



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104817841 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201510067483. 1

C08K 5/053(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 02. 09

(71) 申请人 上海金发科技发展有限公司

地址 201714 上海市青浦区朱家角工业园区
康园路 88 号

(72) 发明人 林洁龙 王定华 丁正亚 肖军华
李志路 刘晓亮

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 翁若莹

(51) Int. Cl.

C08L 77/06(2006. 01)

C08L 77/02(2006. 01)

C08L 35/00(2006. 01)

C08L 53/00(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

C08K 7/14(2006. 01)

C08K 5/092(2006. 01)

C08K 5/17(2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

一种聚酰胺组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚酰胺组合物及其制备方法。所述的高熔体强度的聚酰胺组合物,其特征在于,包含热塑性聚酰胺树脂和马来酸酐共聚物,其中,所述的马来酸酐共聚物由马来酸酐和一种或两种含有烯基的单体通过交替共聚或嵌段共聚获得。本发明具有较高熔体强度和抗水解性能。

1. 一种聚酰胺组合物,其特征在于,包含热塑性聚酰胺树脂和马来酸酐共聚物,其中,所述的马来酸酐共聚物由马来酸酐和一种或两种含有烯基的单体通过交替共聚或嵌段共聚获得。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的含有烯基的单体选自乙烯、丙烯、异丙烯、异丁烯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸腈。

3. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的马来酸酐共聚物中的马来酸酐的含量大于 1%。

4. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的马来酸酐共聚物的添加量为聚酰胺组合物的总重量的 0.01-10wt%。

5. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的聚酰胺组合物还含有抗水解改善剂。

6. 如权利要求 5 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的抗水解改善剂为长碳链脂肪族二元羧酸、长碳链脂肪族二元胺或长碳链脂肪族二元醇中的至少一种。

7. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的抗水解改善剂的添加量为聚酰胺组合物总重量的 0.01-10wt%。

8. 如权利要求 1 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的聚酰胺组合物还包含填充剂、阻燃剂、热稳定剂或抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、抗冲击改性剂、紫外吸收剂、受阻胺光稳定剂以及着色剂中的至少一种。

9. 如权利要求 8 所述的聚酰胺组合物,其特征在于,所述的热稳定剂或抗氧化剂为 CuI 和 KI 复合热稳定剂、受阻酚、亚磷酸酯、硫醚和多芳香胺中的至少一种。

10. 权利要求 1 所述的一种聚酰胺组合物的制备方法,其特征在于,具体步骤包括:将热塑性聚酰胺树脂和马来酸酐共聚物进行共混及双螺杆挤出,获得聚酰胺组合物。

一种聚酰胺组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺组合物的改性领域,特别涉及应用于汽车零部件的聚酰胺组合物改性领域,具体地,涉及一种具有高熔体强度抗水解的挤塑吹塑发泡多元应用的聚酰胺组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚酰胺组合物由于具有优异的机械性能、耐化学品性、可加工性、耐热氧化性能,使它们常用于对工作环境要求比较苛刻的电子电器、机动车行业,其中以机动车发动机周边的应用尤为常见。为了实现轻量化达到节能减排降低成本的目的,越来越多的汽车金属部件被尼龙替换。但随着部件结构的特殊性,越来越多地要求尼龙满足更多的应用加工方式,例如吹塑、挤出、发泡,他们具有简单快速成型、连续生产化、生产效率高、加工成本低、更加轻量化的特点。普通的尼龙复合材料,由于不具备合适的分子量和分子结构以及合适的助剂,无法满足加工方式日趋多元化的需求。

[0003] CN 201210199594 提供一种增强型尼龙进气管吹塑专用复合材料使用改性剂选自 ABS、HDPE、PBT、PET 或其任意组合物,提高尼龙的抗冲击性能,同时改变熔融黏度-温度特性;使用 POE、TPE、EPDM 或他们的马来酸酐接枝物以任意混合提高相容性,但并未涉及提高熔体强度的任何改性方法。对于用于吹塑成型进气歧管,熔体强度未经改善的尼龙复合材料会出现制件壁厚不均、熔垂严重甚至加工过程熔体破裂等现象。

[0004] CN103937231A 提供一种用于挤出成型的玻纤增强尼龙复合物及其制备方法和应用,使用扩链剂选自环氧树脂、双羧基官能团封端聚碳酸酯、乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物中的一种或几种的混合物;优选为环氧值为 100~400 的双酚 A 型环氧树脂;并未对乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯马来酸酐共聚物的结构做充分的说明,且未有实施例支持。对于使用环氧树脂做扩链剂会存在粘度过高,流动性差且纤维外漏严重,表面光泽度差的现象。

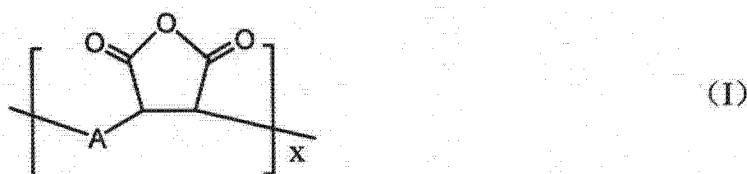
[0005] 本发明提供一种耐高温抗水解的挤出吹塑发泡多元应用的聚酰胺组合物和制备方法,通过共同使用马来酸酐交替或嵌段共聚物与长碳链脂肪族二元胺和/或长碳链脂肪族二元酸和/或长碳链脂肪族二元醇获得协效作用,在合适的配比的基础上,由于该长碳链脂肪族化合物具有活跃的端基与马来酸酐交替或嵌段共聚物和聚酰胺发生反应,并有效形成网络超支化结构化合物,获得具有改善流动性和高熔体强度的聚酰胺组合物,因此具有无玻纤外漏且表面光泽度高的良好表面外观。由于特定的马来酸酐交替或嵌段共聚物含有多个反应性功能基团,亦有利于使本来聚酰胺的线形结构通过交联形成超支化的大分子结构,与长碳链脂肪族化合物反应获得大量长支链有利于提高分子的缠结。相比普通的马来酸酐接枝共聚物,本发明使用的马来酸酐交替或嵌段共聚物,不仅可充当相容剂,而且具有高浓度的反应位点。本发明所提供的聚酰胺组合物具有足够的熔体强度,满足挤塑吹塑发泡多元应用。由于长碳链脂肪族结构和马来酸酐交替或嵌段共聚物的引入,使得聚酰胺组合物的亲水性官能团的浓度降低表现为抗水解能力大幅度提高的优异效果。

发明内容

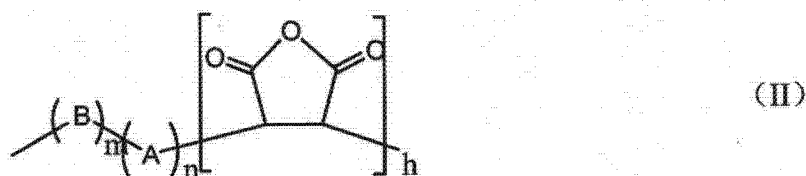
[0006] 本发明的目的是提供一种高熔体强度的抗水解的挤塑吹塑发泡多元应用的聚酰胺组合物及其制备方法。

[0007] 为了达到上述目的,本发明提供一种聚酰胺组合物,其特征在于,包含热塑性聚酰胺树脂和马来酸酐共聚物,其中,所述的马来酸酐共聚物由马来酸酐和一种或两种含有烯基的单体通过交替共聚或嵌段共聚获得。

[0008] 优选地,所述的马来酸酐共聚物的结构如式(I)或(II)所示:



[0009]



[0010] 其中,A和B相同或不同,h、n和m为大于或等于1的整数,h、n和m相同或不同,x为大于或等于1的整数。所述的式(I)代表交替共聚结构,式(II)代表嵌段共聚结构。

[0011] 优选地,所述的x为不小于100的整数,更优选为不小于200的整数,最优选为200-800的整数。

[0012] 优选地,所述的h、n和m皆为100-800之间的整数。

[0013] 优选地,所述的马来酸酐共聚物通过本体聚合方式获得。

[0014] 优选地,所述的含有烯基的单体选自乙烯、丙烯、异丙烯、异丁烯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯腈。

[0015] 优选地,所述的马来酸酐共聚物中的马来酸酐的含量大于1%。更优选地,所述的马来酸酐共聚物中的马来酸酐含量大于5%,进一步优选地,马来酸酐共聚物中的马来酸酐含量大于10%,特别优选地,马来酸酐共聚物中的马来酸酐含量大于20%,尤其优选地,马来酸酐共聚物中的马来酸酐含量大于60%;

[0016] 优选地,所述的马来酸酐共聚物的添加量为聚酰胺组合物的总重量的0.01-10wt%,更优选为0.05-6wt%,特别优选为0.1-5wt%。

[0017] 优选地,所述的热塑性聚酰胺树脂为通过至少一种脂肪族或脂环族的或芳基脂肪族的二羧酸与脂肪族的或脂环族的或芳基脂肪族的二胺的缩聚作用获得的聚酰胺类(如聚酰胺46、聚酰胺66,聚酰胺610,聚酰胺612、聚酰胺1010、聚酰胺6T(对苯二甲酸)、聚酰胺6I(间苯二甲酸)、聚酰胺9T、聚酰胺10T、聚酰胺MXD6(MXD为间亚二甲苯二胺)以及共混物),聚萘亚甲基酰胺类(如PA10N、PA11N、PA12N),聚芳酰胺类(如芳纶),或其共混物以及共聚酰胺(比如:PA6T/6I,PA6T/6I/66,PAMXD6/MXD1);或者为通过将至少一种氨基酸或内酰胺与其本身进行缩聚而获得的聚酰胺,对于这种氨基酸有可能是通过内酰胺环的水解打开而产生(如PA6、PA7、PA11、PA12或者PA13),或者其共混物以及其共聚酰胺(比如PA66/6,PA6/12,PA6/10)。

[0018] 优选地,所述的热塑性聚酰胺树脂为 PA6、PA66 和 PA6/66 中的至少一种。

[0019] 优选地,所述的聚酰胺组合物还含有抗水解改善剂。

[0020] 更优选地,所述的抗水解改善剂为长碳链脂肪族二元羧酸、长碳链脂肪族二元胺或长碳链脂肪族二元醇中的至少一种。进一步优选地,所述的抗水解改善剂选自 9-15 个碳的二元羧酸或二元胺或二元醇的至少一种。特别优选地,所述的抗水解改善剂为 1,9-壬二酸,1,10-癸二酸,1,11-十一碳二元酸,1,12-十二碳二元酸,1,9-壬二胺,1,10-癸二胺,1,11-十一碳二元胺,1,12-十二碳二元胺,1,9-壬二醇,1,10-癸二醇,1,11-十一碳二元醇和 1,12-十二碳二元醇中的至少一种。

[0021] 更优选地,所述的抗水解改善剂的添加量为聚酰胺组合物总重量的 0.01-10wt%,更优选为 0.05-6wt%,特别优选为 0.1-2wt%。

[0022] 优选地,本发明所述的聚酰胺组合物还包含填充剂、阻燃剂、热稳定剂或抗氧化剂、抗静电剂、发泡剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、抗冲击改性剂、紫外吸收剂、受阻胺光稳定剂以及着色剂中的至少一种。

[0023] 优选地,所述的热稳定剂或抗氧化剂为 CuI 和 KI 复合热稳定剂、受阻酚、亚磷酸酯、硫醚和多芳香胺中的至少一种。

[0024] 根据一种变体,所述的热稳定剂或抗氧化剂为 CuI 和 KI 复合热稳定剂,其添加量为聚酰胺组合物总重量的 0.05-2%,进一步优选为 0.1-1.5%,特别优选为 0.3-1%。

[0025] 根据另一种变体,所述的聚酰胺组合物含有极少量甚至零含量的 CuI 和 KI 复合热稳定剂。

[0026] 本发明的聚酰胺组合物还可包含极少量甚至零含量的受阻酚、亚磷酸酯、硫醚和多芳香胺中的至少一种。

[0027] 术语“极少量”指的是相对于所述的聚酰胺组合物的总重量而言按重量计小于或等于 0.5%,特别是小于或等于 0.3%,尤其是小于或等于 0.1%,甚至是小于或等于 0.05%。

[0028] 更优选地,所述的受阻酚为 1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(CAS:1843-03-4),1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸(CAS:27676-62-6),4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)(CAS:85-60-9), β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(CAS:2082-79-3),四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(CAS:6683-19-8),3,9-双[1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(CAS:90498-90-1)和 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯(CAS:1709-70-2)中的至少一种。

[0029] 更优选地,所述的亚磷酸酯为双十八烷基季戊四醇双亚磷酸酯(CAS:3806-34-6),双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯(CAS:80693-00-1),2-2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基-苯基)-2-乙基己基亚磷酸酯(CAS:126050-54-2),亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(CAS:31570-04-4),亚磷酸三壬基苯酯(CAS:26523-78-4)和 4,4'-对开异丙基二苯基 C12-15-醇亚磷酸酯(CAS:96152-48-6)中的至少一种。

[0030] 更优选地,所述的硫酯为季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)(CAS:29598-76-3)。

[0031] 更优选地,所述的多芳香胺为 4,4'-二(苯基异丙基)二苯胺(CAS:10081-67-1)。

[0032] 更优选地,所述的成核剂为颗粒粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的无机成核剂、有机成核剂或它们中的一种或两种组成的复合成核剂,所述的成核剂的使用量为 $0.1\sim 0.6\text{wt}\%$ (以聚酰胺组合物总重为基准)。所述的无机成核剂优选为滑石粉,蒙脱土和碳酸钙中的至少一种。所述的有机成核剂为苯甲酸钠,山梨醇二苄酯和羧酸钠盐中的至少一种。

[0033] 更优选地,所述的填充剂为纤维状填充剂、非纤维状填充剂以及聚合物填充剂中的至少一种。所述的纤维状填充剂优选为玻璃纤维、碳纤维、晶须、硅灰石和有机纤维中的至少一种。所述的非纤维状填充剂为粒状、层状填充剂、纳米填充剂,优选为氧化铝、炭黑、粘土、磷酸锆、高岭土、碳酸钙、铜、硅藻土、石墨、云母、硅石、二氧化钛、沸石、滑石中的至少一种。所述的聚合物填充剂为玻璃珠和玻璃粉末中的至少一种。

[0034] 特别优选地,所述的填充剂为玻璃纤维,可以为玻璃短切纤维和玻璃长纤维的至少一种,尤其适合添加广泛应用的玻璃短切纤维,这种纤维具有在 $7\mu\text{m}$ 与 $14\mu\text{m}$ 之间的直径并且小于 5mm 的长度。

[0035] 更优选地,所述的填充剂的用量为聚酰胺组合物总重量的 0% 至 60% ,特别优选地,所述的填充剂的用量为聚酰胺组合物总重量的 $10\%-40\%$ 。

[0036] 更优选地,所述的抗冲击改性剂为可作为弹性体基体进行改性的聚合物以及弹性体基体通过接枝或共聚功能性官能团所形成的产物中的至少一种。

[0037] 所述的可作为弹性体基体进行改性的聚合物为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异戊二烯、乙烯-丙烯橡胶 (EPR)、乙烯-丙烯-二烯 (EPDM) 橡胶、乙烯-丁烯橡胶、乙烯-丙烯酸酯橡胶、丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯-丙烯酸酯橡胶、乙烯-辛烯橡胶、丁二烯丙烯腈橡胶、乙烯-丙烯酸 (EAA) 产物、乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 产物、乙烯-丙烯酸酯 (EAE) 产物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS) 共聚物、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS) 类型的核/壳弹性体、或以上列出的至少两种弹性体的混合物。所述的弹性体基体通过接枝或共聚功能性官能团所形成的产物中的功能性官能团用于实现弹性体基体与聚酰胺组分之间的相互作用,提高弹性体基体与聚酰胺的相容性,包括:羧酸、羧酸盐,酯比如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,离子聚合物,缩水甘油基比如环氧基团,缩水甘油酯,酐比如马来酸酐,噁唑啉,马来酰亚胺,或其混合物。

[0038] 具体地,所述的抗冲击改性剂为乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三聚物,乙烯-丙烯酸丁酯共聚物,乙烯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,乙烯-马来酸酐共聚物,马来酸酐接枝的乙烯-丙烯-二烯烃共聚物,马来酸酐接枝的苯乙烯-马来酰亚胺共聚物,马来酸酐改性苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物,马来酸酐接枝的苯乙烯-丙烯腈共聚物,马来酸酐接枝的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,以及它们的氢化物中的至少一种。

[0039] 更优选地,所述的抗冲击改性剂的用量为聚酰胺组合物总重量的 0% 至 20% ,特别优选地,所述的抗冲击改性剂的用量为聚酰胺组合物总重量的 $0\%-10\%$ 。

[0040] 本发明还提供了上述的一种聚酰胺组合物的制备方法,其特征在于,具体步骤包括:将热塑性聚酰胺树脂和马来酸酐共聚物进行共混及双螺杆挤出,获得聚酰胺组合物。

[0041] 本发明所涉及的一种聚酰胺组合物是将参与在该组合物中的各组分通过某些或所有组分冷预混和/或熔融共混的方式获得,根据各组分的性质,各组分在混合过程中受

到一定程度的加热与剪切。通常使用挤出设备进行对材料的加热熔融混合挤出,其中各组分可同时或按一定的顺序引入。各组分可以以任何存在形式参与混合,包括固体、液体、不同外观的固体形态,包括粉末、颗粒、片层结构、纤维状、针状结构等。在双螺杆挤出设备将各组分经过同时或顺序地加热熔融混合剪切挤出后,经冷却后切成粒料获得这种聚酰胺组合物,通过熔融该粒料并将融化后的组合物送进成型设备获得模制品。其中模制成型过程可包括:注塑、挤塑、吹塑,及包含任何发泡方式的模制成型过程。

[0042] 本发明所涉及的聚酰胺组合物,具有3级以上的熔体强度,熔体强度评级方法采用长径比为32的单螺杆挤出机,模头6cm×6cm(3mm厚)矩形模头,熔融段温度设定为280℃,模头温度300℃,转速设定为250rpm/min。根据离开模头后熔体的形状分级:熔体强度1级为熔体离开模头后保持矩形形状<1cm且不断裂;熔体强度2级为熔体离开模头后保持矩形形状1cm-4cm且不断裂;熔体强度3级为熔体离开模头后保持矩形形状4cm-6cm且不断裂;熔体强度4级为熔体离开模头后保持矩形形状6cm-8cm且不断裂;熔体强度5级为熔体离开模头后保持矩形形状>8cm且不断裂。

[0043] 本发明涉及的聚酰胺组合物用于长期暴露在高温湿环境下,与普通的聚酰胺组合物相比具有更高的抗水解能力。所述的高湿热环境包括水/乙二醇冷却回路、油回路或空气回路的环境。具体物品包括:进气歧管、废气再循环冷却器、增压空气冷却器、排气消声器、涡轮增压空气管、谐振器、发动机支架、油盘、滤油器、气缸罩盖、变速器、前盖板、散热器水槽、恒温器、水箱以及相关联的储存输送气、油、冷却液的管道或制件。所述的抗水解是指抵抗由于水或醇类物质对聚酰胺的水解断链。耐高温抗水解能力根据ISO 527-2/1A,通过模制成型制备的4mm厚测试棒在长期浸泡130℃的乙二醇/水混合溶液后的拉伸强度保持率进行评估。

[0044] 本说明书中使用了特定的术语以便帮助理解本发明的原理。然而,应当理解,并不想通过使用这些特定的术语来限定本发明的范围。术语“和/或”包括“和”、“或”的含义,以及与这个术语相关连的要素的所有其他可能的组合。

[0045] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0046] 通过共同使用马来酸酐交替或嵌段共聚物与长碳链脂肪族二元胺和/或长碳链脂肪族二元酸和/或长碳链脂肪族二元醇获得协效作用,在合适的配比的基础上,由于该长碳链脂肪族化合物具有活跃的端基与马来酸酐交替或嵌段共聚物和聚酰胺发生反应,并有效形成网络超支化结构化合物,获得具有改善流动性和高熔体强度的聚酰胺组合物,因此具有无玻纤外漏且表面光泽度高的良好表面外观。由于特定的马来酸酐交替或嵌段共聚物含有多个反应性功能基团,亦有利于使本来聚酰胺的线形结构通过交联形成超支化的大分子结构,与长碳链脂肪族化合物反应获得大量长支链有利于提高分子的缠结。相比普通的马来酸酐接枝共聚物,本发明使用的马来酸酐交替或嵌段共聚物,不仅可充当相容剂,而且具有高浓度的反应位点。本发明所提供的聚酰胺组合物具有足够的熔体强度,满足挤塑吹塑发泡多元应用。由于长碳链脂肪族结构和马来酸酐交替或嵌段共聚物的引入,使得聚酰胺组合物的亲水性官能团的浓度降低表现为抗水解能力大幅度提高的优异效果。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明

而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0048] 实施例和对比例中所用的各原料如下:

[0049] PA66-1,数均分子量 20000,相对粘度 2.4(苏威集团);

[0050] PA66-2,数均分子量 56000,相对粘度 4.0(苏威集团);

[0051] PA6-1,数均分子量 21000,相对粘度 2.4(DSM 集团);

[0052] PA6-2,数均分子量 56000,相对粘度 4.0(BASF 集团);

[0053] 短切玻纤(台湾必成,HP378632MM);

[0054] 黑种(英国高莱 COLLOIDS, PE48);

[0055] 润滑剂 OP WAX(科莱恩, Licowax OP);

[0056] 抗水解改善剂 AH-1 :1,11- 十一碳二元酸(青岛精科仪器试剂有限公司);

[0057] 抗水解改善剂 AH-2 :1,10- 癸二胺(上海思域化工科技有限公司);

[0058] 抗水解改善剂 AH-3 :1,9- 壬二醇(济南谷瑞特化工有限公司)

[0059] 抗氧剂:Ingranox 1098;

[0060] 抗冲击改性剂:POE-g-MAH,6R216,(陶氏);

[0061] 马来酸酐共聚物 MAH-1, 乙烯马来酸酐共聚物,马来酸酐含量 95%, A-C573A(霍尼韦尔), 乙烯马来酸酐交替共聚物,马来酸酐: 乙烯的摩尔比例大于 1 : 1, 粘度为 600cps(140℃)。

[0062] 马来酸酐共聚物 MAH-2, 丙烯马来酸酐共聚物,马来酸酐含量 70%, A-C907P(霍尼韦尔), 丙烯-马来酸酐交替共聚物,粘度为 350cps(190℃)。

[0063] 马来酸酐共聚物 MAH-3, 苯乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐嵌段共聚物,马来酸酐含量 25%, M3022(益晨化工), 苯乙烯: 丙烯酸酯: 马来酸酐的摩尔比例约为 1 : 1 : 1。

[0064] 实施例 1-14

[0065] 实施例 1-14 中的聚酰胺组合物,依次由表 1-2 中的 E1-E14 栏的原料制成。其制备方法为:

[0066] 在挤出之前,将热塑性聚酰胺树脂粒料经干燥至水分含量低于 1500ppm,后将除玻纤外的各成分按比例共混并投入双螺杆挤出机的主喂料器,经双螺杆挤出造粒,加工条件为:一区温度 240℃,二区温度 260℃,三区温度 260℃,四区温度 260℃,五区温度 260℃,六区温度 270℃,七区温度 270℃,八区温度 275℃,九区温度 280℃;主机转速 350 转/分钟。玻纤在第五区由侧喂料加入。经过挤出冷却造粒形成高熔体强度的聚酰胺组合物粒料。在进行注塑模制之前,将这些粒料进行干燥至水分含量低于 1500ppm。

[0067] 对比例 1-6

[0068] 对比例 1-6 中的聚酰胺组合物,依次由表 1-2 中的 C1-C6 栏的成分构成。

[0069] 上述聚酰胺组合物的制备方法与实施例 E1-E13 相同。

[0070] 耐水解性能评价:

[0071] 根据 ISO 527-2/1A,通过模制成型制备的 4mm 厚测试棒、宽度 10mm,测试速度 5mm/min,测试 23℃在空气中的醇解前及醇解后拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EL)(至少 5 个相同组成和形状样品测试结果的平均值)。醇解通过往高压反应釜中加入乙二醇/水比例为

1 : 1 的混合溶液,加入模制成型的测试棒,调节温度为 130℃进行测试,在达到设定的醇解时间 1000h 后将高压反应釜温度冷却至室温后取出测试棒,将其表面的溶剂擦除,用铝箔袋热密封,防止在评价力学性能之前与空气进行湿度交换。与醇解前的对应力学性能比较,计算出拉伸强度和断裂伸长率的保持率,并以百分比表示。

[0072] 熔体强度评级 :

[0073] 采用长径比为 32 的单螺杆挤出机,模头 6cm×6cm(3mm 厚) 矩形模头,熔融段温度设定为 280℃,模头温度 300℃,转速设定为 250rpm/min。根据离开模头后熔体的形状分级 :熔体强度 1 级为熔体离开模头后保持矩形形状 < 1cm 且不断裂 ;熔体强度 2 级为熔体离开模头后保持矩形形状 1cm-4cm 且不断裂 ;熔体强度 3 级为熔体离开模头后保持矩形形状 4cm-6cm 且不断裂 ;熔体强度 4 级为熔体离开模头后保持矩形形状 6cm-8cm 且不断裂 ;熔体强度 5 级为熔体离开 模头后保持矩形形状 > 8cm 且不断裂。

[0074] 下表 1 中,实施例 (E) 与对照例 (C) 的力学性能和特性进行对照 :

[0075] 表 1

[0076]

	C1	E1	E2	C2	E3	C3	E5	E6	E7
PA66-1 (%)	63.5		53.5		60	88.5	77.5		
PA66-2 (%)		61.5		62				86.4	85.5
玻纤 (%)	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0				
POE-g- MAH						10	10	10	10
黑种 (%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
OP WAX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ingranox 1098	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
MAH-1		2.0			2.0				
MAH-2								2.0	2.0
MAH-3			10.0				10.0		
AH-1				1.5	1.5			0.1	
AH-2									1.0
AH-3							1.0		
初始性 能									
TS(MPa)	195	200	205	190	210	71	80	75	79
EL (%)	6.5	8.0	5.4	8.0	6.5	25	30	28	32

[0077]

水解测试后									
TS(MPa)	85	101	113	95	125	24	50	48	45
EL (%)	3.0	4.0	3.5	4.0	5.5	10	20	18	17
TS 保持率	43.6%	50.5%	55.1%	50%	59.5%	33.8%	62.5%	64.0%	57.0%
EL 保持率	46.2%	50.0%	64.8%	50%	84.6%	40.0%	66.7%	64.3%	53.1%
熔体强度	2 级	4 级	4 级	3 级	4 级	2 级	4 级	4 级	4 级
外观	差	差	差	佳	佳	佳	佳	佳	佳

[0078] 组分以重量百分比(%)计。

[0079] 可以观察到使用本发明对聚合方式及马来酸酐含量有特定要求的马来酸酐交替或嵌段共聚物使得聚酰胺组合物的熔体强度由 2 级提升到了 4 级;根据本发明所述的具有耐高温抗水解的挤塑吹塑发泡多元应用的聚酰胺组合物,使用对聚合方式及马来酸酐含量有特定要求的马来酸酐交替或嵌段共聚物及具有反应性官能团的长链脂肪族化合物具有意外的协效作用,获得具有高熔体强度且表面无浮纤且具有抗水解能力高的聚酰胺组合物。由于抗水解改性剂的引入并降低聚酰胺组合物的吸湿性能获得优异的抗水解性能。

[0080] 下表中,实施例(E)与对照例(C)的力学性能和特性进行对照

[0081] 表 2

[0082]

	C4	E8	E9	C5	E10	C6	E11	E12	E13
PA6-1 (%)	63.5			62	60	88.5	77.5		
PA6-2 (%)		61.5	53.5					86.4	85.5
玻纤	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0				

[0083]

(%)									
POE-g-MAH						10	10	10	10
黑种 (%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
OP WAX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ingranox 1098	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
MAH-1		2.0			2.0				
MAH-2								2.0	2.0
MAH-3			10.0				10.0		
AH-1				1.5	1.5			0.1	
AH-2									1.0
AH-3							1.0		
初始性能									
TS(MPa)	185	193	198	185	200	71	75	76	80
EL (%)	6.5	8	5.4	8	6.5	28	29	27	26
水解测试后									
TS(MPa)	80	101	105	90	110	24	40	43	41
EL (%)	3	4	2.9	3.6	5	9	15	15	17
TS 保持率	43.24 %	52.33 %	53.03 %	48.65 %	55.00 %	33.80 %	53.33 %	56.58 %	57.00 %
EL 保持率	46.15 %	50.00 %	53.70 %	45.00 %	76.92 %	32.14 %	51.72 %	55.56 %	65.38 %
熔体强度	2 级	4 级	4 级	3 级	4 级	2 级	4 级	4 级	4 级
外观	差	差	良	佳	佳	佳	佳	良	佳

[0084] 组分以重量百分比 (%) 计。

[0085] 可以观察到 PA6 普遍比 PA66 具有更优异的外观, 本发明使用对聚合方式及马来酸

酐含量有特定要求的马来酸酐交替或嵌段共聚物,获得具有高熔体强度的聚酰胺组合物适合挤塑吹塑发泡多元应用;通过使用对聚合方式及马来酸酐含量有特定要求的马来酸酐交替或嵌段共聚物及具有反应性官能团的长链脂肪族化合物具有意外的协效作用,获得具有高熔体强度且表面无浮纤且具有抗水解能力高的聚酰胺组合物。由于长链脂肪族化合物的引入降低聚酰胺组合物的吸湿性能获得优异的抗水解性能。不同粘度的聚酰胺在本发明所提供的改性方法同样具有改善的抗水解性能和高的熔体强度。