



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105754336 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201610324100.9

C08K 9/06(2006.01)

(22)申请日 2016.05.16

C08K 7/14(2006.01)

(71)申请人 上海日之升科技有限公司

地址 201107 上海市闵行区纪高路1399号1
幢

(72)发明人 陈光伟 张强 周军杰 姜小安
路海冰 孟成铭 石巧英

(74)专利代理机构 上海卓阳知识产权代理事务
所(普通合伙) 31262

代理人 周春洪

(51)Int.Cl.

C08L 77/06(2006.01)

C08L 77/02(2006.01)

C08L 51/06(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

良表观耐高静压PA66复合材料组合物及制
备方法

(57)摘要

本发明涉及一种良表观耐高静压PA66复合
材料及其制备方法,所述的良表观耐高静压PA66
复合材料重量百分比组成:PA66 21~71%,长碳
链尼龙5~20%,玻璃纤维20~50%,相容剂3~
8%,润滑剂0.2~0.5%,抗氧剂0.2~0.5%,偶
联剂0.2~0.5%。将所述除玻璃纤维外的各组分
放入高速搅拌机中混合8~15分钟,混好后的预
混料放入双螺杆挤出机主喂料口中,玻璃纤维从
玻纤口加入一并挤出造粒。本发明制备的材料具
有优异的综合力学性能、外观优良、抗静压性好
且具有一定的耐磨性等特点,适用于要求良表观
及高抗静压的部件,在汽车、高压水枪等领域有
广泛的用途。

1. 一种良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,由如下重量百分含量的各组分组成:

PA66	21~71%,
长碳链尼龙	5~20%,
玻璃纤维	20~50%,
相容剂	3~8%,
偶联剂	0.2~0.5%,
抗氧化剂	0.2~0.5%,
润滑剂	0.2~0.5%。

2. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,所述相容剂为线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐LLDPE-g-MAH与高密度聚乙烯接枝马来酸酐HDPE-g-MAH的质量比1:1的复配物,所述线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐的MAH接枝率为0.6%-1.0%,所述高密度聚乙烯接枝马来酸酐的MAH接枝率为0.8-1.2%。

3. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,所述PA66的特性粘度为2.1~3.8dL/g。

4. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,所述长碳链尼龙为PA12、PA11、PA1010、PA1212中的一种或几种复配,所述长碳链尼龙的相对分子量为12000-16000。

5. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,所述玻璃纤维为无碱玻璃纤维,所述玻璃纤维的表面经硅烷偶联剂浸泡处理,玻纤单丝直径为4-17 μ m。

6. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,所述偶联剂为3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺。

7. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,所述抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂与亚磷酸酯类抗氧化剂复配。

8. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其特征在于,所述润滑剂为褐煤蜡酸-乙二醇二酯、聚乙烯蜡、硬脂酸酰胺中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的良表观耐高静压PA66复合材料组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一、将所述PA66、长碳链尼龙在100℃下烘2~5小时;

步骤二、将除所述玻璃纤维外的其他组分放入高效混合机中混合8~15分钟后出料,即形成预混料;

步骤三、将所述预混料放入双螺杆挤出机主喂料口中,玻璃纤维从玻纤口加入一并挤出造粒,螺杆机的转速为200~600转/分,温度为220~280℃。

良外观耐高静压PA66复合材料组合物及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐静压尼龙制备领域,具体地说,是一种良外观耐高静压PA66复合材料组合物及制备方法。

背景技术

[0002] 聚己二胺己二酰(PA66)具有很好的刚性、耐化学品性、耐热性及自润滑性等特点,是工程塑料最重要的品种之一,广泛用于汽车、电子电器和机械等领域。但PA66极性大,易吸水,造成尺寸不稳定,性能下降,限制其使用。通过填充玻璃纤维的手段可大幅提高PA66强度,同时降低其吸水率,但带来玻纤外露、翘曲等影响外观的问题。

[0003] 高压清洗机是通过动力装置使高压柱塞泵产生高压水来冲洗物体表面的机器。清洗水枪是高压清洗机的重要组成部分,其不仅要求材料有很高的耐静压强度、抗水解性好,还需外观优异,否则会影响水流在水枪中的流动,不利于形成高压。目前PA66材料是高压清洗水枪的重要原料之一,因国内常规PA66材料存在耐静压强度不高、外观差,水煮后性能下降明显等问题,严重影响高压清洗机的发展。

[0004] 中国专利文献CN 102264839 A公开了“具有浅缩痕和极佳表面外观的增强聚酰胺组合物”,其通过一种无定形半芳族聚酰胺与两种半结晶聚酰胺复配,与非圆形横截面玻璃纤维挤出改性,虽有极佳的表面外观,但不具有优异耐静压性能,且材料成本较高。

[0005] 但是关于一种良外观耐高静压PA66复合材料组合物及制备方法目前还未见报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术中的存在不足,提供一种良外观耐高静压PA66复合材料组合物及制备方法。

[0007] 本发明的第一方面,提供一种良外观耐高静压PA66复合材料组合物,所述组合物由如下重量百分含量的各组分组成:

[0008]	PA66	21~71%,
	长碳链尼龙	5~20%,
	玻璃纤维	20~50%,
	相容剂	3~8%,
[0009]	偶联剂	0.2~0.5%,
	抗氧剂	0.2~0.5%,
	润滑剂	0.2~0.5%。

[0010] 优选的,所述PA66的粘度为2.1-3.8Pa.S。

[0011] 优选的,所述长碳链尼龙为PA12、PA11、PA1010、PA1212中的一种或几种复配,所述长碳链尼龙的相对分子量为12000-16000。

[0012] 优选的,所述玻璃纤维为无碱玻璃纤维,所述玻璃纤维的表面经硅烷偶联剂浸泡处理,玻纤单丝直径为4-17 μm 。

[0013] 优选的,所述相容剂为线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐(LLDPE-g-MAH)与高密度聚乙烯接枝马来酸酐(HDPE-g-MAH)的质量比1:1的复配物,所述线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐的MAH接枝率为0.6%-1.0%,所述高密度聚乙烯接枝马来酸酐的MAH接枝率为0.8-1.2%。由于相容剂的结构为抗渗透材料(LLDPE、HDPE)接枝反应端基(MAH),相容剂的MAH端基可以与玻纤表面活性基团反应,相容剂的另一端抗渗透材料相当于在玻纤表面包裹上了一层“雨衣”,可以隔离小分子水的作用,以防止水分子导致玻纤在基体中剥离而导致材料力学性能的下降。相容剂中LLDPE-g-MAH与HDPE-g-MAH相互协同,前者具有更高的抗渗透性,防止水分对力学性能的破坏;后者具有更长的支链结构可以与尼龙分子链有更多的缠结作用,其作为玻纤与尼龙分子间牢固的“桥梁”,提高玻纤基体树脂的结合力,进而提高力学性能。LLDPE-g-MAH与HDPE-g-MAH的最优质量比为1:1。

[0014] 优选的,所述偶联剂为3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺。

[0015] 优选的,所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂与亚磷酸酯类抗氧剂复配。

[0016] 优选的,所述润滑剂为褐煤蜡酸-乙二醇二酯、聚乙烯蜡、硬脂酸酰胺中的一种或几种。

[0017] 本发明的第二方面,提供上述的良表现耐高静压PA66复合材料组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0018] 步骤一、将所述PA66、长碳链尼龙在100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘2~5小时;

[0019] 步骤二、将除所述玻璃纤维外的其他组分放入高效混合机中混合8~15分钟后出料,即形成预混料;

[0020] 步骤三、将所述预混料放入双螺杆挤出机主喂料口中,玻璃纤维从玻纤口加入一并挤出造粒,螺杆机的转速为200~600转/分,温度为220~280 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 本发明优点在于:

[0022] 1、本发明是利用长碳链尼龙与PA66复配来影响PA66的结晶行为,通过长碳链尼龙分子链阻碍PA66分子链的运动,减弱PA66分子链结晶行为,提高非结晶区域的含量,从而提升玻璃纤维在非结晶区域的填充性,且随着相容剂的加入,可加强PA66树脂与玻纤的包覆,降低玻纤在树脂表面的分布,从而达到良表现的目的。

[0023] 2、本发明是利用长碳链尼龙、相容剂与PA66复配来影响PA66的粘度,因为材料的耐静压能力与树脂基体的粘度、树脂与玻纤的结合有关。本发明是利用长碳链尼龙与PA66分子链的物理缠结作用,提高PA66树脂基体的粘度,改善PA66树脂与玻纤的结合。另外,由于玻纤具有较高的吸水性,水分子相当于小分子润滑剂,使得玻纤易于从基体中脱出,导致尼龙材料抗静压性下降。通过引入LLDPE-g-MAH与HDPE-g-MAH复配的相容剂,发挥相容剂与玻纤的化学结合作用。由于相容剂的结构为抗渗透材料(LLDPE、HDPE)接枝反应端基(MAH),相容剂的MAH端基可以与玻纤表面活性基团反应,相容剂的另一端抗渗透材料相当于在玻纤表面包裹上了一层“雨衣”,可以隔离小分子水的作用,以防止水分子导致玻纤在基体中剥离而导致材料力学性能的下降。LLDPE-g-MAH与HDPE-g-MAH相互协同,前者具有更高的抗渗透性,防止水分对力学性能的破坏;后者具有更长的支链结构可以与尼龙分子链有更多的缠结作用,其作为玻纤与尼龙分子间牢固的“桥梁”,提高玻纤基体树脂的结合力,进而提

高力学性能。

[0024] 3、本发明制备的PA66复合材料特别适用于要求良表观、耐高静压的高压清洗机领域。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明提供的具体实施方式作详细说明。以下实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件,以下实施例所指含量均为重量百分含量。

[0026] 实施例1~3

[0027] 本实施例1~3涉及良表观耐高静压PA66复合材料组合物,其包含的各组分及其用量见表1。其中,PA66树脂的粘度为3.2;长碳链尼龙选用PA12;玻璃纤维选用无碱E玻纤,单丝直径4-17 μm ;相容剂是线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐共聚物;偶联剂是3-三乙氧基甲基硅烷基-1-丙胺;抗氧剂是重量比为1:1的抗氧剂1098与抗氧剂168的复配物;润滑剂是硬脂酸酰胺。

[0028] 制备时,按照表1中的重量百分数称取各原料,并将PA66、长碳链尼龙在100 $^{\circ}\text{C}$ 烘4小时;除玻璃纤维外,将其他原料放入高效混合机中混合10分钟,然后出料;将所得的预混料及玻璃纤维放入双螺杆机中挤出并水冷造粒,螺杆机的转速为400转/分钟,温度为220~280 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] 所制备的良表观耐高静压PA66复合材料,按标准尺寸注塑成标准试条,合金性能分别按标准进行测试,各项性能见表2。

[0030] 对比例1~3

[0031] 本对比例1~3涉及尼龙复合材料组合物,其包含的各组分及其用量见表1。具体制备同实施例1~3。

[0032] 制得的尼龙复合材料,按标准尺寸注塑成标准试条,合金性能分别按标准进行测试,各项性能见表2。

[0033] 表1 实施例1-3与对比例1-3配方表

[0034]

原料	实施例1	对比例1	实施例2	对比例2	实施例3	对比例3
PA66	46%	56%	46%	54%	41%	71%
PA12	10%		5%	5%	20%	20%
玻璃纤维	40%	40%	40%	40%	30%	
相容剂	3%	3%	8%		8%	8%
偶联剂	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
抗氧剂	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%
润滑剂	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%	0.4%

[0035] 表2 实施例1-3与对比例1-3性能表

[0036]

性能	单位	测试方法	实施例			对比例		
			1	2	3	1	2	3
拉伸强度	MPa	ISO527	185	180	170	190	180	55

[0037]

弯曲强度	MPa	ISO178	275	265	245	280	270	85
弯曲模量	MPa	ISO178	9500	9000	7800	9800	9300	2500
无缺口冲击强度	KJ/m ²	ISO179	105	110	95	90	85	45
缺口冲击强度	KJ/m ²	ISO179	15	16	12	10	9	6
外观		目测	优	优	优	一般	一般	优
静压强度	MPa		54.9	54.3	51.5	50.2(不稳定)	48.7(不稳定)	18.6(不稳定)

[0038] 由表2可知:实施例1~3中长碳链尼龙和聚乙烯类接枝马来酸酐的加入可有效改善PA66的外观及耐静压强度,可稳定满足静压强度测试要求(静压强度一般要求 ≥ 50 MPa),长碳链尼龙与聚乙烯接枝马来酸酐具有协同效应。对比例1~3制备的PA66材料外观一般或者耐静压强度不够,无法满足高压清洗水枪部件性能要求。

[0039] 实施例4~6

[0040] 本实施例4~6涉及良外观耐高静压PA66复合材料组合物和对比例4,其包含的各组分及其用量见表3。各组分的具体选择同实施例1。

[0041] 制备时,按照表3中的重量百分数称取各原料,并将PA66、长碳链尼龙在100℃烘4小时;除玻璃纤维外,将其他原料放入高效混合机中混合10分钟,然后出料;将所得的预混料及玻璃纤维放入双螺杆机中挤出并水冷造粒,螺杆机的转速为400转/分钟,温度为220~280℃。

[0042] 所制备的良外观耐高静压PA66复合材料,按标准尺寸注塑成标准试条,合金性能分别按标准进行测试,各项性能见表3。

[0043] 表3 实施例4-6及对比例4的配方及性能表

[0044]

原料	实施例 4	对比例 4	实施例 5	实施例 6
PA66	47.5%	47.5%	71%	21%
PA12	12%	12%	5%	20%
POE-g-MAH		6%		
LLDPE-g-MAH	6%		3%	8%

[0045]

偶联剂		0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
抗氧剂		0.5%	0.5%	0.2%	0.2%
润滑剂		0.5%	0.5%	0.3%	0.3%
玻璃纤维		33%	33%	20%	50%
性能	单位	实施例 4	对比例 4	实施例 5	实施例 6
拉伸强度	MPa	175	173	145	210
弯曲强度	MPa	250	245	185	300
弯曲模量	MPa	8200	8000	6200	11000
无缺口冲击强度	KJ/m ²	90	93	60	105
缺口冲击强度	KJ/m ²	11	12	9	14
表观		优	一般	优	良
静压强度	MPa	52.6	49.1 (不稳定)	50.1	56.3

[0046] 由表3可知,同样含量下,添加LLDPE-g-MAH的表观及耐静压强度略好于添加POE-g-MAH的复合材料,且合金力学性能优于POE-g-MAH。

[0047] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,还可以做出若干改进和补充,这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。