



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106633786 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201610976751.6

C08K 7/14(2006.01)

(22)申请日 2016.11.08

C08K 5/098(2006.01)

(71)申请人 威海联桥新材料科技股份有限公司

地址 264209 山东省威海市高技区天津路
198-6号

(72)发明人 兰浩 尹云山 薛刚 李宏杰

(74)专利代理机构 威海科星专利事务所 37202

代理人 鲍光明

(51)Int.Cl.

C08L 73/00(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

C08L 33/12(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

C08L 27/18(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及有机高分子领域,具体地说是一种聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料及其制备方法。其特征在于,原料组成以质量百分比计包括:脂肪族聚酮38~43%、聚对苯二甲酰己二胺5%~10%、异型玻璃纤维25~33%、相容剂5~8%、氮-磷膨胀型阻燃剂9~15%、抗滴落剂0.2~1%、成核剂0.2~0.8%和抗氧化剂0.3~0.5%,将上述原料干燥、混合、挤出、切粒,最后制成合金材料。本发明生产的异型玻璃纤维增强阻燃/聚对苯二甲酰己二胺合金材料具有良好的流动性、阻燃性能,高耐热性能和力学性能,并且成本低、生产工艺简单。

1. 一种聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料,其特征在于,原料组成以质量百分比计包括:脂肪族聚酮38~43%、聚对苯二甲酰己二胺5%~10%、异型玻璃纤维25~33%、相容剂5~8%、氮-磷膨胀型阻燃剂9~15%、抗滴落剂0.2~1%、成核剂0.2~0.8%和抗氧剂0.3~0.5%,将上述原料干燥、混合、挤出、切粒,最后制成合金材料。

2. 一种聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料,其特征在于,原料组成以质量百分比计包括:脂肪族聚酮40~43%、聚对苯二甲酰己二胺8%~10%、异型玻璃纤维27~31%、相容剂5~6%、氮-磷膨胀型阻燃剂12~15%、抗滴落剂0.2~0.8%、成核剂0.2~0.6%和抗氧剂0.3~0.4%。

3. 根据权利要求1所述聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料,其特征在于所述的异型玻璃纤维直径为0.5~1.0 μm ,长度为20~80 μm 。

4. 根据权利要求1所述聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料,其特征在于所述的相容剂是甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物或聚乙烯接枝马来酸酐。

5. 根据权利要求1所述聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料,其特征在于所述的成核剂为以碳链长C28-C32为主要成分的长链线性饱和羧酸钠盐或有机成分和无机成分成核助剂的混合物,或所述二者的混合物。

6. 根据权利要求1所述聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料,其特征在于所述的抗氧剂为空间受阻酚抗氧剂和膦酸盐的增效混合物。

7. 一种制造权利要求1或2所述聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料的方法,其特征在于包括下述步骤:1)将聚对苯二甲酰己二胺130 $^{\circ}\text{C}$ 干燥6小时,将脂肪族聚酮100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥6小时,两种原料水分含量保证在0.02%以下;2)将前述干燥好的脂肪族聚酮倒入1#失重称中;3)将前述干燥好的聚对苯二甲酰己二胺倒入高速混合机中,低速搅拌,搅拌同时加入相容剂、氮-磷膨胀型阻燃剂、抗滴落剂、成核剂以及抗氧剂,混合完成后倒入2#失重称中;最后将1#、2#失重称中的原料,按照喂料比例加入双螺杆挤出机中共混挤出,异型玻璃纤维在挤出机第7区,利用侧喂料强制加入;挤出机共混加工温度为255~280 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为300~400r/min,产物经过水冷、切粒制得。

聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机高分子材料领域,具体地说是一种异型玻璃纤维增强阻燃脂肪族聚酮树脂(POK)/聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)合金材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 我们知道,在电子电器领域中,产品内外部结构性材料已经实现了塑料代替金属的转变,其加工成型、模具设计与制造都相对的比采用金属材料具有更大优势,并节约成本,缩短加工时间,提升了行业的进步。内外部结构材料除了需要满足UL94垂直燃烧测试和耐热性要求外,还需要满足低翘曲特性,尺寸稳定性好,表面光滑,加工成型容易等要求,这样才能保证材料加工过程的需要和客户使用的安全性要求。因此开发能够替代进口的具有低翘曲性、良好尺寸稳定性、耐热性和低成本的结构性材料是必要的。

发明内容

[0003] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料及其制备方法,通过材料选择,配方优化,工艺调整,生产出具有适当的流动性能、力学性能优异、耐热性高、成本低,阻燃符合UL94要求的,适用于高温高湿等苛刻条件下,用于电子电器插座内架、变压器外壳等的原料。

[0004] 本发明解决上述技术问题采用的技术方案是:一种聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料,其特征在于,原料组成以质量百分比计包括:脂肪族聚酮38~43%、聚对苯二甲酰己二胺5%~10%、异型玻璃纤维25~33%、相容剂5~8%、氮-磷膨胀型阻燃剂9~15%、抗滴落剂0.2~1%、成核剂0.2~0.8%和抗氧剂0.3~0.5%,将上述原料干燥、混合、挤出、切粒,最后制成合金材料。

[0005] 本发明各原料以质量百分比计的优选范围为,脂肪族聚酮40~43%、聚对苯二甲酰己二胺8%~10%、异型玻璃纤维27~31%、相容剂5~6%、氮-磷膨胀型阻燃剂12~15%、抗滴落剂0.2~0.8%、成核剂0.2~0.6%和抗氧剂0.3~0.4%。

[0006] 所述的异型玻璃纤维直径为0.5~1.0 μm ,长度为20~80 μm 。所述的相容剂是甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物或聚乙烯接枝马来酸酐。所述的成核剂为以碳链长C28-C32为主要成分的长链线性饱和羧酸钠盐或有机成分和无机成分成核助剂的混合物,或所述二者的混合物。所述的抗氧剂为空间受阻酚抗氧剂和膦酸盐的增效混合物。

[0007] 一种制备前述聚酮/聚对苯二甲酰己二胺合金材料的方法,其特征在于包括下述步骤:1)将聚对苯二甲酰己二胺130 $^{\circ}\text{C}$ 干燥6小时,将脂肪族聚酮100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥6小时,两种原料水分含量保证在0.02%以下;2)将前述干燥好的脂肪族聚酮倒入1#失重称中;3)将前述干燥好的聚对苯二甲酰己二胺倒入高速混合机中,低速搅拌,搅拌同时加入相容剂、氮-磷膨胀型阻燃剂、抗滴落剂、成核剂以及抗氧剂,混合完成后倒入2#失重称中;最后将1#、2#失重称中的原料,按照喂料比例加入双螺杆挤出机中共混挤出,异型玻璃纤维在挤出机第7区,利用侧喂料强制加入;挤出机共混加工温度为255~280 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为300~400r/min,产物经

过水冷、切粒制得。

[0008] 本发明的有益效果是,具有良好的流动性、阻燃性能,高耐热性能和力学性能,并且成本低、生产工艺简单。

具体实施方式

[0009] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述:

实施例:

首先,将脂肪族聚酮100℃干燥6小时,倒入失重称中。其次将经过130℃6小时干燥好的聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)和其他助剂倒入高速混合机中,低速搅拌,混合均匀后倒入失重称中,然后通过双螺杆挤出机共混挤出。异型玻璃纤维在第7区通过侧喂料强制加入。共混加工温度为265-280℃,螺杆转速为350r/min,产物经过挤出、水冷,切粒。将生产出的材料在120℃干燥4小时,然后在注塑机上制备标准力学性能测试样条。注塑压力60-90Mpa,料筒温度245-260℃,模具温度80℃,注塑周期40s。具体实施例1-5的原料配比(质量百分数)见表一:

表一

组分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
POK	43	43	42	38	40
PA6T	5	6	8	10	8
异型玻璃纤维	30	29	30	32	28
相容剂	5	5	5	5	6
氮-磷膨胀型阻燃剂	9	9	10	15	12
抗滴落剂	0.4	0.4	0.4	0.8	0.5
成核剂	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
抗氧化剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

异型玻璃纤维直径为0.5~1.0 μm ,长度为20~80 μm 。相容剂是甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物或聚乙烯接枝马来酸酐。成核剂为以碳链长C28-C32为主要成分的长链线性饱和羧酸钠盐和(或)有机成分和无机成分成核助剂的混合物。抗氧化剂为受阻酚抗氧化剂和磷酸盐的增效混合物。

[0010] 脂肪族聚酮(POK)/聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)合金材料样条的力学性能按照国家标准进行测试,垂直燃烧测试按照国标并结合客户要求测试,合金的各项性能见表二:

表二

性能	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
熔融指数	g/10min	18.6	19.3	18.3	18.4	18.8
拉伸强度	MPa	92.2	90.1	93.2	99.5	98.0
弯曲强度	Mpa	130.3	139.5	141.4	132.6	138.6
缺口冲击强度	kJ/m ²	8.6	8.0	8.5	7.9	8.8
UL94 3.0mm		V2	V2	V2	V0	V1
HDT	℃	195	190	193	191	190

本发明所有的原材料,聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)、脂肪族聚酮(POK)、异型玻璃纤维、相容剂、氮-磷膨胀型阻燃剂、抗滴落剂,成核剂以及抗氧剂等以合适的比例相互配合、协同作用,使得利用本发明制备的脂肪族聚酮(POK)/聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)合金材料具有以下优良性能:

1、良好的加工性能和表面光泽度

在本POK/聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)合金材料中,因为对POK熔体质量流动速率的选择,使得材料具有优良的加工流动性能。在255-280℃即可以方便的加工成型,有很好的工艺适应性、稳定性与重现性,能够适应结构复杂模具、较薄制品以及产品的连续生产。同时,采用异型玻璃纤维代替传统的增强填充材料—玻璃纤维。异型玻璃纤维在树脂中能够均匀的分散,大大降低了对设备的摩擦,提高了加工的流动性和制品表面的光泽度。

[0011] 2、优异的力学性能

本发明的组分中脂肪族聚酮(POK)为基体树脂,其是一种分子主链由碳氢通过高结晶形成紧密结晶结构的工程塑料,具有优异的耐化学性、耐水解稳定性、高阻隔性、低吸水性良好的加工流动性。与PA6T二者进行共混,可以显著改善合金体系的抗冲击性能、水分敏感性及综合力学性能。但是由于二者属于不相容体系,通过添加相容剂,可以在各个组分合适比例协同作用下,在PA6T与POK之间起到表面活性剂的作用,发生一定的化学反应,促进PA6T与POK之间的结合,使合金材料的拉伸强度和冲击强度提高。

[0012] 体系中选择异型玻璃纤维增强树脂,是由于异型玻璃纤维是一种纤维状的单晶,其与普通玻璃纤维相比较,断面为椭圆形、三角形等,几乎不存在任何缺陷,具有极高的长径比,其与基体树脂的结合力好,无玻璃纤维外漏的问题,纤维的横纵取向对制品的翘曲性影响小。

[0013] 3、良好的阻燃性能和低成本性

本发明采用有机膨胀型阻燃剂,提高体系的阻燃性能。阻燃剂复配技术可以综合两种或两种以上阻燃剂的长处,使其性能互补,达到降低阻燃剂的用量、提高材料阻燃性能、加工性能及物理机械性能等目的。本发明采用氮-磷膨胀型阻燃剂以及抗滴落剂二者复配改善体系的阻燃性能,进而达到较高要求的阻燃性能。同时,配方中使用部分PA6T,加速材料在受热起燃后的成炭速率,在材料表面形成炭层,有效阻隔热的传递并隔绝氧气。

[0014] 总之,氮-磷膨胀型阻燃剂和抗滴落剂的复配,PA6T以及异型玻璃纤维的综合应用,保证了材料的阻燃性能、低翘曲性、高光泽度和低成本性。

[0015] 上述脂肪族聚酮(POK)树脂在材料组合物中为主要树脂,含量不可以过低,否则影响材料的基本性能和成本;

脂肪族聚酮(POK)树脂在材料组合物中为主要树脂,主要作用为:1)聚酮燃烧时氢原子和酮基反应生成水,积碳层覆盖表面使其与氧和热隔离,加强合金材料整体的阻燃性,同时降低合金体系阻燃剂的用量,提升性能;2)高结晶度的聚酮有助于缩短成型周期。

[0016] 聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)树脂在材料组合物中为主要树脂,主要用来作为碳源,加速合金材料整体的成炭速率,阻隔热的传递,同时使合金材料具有良好的刚性;

氮-磷膨胀型阻燃剂是一种以N、P为主要元素的无卤环保型聚烯烃阻燃剂,其含有酸源、气源、碳源,以成炭、膨胀机理发挥阻燃作用。

[0017] 抗滴落剂为聚四氟乙烯粉料或EVA基聚四氟乙烯母料,协同发挥阻燃作用,防止材

料滴落引燃。各种阻燃剂的复配加和作用,使材料达到UL94阻燃的要求。

[0018] 成核剂为以碳链长C28-C32为主要成分的长链线性饱和羧酸钠盐和(或)有机成分和无机成分成核助剂的优化混合物。

[0019] 相容剂用来增加PA6T、POK和异形玻璃纤维三种材料的相容性,以获得性能更佳的合金材料,相容剂是甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(MMA-GMA)或聚乙烯接枝马来酸酐,提高合金体系的相容性,改善合金的抗冲击性能。

[0020] 抗氧剂为空间受阻酚抗氧剂和膦酸盐的增效混合物。