

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066743.8

[51] Int. Cl.

*C08F 283/02 (2006.01)*

*C08K 7/14 (2006.01)*

*C08K 7/06 (2006.01)*

*C08K 7/10 (2006.01)*

*C08K 7/08 (2006.01)*

*C08K 7/04 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年9月2日

[11] 公开号 CN 101519481A

[51] Int. Cl. (续)

*B29C 47/92 (2006.01)*

[22] 申请日 2009.4.2

[21] 申请号 200910066743.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 柳美华 邓鹏飏 尹园

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书2页 说明书9页

[54] 发明名称

一种纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料及其制备方法。该复合材料的原料组分及重量份配比为 PET 为 65 - 85 份；纤维为 15 - 35 份；乙烯基多官能团单体为 1 - 10 份，复合助剂为 2 - 10 份；将原料 PET 和纤维烘干，将 PET 和乙烯基多官能团单体以及复合助剂混合均匀加入到双螺杆挤出机中挤出的物料冷却切粒；粒料干燥，N<sub>2</sub> 保护下用 Co - 60 源或电子束辐照，辐照剂量为 10 - 120kGy，得到一种纤维增强高性能 PET 复合材料。该材料力学性能高于玻璃纤维增强产品，其中，拉伸强度为 156MPa，裂伸长率为 3.8%，弯曲强度为 236MPa，弯曲模量为 11.6GPa，Izod 缺口冲击强度为 9.1kJ/m<sup>2</sup>。

1. 一种高性能纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料，其特征在于，原料组分及重量份配比如下：

聚对苯二甲酸乙二醇酯为 65-85 份；纤维为 15-35 份；乙烯基多官能团单体为 1-10 份，复合助剂为 2-10 份；

所述的纤维为无碱连续长玻璃纤维、连续长玄武岩纤维无捻粗砂或连续长碳纤维；

所述的乙烯基多官能团单体为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯或三烯丙基异氰脲酸酯；或者，高沸点的聚乙二醇二丙烯酸酯-200 和邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯的一种；

所述的复合助剂为成核剂和热稳定剂的混合物，其中成核剂：热稳定的重量份比为 1：1—9 份；

所述的无机成核剂为氮化硼，滑石粉或纳米碳酸钙；所述的热稳定剂为 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯、 $\beta$ -(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯或亚磷酸三苯酯。

2、如权利要求 1 所述的一种高性能纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

将原料聚对苯二甲酸乙二醇酯和纤维烘干，按配比将聚对苯二甲酸乙二醇酯和乙烯基多官能团单体以及复合助剂混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入纤维束，挤出温度为 230-275℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N<sub>2</sub> 保护下用 Co-60 源

或电子束辐照，辐照剂量为 10-120 kGy，得到了一种纤维增强高性能聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料。

3、如权利要求 2 所述的一种高性能纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料的制备方法，其特征在于，用 Co-60 源或电子束辐照，辐照剂量为 30-70kGy。

## 一种纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及纤维增强聚合物复合材料领域，具体涉及一种纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料及其制备方法。

### 背景技术

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）价格便宜，具有良好的刚性、耐热性、耐化学药品性、优良的尺寸稳定性，在常温下，拉伸强度超过 55 MPa，这些优点使得 PET 成为工程材料领域的一个开发热点。为了进一步提高 PET 的力学性能和耐高温性能，以适应更高要求和更广范围的应用场合，国内外专家都做了很多 PET 的改性工作。

用纤维对 PET 进行增强改性的研究，国内外已经报道过很多次。这种方法既能大幅度提升 PET 的拉伸性能、弯曲性能和耐高温性能，还能在一定程度上改善 PET 的结晶状况。比较典型的是美国杜邦的增强阻燃型复合材料 FR530，较早就实现了产业化生产，其次日本帝人公司、三菱公司的增强产品也拥有不错的市场。目前，国内外产品所用的增强材料主要是玻璃纤维。

玄武岩纤维（basalt fiber，简称 BF）的面世为 PET 的增强改性提供了一种新的选择。BF 以天然玄武岩矿石为原料，主要成分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。连续型玄武岩纤维（CBF）具有与高强玻璃纤维相当的强度和刚度，但其耐高温、耐酸碱、耐水和吸湿性明显优于玻璃纤维，

被誉为 21 世纪的新材料。更为主要的是，中国火山及火山岩分布广泛，玄武岩矿床储量极其丰富，这为玄武岩纤维增强复合材料的开发提供了得天独厚的条件。

2006 年 F. Ronkay、T. Czigány 对比研究了玻璃纤维增强 PET 和玄武岩纤维增强 PET (Polym. Adv. Technol. 2006, 17: 830-834)，但由于没有改善玄武岩纤维-PET 这种无机-有机相界面，因此，没有获得性能明显优于玻璃纤维增强 PET 的复合材料。2008，Milan Kráčalík 等人制备了玄武岩纤维增强的 PET 复合材料 (Polym. Compos. 2008, 29: 437-442)，并对界面进行改善，所获得的材料力学性能较 F. Ronkay 的有了明显提高，但是同市面上的高性能玻纤增强 PET 相比，仍然有明显差距。

## 发明内容

为了进一步提高 PET 的力学性能和耐高温性能，本发明利用辐射技术提供了一种纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料及其制备方法。

本发明提供的一种纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料，原料组分及重量份配比如下：

PET 为 65-85 份；纤维为 15-35 份；乙烯基多官能团单体为 1-10 份，复合助剂为 2-10 份；

所述的纤维为无碱连续长玻璃纤维、连续长玄武岩纤维无捻粗砂或连续长碳纤维；

所述的乙烯基多官能团单体为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

(TMPTA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)或三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC); 或者, 高沸点的聚乙二醇二丙烯酸酯-200 (PEGDA-200)和邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯(PDDA)的一种;

所述的复合助剂为成核剂和热稳定剂的混合物, 其中成核剂: 热稳定的重量份比为 1: 1—9 份;

所述的无机成核剂为氮化硼, 滑石粉或纳米碳酸钙; 所述的热稳定剂为 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯、 $\beta$ -(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯或亚磷酸三苯酯。

本发明提供的纤维增强 PET 复合材料的制备方法的步骤和条件如下: 将原料 PET 和纤维烘干, 按配比将 PET 和乙烯基多官能团单体以及复合助剂混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中, 在熔融挤出过程中, 从纤维加料口引入纤维束, 挤出温度为 230-275℃, 机头温度为 260℃, 挤出的物料经冷却后切粒, 得到母料; 母料干燥至含水量小于 1.5%后, 在 N<sub>2</sub> 保护下用 Co-60 源或电子束辐照, 辐照剂量为 10-120 kGy, 最佳辐照剂量为 30-70kGy, 得到了一种纤维增强高性能 PET 复合材料。

有益效果: 本发明的方法制备的一种纤维增强高性能 PET 复合材料拉伸强度、弯曲强度、冲击强度均超过玻璃纤维增强产品, 且成型工艺简单, 反复加工稳定性优良, 在汽车、电子、电气等领域具有广阔的应用前景。

本发明中乙烯基多官能团单体的加入, 促进了聚对苯二甲酸乙二醇酯和纤维界面处的接枝或交联反应的发生, 从而改善了聚对苯二甲

酸乙二醇酯和纤维的界面粘结力。一般认为乙烯基多官能团单体的作用机理为：乙烯基多官能团单体经辐照后产生自由基，这些自由基同聚对苯二甲酸乙二醇酯及纤维经辐照产生的自由基结合，在界面处形成接枝或交联结构，提高界面作用力。

本发明的方法制备的一种纤维增强高性能 PET 复合材料与玻璃纤维增强 PET 技术指标的比较表

项目 (单位)	杜邦 FR 530	本发明的材料	测试方法
拉伸强度 (MPa)	138	156	GB/T 1040.2-2006
断裂伸长率 (%)	2.1	3.8	GB/T 1040.2-2006
弯曲强度 (MPa)	200	236	GB/T 16419-1996
弯曲模量 (GPa)	10.3	11.6	GB/T 16419-1996
Izod 缺口冲击强度 (kJ/m <sup>2</sup> )	9.0	9.1	GB/T 1040.2-2006

## 具体实施方式

### 实施例 1

首先将原料 850gPET 和 150g 连续长玄武岩纤维烘干，然后将 PET、10g TAIC、10g 氮化硼和 10g 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入玄武岩纤维束，挤出温度为 275℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5% 后，在 N<sub>2</sub> 保护下用 Co-60 源辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能如表 1 所示：

表 1：辐照后，增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T	MPa	118	127	128	120

		1040.2-2006					
		GB/T	%	5.2	5.3	5.5	5.4
断裂伸长率		1040.2-2006					
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	171	186	190	176	
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	6.2	6.7	7.1	6.6	
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	8.0	8.2	8.4	8.1	

### 实施例 2

首先将原料 800gPET 和 200g 连续长玄武岩纤维烘干，然后将 PET、20g PETA、10g 氮化硼和 20g  $\beta$ -（4-羟基-3，5-二叔丁基苯基）丙酸正十八酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入玄武岩纤维束，挤出温度为 260℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N<sub>2</sub> 保护下用 Co-60 源辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能如表 2 所示：

表 2：辐照后，增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2-2006	MPa	124	126	127	121
断裂伸长率	GB/T 1040.2-2006	%	4.7	4.8	4.9	4.6
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	173	176	178	166
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	6.2	6.0	7.2	5.9
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	7.9	8.6	7.9	7.7

### 实施例 3

首先将原料 700gPET 和 300g 连续长玻璃纤维烘干，然后将 PET、15g TMPTA、10g 氮化硼和 30g 亚磷酸三苯酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入玻璃纤维束，挤出温度为 240℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N<sub>2</sub> 保护下用 Co-60 源辐



照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能如表 3 所示：

表 3：辐照后，增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2-2006	MPa	141	156	152	145
断裂伸长率	GB/T 1040.2-2006	%	3.8	3.8	3.4	3.5
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	227	236	235	229
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	10.9	11.6	11.5	11.1
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	9.0	9.1	9.7	9.0

#### 实施例 4

首先将原料 650gPET 和 350g 连续长玻璃纤维烘干，然后将 PET、50g PEGDA-200、10g 滑石粉和 40g 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入玻璃纤维束，挤出温度为 230℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5%后，在 N<sub>2</sub> 保护下用 Co-60 源辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。

#### 实施例 5

首先将原料 850gPET 和 300g 连续长碳纤维烘干，然后将 PET、70g PDDA、10g 滑石粉和 50g β-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入碳纤维束，挤出温度为 275℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5%后，在 N<sub>2</sub> 保护下用 Co-60 源辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、

120kGy。

### 实施例 6

首先将原料 800gPET 和 200g 连续长碳纤维烘干，然后将 PET、100g TMPTA、10g 滑石粉和 60g 亚磷酸三苯酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入碳纤维束，挤出温度为 260℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N<sub>2</sub> 保护下用电子束进行辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能如表 4 所示：

表 4：辐照后，增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2-2006	MPa	114	126	127	119
断裂伸长率	GB/T 1040.2-2006	%	4.6	4.9	4.3	4.1
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	170	188	190	174
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	6.0	6.8	7.0	6.8
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	8.1	8.4	8.3	7.9

### 实施例 7

首先将原料 700gPET 和 300g 连续长玄武岩纤维烘干，然后将 PET、15g PETA、10g 纳米碳酸钙和 70g 3, 5-二叔丁基-4-羟基苜基磷酸二乙酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入玄武岩纤维束，挤出温度为 240℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N<sub>2</sub> 保护下用电子束进行辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能见表 5

表 5: 辐照后, 增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2-2006	MPa	137	144	147	139
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	221	228	229	216
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	10.4	10.9	10.8	10.1
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	9.0	9.2	9.2	9.0

### 实施例 8

首先将原料 650gPET 和 350g 连续长玄武岩纤维烘干, 然后将 PET、25g TAIC、10g 纳米碳酸钙和 80g  $\beta$ - (4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中, 在熔融挤出过程中, 从纤维加料口引入玄武岩纤维束, 挤出温度为 230℃, 机头温度为 260℃, 挤出的物料经冷却后切粒, 得到母料; 母料干燥至含水量小于 1.5%后, 在 N<sub>2</sub> 保护下用电子束进行辐照, 剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能见表 6

表 6: 辐照后, 增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2-2006	MPa	122	126	126	119
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	170	177	176	166
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	6.1	6.2	7.4	6.0
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	7.7	8.7	8.1	7.6

### 实施例 9

首先将原料 650gPET 和 350g 连续长玻璃纤维烘干, 然后将 PET、70g PEGDA-200、10g 纳米碳酸钙和 90g 亚磷酸三苯酯混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中, 在熔融挤出过程中, 从纤维加料口引入玻璃纤维束, 挤出温度为 230℃, 机头温度为 260℃, 挤出的物料经冷却后

切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N<sub>2</sub> 保护下用电子束进行辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能见表 7

表 7：辐照后，增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2-2006	MPa	141	155	153	146
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	225	238	235	227
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	10.9	11.4	11.4	11.2
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	9.1	9.2	9.8	9.0

#### 实施例 10

首先将原料 700gPET 和 300g 连续长玻璃纤维烘干，然后将 PET、100g PDDA、10g 氮化硼和 40g 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯混合均匀，加入到双螺杆挤出机中，在熔融挤出过程中，从纤维加料口引入玻璃纤维束，挤出温度为 275℃，机头温度为 260℃，挤出的物料经冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N<sub>2</sub> 保护下用电子束进行辐照，剂量为 10kGy、30kGy、70kGy、120kGy。其力学性能见表 8

表 8：辐照后，增强 PET 力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	70kGy	120kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2-2006	MPa	135	145	144	138
弯曲强度	GB/T 16419-1996	MPa	220	229	229	214
弯曲模量	GB/T 16419-1996	GPa	10.3	10.8	10.6	10.0
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843-1996	kJ/m <sup>2</sup>	9.0	9.1	9.3	9.0

。