

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102051041 B

(45) 授权公告日 2012.09.26

(21) 申请号 200910109952.6

CN 101205469 A, 2008.06.25,

(22) 申请日 2009.10.29

CN 101415751 A, 2009.04.22,

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

审查员 杨欣

地址 518118 广东省深圳市龙岗区坪山镇横
坪公路 3001 号

(72) 发明人 贾健勇

(51) Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08K 5/3417 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1517402 A, 2004.08.04,

JP 57044626 A, 1982.03.13,

CN 101437884 A, 2009.05.20,

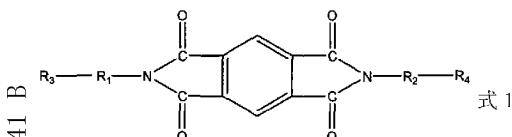
权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

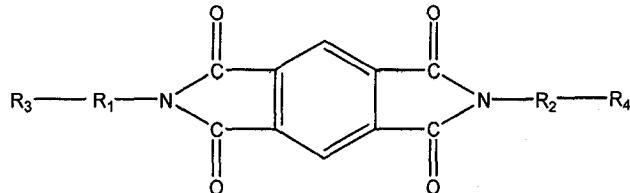
一种工程塑料原料、工程塑料及工程塑料的
制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种工程塑料原料，包括基体材料、增强剂、阻燃剂及交联剂，其中，基体材料为聚酰胺，交联剂为式 I 所示的化合物，其中，R₁、R₂分别独立选自 1,4-亚苯基、4,4'-亚联苯基、2,6-亚萘基、1,4-亚环己基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基或 1,4-亚丁基中的一种，R₃、R₄分别独立选自乙烯基、烯丙基、正烯丁基、异丁烯基或特戊烯基中的一种。同时提供了工程塑料及其制备方法，制备的工程塑料具有高的热变形温度，高的拉伸强度，高的弯曲强度和弯曲模量，高耐冲击强度等效果。



1. 一种工程塑料原料, 其特征在于, 包括基体材料、增强剂、阻燃剂及交联剂, 所述基体材料为聚酰胺, 所述交联剂为式 I 所示的化合物, 其中, R₁、R₂ 分别独立选自 1,4- 亚苯基、4,4' - 亚联苯基、2,6- 亚萘基、1,4- 亚环己基、1,2- 亚乙基、1,3- 亚丙基或 1,4- 亚丁基中的一种, R₃、R₄ 分别独立选自乙烯基、烯丙基、正烯丁基、异丁烯基或特戊烯基中的一种,

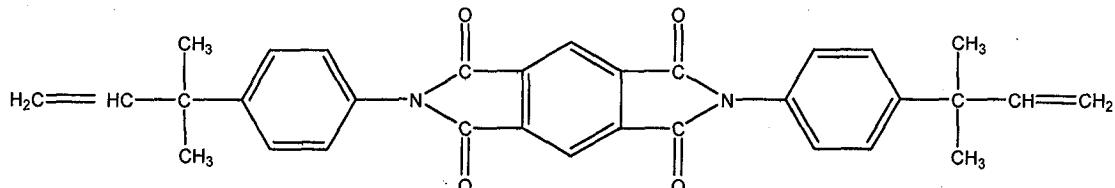


式 I。

2. 根据权利要求 1 所述的工程塑料原料, 其特征在于, 所述 R₁ 与 R₂ 相同, R₃ 与 R₄ 相同, 所述 R₁、R₂ 选自 1,4- 亚苯基、4,4' - 亚联苯基或 2,6- 亚萘基中的一种。

3. 根据权利要求 2 所述的工程塑料原料, 其特征在于, 所述交联剂选自 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺、1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4' - 特戊烯基 -4- 联苯基) 亚胺或 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (6- 特戊烯基 -2- 萘基) 亚胺中的一种或几种。

4. 根据权利要求 3 所述的工程塑料原料, 其特征在于, 所述交联剂为式 II 所示的 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺;



式 II

所述聚酰胺为聚己二酸己二胺。

5. 根据权利要求 4 所述的工程塑料原料, 其特征在于, 所述式 II 所示的 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺由均苯四甲酸二酐与 4- 特戊烯基苯胺缩合制得。

6. 根据权利要求 1 所述的工程塑料原料, 其特征在于, 以工程塑料原料的总量为基准, 所述工程塑料包括 40wt% -60wt% 的基体材料, 20wt% -30wt% 的增强剂, 15wt% -25wt% 的阻燃剂, 2wt% -15wt% 的交联剂。

7. 根据权利要求 1 所述的工程塑料原料, 其特征在于, 所述增强剂选自玻璃纤维、碳纤维或不锈钢纤维中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的工程塑料原料, 其特征在于, 所述阻燃剂选自磷酸金属盐、二磷酸金属盐或含氮化合物中的一种或几种。

9. 一种工程塑料, 其特征在于, 所述工程塑料为工程塑料原料经过交联反应得到, 所述工程塑料原料为权利要求 1-8 任意一项所述的工程塑料原料。

10. 一种工程塑料的制备方法, 其特征在于, 包括

a、将工程塑料原料混匀得混合物;

b、将混合物通过双螺杆机挤出;

c、将步骤 b 所得物质注塑;

d、对步骤 c 所得物质在真空条件下经 γ 射线辐照得工程塑料;

其中,所述工程塑料原料为权利要求 1-8 任意一项所述的工程塑料原料。

11. 根据权利要求 10 所述的工程塑料的制备方法,其特征在于,所述 γ 射线为 ^{60}Co γ 射线;所述 γ 射线的辐射剂量为 75-125kGy;所述辐照的时间为 1h-2.5h。

12. 根据权利要求 10 所述的工程塑料的制备方法,其特征在于,所述步骤 d 还包括在辐照后对物质进行真空退火处理,所述真空退火处理的温度为 120 °C -140 °C ,退火的时间为 3h-6h;

所述真空的真空度为 1×10^{-2} torr- 1×10^{-3} torr。

13. 根据权利要求 10 所述的工程塑料的制备方法,其特征在于,所述步骤 c 还包括对挤出物质进行切粒,后干燥除水;所述挤出的温度为 260 °C -280 °C ,挤出的速度为 200rpm-250rpm。

一种工程塑料原料、工程塑料及工程塑料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于工程塑料领域,尤其涉及一种工程塑料原料、工程塑料及工程塑料的制备方法。

背景技术

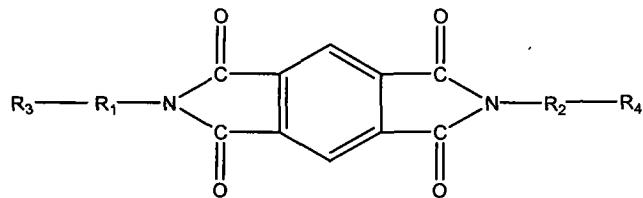
[0002] 聚酰胺材料,由于含有极性很强的酰胺基团,能形成氢键,具有:1、结晶度高,熔点明显,表面硬度大,耐磨损,摩擦系数小,有自润滑性和消音性。2、低温性能很好,有一定的耐热性。3、无毒、无臭、无霉烂,耐候性好。4、化学稳定性好,耐海水、耐溶剂、耐油。5、电绝缘性好等优点,其优异的耐磨性、耐化学药品性、高冲击、优良的热稳定性及良好的加工性能,使其在工艺制造中应用广泛,如在汽车、仪器仪表、机械、纺织等领域中,大多数采用这种材料作为零部件和结构件,逐渐替代重量大且成本高的金属材料,对材料的应用性能要求也不断提高。

[0003] 现有技术有通过在工程塑料的制备原料中添加交联剂,通过高能射线辐照交联对聚酰胺基体材料进行改性,例如有公开将三烯丙基异氰酸酯作为交联剂,通过 γ 射线辐照在PA6及PA66中形成交联网络结构,能很好的提高弯曲强度及弯曲模量,但此种交联剂在受到热激发或 γ 射线辐照的条件下形成的自由基并不稳定,相互之间容易发生耦合反应,很大程度的降低了与聚合物自由基发生交联反应的效率,导致其热变形温度并不理想,阻碍了这种材料的应用,例如在实际应用中,不可避免的存在组装,现有技术较普遍使用且技术成熟、组装牢固的方式,一般是焊接,这都需要材料至少具有短期的耐高温性能,才能使材料具有更好更广泛的应用。

发明内容

[0004] 本发明为解决以现有工程塑料原料所制备的工程塑料的热变形温度不高的问题,提供一种制备工程塑料的热变形温度较高和力学性能较好的工程塑料原料,包括基体材料、增强剂、阻燃剂及交联剂,其中,基体材料为聚酰胺,交联剂为式I所示的化合物,其中, R_1, R_2 分别独立选自1,4-亚苯基、4,4' -亚联苯基、2,6-亚萘基、1,4-亚环己基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基或1,4-亚丁基中的一种或几种, R_3, R_4 分别独立选自乙烯基、烯丙基、正烯丁基、异丁烯基或特戊烯基中的一种。

[0005]



[0006] 式 I

[0007] 本发明意外发现具有式I所示的化合物作为交联剂对聚酰胺基体材料进行交联改性,形成一种新的交联网络结构,能较好的提高材料的耐热性能和力学性能,同时与基体

材料的交联机率也较大,推测原因可能为经 γ 射线辐照后,聚酰胺的分子链受激产生自由基,而交联剂的两端含有烯键,自由基能较容易进攻交联剂两端的烯键,从而将聚酰胺分子链连接起来,形成一交联网络结构。改变基体材料的耐热性能和力学性能。

[0008] 本发明的另一个目的是提供一种工程塑料,工程塑料为工程塑料原料经过交联反应得到,其中,工程塑料原料为上述工程塑料原料。

[0009] 本发明同时提供了上述工程塑料的制备方法,包括

[0010] a、将工程塑料原料混匀得混合物;

[0011] b、将混合物通过双螺杆机挤出;

[0012] c、将步骤 b 所得物质注塑;

[0013] d、对步骤 c 所得试样在真空条件下经 γ 射线辐照得工程塑料,其中,工程塑料原料为上述工程塑料原料。

[0014] 本发明的制备方法简单易实现,且制备的工程塑料性能优良,能很好的应用于实际应用,特别是其热变形温度高,拉伸强度高,弯曲强度和弯曲模量高,耐冲击强度高等优点。

具体实施方式

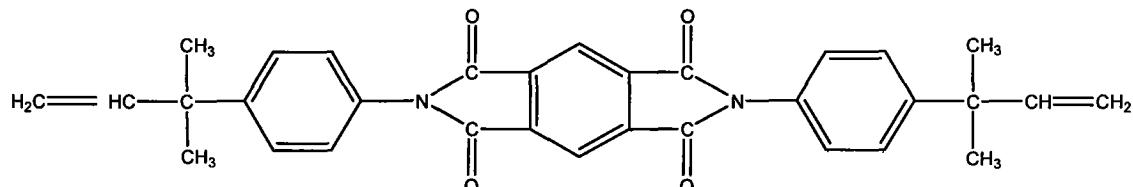
[0015] 本发明提供一种制备工程塑料的热变形温度较高和力学性能较好的工程塑料原料,包括基体材料、增强剂、阻燃剂及交联剂,其中,基体材料为聚酰胺,交联剂为式 I 所示的化合物,其中, R_1 、 R_2 分别独立选自 1,4- 亚苯基、4,4' - 亚联苯基、2,6- 亚萘基、1,4- 亚环己基、1,2- 亚乙基、1,3- 亚丙基或 1,4- 亚丁基中的一种或几种, R_3 、 R_4 分别独立选自乙烯基、烯丙基、正烯丁基、异丁烯基或特戊烯基中的一种。

[0016] 本发明进一步优选 R_1 与 R_2 相同, R_3 与 R_4 相同,即为对称结构,更优的实现链的网络结构,进一步优选 R_1 、 R_2 选自 1,4- 亚苯基、4,4' - 亚联苯基、2,6- 亚萘基中的一种或几种。进一步优化交联剂的结构,进一步提高与基体材料的交联率和链分子的网络结构,提高材料的性能。

[0017] 本发明进一步优选交联剂选自 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺、1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4' - 特戊烯基 - 4- 联苯基) 亚胺或 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (6- 特戊烯基 - 2- 萘基) 亚胺中的一种或几种。较易合成,产品率高,降低成本,同时与基体材料结合的网络结构,能进一步提高材料的热变形温度和力学性能。

[0018] 进一步优选交联剂为式 II 所示的 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺,其中,1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺的来源本发明没有特别限制,可以自己制备也可以市购,本发明进一步优选 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺通过自己制备,可以由均苯四甲酸二酐与 4- 特戊烯基苯胺通过脱水缩合制得,制备方法简单易得,且制备的产品性能优异,能得到很好的应用。

[0019]



[0020] 式 II

[0021] 其中，优选聚酰胺为聚己二酸己二胺，进一步优化网络结构，进一步提高材料的耐热性能和机械性能。

[0022] 本发明以工程塑料原料的总量为基准，优选工程塑料包括 40wt% -60wt% 的基体材料，20wt% -30wt% 的增强剂，15wt% -25wt% 的阻燃剂，2wt% -15wt% 的交联剂，进一步提高机械性能和耐热性能。

[0023] 其中，本发明的增强剂可以选自本领域技术人员公知的各种增强剂，例如可以选自玻璃纤维、碳纤维或不锈钢纤维中的一种或几种。本发明进一步优选为玻璃纤维。

[0024] 其中，阻燃剂可以选自本领域技术人员公知的各种阻燃剂，例如，可以选自磷酸金属盐、二磷酸金属盐或含氮化合物中的一种或几种。

[0025] 其中，本发明对其他改性添加剂等没有特别限制，可以根据实际需要采用本领域技术人员公知的各种改性添加剂，例如本发明可以进一步优化抗氧化性能，可以添加抗氧化剂。

[0026] 本发明同时提供了上述工程塑料原料制备工程塑料的方法，包括

[0027] a、将工程塑料原料混匀得混合物；

[0028] b、将混合物通过双螺杆机挤出；

[0029] c、将步骤 b 所得物质注塑；

[0030] d、对步骤 c 所得物质在真空条件下经 γ 射线辐照得工程塑料。

[0031] 其中， γ 射线本发明可以采用本领域技术人员公知的各种 γ 射线，例如本发明可以优选为 ^{60}Co γ 射线。本发明为优化聚己二酰己二胺的机械性能和耐热性能，可以优选 γ 射线辐射的剂量为 75kGy-175kGy，进一步优选为 75kGy-125kGy；辐照的时间为 1h-3.5h，进一步优选为 1h-2.5h。

[0032] 本发明优选步骤 d 还包括在辐照后对物质进行真空退火处理，真空退火处理的温度为 120°C -140°C，退火的时间为 3h-6h，可以采用一步退火，也可以采用性能优良的多步逐步退火等，进一步优化性能。

[0033] 其中，本发明优选真空的真空度为 1×10^{-2} torr- 1×10^{-3} torr。

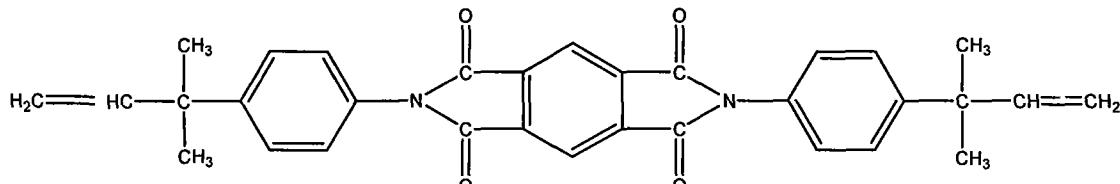
[0034] 本发明优选步骤 c 还包括对挤出物质进行切粒，后干燥除水等后续处理，优化材料的性能；其中挤出的温度优选为 260°C -280°C，挤出的速度优选为 200rpm-250rpm。

[0035] 下面结合实施例对本发明做进一步详述。

[0036] 实施例 1

[0037] 将质量分数为 46.5% 的聚己二酸己二胺（型号 PA66 27AE1 购自 Rhodia 公司）、25% 的玻璃纤维（型号 EC10-4.5mm-983 购自 Vetrotex 公司）、18.5% 的磷系无卤阻燃剂 Exolit OP1312（购自 Clariant 公司）及 10.0% 的下式所示的 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺交联剂（通过一摩尔的均苯四甲酸二酐与两摩尔的 4- 特戊烯基苯胺通过脱水缩合而得）在高速搅拌机中搅拌并混合均匀，将混合物通过双螺杆挤出机于 270°C 下在 200 转每分钟的挤出速率下挤出并切粒，所得粒料在 100°C 下干燥除去残留的水，最后注塑成型，于室温中在真空 (1×10^{-2} torr) 下通过辐照剂量为 100kGy 的 ^{60}Co γ 射线辐照 1h，辐照后的样品于 120°C 下真空中退火 4h，制备得工程塑料。

[0038]



[0039] 实施例 2

[0040] 采用与实施例 1 相同的方法制备工程塑料,不同的工程塑料的原料中交联剂为 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (3,3- 二甲基烯戊基) 亚胺。

[0041] 实施例 3

[0042] 采用与实施例 1 相同的方法制备工程塑料,不同的工程塑料的原料为质量分数为 51.5% 的聚己二酸己二胺、25% 的玻璃纤维、18.5% 的磷系无卤阻燃剂 Exolit OP1312 及 5% 的式 II 所示的 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺交联剂。

[0043] 实施例 4

[0044] 采用与实施例 1 相同的方法制备工程塑料,不同的工程塑料的原料为质量分数为 44% 的聚己二酸己二胺、25% 的玻璃纤维、17% 的磷系无卤阻燃剂 ExolitOP1312 及 14% 的式 II 所示的 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺交联剂。

[0045] 实施例 5

[0046] 采用与实施例 1 相同的方法制备工程塑料,不同的工程塑料的原料为质量分数为 39% 的聚己二酸己二胺、25% 的玻璃纤维、18% 的磷系无卤阻燃剂 ExolitOP1312 及 18% 的式 II 所示的 1,2,4,5- 苯四甲酰 - 二 (4- 特戊烯基苯基) 亚胺交联剂。

[0047] 实施例 6

[0048] 采用与实施例 1 相同的方法制备工程塑料,不同的是 γ 射线的辐照剂量为 75kGy。

[0049] 实施例 7

[0050] 采用与实施例 1 相同的方法制备工程塑料,不同的是 γ 射线的辐照剂量为 125kGy。

[0051] 对比例 1

[0052] 采用与实施例 1 相同的方法制备工程塑料,不同的是工程塑料的原料中交联剂为三烯丙基异氰酸酯。

[0053] 性能测试 :

[0054] 拉伸强度 :对实施例 1-8 及对比例 1 制备的工程塑料根据 ISO 标准 527/1 进行拉伸强度测试,测试结果如表 1 ;

[0055] 断裂伸长率 :对实施例 1-8 及对比例 1 制备的工程塑料根据 ISO 标准 527/1 进行断裂伸长率测试,测试结果如表 1 ;

[0056] 弯曲强度 :对实施例 1-8 及对比例 1 制备的工程塑料根据 ISO 178 进行弯曲强度测试,测试结果如表 1 ;

[0057] 弯曲模量 :对实施例 1-8 及对比例 1 制备的工程塑料根据 ISO 178 进行弯曲强度测试,测试结果如表 1 ;

[0058] 缺口冲击强度 :对实施例 1-8 及对比例 1 制备的工程塑料根据 ISO 180-1A 进行缺口冲击强度测试,测试结果如表 1 ;

[0059] 无缺口冲击强度 :对实施例 1-8 及对比例 1 制备的工程塑料根据 ISO 180-1C 进行

无缺口冲击强度测试,测试结果如表 1;

[0060] 热变形温度:对实施例 1-8 及对比例 1 制备的工程塑料根据 ISO 75 进行无热变形温度测试,测试结果如表 1。

[0061] 表 1

[0062]

工程塑料	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa	缺口冲击强度 /kJ/m ²	无缺口冲击强度 /kJ/m ²	热变形温度 /℃
实施例 1	97	2.5	126	7600	5.8	24	179
实施例 2	88	3.3	116	6900	4.7	16	166
实施例 3	79	3.6	102	6300	4.4	13	158
实施例 4	115	1.6	144	8400	7.3	32	194
实施例 5	113	1.7	145	8400	7.5	33	193
实施例 6	78	3.8	102	6100	4.1	12	155
实施例 7	74	3.7	98	6100	4.1	12	155
对比例 1	76	3.8	99	6100	4.0	11	154

[0063] 从上表可以看出本发明制备的工程塑料性能优良,能很好的应用于实际应用,特别是其热变形温度高,拉伸强度高,弯曲强度和弯曲模量高,耐冲击强度好。