



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106832893 B

(45)授权公告日 2018.10.12

(21)申请号 201611223520.4

C08L 83/04(2006.01)

(22)申请日 2016.12.27

C08K 13/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/26(2006.01)

申请公布号 CN 106832893 A

C08J 3/22(2006.01)

(43)申请公布日 2017.06.13

审查员 宋云

(73)专利权人 沈阳化工大学

地址 110142 辽宁省沈阳市经济技术开发
区11号

(72)发明人 葛铁军 吕贤明 周志阳 吴姝
毛洪雨

(74)专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司
21205

代理人 张志刚

(51)Int. Cl.

C08L 77/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

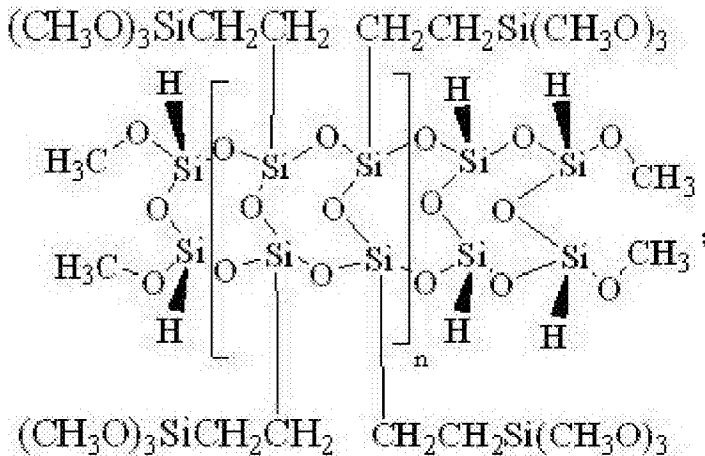
(54)发明名称

一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙
及其制备方法

(57)摘要

一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙及其制备方法,涉及一种尼龙及其制备方法,本发明的交联剂是含有L-POSS的硅烷交联剂,由于结构中引入了L-POSS结构,因此其耐热性会比不含L-POSS结构的硅烷交联剂相应提高,含有这种结构的交联剂具有较高的交联温度,首先将回收尼龙干燥,将自制的微交联母料先放入粉碎机研磨,然后按重量配比称取干燥好的回收尼龙、自制的微交联母料、增韧剂、无机填料投入到高混机中混合,用双螺杆挤出机挤出造粒即得再生料。本发明能同时实现增韧、增强等力学性能回收尼龙的效果,并且同质异构交联法的引入可以使回收尼龙的再生过程中无需加入相容剂也可以使再生料的性能很好,极具市场推广价值。

1. 一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,其特征在于,所述含L-POSS交联剂的结构式如下:



其回收尼龙按质量重量份计,组分如下:

回收尼龙	100份;
增韧剂	3 ~10份;
交联母料	10~30份;
无机填料	5~10份;

所述交联母料由A料B料和产水剂三部分组成:

A料成份:尼龙树脂

含L-POSS交联剂

引发剂,所述的引发剂为过氧化二异丙苯 DCP

B料成份:尼龙树脂

催化剂,所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡

抗氧剂,所述的抗氧剂为抗氧剂1010

产水剂成份:酸和金属氧化物以1:1比例混合。

2. 根据权利要求1所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,其特征在于,所述L-POSS交联剂是用L-POSS与乙烯基三甲氧基硅烷发生加成聚合反应的方法,合成出硅烷的衍生物。

3. 根据权利要求1所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,其特征在于,所述无机填料为碳酸钙、滑石粉中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,其特征在于,所述增韧剂为POE、聚醋酸乙烯乳液、聚乙烯醇中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

A、按质量分数称取95份A料,4.5份B料混合后放入双螺杆挤出机中挤出造粒,然后再与0.5份产水剂混合均匀放入双螺杆挤出机挤出造粒形成交联母料;

B、将A步中的交联母料先放入万能粉碎机再放入行星式球磨机中研磨直至交联料的粒径达到10~50 μm 为止;

C、将回收尼龙在90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下鼓风干燥6~8 小时,按重量配比将交联母料、增韧剂、回

收尼龙、无机填料投入到高速混合机中高速混合4~6 分钟,使其均匀混合;

D、将上述高速混合机中混合均匀的物料加入到螺杆长径比为36,转速为200r/min的双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的螺杆温度控制在160℃-230℃之间;在熔融状态下利用双螺杆的强剪切力将交联母料的平均粒径控制在10~50 μm ,同时将交联料、增韧剂、回收尼龙以及无机填料混合均匀,将上述混合料挤出造粒得到含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙。

一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种尼龙及其制备方法,特别是涉及一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚酰胺纤维俗称尼龙(Nylon),尼龙在终端消费产品中广泛使用,具有优异的力学性能,如高强度、高模量、高硬度等,但随着石油资源的短缺、环境保护的日益严重以及市场竞争异常激烈,很多尼龙制品生产商都开始采用再生尼龙料来降低成本,再生尼龙树脂的应用逐步增多,然而废旧尼龙树脂因老化作用,其力学性能尤其抗冲击性远不如尼龙新料,因此回收尼龙树脂需要进行改性后方能进行再次利用。

[0003] 中国专利公开号为CN105219074A的发明专利申请使用了同质异构交联法增强增韧回收尼龙,其使用的交联剂为乙烯基三甲氧基硅烷,硅烷交联剂适用温度小,不能对交联温度大的塑胶材料进行改性,其耐热性不好,高温下活性较低,将其应用于熔点较高的塑胶材料如尼龙的交联,由于交联剂的反应温度与尼龙的熔融温度不在同一温度范围内,所以会对尼龙的交联效果产生影响,因此我们需要一种交联温度较大的交联剂来完善该制备方法的不足,进一步突破因交联剂交联温度小所受到的限制。

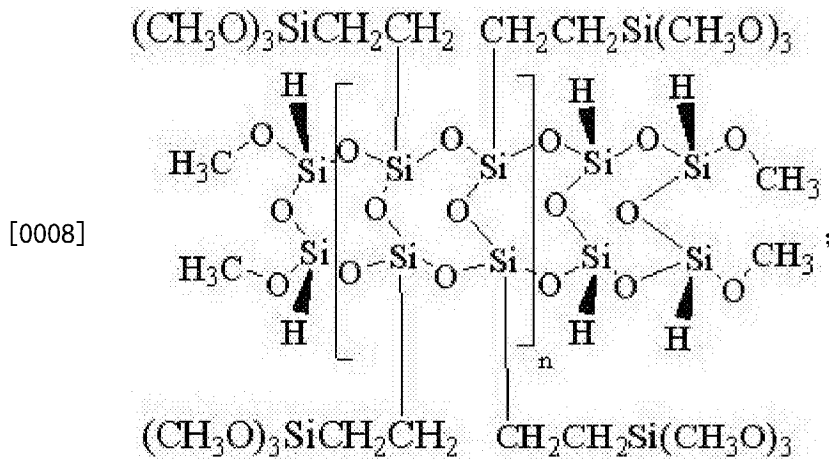
[0004] 一种耐高温交联剂的合成势在必行,因此我们合成了一种含L-POSS的硅烷交联剂对其改性。L-POSS是一种具有梯形结构的硅氧烷,其分子结构是以Si-O为无机内核,以含有键能较大的Si-O键和Si-C键连接形成的梯形网状分子结构构成,这种分子结构具有良好的耐高温和力学性能,其分子结构中的Si-H可与乙烯基硅烷交联剂中的乙烯基结合形成含L-POSS的硅烷交联剂,由于这种交联剂同时含有L-POSS和硅烷成份,因此这是一种兼具两者性能 of 的交联剂,即同时具有耐高温和交联性能的新型交联剂,满足对尼龙的改性回收。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙及其制备方法,本发明利用同质异构交联法可以在增韧的同时实现增强等效果的提升,解决因使一方面性能提升导致拉伸强度或其他性能下降的问题,使再生尼龙具有较好的整体力学性能,从而达到提高回收尼龙力学性能的目的。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述含L-POSS硅烷交联剂的结构式如下:



[0009] 其回收尼龙按质量重量份计,组分如下:

- | | | |
|--------|------|---------|
| [0010] | 回收尼龙 | 100份; |
| [0011] | 增韧剂 | 3 ~10份; |
| [0012] | 交联母料 | 10~30份; |
| [0013] | 无机填料 | 5~10份。 |

[0014] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述交联母料由A料B料和产水剂三部分组成;

[0015] A料成份:尼龙树脂

[0016] 含L-POSS硅烷交联剂

[0017] 引发剂(过氧化二异丙苯(DCP))

[0018] B料成份:尼龙树脂

[0019] 催化剂(二月桂酸二丁基锡)

[0020] 抗氧化剂(抗氧化剂1010)

[0021] 产水剂成份:酸和金属氧化物以(1:1)比例混合;

[0022] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述L-POSS硅烷交联剂是用L-POSS与乙烯基三甲氧基硅烷发生加成聚合反应的方法,合成出硅烷的衍生物。

[0023] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述无机填料为碳酸钙、滑石粉中的至少一种,优选碳酸钙。

[0024] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述引发剂为过氧化苯甲酰(BPO)和过氧化二异丙苯(DCP)中的至少一种,优选过氧化二异丙苯。

[0025] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述抗氧化剂为抗氧化剂1010、抗氧化剂1076中的至少一种,优选抗氧化剂1010。

[0026] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、N,N- 二甲基丁胺中至少一种,优选二月桂酸二丁基锡。

[0027] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述产水剂为酸和金属氧化物以一定比例混合,优选硬脂酸和氧化锌。

[0028] 所述的一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙,所述增韧剂为POE、聚醋酸乙烯乳液、聚乙烯醇中的至少一种,优选POE。

[0029] 一种含L-POSS交联剂的同质异构回收尼龙制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0030] A、按质量分数称取95份A料,4.5份B料混合后放入双螺杆挤出机中挤出造粒,然后再与0.5份产水剂混合均匀放入双螺杆挤出机挤出造粒形成微交联母料;

[0031] B、将A部中的微交联母料先放入万能粉碎机再放入行星式球磨机中研磨直至交联料的粒径达到10~50 μm 为止;

[0032] C、将回收尼龙在90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下鼓风干燥6~8 小时,按重量配比将微交联母料、增韧剂、回收尼龙、无机填料投入到高速混合机中高速混合4~6 分钟,使其均匀混合;

[0033] D、将上述高速混合机中混合均匀的物料加入到螺杆长径比为36,转速为200r/min的双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机的螺杆温度控制在160 $^{\circ}\text{C}$ -230 $^{\circ}\text{C}$ 之间;在熔融状态下利用双螺杆的强剪切力将微交联母料的平均粒径控制在10~50 μm ,同时将交联料、增韧剂、回收尼龙以及无机填料混合均匀,将上述混合料挤出造粒得到再生尼龙。

[0034] 本发明的优点与效果是:

[0035] 本发明的有益效果为:利用同质异构交联法可以在增韧的同时实现增强等效果的提升,解决因使一方面性能提升导致拉伸强度或其他性能下降的问题,使再生尼龙具有较好的整体力学性能,提高回收尼龙力学性能。

附图说明

[0036] 图1为L-POSS与乙烯基三甲氧基硅烷反应合成出新型交联剂的方程式。

具体实施方式

[0037] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。

[0038] 实施例1-3,各实施例中各组份的重量分配比如表1 所示。把各组份按配比称取,于高速搅拌机中混合5 分钟,出料,将混合料的原料置于双螺杆挤出机中造料,挤出机温度控制在160 $^{\circ}\text{C}$ -230 $^{\circ}\text{C}$ 之间,转速为200r/min。制备样条,按相应的标准测试(见表2),性能结果见表3。

[0039] 表1 :实施例1-3 的配方组成(份)

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
回收尼龙	100	100	100	100
交联母料	0	0	0	25
无机填料	碳酸钙 7	碳酸钙 8	碳酸钙 9	碳酸钙 7
增韧剂	POE 15	POE 15	POE 15	POE 15

[0041] 表2 :力学性能测试标准

[0042]

测试项目	测试标准
拉伸强度 MPa	GB/T 1040.1-2006
断裂伸长率 %	GB/T 1040.1-2006
缺口冲击强度KJ/m ²	GB/T 1043-93

[0043] 表3 :实施例1 —3 中尼龙回料的力学性能测试

[0044]

测试项目	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1
拉伸强度 MPa	75	69	61	79
断裂伸长率 %	4.9	5.2	5.4	7.9
缺口冲击强度KJ/m ²	5.5	6.1	7.0	8.0

[0045] 从表3 实施例1-3 以及对比例1的性能测试结果,我们可知:在没使用微交联母料的时候,其它改性助剂的加入在提高回收尼龙冲击性能的同时会降低材料的拉伸性能;而把制得的微交联母料的粒径粉碎到10~50 μ m后再将交联料与回收尼龙、增韧剂、无机填料等投入到大长径比的双螺杆挤出机中剪切混合,这种方法在提高回收尼龙韧性的同时也可以提高其拉伸性能,实现了同质异构交联法对回收尼龙同时进行增韧、增强的改性效果。

[0046] 以上通过具体实施例对本发明进行了进一步说明,不过这些实施例仅是范例性的,并不对本发明的保护范围构成任何限制。本领域技术人员理解,在不超出本发明的精神和保护范围的情况下,可以对本发明的技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均应落入本发明的保护范围内。本发明的保护范围以所附的权利要求为准。

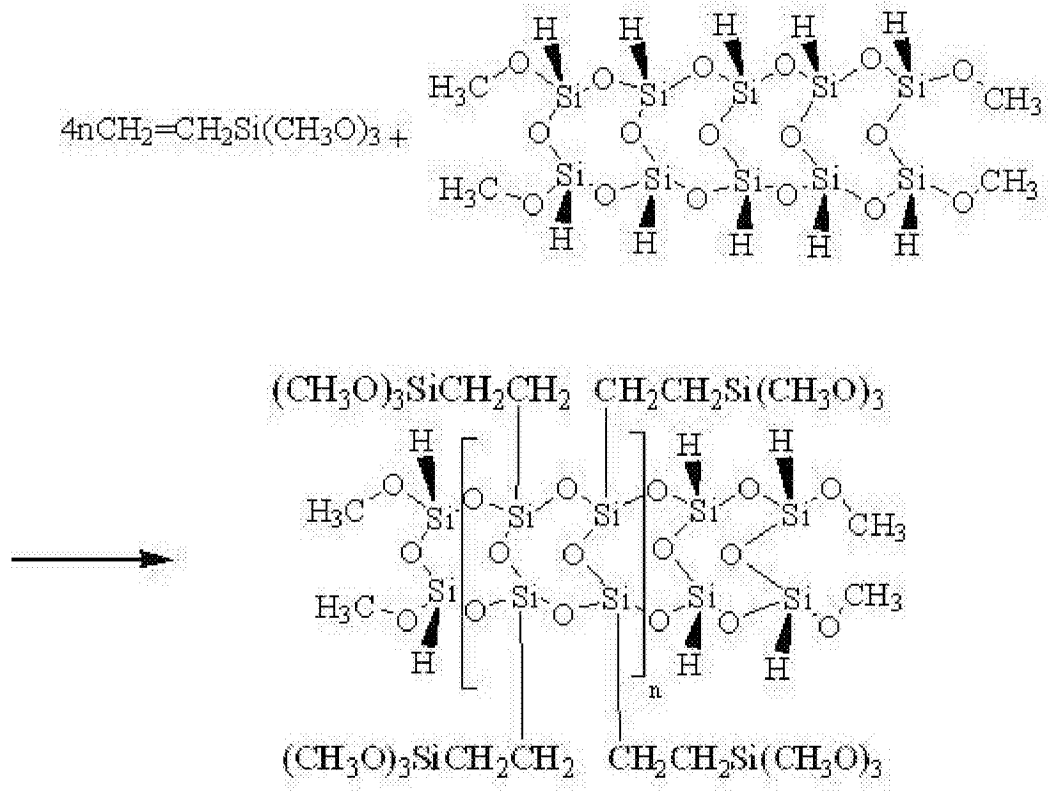


图1