



(10) 授权公告号 CN 114989552 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 27

(21) 申请号 202210556503.1

(22) 申请日 2022.05.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114989552 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(73) 专利权人 江西江铜碳纳米材料有限公司

地址 330096 江西省南昌市高新大道1129号

(72) 发明人 陈乔仲 王鹏

(74) 专利代理机构 重庆知育道知识产权代理事务所(普通合伙) 50296

专利代理师 杨志杰

(51) Int. Cl.

C08L 51/04 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103102673 A, 2013.05.15

CN 105542430 A, 2016.05.04

CN 108070198 A, 2018.05.25

CN 111117134 A, 2020.05.08

CN 111621112 A, 2020.09.04

CN 111690207 A, 2020.09.22

CN 112662077 A, 2021.04.16

JP 2007277313 A, 2007.10.25

JP 2009173944 A, 2009.08.06

JP 2011060432 A, 2011.03.24

RU 2017127414 A3, 2019.01.31

US 2010021765 A1, 2010.01.28

US 5294654 A, 1994.03.15

WO 03000822 A1, 2003.01.03

WO 2016141706 A1, 2016.09.15

WO 2022062398 A1, 2022.03.31

Xia, L, 等. A flame retardant fabric

nanocoating based on nanocarbon black particles@polymer composite and its fire-alarm application. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL. 2022, 第433卷第133501页.

马小丰. 阻燃抗静电聚甲醛复合材料的制备及性能研究. 塑料工业. 2017, 第45卷(第10期), 第113-116页.

审查员 张晨光

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于抗静电工程塑料合金领域, 涉及基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法, 合金组成具体包括: 聚苯乙烯树脂粉、聚苯醚树脂粉、含磷阻燃剂、导电碳素、抗氧剂和润滑剂。合金的制备过程包括: 碳素三辊研磨、物料高速混合、熔融挤出造粒。本发明利用三辊研磨机研磨分散与含磷阻燃剂分子亲和作用, 将导电碳素单独先与含磷阻燃剂充分研磨分散后, 得到易分散、易流动、易加工的无卤阻燃剂分子包覆改性导电碳素。本发明专利有效解决传统阻燃PP0/

HIPS抗静电合金制备过程中存在的导电碳素材料难加入、难分散、难流动以及由此引发的粉尘弥散、导电不均、不易加工等缺陷问题。



1. 基于包覆改性碳素法制备的合金, 其特征在于: 所述合金为阻燃PP0/HIPS抗静电合金, 所述阻燃PP0/HIPS抗静电合金的原料组成及重量组份为聚苯乙烯树脂粉50~100份, 聚苯醚树脂粉10~50份, 含磷阻燃剂5~50份, 导电碳素0.5~5份, 抗氧剂0.2~2份, 润滑剂0.2~2份;

所述含磷阻燃剂为磷酸三苯酯 (TPP)、间苯二酚-双(磷酸二苯酯) (RDP)、双酚A-双(磷酸二苯酯) (BDP)、间苯二酚双[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯] (RDX) 中的一种或几种;

所述的阻燃PP0/HIPS抗静电合金制备方法包括以下三个加工步骤:

S1、碳素三辊研磨, 将碳素和含磷阻燃剂放入加热型三辊研磨机中, 设定加热温度区间为室温~150℃, 经粗磨三次, 再经过细磨两次, 所述细磨两次的辊距为10μm或5μm, 制得含磷阻燃剂分子包覆型高分散碳素;

S2、物料高速混合, 将S1中所述包覆型高分散碳素及其它组分原料放入高速混合机中搅拌混合, 搅拌时间3~30min, 制得混合物料;

S3、熔融挤出造粒, 将S2中混合物料放入双螺杆挤出机中熔融混合, 混合后的熔体经过水下拉条、风斗风干以及切粒机切粒, 制得所述阻燃PP0/HIPS抗静电合金;

S1中的粗磨状态, 设定加热型三辊研磨机中的辊距为80μm、40μm或20μm;

设定S2中的高速混合机转子转速为500~1500r/min;

设定S3中双螺杆挤出机工作温度为210~250℃、螺杆转速为 40~400r/min。

2. 根据权利要求1所述的基于包覆改性碳素法制备的合金, 其特征在于: 所述聚苯乙烯树脂粉是BYCOLENE® HIPS 466F、CHIMEI® HIPS PH-88S, 经液氮低温粉碎所得粉末中的至少一种;

所述聚苯醚树脂粉是LX® R40、XB® 040、XYRON® S202A、NORYL® 640的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的基于包覆改性碳素法制备的合金, 其特征在于: 所述导电碳素为富勒烯、石墨烯、碳纳米管、碳纤维、导电炭黑、导电石墨中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的基于包覆改性碳素法制备的合金, 其特征在于: 所述导电碳素为碳纳米管、导电炭黑、碳纤维中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的基于包覆改性碳素法制备的合金, 其特征在于: 所述导电碳素为碳纳米管NANOCYL® NC7000、CNANO® FT9000、DAZHAN® GT210、OCSIAL® TUBALL中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的基于包覆改性碳素法制备的合金, 其特征在于: 所述抗氧剂为抗氧剂168、抗氧剂626、抗氧剂1010、抗氧剂1076中的一种或几种;

所述润滑剂为硬脂酸季戊四醇酯、氧化聚乙烯蜡、硬脂酸钙、硬脂酸锌、油酸酰胺中的一种或几种。

## 基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及抗静电工程塑料合金领域,具体为基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚苯醚 (PPO) 综合性能优良,具有刚性大、质轻、阻燃、绝缘、耐热、耐磨等特性,是世界五大通用工程塑料之一,在汽车工业、电子电器行业、办公设备及热水分配系统具有广泛应用。然而,聚苯醚具有很高的熔融粘度及玻璃化转变温度 ( $T_g=211^{\circ}\text{C}$ ),导致其加工温度高、副反应剧烈,严重损害终端制品综合性能。聚苯醚/聚苯乙烯 (PPO/HIPS) 合金的出现,很好的解决了聚苯醚难加工的问题。但是具有高表面电阻的PPO/HIPS合金直接应用于电子电器领域时,极易发生制品表面静电电荷积聚,人体接触时,易导致静电危害。

[0003] 另一方面,非阻燃HIPS虽然能有效降低PPO熔融粘度,改善PPO/HIPS合金加工流动性,却降低了其阻燃效果。因而,迫切需要开发一种高效、稳定的阻燃PPO/HIPS抗静电合金。

[0004] 导电碳素材料主要包括导电炭黑、C60、碳纳米管、石墨烯、导电石墨、碳纤维等,其质轻、导电性好,在较低的添加质量条件下,即可达到较好的抗静电效果。这些导电碳素材料被广泛用于制备抗静电PPO/HIPS合金材料。

[0005] 中国专利公开号:CN111117134A公布了一种高流动导电无卤阻燃HIPS-PPO合金材料及其制备方法,该专利同时添加碳纳米管与金属粉两种抗静电添加剂,注塑所得制品表面电阻最低达到 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。CN 111117134A公布了一种高流动导电无卤阻燃HIPS-PPO合金材料及其制备方法,该专利同时添加碳纳米管与金属粉两种抗静电添加剂,注塑所得制品表面电阻最低达到 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0006] 然而,首先采用两种抗静电剂将使加工配方和工艺复杂化,且金属密度较大,一定程度上将使制品变得笨重,其次所添加碳纳米管比表面积大,相互直接紧密缠结,易产生难分散和难流动两大问题。

[0007] 因此亟需设计基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法来解决上述问题。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法,以解决上述背景技术中提出的存在的导电碳素材料难加入、难分散、难流动以及由此引发的粉尘弥散、导电不均、不易加工的问题。

[0009] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:基于包覆改性碳素法制备的合金,所述阻燃PPO/HIPS抗静电合金的原料组成及重量组份为聚苯乙烯树脂粉50~100份,聚苯醚树脂粉10~50份,含磷阻燃剂5~50份,导电碳素0.5~5份,抗氧剂0.2~2份,润滑剂0.2~2份。

[0010] 优选地,所述聚苯乙烯树脂粉 (HIPS粉) 是BYCOLENE®HIPS 466F、CHIMEI®HIPS PH-88S,经液氮低温粉碎所得粉末中的至少一种;

[0011] 所述聚苯醚树脂粉(PP0粉)是LX®R40、XB®040、XYRON®S202A、NORYL®640的一种或几种。

[0012] 优选地,所述含磷阻燃剂为磷酸三苯酯(TPP)、间苯二酚-双(磷酸二苯酯)(RDP)、双酚A-(磷酸二苯酯)(BDP)、间苯二酚双[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯](RDX)中的一种或几种。

[0013] 优选地,所述导电碳素为富勒烯(C60)、石墨烯、碳纳米管、碳纤维、导电炭黑、导电石墨中的一种或几种。更优选地,所述导电碳素为碳纳米管、导电炭黑、碳纤维中的一种或几种。进一步优选地,所述导电碳素为碳纳米管 NANOCYL®NC7000、CNANO®FT9000、DAZHAN®GT210、OCSIAL®TUBALL中的一种或几种。

[0014] 优选地,所述抗氧剂为抗氧剂168、抗氧剂626、抗氧剂1010、抗氧剂1076中的一种或几种;

[0015] 所述润滑剂为硬脂酸季戊四醇酯、氧化聚乙烯蜡、硬脂酸钙、硬脂酸锌、油酸酰胺中的一种或几种。

[0016] 基于包覆改性碳素法制备的合金制备方法,包括以下三个加工步骤:

[0017] S1、碳素三辊研磨:称取设计量碳素和阻燃剂,于研磨机上充分研磨,得到包覆改性碳素;

[0018] S2、物料高速混合:称取S1中的包覆改性碳素、HIPS粉、PP0粉、抗氧剂、润滑剂,加入到混合机中高速搅拌混匀;

[0019] S3、熔融挤出造粒:称取S2中物料至挤出机,经过高温熔融挤出造粒后,制得阻燃PP0/HIPS抗静电合金。

[0020] 优选地,所述S1中的研磨机是可加热型三辊研磨机,加热温度区间为室温~150℃。所述充分研磨包括粗磨和细磨:粗磨三次(辊距80μm,40μm,20μm)和细磨两次(辊距10μm,5μm)。所述包覆改性碳素为含磷阻燃剂分子包覆型高分散碳素。

[0021] 优选地,所述S2中的混合机是高速混合机,转子转速500~1500r/min,搅拌时间3~30min。

[0022] 优选地,所述S3中的挤出机是双螺杆挤出机;高温熔融挤出条件是:加工温度210~250℃,螺杆转速40~400r/min;高温熔融挤出造粒包括四个工序:双螺杆熔融混合、熔体水下拉条、风斗风干以及切粒机切粒。

[0023] 优选地,所述基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法应用在汽车工业、电子电器行业、半导体IC托盘、办公设备及热水分配系统领域;

[0024] 更优选地,基于包覆改性碳素法制备的合金及其制备方法应用在半导体IC托盘领域。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0026] (1)采用密度更小的碳素导电材料替代金属粉导电材料,在相同重量添加量时,碳素材料导电性更好,所制备的抗静电材料抗静电等级更高;

[0027] (2)采用三辊研磨法制备包覆改性碳素,可将无卤阻燃剂包覆在碳素材料表面,可有效降低碳素导电材料质轻、易飘浮特点,有效避免加工环境中的扬尘现象,形成更清洁的加工环境;

[0028] (3)碳素经过三辊粗磨和细磨后,无卤阻燃剂中含有的苯环结构,可与碳素内部的

芳香环,形成较强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,从而实现无卤阻燃剂分子对碳素导电材料的有效包覆,这种有效包覆可有效解决碳素材料内部相互缠结团聚所引起的难分散问题;

[0029] (4)含包覆改性碳素材料的混合物料,在熔融挤出过程中,更容易分散、更易流动、更易加工,所制备无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金导电性更加均匀。

### 附图说明

[0030] 图1为本发明GT210与RDP在三辊机上细磨状态的示意图;

[0031] 图2为本发明RDP包覆改性碳素GT210宏观形貌的示意图;

[0032] 图3为本发明未包覆、相互缠结GT210(50000 $\times$ )的示意图;

[0033] 图4为本发明RDP分子包覆、易分散GT210(50000 $\times$ )的示意图;

[0034] 图5为本发明GT210在PP0/PS基体中均匀分散(50000 $\times$ )的示意图;

[0035] 图6为本发明GT210在PP0/PS基体中不均匀分散(50000 $\times$ )的示意图。

### 具体实施方式

[0036] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0037] 请参阅图1-2,本发明提供的

[0038] 实施例一:

[0039] 基于包覆改性碳素法制备的合金制备方法,称取0.5g DAZHAN®GT210、5g RDP于室温三辊研磨机上,依次通过粗磨三次(辊距20 $\mu$ m)和细磨两次(辊距5 $\mu$ m)后,得到RDP包覆改性GT210。将5.5g包覆改性GT210、50g BYCOLENE®HIPS 466F、10g LX®R40、0.2g抗氧剂1010、0.2g硬脂酸季戊四醇酯,依次加入高速混合机。设定搅拌转速500r/min,开动高速混合机搅拌3min后,放出混合物料。所得物料转移至双螺杆挤出机加料斗,设定挤出机加工温度210 $^{\circ}$ C,螺杆转速40r/min,开动双螺杆挤出机。高温熔体经水下拉条、风斗风干以及切粒机切粒三道工序后,得到无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金粒子。

[0040] 实施例二:

[0041] 称取2.5g NANOCYL®NC7000、2.5g CNANO®FT9000、25g TPP、25gRDX于150 $^{\circ}$ C三辊研磨机上,依次通过粗磨三次(辊距80 $\mu$ m)和细磨两次(辊距10 $\mu$ m)后,得到TPP/RDX包覆改性NC7000/FT9000。将55g包覆改性NC7000/FT9000、50g CHIMEI®HIPS PH88S、50g BYCOLENE®HIPS 466F、25g XYRON®S202A、25g NORYL®640、1g抗氧剂168、1g抗氧剂626、1g硬脂酸钙、1g硬脂酸锌,依次加入高速混合机。设定搅拌转速1500r/min,开动高速混合机搅拌30min后,放出混合物料。所得物料转移至双螺杆挤出机加料斗,设定挤出机加工温度250 $^{\circ}$ C,螺杆转速400r/min,开动双螺杆挤出机。高温熔体经水下拉条、风斗风干以及切粒机切粒三道工序后,得到无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金粒子。

[0042] 实施例三:

[0043] 称取1.0g NANOCYL®NC7000、1.0g CNANO®FT9000、1.0g DAZHAN®GT210、

0.1g OCSIAL®TUBALL、25g BDP、25g RDP于室温三辊研磨机上,依次通过粗磨三次(辊距20μm)和细磨两次(辊距10μm)后,得到BDP/RDP包覆改性NC7000/FT9000/GT210/TUBALL。将53.1g包覆改性NC7000/FT9000/GT210/TUBALL、30g CHIMEI®HIPS PH88S、45g BYCOLENE®HIPS 466F、30g XB®040、0.4g抗氧剂168、0.4g抗氧剂626、0.3g抗氧剂1010、1.5g氧化聚乙烯蜡,依次加入高速混合机。设定搅拌转速1000r/min,开动高速混合机搅拌16.5min后,放出混合物料。所得物料转移至双螺杆挤出机加料斗,设定挤出机加工温度250℃,螺杆转速220r/min,开动双螺杆挤出机。高温熔体经水下拉条、风斗风干以及切粒机切粒三道工序后,得到无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金粒子。

[0044] 实施例四:

[0045] 称取1.0g NANOCYL®NC7000、1.0g CNANO®FT9000、1.0g DAZHAN®GT210、0.1g OCSIAL®TUBALL、7.5g TPP、7.5g RDX、7.5g BDP、7.5g RDP于150℃三辊研磨机上,依次通过粗磨三次(辊距40μm)和细磨两次(辊距5μm)后,得到TPP/RDX/BDP/RDP包覆改性NC7000/FT9000/GT210/TUBALL。将33.1g包覆改性NC7000/FT9000/GT210/TUBALL、30g CHIMEI®HIPS PH88S、45g BYCOLENE®HIPS 466F、7.5g XYRON®S202A、7.5g NORYL®640、7.5g LX®R40、7.5g XB®040、0.4g抗氧剂168、0.4g抗氧剂626、0.3g抗氧剂1010、0.2g硬脂酸钙、0.2g硬脂酸锌、0.2g硬脂酸季戊四醇酯、0.2g氧化聚乙烯蜡、0.3g油酸酰胺,依次加入高速混合机。设定搅拌转速1000r/min,开动高速混合机搅拌16.5min后,放出混合物料。所得物料转移至双螺杆挤出机加料斗,设定挤出机加工温度230℃,螺杆转速220r/min,开动双螺杆挤出机。高温熔体经水下拉条、风斗风干以及切粒机切粒三道工序后,得到无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金粒子。

[0046] 对比例一:

[0047] 将实施例一中DAZHAN®GT210GT210替换为等质量的铝粉(金属导电填料),其他成份与步骤维持不变,得到无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金粒子。(密度、导电性)

[0048] 对比例二:

[0049] 省去实施例二中研磨工序,将等量 NANOCYL®NC7000、CNANO®FT9000、TPP、RDX及其他成组分,直接进行相同参数条件下的后续加工步骤,得到无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金粒子。

[0050] 表格一:无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金性能表征

[0051]		实 施 例 一	实 施 例 二	实 施 例 三	实 施 例 四	对 比 例 一	对 比 例 二	测试方法
--------	--	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------

[0052]	导电填料含量(wt.%)	0.76%	1.20%	1.93%	2.21%	0.76%	1.20%	EN ISO 11358-1997
	体积电阻率( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$6\cdot 10^{10}$	$8\cdot 10^6$	$3\cdot 10^4$	$5\cdot 10^4$	$>10^{12}$	$6\cdot 10^{10}$	GB/T 1410-2006
	表面颗粒情况	光亮无颗粒	光亮无颗粒	光亮无颗粒	暗淡无颗粒	光亮有颗粒	光亮无颗粒	光学显微镜法
	扬尘情况	无扬尘	无扬尘	无扬尘	无扬尘	有扬尘	无扬尘	肉眼观测法
	导电碳素缠结程度	无缠结(图4)	无缠结	无缠结	无缠结	缠结(图3)	-	SEM
	导电碳素分散分布	均匀(图5)	-	-	-	不均匀(图6)	-	SEM
	阻燃等级	UL 94-V2	UL 94-V0	UL 94-V0	UL 94-V1	无等级	无等级	UL94

[0053] 从表格一无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金性能表征中可以看出,本发明专利可实现:在较低(0.76%~2.21%)导电碳素添加量条件下,即可制备较低( $3\cdot 10^4\sim 6\cdot 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ )体积电阻值、表面光亮无颗粒的无卤阻燃PP0/HIPS抗静电合金。

[0054] 如图1、图2所示,采用本发明专利采用三辊研磨机研磨制备的包覆改性导电碳素材料为半干状态,研磨中不添加有害溶剂,无扬尘现象,安全环保;

[0055] 碳纳米管在聚乙烯中分散和分布均匀,团聚量少;

[0056] 如图3、图4对比可知,经过三辊研磨后所得的无卤阻燃剂包覆的、易分散导电碳素材料明显比为包覆改性的导电材料,缠结点少、松散无粘连,为直接加入法所制备的碳纳米管改性聚乙烯中,碳纳米管在聚乙烯中分散和分布不均,团聚量多;

[0057] 如图5、图6对比可知,经过三辊研磨包覆改性后的导电碳素材料在PP0/PS基体中分散均匀,而未包覆改性导电碳素则呈现局部明显聚集、分散不均态。

[0058] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。



图1



图2

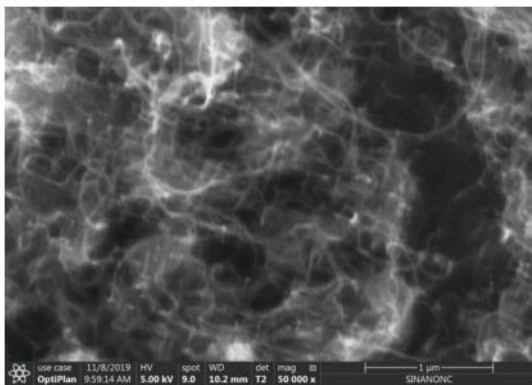


图3



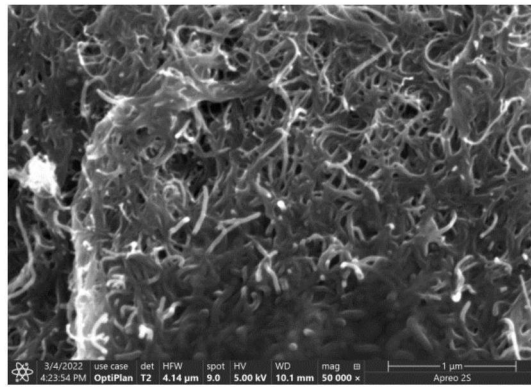


图4

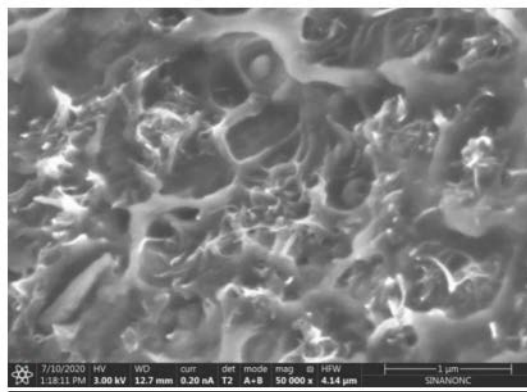


图5

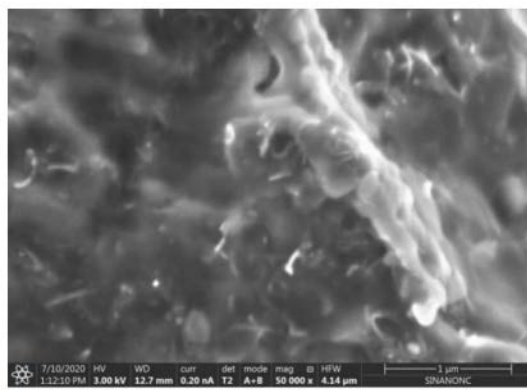


图6