



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103140541 A

(43) 申请公布日 2013.06.05

(21) 申请号 201180045102.X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.08.31

C08J 3/20 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 9/06 (2006.01)

61/384,574 2010.09.20 US

B29C 45/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.03.19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/049818 2011.08.31

(87) PCT申请的公布数据

W02012/039901 EN 2012.03.29

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 J·R·小巴朗 W·V·巴拉德

D·D·范斯勒 D·B·冈德尔

M·A·约翰森 A·J·帕夫

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

用于挤出和注模的纳米粒子加工助剂

(57) 摘要

本发明描述用于挤出和 / 或注模的加工助剂。具体地讲，本发明描述纳米粒子加工助剂，包括表面改性纳米粒子加工助剂。本发明还描述了在挤出和注模工艺中使用所述纳米粒子加工助剂的方法。

1. 一种在挤出机或注模机中加工混合物的方法,所述方法包括使固体热塑性树脂熔融以形成熔融树脂,熔融混合所述熔融树脂与表面改性纳米粒子以形成所述混合物,以及挤出或注模所述混合物。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其更包括在使所述固体热塑性树脂熔融之前预先混合所述固体热塑性树脂与所述表面改性纳米粒子。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中使所述固体热塑性树脂熔融和熔融混合所述熔融树脂与所述表面改性纳米粒子是在所述挤出机或注模机中进行。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中至少一种固体热塑性树脂包含聚酯树脂。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述聚酯是聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯选自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯组成的群组。
7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中至少一种固体热塑性树脂包含聚酰胺。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述聚酰胺选自由聚酰胺 6、聚酰胺 66 和聚酰胺 6/聚酰胺 69 共聚物组成的组。
9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中至少一种固体热塑性树脂包含聚烯烃。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述聚烯烃包含聚丙烯。
11. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中至少一种固体热塑性树脂包含液晶聚合物。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述液晶聚合物包含玻璃纤维。
13. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中至少一种固体热塑性树脂包含聚碳酸酯。
14. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述树脂还包含颜料、纤维和玻璃中的至少一种。
15. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述表面改性纳米粒子包含二氧化硅纳米粒子,所述二氧化硅纳米粒子包含二氧化硅芯和与所述芯共价结合的表面处理剂。
16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中至少一种表面处理剂是三烷氧基烷基硅烷。
17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述三烷氧基硅烷选自由甲基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷以及它们的组合组成的群组。
18. 根据权利要求 15 至 17 中任一项所述的方法,其中至少一种表面处理剂是乙烯基三甲氧基硅烷。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述混合物包含 0.5 重量%至 10 重量%的所述表面改性纳米粒子,包括 0.5 重量%和 10 重量%。
20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中所述混合物包含 0.5 重量%至 5 重量%的所述表面改性纳米粒子,包括 0.5 重量%和 5 重量%。
21. 一种挤出制品,其根据根据权利要求 1 到至 20 中任一项所述的方法制造。
22. 一种注模制品,其根据根据权利要求 1 至 20 中任一项所述的方法制造。

## 用于挤出和注模的纳米粒子加工助剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于挤出和注模的加工助剂。具体地讲，描述了纳米粒子（包括表面改性纳米粒子）加工助剂和所述纳米粒子加工助剂在挤出和注模工艺中的用途。

### 发明内容

[0002] 简而言之，在一个方面，本发明提供一种在挤出机或注模机（injection molder）中加工混合物的方法。所述方法包括使固体热塑性树脂熔融以形成熔融树脂，熔融混合熔融树脂与表面改性纳米粒子以形成混合物，以及对混合物进行挤出或注模。在一些实施例中，所述方法还包括在使固体热塑性树脂熔融之前预先混合固体热塑性树脂与表面改性纳米粒子。在一些实施例中，使固体热塑性树脂熔融和熔融混合熔融树脂与表面改性纳米粒子是在挤出机或注模机中进行。

[0003] 在一些实施例中，至少一种固体热塑性树脂包含聚酯树脂，例如聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯，包括选自由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯组成的群组的树脂。在一些实施例中，至少一种固体热塑性树脂包含聚酰胺，包括选自由聚酰胺 6、聚酰胺 66 和聚酰胺 6/聚酰胺 69 共聚物组成的群组的聚酰胺。在一些实施例中，至少一种固体热塑性树脂包含聚烯烃，例如聚乙烯。在一些实施例中，至少一种固体热塑性树脂包含液晶聚合物，包括包含玻璃纤维的液晶聚合物。

[0004] 在一些实施例中，表面改性纳米粒子包含二氧化硅纳米粒子，所述二氧化硅纳米粒子包含二氧化硅芯和与芯共价结合的表面处理剂。在一些实施例中，至少一种表面处理剂是三烷氧基烷基硅烷，例如甲基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷以及它们的组合。在一些实施例中，至少一种表面处理剂是乙烯基三甲氧基硅烷。

[0005] 在一些实施例中，混合物包含 0.5 重量% 到 10 重量%（包括 0.5 重量% 和 10 重量%）的表面改性纳米粒子，例如在一些实施例中，混合物包含 0.5 重量% 至 5 重量%（包括 0.5 重量% 和 5 重量%）的表面改性纳米粒子。

[0006] 在另一方面，本发明提供一种根据本文所述的任一种方法制造的挤出或注模制品。

[0007] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。本发明的其他特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

### 具体实施方式

[0008] “熔融加工”是指加工热塑性材料的方法，涉及使热塑性材料熔融。示例性熔融工艺包括熔融混合、混配、挤出和注模。

[0009] 一般来讲，“挤出”涉及推动热塑性材料通过配备有一个或多个受热螺杆的圆筒，所述一个或多个受热螺杆在材料通过（例如）冲模离开圆筒之前提供大量剪切力和混合。热和剪切力总体上足以使一些或所有热塑性材料在挤出圆筒中及早地熔融。包括填充剂在

内的其他添加剂可与热塑性材料一起添加或在挤出机下游添加并与熔融热塑性材料熔融混合。在挤出期间遭受的力可包括径向和切向变形应力,以及在引导挤出工艺期间的轴切向力和剪切力。

[0010] 在“注模”中,使用热和剪切力熔融欲模制的材料,通常在多区域装置 (multi-zone apparatus) 中进行。随着熔融材料流入模具,壁上立即形成一个层。剩余熔融物填充模具的剩余空间,并且在其流过抵靠模具壁“冷冻”的材料时产生剪切力。最大剪切速率在接近于流体的中心处发生。注模材料受到由热应力引起的内应力,所述内应力在空腔表面附近是压缩性的并且在核心部分中是拉伸性的。也可能存在由流动取向诱发的弹性应力。

[0011] 尽管与注模相比,挤出中存在流量剖面、力和剪切应力的显著差异,但本发明人已经发现,即使包含少量纳米粒子也会引起通过任一种工艺加工材料时所需要的力的显著降低。

[0012] 挤出和注模都是众所周知的工艺。品种繁多的挤出设备和注模机也是众所周知的。已经使用了设备(例如螺杆和冲模设计)和工艺条件(例如温度和进料速率)的多种变化。然而,仍然需要增加通过量和降低操作挤出机和注模机所需要的力。

[0013] 尽管已添加了添加剂,例如低分子量材料、油等等,但存在这些材料会引起成品的质量和性能发生不可接受的变化。举例来说,低分子量材料可降低所需的机械性能,而油可能迁移到表面从而产生不良的操作和外观性质。

[0014] 本发明人已经发现,即使向材料中添加少量的表面改性纳米粒子也会引起所需的力量显著降低。尽管设备和遭受的力存在差异,但是发现使用纳米粒子加工助剂可改良挤出和注模工艺。

[0015] 一般来讲,可使用任何可挤出和 / 或可注模材料。一般来讲,使用热塑性材料。示例性热塑性塑料包括聚酯(例如聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯,包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯(PCT);和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),例如2,6-PEN、1,4-PEN、1,5-PEN、2,7-PEN和2,3-PEN);聚烯烃(例如聚丙烯和聚乙烯)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、苯乙烯系聚合物和共聚物以及聚丙烯酸酯。也可使用共聚物以及它们的混合物。

[0016] 除热塑性树脂外,还可使用可固化树脂。示例性可固化树脂包括环氧树脂、不饱和聚酯树脂和乙烯基酯树脂。

[0017] 在一些实施例中,树脂中可包含许多众所周知的添加剂。示例性添加剂包括染料、颜料、紫外光稳定剂、脱模剂、增韧剂、强化材料和填充剂(例如粘土、碳、矿物质(例如碳酸钙)等等)。在一些实施例中,可包括玻璃,例如玻璃纤维、玻璃碎片、玻璃球等等。其他合适填充剂包括纤维,例如钢、碳和 / 或芳香族聚酰胺纤维。

[0018] 表面改性纳米粒子。一般来讲,“表面改性纳米粒子”包含附连在核表面的表面处理剂。在一些实施例中,芯基本上为球形。在一些实施例中,芯的原生粒度相对均匀。在一些实施例中,芯具有窄的粒度分布。在一些实施例中,芯几乎完全致密化。在一些实施例中,芯为无定形的。在一些实施例中,芯为各向同性的。在一些实施例中,芯至少部分地为结晶的。在一些实施例中,芯基本上是结晶的。在一些实施例中,粒子基本上为非附聚的。在一些实施例中,与(例如)气相二氧化硅或热解二氧化硅相反,粒子基本上为非聚集的。

[0019] 如本文所用,“附聚的”是描述初级粒子通常通过电荷或极性保持在一起的弱缔

合。例如，附聚粒子在液体中分散时所遇到的剪切力通常可将附聚粒子分解成更小的实体。一般来讲，“聚集的”和“聚集体”是描述初级粒子通常通过（例如）残基化学处理、共价化学键或离子化学键连接在一起的强缔合。聚集体进一步分散成为较小的个体是很难实现的。通常，通过（例如）聚集粒子在液体中分散时所遇到的剪切力不会将聚集粒子分解成更小的实体。

[0020] 二氧化硅纳米粒子。在一些实施例中，纳米粒子包含二氧化硅纳米粒子。如本文中所使用的，术语“二氧化硅纳米粒子”是指具有芯和二氧化硅表面的纳米粒子。这包括基本上完全是二氧化硅的纳米粒子芯，和包括具有二氧化硅表面的其它无机（例如，金属氧化物）或有机芯的纳米粒子芯。在一些实施例中，核包含金属氧化物。可以使用任何已知的金属氧化物。示例性金属氧化物包括：二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、氧化铬、氧化锑、氧化锡、氧化锌、二氧化铈以及它们的混合物。在一些实施例中，核包含非金属氧化物。

[0021] 市售的二氧化硅包括可得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化学公司 (Nalco Chemical Company (Naperville, Illinois)) (例如, NALCO 1040、1042、1050、1060、2326、2327 和 2329)；德克萨斯州休斯顿的尼桑化学美国公司 (Nissan Chemical America Company, Houston, Texas) (例如, SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40, 和 -50)；以及日本的丰田通商株式会社 (Admatechs Co., Ltd., Japan) (例如, SX009-MIE, SX009-MIF, SC1050-MJM 和 SC1050-MLV) 的那些。

[0022] 用于二氧化硅纳米粒子的表面处理剂。通常，二氧化硅纳米粒子的表面处理剂是具有第一官能团的有机物质，所述第一官能团能够共价地化学附接于纳米粒子的表面，其中，所附接的表面处理剂改变纳米颗粒的一种或多种特性。在一些实施例中，表面处理剂具有不超过三个用于与芯附连的官能团。在一些实施例中，表面处理剂具有低分子量，如小于 1000 克 / 摩尔的重均分子量。

[0023] 在一些实施例中，表面改性纳米粒子具有活性。即，用于对本发明的纳米粒子进行表面改性的表面处理剂中的至少一种可包含第二官能团，该第二官能团能够与树脂体系的一种或多种可固化树脂和 / 或一种或多种活性稀释剂进行反应。出于清晰的目的，即使当纳米粒子是反应性的时，也不将这些纳米粒子视为树脂体系的树脂组分的组成。

[0024] 表面处理剂常常包括不止一个能够附接至纳米粒子表面的第一官能团。例如，烷氧基是通用的第一官能团，其能够与二氧化硅纳米粒子表面上的游离硅醇基反应，从而在表面处理剂和二氧化硅表面之间形成共价键。具有多个烷氧基的表面处理剂的实例包括三烷氧基烷基硅烷（例如甲基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷和十八烷基三甲氧基硅烷）和三烷氧基芳基硅烷（例如三甲氧基苯基硅烷）。其他合适表面处理剂包括乙烯基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯。

[0025] 实例

[0026] 以下实例中使用的材料汇总于表 1 中。

[0027] 表 1 : 材料汇总

[0028]

编号	说明	来源
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯	3M 公司(3M Company) (明尼苏达州圣保罗(St. Paul, Minnesota))

[0029]

编号	说明	来源
PBT	聚对苯二甲酸丁二醇酯 (BR2049)	普立万公司(Polyone) (瑞士穆 滕茨(Muttenz, Switzerland))
尼龙-Z	聚酰胺 66 (ZYTEL 101)	杜邦公司(DuPont) (特拉华州威 尔明顿(Wilmington Delaware))
尼龙-U	聚酰胺 6 (ULTRAMID 8202)	巴斯夫公司(BASF) (新泽西州 弗洛哈姆公园(Florham Park, New Jersey))
尼龙-G	聚酰胺 6/聚酰胺 69 共聚 物 (GRILON EMS 13SBG)	EMS 化学公司(EMS Chemie) (南卡罗来纳州萨姆特(Sumter South Carolina))
PP	聚丙烯 (INSPIRE 404)	陶氏化学公司(Dow) (密歇根州 米德兰(Midland, Michigan))
	NALCO 2326 二氧化硅 溶胶 (5 纳米)	纳尔科化学公司(NALCO Chemical Co.)
	NALCO 2327 二氧化硅 溶胶 (31 纳米)	纳尔科化学公司
IO-TMS	异辛基三甲氧基硅烷	美国格莱斯特公司(Gelest, USA)
M-TMS	甲基三甲氧基硅烷	美国格莱斯特公司
OD- TMS	十八烷基三甲氧基硅烷	格莱斯特股份有限公司(Gelest, Inc.)
V-TMS	乙烯基三甲氧基硅烷	美国奥德里奇公司(Aldrich, USA)
KF	氟化钾	美国奥德里奇公司
GF- LCP-1	30%玻璃纤维强化液晶 聚合物 (VECTRA E130i)	泰科纳公司(Ticona) (肯塔基州 弗洛伦斯(Florence, Kentucky))

[0030]

编号	说明	来源
GF-LCP-2	30%玻璃纤维强化液晶聚合物 (VECTRA A130)	泰科纳公司
GF-PBT	30%玻璃纤维强化聚对苯二甲酸丁二醇酯 (VALOX 420 SEO)	沙伯基础创新塑料公司(SABIC Innovative Plastics) (马萨诸塞州皮茨菲尔德(Pittsfield, Massachusetts))
GF-PCT	30%玻璃纤维强化聚对苯二甲酸环己烷二甲醇酯 (THERMX CG933)	杜邦公司(特拉华州威尔明顿)

[0031] 挤出实例

[0032] 二氧化硅纳米粒子(SMNP-A)的表面改性

[0033] 将 100 克 (16.2% 固体) Nalco 2326 二氧化硅溶胶称重入配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 500 毫升圆底烧瓶中。将 7.58 克 10-TMS 和 0.78 克 M-TMS 与 40 克乙醇混合。在搅拌下将此混合物添加到二氧化硅溶胶中。再添加 50 克乙醇以及 23 克甲醇。混合物在搅拌下加热到 80°C 过夜。分散液在流动式烘箱 (flow-through oven) 中在 150°C 下干燥。所得“SMNP-A”表面改性二氧化硅纳米粒子未经进一步加工即使用。

[0034] 二氧化硅纳米粒子(SMNP-B)的表面改性

[0035] 将 600.65 克 Nalco 2327 二氧化硅溶胶 (41.2% 固体) 称重入配备有机械搅拌器和回流冷凝器的 2000 毫升圆底烧瓶中。将 14.34 克 OD-TMS 和 7.28 克 V-TMS 与 400 克 1-甲氧基-2-丙醇混合。在搅拌下将此混合物添加到二氧化硅溶胶中。再添加 275 克 1-甲氧基-2-丙醇和 0.1 克 KF。将反应在 80°C 下搅拌过夜。分散液在流动式烘箱中在 150°C 下干燥。所得“SMNP-B”表面改性二氧化硅纳米粒子未经进一步加工即使用。

[0036] 纳米粒子 / 聚合物混合物的制备

[0037] 对于所测试的每一聚合物, 将聚合物在 82°C 下干燥 2 小时。将干燥的聚合物和变化量的纳米粒子称重入玻璃罐中使每一样品的最终总重量达到 10 克, 如表 2A 中所汇总。滚动玻璃罐以混合这两种粉末。

[0038] 表 2A : 样品组成

样品	纳米粒子 质量(g)	树脂质量 (g)	质量% 纳米粒子
1	0.00	10.00	0.0
2	0.05	9.95	0.5
3	0.10	9.90	1.0
4	0.20	9.80	2.0
5	0.30	9.70	3.0
6	0.40	9.60	4.0
7	0.50	9.50	5.0
8	1.00	9.00	10.0

[0040] 将每一样品装载入 Micro 15 双螺杆挤出机 (荷兰帝斯曼研究所 (DSM Research Netherlands)) 中。在 100 转 / 分钟的螺杆速度下操作挤出机，并且将混合物连续循环通过挤出机以使表面改性纳米粒子与多种聚合物混配。挤出 / 混配温度汇总于表 2B 中。一旦添加完全部样品，就开始记录力测量值与混配时间之间的关系。最大混配时间设定为 2 分钟，因为在时间更长的情况下在混配机中可能发生产物降解。

[0041] 表 2B : 挤出温度

树脂	T ( °C )	树脂	T ( °C )
PET	275	尼龙-Z U	290
PBT	295		240
PP	235	尼龙-G	290

[0044] 表 3 到表 6 汇总针对聚合物与纳米粒子的多种组合所测得的力 (N)，其作为混配机中的时间 (秒) 的函数。

[0045] 表 3 : PET 聚合物和 SMNP-A 表面改性纳米粒子

样品 编号	质量% SMNP- A	混配时间(秒)下的力(N)					
		15 秒	30 秒	45 秒	60 秒	90 秒	120 秒
PET-1	0.0	208	173	139	109	71	38
PET-2	0.5	156	124	93	73	39	16
PET-3	1.0	144	100	78	56	23	1
[0046]	PET-4	2.0	117	94	69	48	18
	PET-5	3.0	114	85	60	39	11
PET-6	4.0	123	99	74	54	--	7
PET-7	5.0	137	114	86	65	34	13
PET-8	10.0	152	122	90	70	31	9

[0047] 表4 :PET 聚合物和 SMNP-A 表面改性纳米粒子

样品 编号	质量% SMNP- A	混配时间(秒)下的力(N)					
		15 秒	30 秒	45 秒	60 秒	90 秒	120 秒
PBT -1	0.0	885	833	811	798	764	757
PBT -2	0.5	822	780	759	751	735	722
PBT -3	1.0	786	776	771	764	754	744
PBT -4	2.0	782	763	749	738	719	711
PBT -5	3.0	801	774	766	758	741	725
PBT -6	4.0	795	776	763	751	731	715
PBT -7	5.0	821	831	823	812	777	758
PBT -8	10.0	877	872	855	856	856	848

[0048]

[0049] 表5 :尼龙-Z 聚合物和 SMNP-A 表面改性纳米粒子

[0050]

样品 编号	质量% SMNP- A	混配时间(秒)下的力(N)					
		15 秒	30 秒	45 秒	60 秒	90 秒	120 秒
NZ-1	0.0	576	524	503	489	466	456

样品 编号	质量% SMNP- A	混配时间(秒)下的力(N)					
		15秒	30秒	45秒	60秒	90秒	120秒
NZ-2	0.5	548	518	503	488	473	463
NZ-3	1.0	--	527	508	494	477	461
NZ-4	2.0	588	558	533	520	500	481
NZ-5	3.0	600	569	548	534	513	498
NZ-6	4.0	624	595	573	556	539	525
NZ-7	5.0	645	621	602	585	565	532
NZ-8	10.0	691	673	648	635	610	594

[0052] 表6:尼龙-U聚合物和SMNP-A表面改性纳米粒子

[0053]

样品 编号	质量% SMNP- A	混配时间(秒)下的力(N)							
		15秒	30秒	45秒	60秒	75秒	90秒	105秒	120秒
NU-1	0.0	2177	2056	2008	1972	1943	1923	1907	1898
NU-2	0.5	2130	2072	1999	1963	1940	1917	1902	1885
NU-3	1.0	2114	2071	2037	1999	1982	1965	1942	1936
NU-4	2.0	2032	1999	1961	1927	1909	1892	1876	1860
NU-5	3.0	2095	2045	2010	1975	1940	1916	1900	1892
NU-6	4.0	2115	2042	2008	1989	1972	1953	1943	1954
NU-7	5.0	2118	2061	2015	2000	1977	1968	1948	1938
NU-8	10.0	2163	2145	2103	2084	2074	2064	2054	2046

[0054] 将聚丙烯按相同的方式与1重量%和2重量%SMNP-A表面改性纳米粒子混配。接着使此材料再次通过微混配机(micro-compounder)。表7汇总了在第二次通过混配机期间,每一聚丙烯样品的力(N)与混配机中时间(秒)的关系。在2重量%纳米粒子的情况下,力降低5%到14%。

[0055] 表7:PP聚合物和SMNP-A表面改性纳米粒子

[0056]

样品 编号	质量% SMNP- A	混配时间 (秒) 下的力(N)							
		15 秒	30 秒	45 秒	60 秒	75 秒	90 秒	105 秒	120 秒
PP-1	0.0	2243	2226	2339	2340	2351	2337	2324	2305
PP-3	1.0	2205	2121	2076	2167	2113	2111	2070	2014
PP-4	2.0	2104	2109	2026	2012	2015	2016	2009	1995

[0057] 将尼龙-G 聚合物按相同方式与 1 重量% SMNP-B 表面改性纳米粒子混配。接着使此材料再次通过微混配机。表 8 汇总了在第二次通过混配机期间, 每一尼龙-G 样品的力 (N) 与混配机中时间 (秒) 的关系。在仅 1 重量% 纳米粒子的情况下, 力降低 15% 到 20%。

[0058] 表 8 :尼龙-G 聚合物和 SMNP-B 表面改性纳米粒子

[0059]

样品 编号	质量% SMNP- B	混配时间 (秒) 下的力(N)							
		15 秒	30 秒	45 秒	60 秒	75 秒	90 秒	105 秒	120 秒
NG-1	0.0	637	701	677	668	653	638	629	619
NG-3	1.0	543	568	561	547	530	519	505	493

[0060] 如表 3 到表 8 所示, 即使存在少量的表面改性纳米粒子加工助剂也降低了挤出力。产生最低力 (“最小值”) 的加工助剂的重量百分比随特定聚合物而变化, 但总体上在 0.5 重量% 与 5 重量% 之间, 如表 9 中所汇总。表 9 中确定的“范围”与引起力降低的纳米粒子浓度的近似范围对应。取决于特定挤出机的设计和操作参数, 预期所述范围和最小值的一些变化; 因此, 表 9 中报告的值代表用于选择浓度的准则。从这一点出发并且根据本发明, 本领域中的普通技术人员可优化纳米粒子加工助剂的浓度。

[0061] 表 9 :近似最佳纳米粒子含量

[0062]

树脂	重量% SMNP		相对于 0 重量% 纳米粒子的力降低百分比					
	范围	最小值	15 秒	30 秒	45 秒	60 秒	90 秒	120 秒
PET	0.5%-10%	3%	45%	51%	57%	64%	85%	--
PBT	0.5%-5%	2%	12%	8%	8%	8%	6%	6%
尼龙-Z	0%-1%	0.5%	5%	1%	0%	0%	-2%	-2%
尼龙-U	0.5%-4%	2%	7%	3%	2%	2%	2%	2%
PP	N/D	2% (*)	6%	5%	13%	14%	14%	13%
尼龙-G	N/D	1% (*)	15%	19%	17%	18%	19%	20%

[0063] N/D = 未确定 ; (\*) 有限数据集, 未能确定最小值。

[0064] 注模实例

[0065] 将多种适用于注模的玻璃纤维增强聚合物与 SMNP-A 表面改性纳米粒子混合。每一树脂首先在制造商推荐的温度下干燥, 如表 10 中所汇总。接着, 将 1000-2000 克树脂放入玻璃罐中并且添加 SMNP-A 纳米粒子达到所需重量百分比。密封玻璃罐, 放到滚筒上并且滚动 30 分钟。混合物未经进一步加工即用于注模试验中, 所述注模试验使用阿博格 (ARBURG) 320C 500-100 55T 注模机 (德国洛斯堡阿博格有限公司 (Arburg GmbH Lossburg, Germany)) 进行。对于评估的每一树脂, 按树脂供应商建议设定温度, 如表 10 中所汇总。

[0066] 表 10 : 干燥和注模条件

[0067]

树脂	干燥		温度(℃)					
	T (℃)	小时	进料	区 2	区 3	区 4	喷嘴	模具
GF-LCP-1	146	8-24	319	325	327	330	333	93
GF-LCP-2	146	8-24	280	281	285	288	289	92
GF-PBT	121	3-4	247	253	253	259	260	88
GF-PCT	95	4-6	293	299	304	310	310	96

[0068] 将树脂或树脂混合物（纳米粒子加树脂）放入料斗中并且注模到两个不同模具中的一个中。模具 A 是双腔体标准模具基体，具有一个热浇口和两个副闸（sub gate）。模具 B 是单腔体 MUD 插入基体，具有一个冷浇口和两个副闸。对于十次射出中的每一次，对可再现地获得具有闪亮表面的完全填充部分所需要的压力都进行记录。针对这十次射出计算必需的最小喷射压力的平均值并且报告于表 11 中。

[0069] 表 11：存在纳米粒子加工助剂时喷射压力的降低量

[0070]	树脂	模具	压力(MPa) (0% SMNP-A)	重量% SMNP- A	压力 (MPa)	压力 还原
	GF-LCP-1	A	116	2.5%	50	57%
[0071]	GF-LCP-2	B	115	1%	97	16%
	GF-PBT	B	244	1%	246	-1%
	GF-PCT	B	192	3%	242	1%
				1%	190	1%

[0072] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下，本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。