

[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 200910066744.2

[51] Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/22 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月2日

[11] 公开号 CN 101519523A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 291/18 (2006.01)

[22] 申请日 2009.4.2

[21] 申请号 200910066744.2

[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 8 页

[54] 发明名称

一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料及其制备方法。该合金材料组成及重量份配比为聚对苯二甲酸乙二醇酯为 80-90 份；聚烯烃弹性体为 10-20 份；乙烯基多官能团单体为 1-7 份；复合助剂为 2-10 份。其制备方法如下：将 PET 和聚烯烃弹性体烘干后，与乙烯基多官能团单体、复合助剂按比例混合均匀，然后从双螺杆挤出机中熔融共混造粒，挤出温度为 220-265℃，机头温度为 250℃，粒料干燥至水分含量小于 1.5% 之后，在 N₂ 保护下用 Co-60 源或电子加速器辐照，从而制得一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料。该材料极大改善了冲击和断裂韧性能，本发明配方及工艺简单，大大降低了成本，产品也可以反复加工成型。其中，拉伸强度为 37.9MPa，裂伸长

率为 235%，拉伸弹性模量为 1196MPa，Izod 缺口冲击强度为 55.5kJ/m²。

1. 一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料，其特征在于，原料组成及重量份配比如下：

聚对苯二甲酸乙二醇酯为 80-90 份；聚烯烃弹性体为 10-20 份；乙烯基多官能团单体为 1-7 份；复合助剂为 2-10 份；

所述的聚烯烃弹性体为乙烯辛烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、三元乙丙橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶）和丁基橡胶中的一种或混合物；

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，成核剂：热稳定剂的重量份比 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、 β -（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 所述的一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

按重量份配比，将聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚烯烃弹性体烘干后，与乙烯基多官能团单体、复合助剂混合均匀，然后用双螺杆挤出

机中熔融共混造粒，挤出温度为 220-265℃，机头温度为 250℃，得到的粒料干燥至水分含量小于 1.5‰之后，在 N₂ 保护下用 Co-60 源或电子加速器辐照，所述的辐射剂量为 10-150 kGy，制得一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料。

3、如权利要求 1 所述的一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料的制备方法，其特征在于，用 Co-60 源或电子加速器辐照的剂量为 10-30 kGy。

一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料及其制备方法。

背景技术

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 是乳白色或浅黄色、高度结晶的聚合物, 表面平滑有光泽。PET 具有高强度、高刚性、好的耐热性、耐化学药品性, 优良尺寸稳定性, 价格便宜, 并且可以再生利用, 因此成为工程材料领域的开发热点。但是, PET 冲击性能差, 结晶速率慢, 成型加工困难, 模塑温度高, 生产周期长, 使得 PET 作为工程塑料的应用受到了很大限制。

为了提高 PET 的韧性, 国内外专家都做了很多研究工作。传统的方法是使用橡胶来增韧 PET, 并使用特殊的相间增容剂来提高橡胶与 PET 之间的界面相容性, 以获得高韧性 PET。如 2002 年聚合物杂志 (Polymer 2002, 43: 5679-5691) 发表的论文中, 研究者用乙丙橡胶对 PET 进行增韧, 采用乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物做相间增溶剂, 并取得了良好的效果。2005 年聚合物检测杂志 (Polymer Testing 2005, 24: 863-872) 的论文中, 作者用马来酸酐接枝的 SEBS 对 PET 进行增韧, 也获得了韧性得到较大改善的树脂材料。

这些传统的增韧方法的核心技术就是合适的相间增溶剂的制备

与使用。虽然这些方法有效地改善了 PET 的冲击性能，但是这些高分子增容剂和带有特殊官能团的增韧剂是需要提前制备的，这势必会提高 PET 合金的生产成本。

发明内容

本发明的目的是在不添加相间增容剂的条件下，利用辐射技术制备一种高韧性的 PET 合金材料，从而拓宽 PET 在工程材料领域的应用范围。

本发明提供一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料的原料组成及重量份配比如下：

聚对苯二甲酸乙二醇酯为 80-90 份；聚烯烃弹性体为 10-20 份；乙烯基多官能团单体为 1-7 份；复合助剂为 2-10 份；

所述的聚烯烃弹性体为乙烯辛烯共聚物（POE）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物（SBS）、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物（SEBS）、三元乙丙橡胶（EPDM）、天然橡胶（NR）、丁苯橡胶（SBR）、丁腈橡胶（NBR）和丁基橡胶（IR）中的一种或混合物；

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（PDD 的一种）；

所述的复合助剂为成核剂和热稳定剂的混合物，成核剂：热稳定剂的重量份比 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、 β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯或亚磷酸三苯酯;

一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:

按重量份配比,将 PET 和聚烯烃弹性体烘干后,与乙烯基多官能团单体、复合助剂混合均匀,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 220-265℃,机头温度为 250℃,得到的粒料干燥至水分含量小于 1.5‰之后,在 N₂ 保护下用 Co-60 源或电子加速器辐照,所述的辐射剂量为 10-150 kGy,最佳为 10-30 kGy,制得一种高韧性 PET 合金材料。

有益效果: 本发明提供了一种高韧性聚对苯二甲酸乙二醇酯合金材料及其制备方法。由于采用辐射的方法,改善 PET 和弹性体之间的相容性,从而提高 PET 的冲击强度。共混体系中的乙烯基多官能团单体经辐照后,会产生大量自由基,这些自由基与辐照产生的聚合物自由基相结合,可以在共混物界面处形成接枝或交联物质,而这些物质可以起到相间增容剂的作用,从而改善体系的相容性。

本发明产品提高了 PET 的韧性和冲击强度,成型工艺简单,而且材料可以反复加工成型。其技术数据及检测方法如下

项目(单位)	本发明的材料	测试方法
拉伸强度(MPa)	37.9	GB/T 1040.2
拉伸弹性模量(MPa)	1196	GB/T 1040.2
断裂伸长率(%)	235	GB/T 1040.2
Izod 缺口冲击强度(MPa)	55.5	GB/T 1843

具体实施方式

实施例 1

称量 850g PET 和 150g POE,将 PET 和 POE 烘干后与 15g TMPTA、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,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 255℃,机头温度为 250℃,挤出的物料经活水冷却后切粒,得到母料;母料干燥至含水量小于 1.5‰后,在 N₂ 保护下用 Co-60 源辐照,剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 1 所示。

表 1: 辐照后, PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	38.0	37.9	37.9	38.7	38.0
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1191	1196	1203	1208	1215
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	265	235	232	261	186
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	51.1	55.5	56.3	56.1	54.5

实施例 2

称量 800g PET 和 200g SBS,将 PET 和 SBS 烘干后与 10g PETA、10g 滑石粉和 20g 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯混合均匀,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 240℃,机头温度为 250℃,挤出的物料经活水冷却后切粒,得到母料;母料干燥至含水量小于 1.5‰后,在 N₂ 保护下用 Co-60 源辐照,剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 2 所示。

表 2: 辐照后, PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	37.9	37.7	37.7	38.3	37.6
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1180	1203	1186	1188	1189
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	139	155	132	135	150
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	43.8	39.9	37.1	36.5	46.6

实施例 3

称量 900g PET 和 100g SEBS,将 PET 和 SEBS 烘干后与 60g TAIC、10g 纳米碳酸钙和 40g 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯混合均匀,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 265℃,机头温度为 250℃,挤出的物料经活水冷却后切粒,得到母料;母料干燥至含水量小于 1.5‰后,在 N₂ 保护下用 Co-60 源辐照,剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 3 所示。

表 3: 辐照后, PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	35.5	35.8	36.1	35.7	36.1
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1143	1182	1166	1183	1184
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	29	26	28	25	26
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	7.6	8.9	8.0	8.6	8.8

实施例 4

称量 850g PET 和 150g EPDM,将 PET 和 EPDM 烘干后与 70g PEGDA-200、10g 氮化硼和 90g β-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯混合均匀,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 255℃,机头温度为 250℃,挤出的物料经活水冷却后切粒,得到母料;母料干燥至含水量小于 1.5‰后,在 N₂ 保护下用 Co-60 源辐照,剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。

实施例 5

称量 800g PET 和 200g NBR,将 PET 和 NBR 烘干后与 20g TMPTA、10g 滑石粉和 10g β-(4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯混合均匀,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 220℃,机头温度为 250℃,挤出的物料经活水冷却后切粒,得到母

料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N₂ 保护下用 Co-60 源辐照，剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。

实施例 6

称量 850g PET 和 150g NR,将 PET 和 NR 烘干后与 10g PDDA、10g 纳米碳酸钙和 15g β -（4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基）丙酸正十八酯混合均匀，然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒，挤出温度为 235℃，机头温度为 250℃，挤出的物料经活水冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N₂ 保护下用电子加速器进行辐照，剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 4 所示。

表 4: 辐照后，PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	38.5	37.6	38.1	38.7	37.2
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1211	1201	1195	1201	1199
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	243	239	251	247	262
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	52.3	54.1	57.4	53.9	54.2

实施例 7

称量 900g PET 和 100g SBR,将 PET 和 SBR 烘干后与 55g PDDA、10g 氮化硼和 20g 亚磷酸三苯酯混合均匀，然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒，挤出温度为 245℃，机头温度为 250℃，挤出的物料经活水冷却后切粒，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5‰后，在 N₂ 保护下用电子加速器进行辐照，剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 5 所示。

表 5: 辐照后, PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	37.2	36.8	37.1	36.9	36.7
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1212	1223	1227	1209	1242
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	25	19	20	20	19
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	7.4	6.9	7.1	7.0	7.0

实施例 8

称量 850g PET 和 150g IR,将 PET 和 IR 烘干后与 15g TMPTA、10g 滑石粉和 20g 亚磷酸三苯酯混合均匀,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 245℃,机头温度为 250℃,挤出的物料经活水冷却后切粒,得到母料;母料干燥至含水量小于 1.5‰后,在 N₂ 保护下用电子加速器进行辐照,剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 6 所示。

表 6: 辐照后, PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	38.1	37.9	37.7	37.3	37.4
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1182	1180	1203	1192	1186
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	142	157	150	147	144
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	40.6	41.3	37.4	38.6	42.6

实施例 9

称量 850g PET 和 150g POE,将 PET 和 POE 烘干后与 50g TAIC 、10g 纳米碳酸钙和 15g 亚磷酸三苯酯混合均匀,然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒,挤出温度为 240℃,机头温度为 250℃,挤出的物料经活水冷却后切粒,得到母料;母料干燥至含水量小于 1.5‰后,在 N₂ 保护下用电子加速器进行辐照,剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 7 所示。

表 7: 辐照后, PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	36.1	34.5	37.2	36.2	35.8
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1160	1172	1149	1166	1154
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	26	27	28	24	28
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	8.2	8.8	8.4	6.9	7.8

实施例 10

称量 800g PET、100g SEBS 和 100g POE,将 PET、SEBS 和 POE 烘干后与 55g PETA、10g 氮化硼和 15g 亚磷酸三苯酯混合均匀, 然后用双螺杆挤出机中熔融共混造粒, 挤出温度为 240℃, 机头温度为 250℃, 挤出的物料经活水冷却后切粒, 得到母料; 母料干燥至含水量小于 1.5‰后, 在 N₂ 保护下用电子加速器进行辐照, 剂量为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy、150kGy。其力学性能如表 8 所示。

表 8: 辐照后, PET 合金材料力学性能变化

测试指标	测试标准	单位	10kGy	30kGy	50kGy	100kGy	150kGy
拉伸强度	GB/T 1040.2	MPa	36.6	36.5	37.4	36.2	37.1
拉伸弹性模量	GB/T 1040.2	MPa	1229	1210	1224	1216	1232
断裂伸长率	GB/T 1040.2	%	21	23	19	23	22
Izod 缺口冲击强度	GB/T 1843	kJ/m ²	7.3	7.1	7.3	7.1	7.1