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)。合适的聚联苯二甲酸烷二醇酯包括聚联苯二甲酸乙二醇酯(PEBB)和聚联苯二甲酸丁二醇酯(PBBB)。合适地,这些半芳香族热塑性聚酯包含少量的其他二羧酸或二醇。在这些聚酯中,优选PET和PBT,以及它们的任意混合物或聚合物。更优选的热塑性聚酯是PET。

[0069] 与目前市售的玻璃纤维相比,根据本发明的涂覆有上述胶料的玻璃纤维为用其增强的复合材料提供提高的耐水解性。当然,耐水解性在很大程度上还取决于基体。如果基体是热塑性聚酯,则在耐水解性方面会获得令人惊讶的提高,其中,所述热塑性树脂在与玻璃纤维掺混后已得到固态后缩合处理。固态后缩合(SSPC)处理使得在第一步中能够生产具有相对低分子量以及相应低粘度的热塑性聚酯。由于低粘度,在与熔融聚酯混合玻璃纤维的过程中减少了玻璃纤维的损坏。在混合玻璃纤维与熔融聚酯后,例如在挤出机中,可将由此获得的混合物进行造粒以形成颗粒并使之冷却。

[0070] 之后,在第二步中,通过对玻璃纤维增强的聚合物组合物进行热处理来实施实际上的固态后缩合以提高聚酯的分子量,所述热处理优选在接近但低于聚酯的熔点的温度下、在减压和/或惰性气体流动下进行。如果所述聚酯是PET,则加热处理优选在160℃和245℃之间、更优选在170℃和240℃之间的温度下实施。较高温度的优点是用于获得期望的分子量所需的时间较短。在一个优选的实施方式中,惰性气氛具有小于10kPa、更优选为小于1kPa、甚至更优选为小于500Pa的压力。较低压力具有的优点是在较短的时间内获得要求的分子量。这使得以更加有效的生产过程获得较高的产率,且无需扩大生产设备。

[0071] 根据本发明的聚合物组合物的SSPC可以通过适合本发明目的的任何方式和任何设备来实施。该处理适合以批量处理来实施,例如滚筒式干燥机,或者以连续处理来实施,例如移动床反应器。

[0072] 为了提高聚酯的结晶率,经常需要成核剂。如果所述聚酯是PET,则更加如此。不幸地,发现使用成核剂在某种程度上对纤维增强的聚酯复合材料的耐水解性有害。但是,如果使用无机成核剂,则含有成核剂的聚酯复合材料的耐水解性的下降是有限的。无机成核剂的实例包括金属氧化物、硅酸盐和氮化硼,所述金属氧化物例如,二氧化钛、二氧化镁、二氧化硅、三氧化铋,所述硅酸盐例如云母、高岭土和滑石。优选使用滑石。成核剂的重均粒径优

选为0.5~5.0 μm ,更优选为0.7~2.0 μm 。浓度优选为0.02~1wt.%,更优选为0.05~0.2wt.%。

[0073] 令人惊讶地发现,如果聚酯基体含有选自碳化二亚胺和/或含有环氧基的稳定剂的稳定剂,则可以获得在耐水解性方面大大提高的玻璃纤维增强的热塑性聚酯复合材料。这种稳定剂的少量添加甚至能够抵消由使用成核剂导致的耐水解性的降低。含有环氧基的稳定剂优选为环氧化的脂肪酸酯或醚。特别地,环氧化的植物油是合适的,诸如环氧化的大豆油或妥尔油,或更优选为环氧化的亚麻籽油。可以使用上述多种环氧化的植物油的混合物。相对于基体的总重量,稳定剂优选以0.1~5.0wt.%、更优选以0.5~2.0wt.%的量存在。如果环氧化的稳定剂含有0.1和5wt.%之间、优选在0.3和5wt.%之间的环氧数(oxirane oxygen),则会获得良好的结果。

[0074] 在根据本发明的玻璃纤维增强的聚酯的挤出的颗粒经历了SSPC步骤的情况下,所述稳定剂(优选为环氧化的植物油)优选在完成SSPC步骤后被喷洒或喷涂于颗粒化的组合物的表面。通过这种方式,在SSPC步骤中,在环氧化的植物油之间或在环氧化改性的植物油之间不存在非期望的反应。

[0075] 实施例1

[0076] 图1至3图示了对35wt.%的切断的玻璃纤维增强的PET复合材料实施机械测试的结果,所述玻璃纤维使用了现有技术的玻璃纤维和根据本发明的玻璃纤维。所有样品都含有相同的PET基体:一种相对粘度为1.34的PET均聚物,所述粘度是根据ISO1628-5在25℃下将1g聚合物溶解于125g二氯乙酸测得的。现有技术样品P.A.1的玻璃纤维是产自PPG (ChopVantage™ HP 3786)的市售玻璃纤维。现有技术玻璃纤维P.A.1的组成还不了解,但被标明能够优化增强PET。如表1所列,用不同的胶料组合物施胶了现有技术样品P.A.2的玻璃纤维和根据本发明的玻璃纤维。使用产自Werner&Pfeiffer的实验室用ZSK30双螺杆挤出机在260~310℃的料筒温度下掺混了玻璃纤维和PET。在使用前干燥了PET聚合物(水分含量低于0.01%)。通过侧方给料机向聚合物熔体导入了玻璃纤维。用水来冷却挤出的线体并进行颗粒化以形成由35wt.%玻璃纤维增强的PET粒料(或颗粒)。通过注射成型由此制造的玻璃纤维-PET粒料来制造测试样品。以如下条件进行了样品测试:干燥成型(DAM)和在压力容器中以1.4bar(140kPa)的压力、在110℃的水蒸汽(500ml去离子水)中加速老化24、48、72h后。各力学值是重复测试十次的平均值。

[0077] 表1:图1至3表示的样品INV1-3的玻璃纤维上胶料的组成。

[0078]

	P.A.2	INV1	INV2	INV3
前体	• 0.06wt.%硅烷 ⁽¹⁾ • 0.2wt.% PU406 ⁽⁵⁾	• 0.06wt.%硅烷 ⁽¹⁾ • 0.2wt.% EMA ⁽²⁾	• 0.06wt.%硅烷 ⁽¹⁾ • 0.2wt.% EMA ⁽²⁾ • 0.036 wt.%STFB ⁽³⁾	• 0.06wt.%硅烷 ⁽¹⁾ • 0.2wt.% EMA ⁽²⁾ • 0.06 wt.%STFB ⁽³⁾
粘合剂	• 0.6wt.%EPN	• 0.6wt.%EPN ⁽⁴⁾	• 0.6wt.%EPN ⁽⁴⁾	• 0.6wt.%EPN ⁽⁴⁾

[0079] 所有wt.%都表示相对于应用的组合物的GF的重量,成分的干燥重量。

[0080] (1) 硅烷= γ -氨基丙基三乙氧基硅烷,A1100,产自Momentive;

[0081] (2) EMA=乙烯-马来酸酐共聚物,OC100LW.E,产自Michelman;

[0082] (3) STFB=四氟硼酸钠;

[0083] (4) EPN=苯酚酚醛型环氧树脂,Epirez5054,产自Momentive;

[0084] (5) PU406=聚醚基聚氨酯, 产自Bayer。

[0085] 图1图示了对现有技术样品P.A.1和P.A.2以及根据本发明的样品INV1、INV2和INV3进行根据ISO179-2/1Eu的非缺口夏比冲击测试 (UN-Charpy) 的测试结果。图1 (a) 绘制了对应于水解条件的暴露时间的变化结果, 图1 (b) 表示在暴露于水解条件72h小时后测量的UN-Charpy值, 其对应图1 (a) 右侧的最末点。从图1 (a) 可以看到根据本发明的用玻璃纤维增强的复合材料的耐水解性明显优于现有技术的复合材料, 本发明的样品的值在加速水解72h后优于 25kJ/m^2 , 而现有技术样品的值低于 20kJ/m^2 , 市售复合材料P.A.1的值较低, 为 13.2kJ/m^2 , 其仅是本发明复合材料的值的一半。图3左侧的第一组柱体表示在暴露于水解条件72h后残余UN-Charpy结果, 以相对于DAM测量值的%来表示, 即, $\text{UN-Charpy (72h)} / \text{UN-Charpy (DAM)} \times 100\%$ 。可看到根据本发明的复合材料样品保留40%和49%之间的初始 (DAM) 性能, 然而现有技术样品P.A.1和P.A.2仅分别保留22%和34%, 这表示减少了66%至78%的初始 (DAM) 性能。从图1 (a) 可以看到样品INV1、INV2、INV3仅在DAM条件 (即, 水解时间=0) 时它们的UN-Charpy结果不同, 样品INV1的DAM UN-Charpy值为 52.5kJ/m^2 , INV2为 62.7kJ/m^2 , 其含有0.036wt.%的四氟硼酸钠 (STFB), 而INV3较小一点至 59.6kJ/m^2 , 其含有较高量的氨基硅烷 (0.1wt.%) 和STFB (0.06wt.%)。然而, 三个本发明的实例INV1-3在加速水解72h后的结果十分恒定 (参照图1 (b))。

[0086] 图2图示了根据ISO527-2对图1讨论的相同复合材料的狗骨状样品测量的拉伸测试值。除了样品INV1具有超过210MPa的值, DAM后测量的拉伸强度没有明显受到使用的胶料类型的影响 (参照图2 (a))。另一方面, 与市售复合材料P.A.1相比, 使用根据本发明的胶料的样品的拉伸强度在水解后大大改善, 并且较好于P.A.2样品, 在水解72h后, 本发明的样品的强度值比P.A.2的值高5至约10MPa (参照图2 (b))。有趣的是, 仅简单用乙烯-马来酸酐来替代P.A.2胶料的聚氨酯以制造胶料INV1, 也能使复合材料在DAM后的拉伸强度产生明显的提高, 从P.A.2的196MPa提高至INV1的212MPa。断裂时的拉伸应变也极大地受到胶料组合物的影响, 如图2 (c) 和 (d) 所示, 市售样品P.A.1在水解72h后、在应变为0.83%时断裂, 然而其他样品断裂时的应变高于1.27%。图3右侧剩余两组柱体表明与本发明的样品INV1-3相比, 市售产品P.A.1在72h后的残余拉伸强度和应变差很多, 本发明的样品具有可与P.A.2样品相媲美的值。

[0087] 实施例1和图1至3表明了用根据本发明的玻璃纤维增强的复合材料和用现有技术的玻璃纤维增强相同PET基体的复合材料, 在DAM和在暴露于加速水解条件后测量的机械性能时, 根据本发明的胶料表现出有益效果。实施例2将会给出如何通过改性基体来适应胶料从而能够进一步增强本发明的复合材料的性能。

[0088] 实施例2

[0089] 测试了多种如下复合材料样品: 使用根据现有技术的玻璃纤维GF和根据本发明的玻璃纤维GF*来增强具有相对粘度 (RSV) 为1.34的PET基体的样品, 并进行了多种优选的处理: 固态后缩合处理 (SSPC)、添加稳定剂和添加成核剂。在表2中列出了组成。

[0090] 表2: 实施例2及图4和5的样品的组成。

[0091]

	玻璃纤维	SSPC	稳定剂	成核剂
INV GF-PET	GF* ⁽¹⁾	否	--	--

P.A.GF-(PET+SSPC)	GF ⁽²⁾	是 ⁽³⁾	--	--
INV GF*-(PET+SSPC)	GF*	是	--	--
P.A.GF-(PET+SSPC+0.5ELO)	GF	是	0.5wt.%ELO ⁽⁴⁾	--
INV GF*-(PET+SSPC+0.5ELO)	GF*	是	0.5wt.%ELO	--
INV GF*-(PET+SSPC+0.5ELO+滑石)	GF*	是	0.5wt.%ELO	0.1wt.%滑石 ⁽⁵⁾
INV GF*-(PET+SSPC+1.3ELO+滑石)	GF*	是	1.3wt.%ELO	0.1wt.%滑石

[0092] (1) GF*是施胶根据INV1的组合物的玻璃纤维(参照表1)；

[0093] (2) GF是时玻璃纤维Chop Vantage™ HP 3786,购自PPG工业玻璃纤维；

[0094] (3) SSPC=对如下所述的GF-PET颗粒实施的固态后缩合；

[0095] (4) 环氧化的亚麻籽油(ELO),LankroflexE2447,购自Akcros化学；

[0096] (5) 滑石,MicrotalcmP1250,购自Barretts矿物公司。

[0097] 使用产自Berstorff的ZE40AUTX双螺杆挤出机在260~310℃的料筒温度下、以300RPM的螺杆转速和180kg/小时的产率掺混了玻璃纤维和PET。在使用前干燥了PET基聚合物(水分含量低于0.01%)。诸如PET、成核剂和脱模剂(0.35wt.%的巴西棕榈蜡,购自Paramelt)的组分作为预掺料加入料斗。通过侧方给料机向聚合物熔体导入玻璃纤维。用水来冷却挤出的线体并进行颗粒化以形成由35wt.%玻璃纤维增强的PET颗粒。

[0098] 根据本发明优选的实施方式对一些玻璃纤维-PET颗粒进行热处理以引发固态后缩合(SSPC)。SSPC是在100升的滚筒干燥机单元中进行的。该干燥机被装入25kg玻璃纤维-PET颗粒,并将压力降至80mbar(8kPa),通入纯干氮气并将温度首先升至120℃。在120℃下进行1小时后,将压力降至4mbar并将温度升至135℃。在1小时后,将粒料的温度升至205℃,同时将压力保持在4mbar(0.4kPa)并通入氮气。将粒料保持在这些条件下约10至24小时直至达到1.43的目标相对溶液粘度(RSV)。在该过程后,将样品冷却至室温。

[0099] 在SSPC处理后,将稳定剂加至一些样品的粒料表面。该稳定剂是环氧化的亚麻籽油(ELO),在氮气流动下将所述稳定剂加入23℃的滚筒干燥机中的玻璃纤维-PET颗粒,然后在旋转的同时加热至140℃。在2小时后,将材料冷却至室温。

[0100] 根据ISO527-1A标准对狗骨状测试棒进行了拉伸测试,所述狗骨状测试棒是由预干燥的(在氮气流动的真空条件下于120℃进行10小时)粒料利用Arburg 110注射成型机在设定温度为260-270℃、成型温度为140℃的条件下注射成型而得。将一些拉伸测试棒暴露于如下的加速水解条件,即在热蒸汽气氛下、在温度为110℃、压力为1.4bar的高压釜中进行不同的水解时间:24、48和72小时。

[0101] 图4(a)图示了根据本发明(黑圈和白圈)和根据现有技术(黑方块和白方块)的多种样品的拉伸强度随水解时间的变化,其中,玻璃纤维-PET粒料仅经历SSPC步骤(参照白色符号)以及在SSPC后浇洒0.5wt.%ELO(黑色符号)。可以看到图中表示的所有样品的DAM性能大致恒定。然而,在水解72h后,用根据本发明的玻璃纤维增强的复合材料样品的拉伸强度(参照圈)大大优于现有技术样品的拉伸强度(参照方块),证实了实施例1中讨论的结果。通过比较图4(a)中分别用白色和黑色符号表示圈和方块,可以看到在SSPC后用ELO浇洒粒料可以提高样品的耐水解性。令人惊讶地,可以看到与用市售玻璃纤维增强的复合材料相比,用根据本发明的玻璃纤维增强的复合材料的由ELO的存在所产生的耐水解性的提高更加明显(比较水解72h后白圈和黑圈(INV)之间的不同与白方块和黑方块(P.A.之间的不

同))。本发明的样品“INV GF*-(PET+SSPC+ELO)” (=黑圈) 损失了低于20%的初始机械强度(DAM), 从188MPa降至153MPa, 与之相比, 样品“P.A.GF-(PET+SSPC+ELO)” (黑方块) 损失了超过50%的初始性能(DAM), 从185MPa降至91MPa, 并且没使用ELO的样品“P.A.GF-(PET+SSPC)” (=白方块) 甚至降至81MPa。

[0102] 图4(b) 图示了带有相同PET基体的全都用本发明的玻璃纤维增强的样品的拉伸强度随水解时间的变化, 然而后者根据不同的优选的实施方式进行了处理。样品“INV GF*-(PET)” (=白方块) 没有经历SSPC, 并且不含有任何稳定剂和任何成核剂。样品“INV GF*-(PET+SSPC)” (=白圈) 和“INV GF*-(PET+SSPC+0.5ELO)” (=黑圈) 与图4(a) 中的相同。样品“INV GF*-(PET+SSPC+0.5ELO+滑石)” 和“INV GF*-(PET+SSPC+1.3ELO)” 含有作为成核剂的滑石, 并且分别浇洒了0.5wt.%和1.3wt.%的ELO。

[0103] 可以看到图4(b) 表示的所有样品的DAM性能大致恒定。然而, 在水解72h后, 拉伸强度十分依赖于基体的处理。图5图示了在暴露于加速水解条件72h后图4(a) 和(b) 所描绘的样品的拉伸强度(现有技术样品=白柱, 本发明的样品=阴影柱)。

[0104] 通过比较图4(b) 中水解72h后的白方块(无SSPC) 与白圈(有SSPC) 以及比较图5中前两个阴影柱, 可以清晰地看到SSPC对耐水解性的作用, 其中, 水解72h后的拉伸强度从没有进行SSPC的89MPa升至进行SSPC的120MPa。通过比较图4(a) 中水解72h后的白方块(P.A.) 与黑方块(INV) 以及比较图5中第二组标注为“GF-(PET+SSPC)” 的白柱与阴影柱(现有技术产品的残余强度为81MPa, 与之相对, 本发明的样品的残余强度为120MPa), 可以看到SSPC对用本发明的玻璃纤维增强的复合材料的作用效果强于用现有技术玻璃纤维增强的复合材料。

[0105] 在注射成型狗骨状测试棒之前向玻璃纤维-PET粒料浇洒作为稳定剂的环氧化的亚麻籽油(ELO), 使得现有技术和本发明的样品的耐水解性产生提高(比较图5中的第二组“GF-(PET+SSPC)” 和第三组“GF-(PET+SSPC+0.5ELO)” 的柱体), 现有技术样品的拉伸强度产生了12%的提高, 从没有稳定剂的81MPa升至具有0.5wt.%ELO的91MPa, 而本发明的样品的拉伸强度产生了显著的28%的提高, 从没有稳定剂的120MPa升至具有0.5wt.%ELO的153MPa。这些结果表明了本发明的玻璃纤维与在SSPC步骤之后添加稳定剂的明显的协同作用。不希望受到任何理论的约束, 可以相信EMA共聚物的氢化物官能团在挤出和SSPC后仍然有效, 并且在挤出成形部件的过程中与ELO的环氧官能团反应。相信这些反应提高了基体与玻璃纤维之间的偶联, 从而提高了界面的耐水解性。该现象在市售现有技术样品中大大降低, 在加速水解72h后, 添加0.5wt.%ELO的样品的拉伸强度仅仅提高10MPa。

[0106] 通常要求使用成核剂以使得聚酯的结晶速率与加工周期相符合。优选使用无机成核剂。在实施例1中, 使用了滑石, 在水解72h后, 使拉伸强度产生25%的降低, 通过比较图5中的样品“INV GF-(PET+SSPC+0.5ELO)” 和“INV GF-(PET+SSPC+0.5ELO+滑石)” 可以看到从153MPa降至114MPa。将滑石替代为有机成核剂, 即苯甲酸钠, 使机械强度降得更低, 降至74MPa的拉伸强度(没有在图中给出)。由于该原因, 如果需要添加成核剂, 则优选选自无机化合物。

[0107] 比较图5中右侧的最后两个阴影柱可以看到, 由添加成核剂而导致的水解后拉伸强度的降低可以通过提高稳定剂的含量来完全弥补, 这两个阴影柱的样品都含有作为成核剂的滑石, 但ELO的含量不同, 其中, 残余的拉伸强度从含有0.5wt.%ELO的样品的114MPa升

至含有1.3wt.%ELO的样品的155MPa。

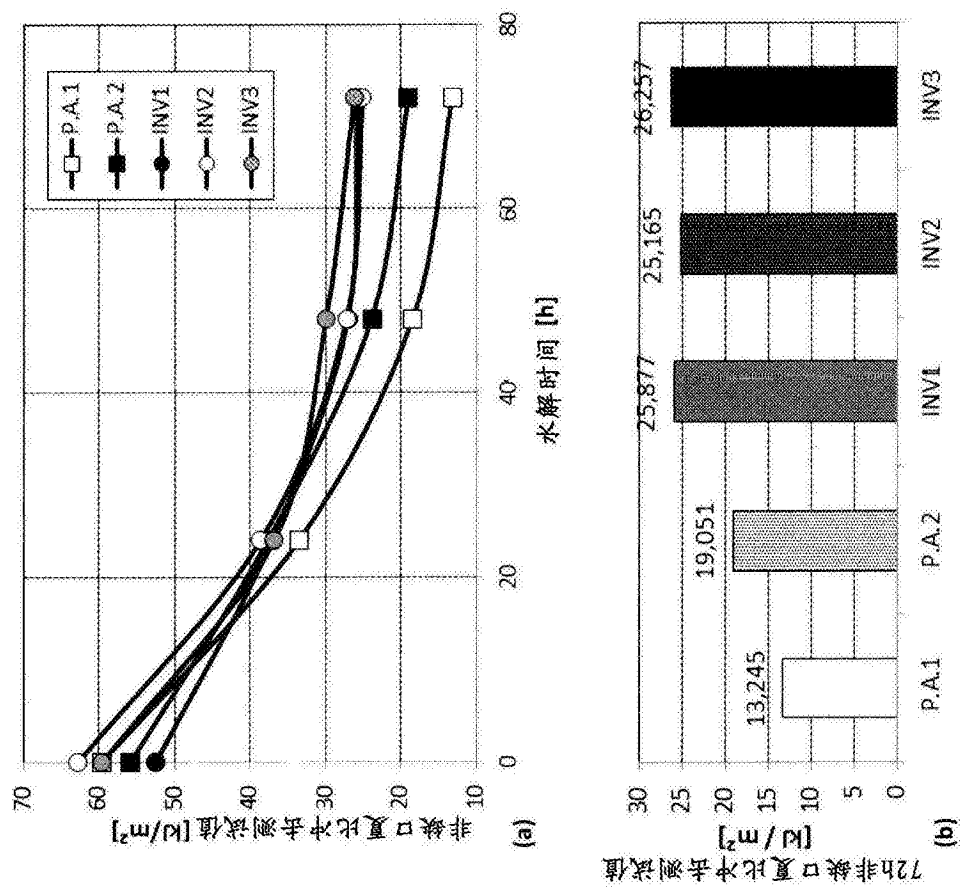


图1

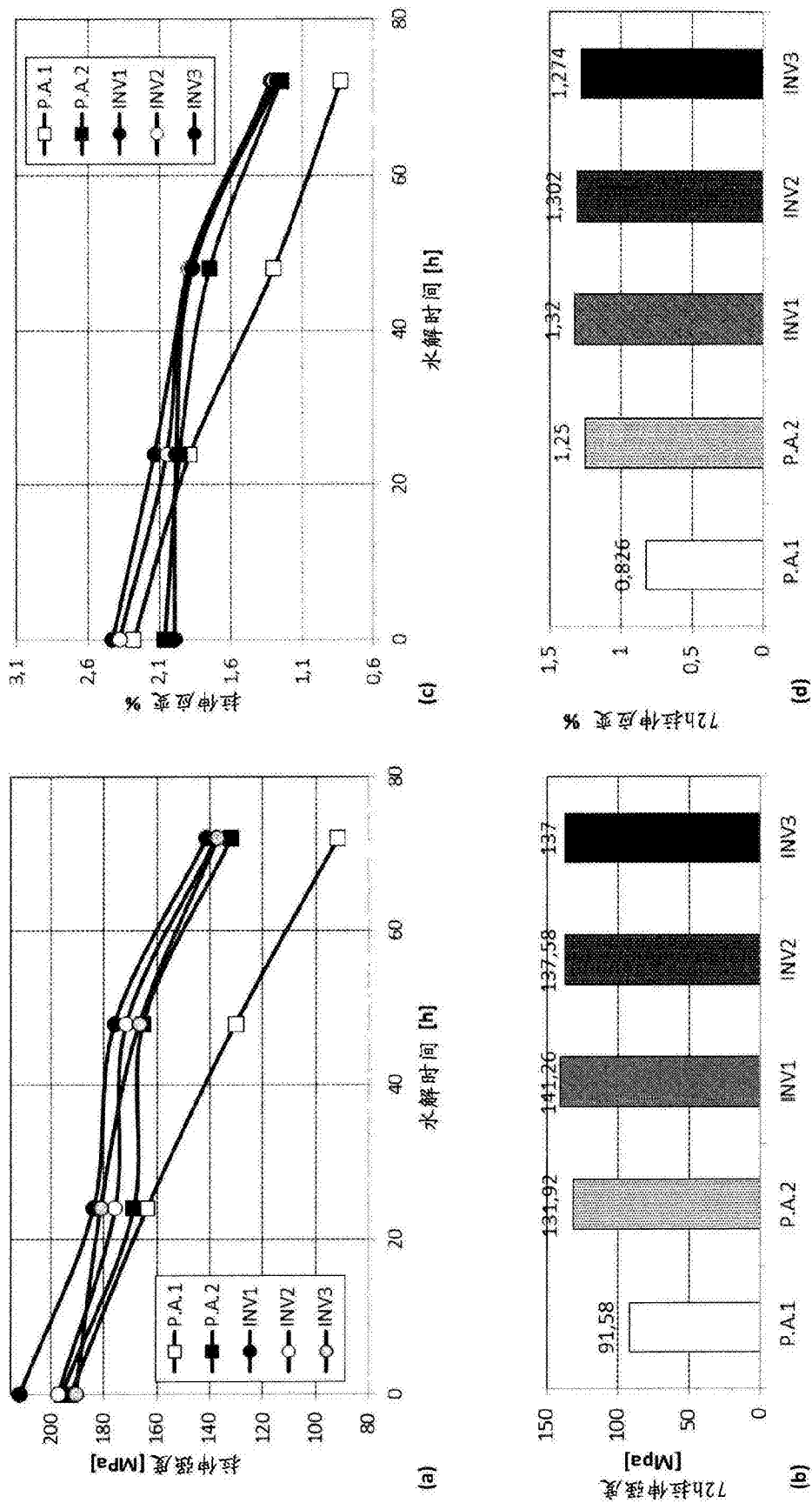


图2

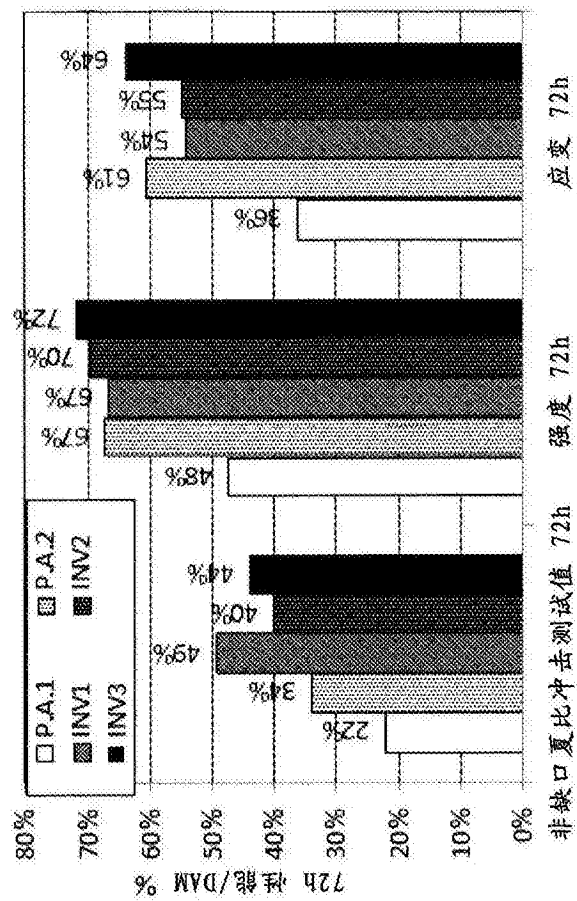


图3

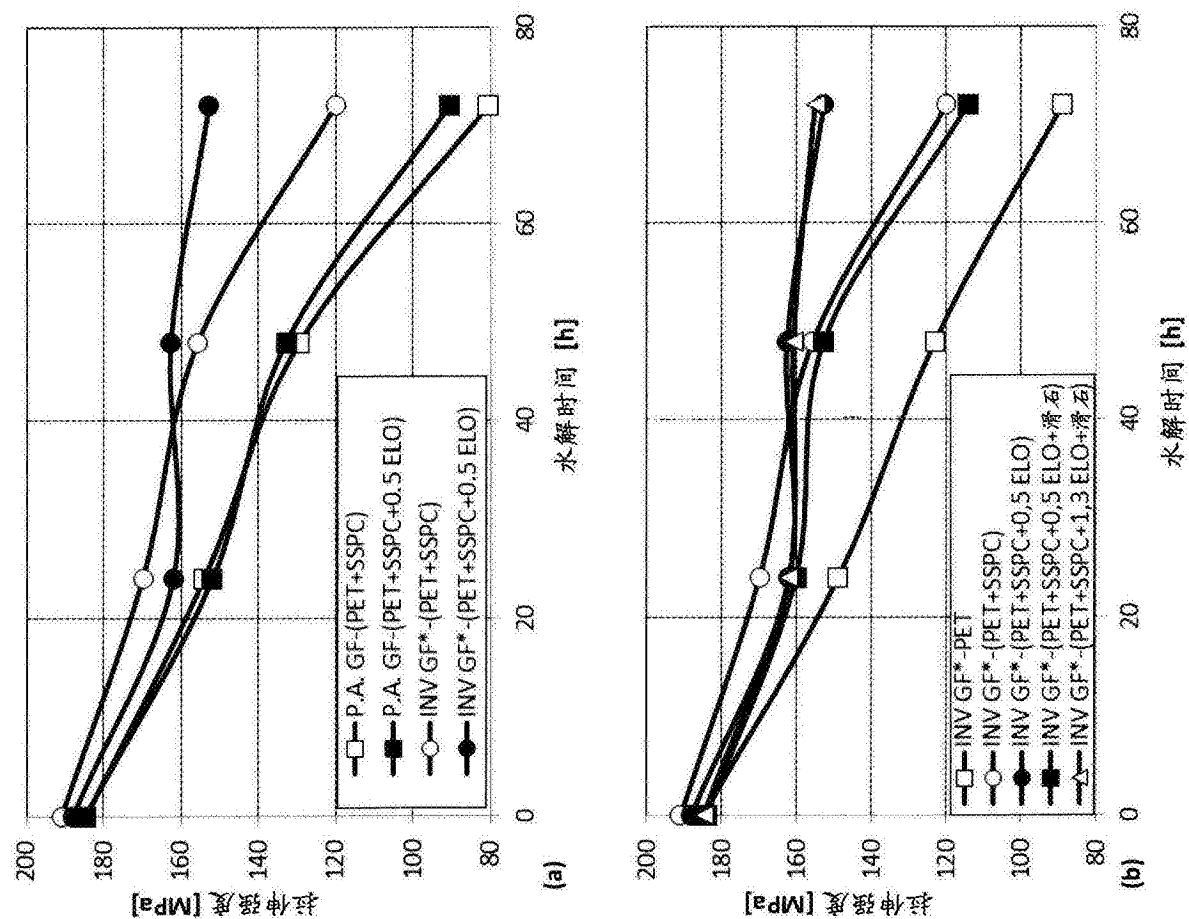


图4

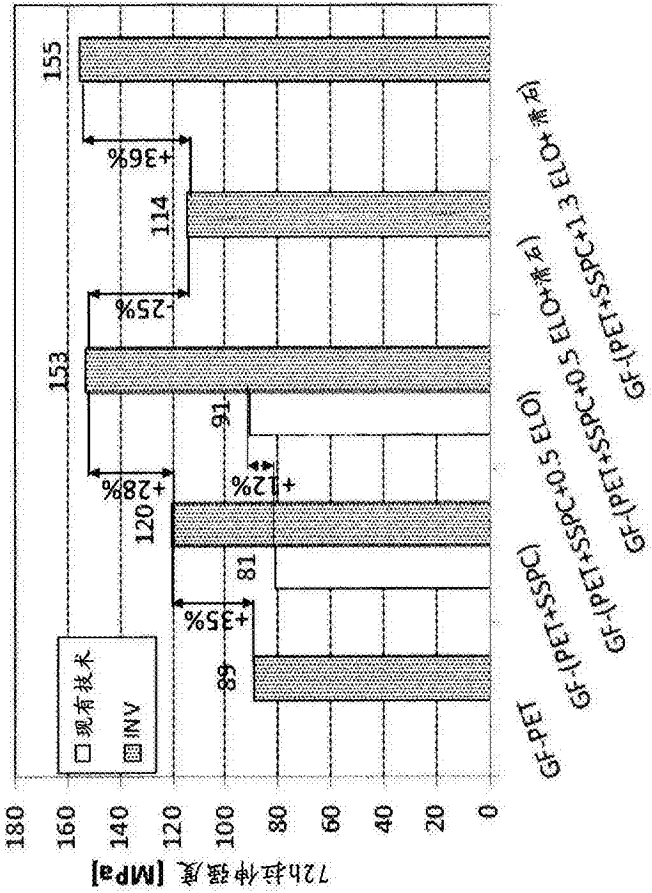


图5