



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109722012 A

(43)申请公布日 2019.05.07

(21)申请号 201811388677.1 *C08K 9/04*(2006.01)
(22)申请日 2018.11.21 *C08K 7/14*(2006.01)
(71)申请人 苏州市同发塑业有限公司 *C08K 3/36*(2006.01)
地址 215000 江苏省苏州市虎丘区浒关分 *C08K 5/20*(2006.01)
区金燕路8号 *C08K 5/098*(2006.01)
C08K 5/134(2006.01)
(72)发明人 钱秋良 朱自成 *C08K 5/524*(2006.01)
(74)专利代理机构 苏州知途知识产权代理事务
所(普通合伙) 32299
代理人 陈瑞洸

(51) Int. Cl.
C08L 77/02(2006.01)
C08L 51/00(2006.01)
C08L 51/04(2006.01)
C08L 25/14(2006.01)
C08K 13/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种韧性高成型性好的尼龙复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种韧性高成型性好的尼龙复合材料及其制备方法,尼龙复合材料包括如下重量份的组份:40-60份支链尼龙6,30-40份玻璃纤维,10-25份流动改质剂,6-10份主增韧剂,2-5份辅增韧剂,1-5份润滑剂,1-3份疏水性气相二氧化硅,0.3-1份抗氧剂;所述主增韧剂为以甲基丙烯酸甲酯为壳的软核硬壳型核壳共聚物,所述辅增韧剂为苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物、二甲基丙烯酸乙二醇酯、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物中的一种或多种。本发明制备的尼龙复合材料韧性高,成型加工性好。

1. 一种韧性高成型性好的尼龙复合材料,其特征在于,包括如下重量份的组份:40-60份支链尼龙6,30-40份玻璃纤维,10-25份流动改质剂,6-10份主增韧剂,2-5份辅增韧剂,1-5份润滑剂,1-3份疏水性气相二氧化硅,0.3-1份抗氧剂;所述主增韧剂为以甲基丙烯酸甲酯为壳的软核硬壳型核壳共聚物,所述辅增韧剂为苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物、二甲基丙烯酸乙二醇酯、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料,其特征在于,所述以甲基丙烯酸甲酯为壳的软核硬壳型核壳共聚物为甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳共聚物、有机硅改性甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯核壳共聚物中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料,其特征在于,所述玻璃纤维为经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料,其特征在于,所述支链尼龙6的相对粘度为1.2-3.0,含水量不超过0.05wt%。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料,其特征在于,所述流动改质剂为由质量比为2-5:0.5-2的聚己内酯和蒙旦酸酯共混而成。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料,其特征在于,所述润滑剂由质量比为2:3-3:2的TAF与硬脂酸钙共混而成。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料,其特征在于,所述抗氧剂由质量比为2:3-3:2的受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂共混而成,所述受阻酚类抗氧剂为 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳醇酯、四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯,所述亚磷酸酯类抗氧剂为三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯或双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

8. 一种韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法,其特征在于,制备步骤如下:

将支链尼龙6、玻璃纤维、流动改质剂、主增韧剂、辅增韧剂、润滑剂、疏水性气相二氧化硅、抗氧剂共混均匀,得预混原料,然后将预混原料加入双螺杆挤出机中混炼、挤出、造粒,得韧性高成型性好的尼龙复合材料。

9. 根据权利要求8所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法,其特征在于,制备预混原料前,使用甲基丙烯酸氯化铬盐溶液对玻璃纤维进行表面处理,表面处理方法为:将玻璃纤维搅拌的同时雾化喷入甲基丙烯酸氯化铬盐溶液,然后将所得的表面浸润有甲基丙烯酸氯化铬盐的玻璃纤维烘干。

10. 根据权利要求8或9所述的韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法,其特征在于,双螺杆挤出机的螺杆转速为300-600r/min,挤出温度为220-255℃。

一种韧性高成型性好的尼龙复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种韧性高成型性好的尼龙复合材料及其制备方法,属于高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 尼龙(PA)是分子主链上含有重复酰胺基团的热塑性树脂总称,具有优良的耐磨性、耐腐蚀性、自熄性、电子绝缘性,被广泛应用于汽车、电子和机械设备等行业。然而,尼龙的韧性较差,特别是尼龙6在低温时耐冲击性能较低,具有明显的缺口敏感性,并且由于尼龙本身的流动性较差,在尼龙的填充增强改性过程中,其与填料特别是无机玻纤的表面相互作用较差,使尼龙在进行增强改性过程中的填充含量受到限制,易产生表面浮纤等问题,从而大大限制了尼龙树脂在高流动性快速成型制品行业的应用。

[0003] 与国外发达国家相比,目前我国具有自主知识产权的尼龙纤维新产品非常少,真正用于产业化的品种则更少。因此,开发新型尼龙6纤维及其制品、提高尼龙6纤维的韧性和成型加工性是尼龙产业发展的必然趋势。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:为解决现有尼龙树脂韧性和成型加工性较差的技术问题,提供一种韧性高成型性好的尼龙复合材料及其制备方法。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0006] 一种韧性高成型性好的尼龙复合材料,包括如下重量份的组份:40-60份支链尼龙6,30-40份玻璃纤维,10-25份流动改质剂,6-10份主增韧剂,2-5份辅增韧剂,1-5份润滑剂,1-3份疏水性气相二氧化硅,0.3-1份抗氧剂;所述主增韧剂为以甲基丙烯酸甲酯为壳的软核硬壳型核壳共聚物,所述辅增韧剂为苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物、二甲基丙烯酸乙二醇酯、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物中的一种或多种。

[0007] 优选地,所述以甲基丙烯酸甲酯为壳的软核硬壳型核壳共聚物为甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳共聚物、有机硅改性甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯核壳共聚物中的至少一种。

[0008] 优选地,所述玻璃纤维为经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维。

[0009] 优选地,所述支链尼龙6的相对粘度为1.2-3.0,含水量不超过0.05wt%。

[0010] 优选地,所述流动改质剂为由质量比为2-5:0.5-2的聚己内酯和蒙旦酸酯共混而成。

[0011] 优选地,所述润滑剂由质量比为2:3-3:2的TAF与硬脂酸钙共混而成。

[0012] 优选地,所述抗氧剂由质量比为2:3-3:2的受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂共混而成。

[0013] 优选地,所述受阻酚类抗氧剂为 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳醇酯、

四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯。

[0014] 优选地,所述亚磷酸酯类抗氧化剂为三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯或双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0015] 本发明还提供一种韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法,制备步骤如下:

[0016] 将支链尼龙6、玻璃纤维、流动改质剂、主增韧剂、辅增韧剂、润滑剂、疏水性气相二氧化硅、抗氧化剂共混均匀,得预混原料,然后将预混原料加入双螺杆挤出机中混炼、挤出、造粒,得韧性高成型性好的尼龙复合材料。

[0017] 优选地,制备预混原料前,使用甲基丙烯酸氯化铬盐溶液对玻璃纤维进行表面处理,表面处理方法为:将玻璃纤维搅拌的同时雾化喷入甲基丙烯酸氯化铬盐溶液,然后将所得的表面浸润有甲基丙烯酸氯化铬盐的玻璃纤维烘干。

[0018] 优选地,双螺杆挤出机的螺杆转速为300-600r/min,挤出温度为220-255℃。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] 本发明韧性高成型性好的尼龙复合材料具有弯曲模量、弯曲强度、缺口冲击强度、无缺口冲击强度优良的综合力学性能,采用双螺杆挤出工艺制备尼龙复合材料的生产效率高、产品成型性好,具体的有益效果如下:

[0021] (1) 本发明韧性高成型性好的尼龙复合材料运用支链尼龙6,与常规尼龙6相比,支链尼龙6粘度低,具有高流动性,且支链尼龙6在熔融状态下大分子长链间能相互缠绕到的概率更高,为尼龙复合材料增韧改性和加工成型性提供了很好的基础条件。

[0022] (2) 本发明采用以甲基丙烯酸甲酯为壳的软核硬壳型核壳共聚物作为增韧剂,提高了尼龙复合材料的力学性能,保证了尼龙复合材料的尺寸稳定性,同时辅增韧剂使支链尼龙6与主增韧剂大分子链间发生相互交联作用,使主增韧剂的增韧效果得到了更好的体现,而且由于主增韧剂与辅增韧剂不会使材料熔体粘度增大,有利于产品快速成型。

[0023] (3) 本发明使用甲基丙烯酸氯化铬盐溶液对玻璃纤维进行表面处理,既保护了玻璃纤维表面,又大大地增强了玻璃与树脂界面的黏结,防止水分或其他有害介质的侵入,减少或消除界面的弱点,改善了界面状态,使尼龙复合材料制品能形成一个牢固的整体,有效改善了尼龙复合材料的力学性能,其耐水性、耐热性、耐化学腐蚀性也有很大改善。

[0024] (4) 本发明韧性高成型性好的尼龙复合材料中加入复配的流动改质剂,有效解决了玻璃纤维、主增韧剂、辅增韧剂、疏水性气相二氧化硅的加入所带来的熔体流动性降低的问题,使其具有良好的加工成型性能。

[0025] (5) 本发明韧性高成型性好的尼龙复合材料中疏水性气相二氧化硅的加入可有效改善尼龙复合材料制品力学性能,且可减少制品的成型收缩率。

[0026] (6) 本发明的阻燃抗冲高稳定的尼龙复合材料选择TAF与硬脂酸钙的混合物作为润滑剂,TAF在玻璃纤维与基体树脂之间形成了类似锚固结点,TAF与硬脂酸钙协同作用可有效改善玻璃纤维与基体树脂的粘结性与分散性,有效防止玻璃纤维外露现象。

[0027] (7) 本发明选择受阻酚类抗氧化剂和亚磷酸酯类抗氧化剂配合使用,复配的抗氧化剂在抗氧化方面相互补充,可协同提高尼龙复合材料各组分的热氧稳定性。

具体实施方式

[0028] 现在对本发明作进一步详细的说明。

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例提供一种韧性高成型性好的尼龙复合材料,包括如下重量份的组份:50份支链尼龙6,35份经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维,20份流动改质剂,8份主增韧剂,3份辅增韧剂,3份润滑剂,2份疏水性气相二氧化硅,0.5份抗氧剂;

[0031] 所述主增韧剂为甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳共聚物,所述辅增韧剂为苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物;所述支链尼龙6的相对粘度为2.2,含水量不超过0.05wt%;所述流动改质剂为由质量比为3:1的聚己内酯和蒙旦酸酯共混而成;所述润滑剂由质量比为1:1的TAF与硬脂酸钙共混而成;所述抗氧剂由质量比为1:1的 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳醇酯和三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯共混而成,所述玻璃纤维为经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维。

[0032] 所述韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法如下:

[0033] 以400r/min的速度搅拌玻璃纤维的同时喷入雾化的甲基丙烯酸氯化铬盐溶液,然后将所得的表面浸润有甲基丙烯酸氯化铬盐的玻璃纤维在100℃下烘2.5小时,冷却至常温,即得改性玻璃纤维;

[0034] 将支链尼龙6、改性玻璃纤维、流动改质剂、主增韧剂、辅增韧剂、润滑剂、疏水性气相二氧化硅、抗氧剂以500r/min的速度搅拌混合10分钟,得到预混原料;

[0035] 将预混原料加入双螺杆挤出机中混炼、挤出、造粒,得韧性高成型性好的尼龙复合材料,双螺杆挤出机各段温度设置为:一区220℃、二区235℃、三区240℃、四区250℃、五区255℃、六区250℃、七区245℃、八区240℃、九区235℃、十区230℃、十一区225℃、机头250℃,螺杆转速400r/min。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例提供一种韧性高成型性好的尼龙复合材料,包括如下重量份的组份:40份支链尼龙6,30份经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维,10份流动改质剂,6份主增韧剂,2份辅增韧剂,1份润滑剂,1份疏水性气相二氧化硅,0.3份抗氧剂;

[0038] 所述主增韧剂为甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳共聚物,所述辅增韧剂为二甲基丙烯酸乙二醇酯;所述支链尼龙6的相对粘度为1.2,含水量不超过0.05wt%;所述流动改质剂为由质量比为2:0.5的聚己内酯和蒙旦酸酯共混而成;所述润滑剂由质量比为2:3的TAF与硬脂酸钙共混而成;所述抗氧剂由质量比为2:3的四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯和双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯共混而成,所述玻璃纤维为经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维。

[0039] 所述韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法如下:

[0040] 以300r/min的速度搅拌玻璃纤维的同时喷入雾化的甲基丙烯酸氯化铬盐溶液,然后将所得的表面浸润有甲基丙烯酸氯化铬盐的玻璃纤维在90℃下烘3小时,冷却至常温,即得改性玻璃纤维;

[0041] 将支链尼龙6、改性玻璃纤维、流动改质剂、主增韧剂、辅增韧剂、润滑剂、疏水性气相二氧化硅、抗氧剂以600r/min的速度搅拌混合8分钟,得到预混原料;

[0042] 将预混原料加入双螺杆挤出机中混炼、挤出、造粒,得韧性高成型性好的尼龙复合

材料,双螺杆挤出机各段温度设置为:一区220℃、二区235℃、三区240℃、四区250℃、五区255℃、六区250℃、七区245℃、八区240℃、九区235℃、十区230℃、十一区225℃、机头250℃,螺杆转速300r/min。

[0043] 实施例3

[0044] 本实施例提供一种韧性高成型性好的尼龙复合材料,包括如下重量份的组份:60份支链尼龙6,40份经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维,25份流动改质剂,10份主增韧剂,5份辅增韧剂,5份润滑剂,3份疏水性气相二氧化硅,1份抗氧剂;

[0045] 所述主增韧剂为有机硅改性甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯核壳共聚物,所述辅增韧剂为苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物;所述支链尼龙6的相对粘度为3.0,含水量不超过0.05wt%;所述流动改质剂为由质量比为5:2的聚己内酯和蒙旦酸酯共混而成;所述润滑剂由质量比为3:2的TAF与硬脂酸钙共混而成;所述抗氧剂由质量比为3:2的4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯和双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯共混而成,所述玻璃纤维为经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维。

[0046] 所述韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法如下:

[0047] 以500r/min的速度搅拌玻璃纤维的同时喷入雾化的甲基丙烯酸氯化铬盐溶液,然后将所得的表面浸润有甲基丙烯酸氯化铬盐的玻璃纤维在120℃下烘2小时,冷却至常温,即得改性玻璃纤维;

[0048] 将支链尼龙6、改性玻璃纤维、流动改质剂、主增韧剂、辅增韧剂、润滑剂、疏水性气相二氧化硅、抗氧剂以500r/min的速度搅拌混合10分钟,得到预混原料;

[0049] 将预混原料加入双螺杆挤出机中混炼、挤出、造粒,得韧性高成型性好的尼龙复合材料,双螺杆挤出机各段温度设置为:一区220℃、二区235℃、三区240℃、四区250℃、五区255℃、六区250℃、七区245℃、八区240℃、九区235℃、十区230℃、十一区225℃、机头250℃,螺杆转速600r/min。

[0050] 实施例4

[0051] 本实施例提供一种韧性高成型性好的尼龙复合材料,包括如下重量份的组份:50份支链尼龙6,30份经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维,20份流动改质剂,8份主增韧剂,3份辅增韧剂,3份润滑剂,3份疏水性气相二氧化硅,1份抗氧剂;

[0052] 所述主增韧剂为甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯核壳共聚物,所述辅增韧剂为苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元无规共聚物;所述支链尼龙6的相对粘度为3.0,含水量不超过0.05wt%;所述流动改质剂为由质量比为1:1的聚己内酯和蒙旦酸酯共混而成;所述润滑剂由质量比为1:1的TAF与硬脂酸钙共混而成;所述抗氧剂由质量比为1:1的 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八碳醇酯和三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯共混而成,所述玻璃纤维为经甲基丙烯酸氯化铬盐表面处理的玻璃纤维。

[0053] 所述韧性高成型性好的尼龙复合材料的制备方法如下:

[0054] 以600r/min的速度搅拌玻璃纤维的同时喷入雾化的甲基丙烯酸氯化铬盐溶液,然后将所得的表面浸润有甲基丙烯酸氯化铬盐的玻璃纤维在100℃下烘3小时,冷却至常温,即得改性玻璃纤维;

[0055] 将支链尼龙6、改性玻璃纤维、流动改质剂、主增韧剂、辅增韧剂、润滑剂、疏水性气相二氧化硅、抗氧剂以400r/min的速度搅拌混合12分钟,得到预混原料;

[0056] 将预混原料加入双螺杆挤出机中混炼、挤出、造粒,得韧性高成型性好的尼龙复合材料,双螺杆挤出机各段温度设置为:一区220℃、二区235℃、三区240℃、四区250℃、五区255℃、六区250℃、七区245℃、八区240℃、九区235℃、十区230℃、十一区225℃、机头250℃,螺杆转速600r/min。

[0057] 对比例1

[0058] 本对比例与实施例1的区别仅在于尼龙复合材料含有11重量份的主增韧剂,不含辅增韧剂。

[0059] 对比例2

[0060] 本对比例与实施例1的区别仅在于尼龙复合材料含有11重量份的辅增韧剂,不含主增韧剂。

[0061] 将实施例1-4的产品性能进行测试,以标准ISO 527测试产品的拉伸强度,以标准ISO 178测试产品的弯曲强度,以标准ISO 179~1eA测试产品的缺口冲击强度,以标准ISO179测试产品的无缺口冲击强度。实施例1-4和对比例1-2的产品性能测试结果如表1所示。

[0062] 表1实施例1-4和对比例1-2的产品性能测试结果

[0063]

	弯曲模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	缺口冲击强度 (KJ/m ²)	无缺口冲击强度 (KJ/m ²)
实施例 1	5400	185	26	248
实施例 2	4830	172	21	242
实施例 3	4800	175	19	239
实施例 4	4776	177	18	236
对比例 1	4012	103	11	208
对比例 2	3563	82	8	176

[0064] 通过实施例1-4与对比例1-2的尼龙复合材料的性能对比可以看出:使用单一类型的增韧剂,远不如本发明所述主增韧剂与辅增韧剂配合使用所产生的增韧效果明显;尤其是只使用辅增韧剂时,尼龙复合材料的弯曲强度、弯曲模量、缺口冲击强度和无缺口冲击强度会有明显降低,而且由于主增韧剂与辅增韧剂不会使材料熔体粘度增大,有利于产品快速成型。

[0065] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。