



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103044912 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201210496058.0

(22)申请日 2012.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103044912 A

(43)申请公布日 2013.04.17

(73)专利权人 江苏金发科技新材料有限公司

地址 215300 江苏省苏州市昆山市开发区

光电产业园澄湖路北侧、微山湖路南  
侧

(72)发明人 孙刚 周英辉 李国明 程文超

李欣 李志平 陈延安 丁超

罗忠富

(74)专利代理机构 昆山四方专利事务所 32212

代理人 盛建德

(51)Int.Cl.

C08L 77/06(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

B29B 15/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 101798460 A,2010.08.11,

CN 102382465 A,2012.03.21,

CN 101608065 A,2009.12.23,

CN 101525486 A,2009.09.09,

CN 1944534 A,2007.04.11,

US 2006058431 A1,2006.03.16,

审查员 王燕

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料,由以下按总重量百分比计的各组分组成:聚酰胺66 42~72.5%、增韧剂2~6%、无卤阻燃剂10~20%、热稳定剂0.5~2.0%和长玻璃纤维15~30%;其中所述聚酰胺66的相对粘度为2.0~3.0;所述长玻璃纤维是聚酰胺66专用LFT无碱连续长玻璃纤维。本发明制备所得的材料具有高流动性,优异的耐热性,高刚性,高冲击,高尺寸稳定性,优异的阻燃性能以及高CTI值,经检测其拉伸强度 $\geq 150\text{MPa}$ ,弯曲模量 $\geq 7000\text{MPa}$ ,缺口冲击强度 $\geq 15\text{KJ/m}^2$ ,热变形温度(1.80MPa) $\geq 250^\circ\text{C}$ ,阻燃等级达到UL94 1.6mmV-0,CTI值 $\geq 500\text{V}$ ,且本发明采用高低温双熔体浸润槽串联的技术解决了无卤阻燃剂高温分解的缺点。

1. 一种无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1)将聚酰胺66配方用量总量的20~50wt.%通过单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到高温熔体浸润槽,所述高温熔体浸润槽内温度为320~380℃,且所述高温熔体浸润槽长度为2~2.5m;

(2)将(1)中所述剩余聚酰胺66、配方用量热稳定剂、配方用量增韧剂和配方用量无卤阻燃剂通过单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到低温熔体浸润槽,所述低温熔体浸润槽的槽内温度为275~290℃,且所述低温熔体浸润槽长度为1~1.5m;

(3)将配方用量长玻璃纤维以25~70m/min的速度牵引依次进入(1)中的高温熔体浸润槽和(2)中的低温熔体浸润槽,通过牵引浸润并冷却后,采用LFT专用切粒机切制成12mm长粒子;

其中所述无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料由以下按总重量百分比计的各组分组成:

聚酰胺 66	42~72.5%
增韧剂	2~6%
无卤阻燃剂	10~20%
热稳定剂	0.5~2.0%
长玻璃纤维	15~30%;

其中所述聚酰胺66的相对粘度为2.0~3.0;所述长玻璃纤维是聚酰胺66专用LFT无碱连续长玻璃纤维。

2. 根据权利要求1所述的无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料的制备方法,其特征在于:所述热稳定剂为丙烯酰基官能团与硫代酯的复合物类、亚磷酸酯类、半受阻酚类、胺类和杯芳烃中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料的制备方法,其特征在于:所述的增韧剂为极性单体接枝聚合物,其中聚合物为聚乙烯、聚丙烯、乙烯- $\alpha$ -乙炔-辛烯共聚物、苯乙烯与丁二烯的共聚物、聚乙烯-聚苯乙烯-聚丙烯三元共聚物、乙烯-丙烯-丁二烯三元共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物和乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物中的至少一种;所述极性单体为可双键聚合的酸酐类单体、丙烯酸类单体和丙烯酸酯类单体中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料的制备方法,其特征在于:所述可双键聚合的酸酐类单体为马来酸酐、柠康酸酐和乙烯基丁二酸酐中的至少一种;所述丙烯酸类单体为丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一种;所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环氧丙酯中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料的制备方法,其特征在于:所述无卤阻燃剂为有机次磷酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐和三聚氰胺氰尿酸盐中的至少一种。

## 无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种无卤阻燃高分子复合材料,尤其涉及一种无卤阻燃长玻纤增强聚酰胺66复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 玻纤增强聚酰胺66产品具有优良的综合应用性能,广泛应用于电子电气等领域。随着整个社会环境意识的日益提高,无卤阻燃成为玻纤增强聚酰胺66技术发展的主流。但玻纤增强聚酰胺66要达到V-0级无卤阻燃需要添加很多无卤阻燃剂,这会严重降低玻纤增强聚酰胺66的材料力学性能,特别是缺口冲击强度。若无卤阻燃聚酰胺66的增强玻纤采用连续长玻璃纤维改善得长玻纤增强聚酰胺66(LFPA66),则无卤阻燃聚酰胺66的力学性能便会全面提升,便可以实现其高性能化,但是由于LFPA66生产过程中为保证聚酰胺66对连续长玻璃纤维的浸润效果,聚酰胺66的熔体温度通常设置的非常高( $\geq 300^{\circ}\text{C}$ ),而高温下无卤阻燃剂会分解严重分解。

### 发明内容

[0003] 为了克服上述现有技术中存在的不足,本发明提供了一种无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料及其制备方法,该复合材料通过采用连续长玻纤增强,使无卤阻燃聚酰胺66高性能化,且改进了现有的制备工艺,解决了浸润过程中无卤阻燃剂高温分解的缺点。

[0004] 本发明为了解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0005] 一种无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料,由以下按总重量百分比计的各组分组成:

聚酰胺 66	42~72.5%
增韧剂	2~6%
[0006] 无卤阻燃剂	10~20%
热稳定剂	0.5~2.0%
长玻璃纤维	15~30%;

[0007] 其中所述聚酰胺66的相对粘度为2.0~3.0;所述长玻璃纤维是聚酰胺66专用LFT无碱连续长玻璃纤维。

[0008] 其进一步的技术方案是:

[0009] 所述热稳定剂为丙烯酰基官能团与硫代酯的复合物类、亚磷酸酯类、半受阻酚类、胺类和杯芳烃中的至少一种。

[0010] 所述的增韧剂为极性单体接枝聚合物,其中聚合物为聚乙烯、聚丙烯、乙烯- $\alpha$ -乙烯-辛烯共聚物、苯乙烯与丁二烯的共聚物、聚乙烯-聚苯乙烯-聚丙烯三元共聚物、乙烯-丙

烯-丁二烯三元共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物和乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物中的至少一种；所述极性单体为可双键聚合的酸酐类单体、丙烯酸类单体和丙烯酸酯类单体中的至少一种。

[0011] 所述可双键聚合的酸酐类单体为马来酸酐、柠康酸酐和乙烯基丁二酸酐中的至少一种；所述丙烯酸类单体为丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少一种；所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环氧丙酯中的至少一种。

[0012] 所述无卤阻燃剂为有机次磷酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐和三聚氰胺氰尿酸盐中的至少一种。

[0013] 本发明还提供了一种无卤阻燃连续长玻纤增强聚酰胺66复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0014] (1)将所述聚酰胺66总量的20~50wt.%通过单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到高温熔体浸润槽，所述高温熔体浸润槽内温度为320~380℃，且所述高温熔体浸润槽长度为2~2.5m；

[0015] (2)将(1)中所述剩余聚酰胺66、0.5~2.0wt.%热稳定剂、2~6wt.%增韧剂和10~20wt.%无卤阻燃剂通过单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到低温熔体浸润槽，所述低温熔体浸润槽的槽内温度为275~290℃，且所述低温熔体浸润槽长度为1~1.5m；

[0016] (3)将15~30wt.%长玻璃纤维以25~70m/min的速度牵引依次进入(1)中的高温熔体浸润槽和(2)中的低温熔体浸润槽，通过牵引浸润并冷却后，采用LFT专用切粒机切制成12mm长粒子。

[0017] 本发明的有益技术效果是：本发明通过连续长玻璃纤维增强使无卤阻燃聚酰胺高性能化，同时采用高、低温熔体浸润槽串联的生产工艺，在高温熔体浸润槽中实现首先实现部分聚酰胺66树脂对长玻璃纤维的浸润，然后在低温熔体中浸润槽中包覆一层聚酰胺66加无卤阻燃剂的外层，最终的产品是内层为聚酰胺66浸润长玻璃纤维母粒、外层为聚酰胺66以及无卤阻燃剂的复合物，内外层在后期产品注塑过程中可实现充分分散，这一技术可以有效解决高温状态下聚酰胺66无卤阻燃剂分解严重的缺陷，所得产品拉伸强度 $\geq 150\text{MPa}$ ，弯曲模量 $\geq 7000\text{MPa}$ ，缺口冲击强度 $\geq 15\text{KJ/m}^2$ ，热变形温度(1.80MPa) $\geq 250^\circ\text{C}$ ，阻燃等级达到UL94 1.6mmV-0，CTI值 $\geq 500\text{V}$ 。

## 具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的详细说明，但本发明并不限于下述实施例。

[0019] 实施例一：

[0020] 第一步：将15公斤聚酰胺66 153HSL通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到高温熔体浸润槽，所述高温熔体浸润槽的槽内温度为320℃，且所述高温熔体浸润槽长度为2m；

[0021] 第二步：将57.5公斤聚酰胺66 153HSL、2公斤增韧剂493D、0.2公斤酚类热稳定剂1010、0.3公斤亚磷酸酯抗氧剂168、10公斤克莱恩阻燃剂OP 1312通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到低温熔体浸润槽，所述低温熔体浸润槽的槽内温度为275℃，且所述低温熔体浸润槽长度为1m；

[0022] 第三步:将15公斤PPG公司生产连续长玻璃纤维Tufrov 4510以25mm/min速度依次经过第一步中的高温熔体槽和第二步中的低温熔体槽,长玻璃纤维从熔体槽中牵引浸润后,用LFT专用切粒机切成12mm长均一的粒子,得复合材料A,其性能如表1所示:

[0023] 表1 复合材料A的性能

[0024]

性能	单位	测试标准	测试结果
密度(23℃)	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1.32
玻纤含量(750℃,30min)	%	ISO 3451/1	15
HDT(1.80MPa)	℃	ISO75/1-93	251
拉伸强度	MPa	ISO527/2-93	155
弯曲模量	MPa	ISO178/2-93	7200
缺口冲击强度	KJ/m <sup>2</sup>	ISO179/2-93	17.5
阻燃性	--	UL94	1.6mmV-0
CTI值	V	IEC 60112	600

[0025] 实施例二:

[0026] 第一步:将20公斤聚酰胺66 71G13L通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到高温熔体浸润槽,所述高温熔体浸润槽的槽内温度为340℃,且所述高温熔体浸润槽长度为2m;

[0027] 第二步:将40公斤聚酰胺66 71G13L、4公斤增韧剂560D、0.5公斤酚类热稳定剂1010、0.5公斤亚磷酸酯抗氧剂627A、15公斤克莱恩阻燃剂OP 1311通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到低温熔体浸润槽,所述低温熔体浸润槽的槽内温度为280℃,且所述低温熔体浸润槽长度为1m;

[0028] 第三步:将20公斤PPG公司生产连续长玻璃纤维Tufrov 4510以50mm/min速度依次经过第一步中的高温熔体槽和第二步中的低温熔体槽,长玻璃纤维从熔体槽中牵引浸润后,用LFT专用切粒机切成12mm长均一的粒子,得复合材料B,其性能如表2所示:

[0029] 表2 复合材料B的性能

[0030]

性能	单位	测试标准	测试结果
密度(23℃)	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1.39
玻纤含量(750℃,30min)	%	ISO 3451/1	20
HDT(1.80MPa)	℃	ISO75/1-93	254
拉伸强度	MPa	ISO527/2-93	180
弯曲模量	MPa	ISO178/2-93	7800
缺口冲击强度	KJ/m <sup>2</sup>	ISO179/2-93	20.0
阻燃性	--	UL94	1.6mmV-0
CTI值	V	IEC 60112	600

[0031] 实施例三:

[0032] 第一步:将20公斤聚酰胺66 70K20HSL通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到高温熔体浸润槽,所述高温熔体浸润槽的槽内温度为360℃,且所述高温熔体浸

润槽长度为2.5m;

[0033] 第二步:将33.5公斤聚酰胺66 70K20HSL、5公斤增韧剂Bondyram 7003、0.8公斤酚类热稳定剂1010、0.7公斤亚磷酸酯抗氧剂627A、10公斤克莱恩阻燃剂OP1230和5公斤阻燃剂MPP通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到低温熔体浸润槽,所述低温熔体浸润槽的槽内温度为285℃,且所述低温熔体浸润槽长度为1.5m;

[0034] 第三步:将25公斤PPG公司生产连续长玻璃纤维Tufrov 4588以70mm/min速度依次经过第一步中的高温熔体槽和第二步中的低温熔体槽,长玻璃纤维从熔体槽中牵引浸润后,用LFT专用切粒机切成12mm长均一的粒子,得复合材料C,其性能如表3所示:

[0035] 表3 复合材料C的性能

[0036]

性能	单位	测试标准	测试结果
密度(23℃)	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1.43
玻纤含量(750℃,30min)	%	ISO 3451/1	25
HDT(1.80MPa)	℃	ISO75/1-93	255
拉伸强度	MPa	ISO527/2-93	195
弯曲模量	MPa	ISO178/2-93	8700
缺口冲击强度	KJ/m <sup>2</sup>	ISO179/2-93	23
阻燃性	--	UL94	1.6mmV-0
CTI值	V	IEC 60112	550

[0037] 实施例四:

[0038] 第一步:将20公斤聚酰胺66 101L通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到高温熔体浸润槽,所述高温熔体浸润槽的槽内温度为380℃,且所述高温熔体浸润槽长度为2.3m;

[0039] 第二步:将22公斤聚酰胺66 101L、6公斤增韧剂560D、1公斤酚类热稳定剂1010、1公斤亚磷酸酯抗氧剂412S、15公斤克莱恩阻燃剂OP1312和5公斤阻燃剂MCA通过长径比20:1单螺杆挤出机塑化后通过口模输送到低温熔体浸润槽,所述低温熔体浸润槽的槽内温度为290℃,且所述低温熔体浸润槽长度为1.3m;

[0040] 第三步:将30公斤PPG公司生产连续长玻璃纤维Tufrov 4588以70mm/min速度依次经过第一步中的高温熔体槽和第二步中的低温熔体槽,长玻璃纤维从熔体槽中牵引浸润后,用LFT专用切粒机切成12mm长均一的粒子,得复合材料D,其性能如表4所示:

[0041] 表4 复合材料D的性能

[0042]

性能	单位	测试标准	测试结果
密度(23℃)	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1.47
玻纤含量(750℃,30min)	%	ISO 3451/1	30
HDT(1.80MPa)	℃	ISO75/1-93	256
拉伸强度	MPa	ISO527/2-93	220
弯曲模量	MPa	ISO178/2-93	9500
缺口冲击强度	KJ/m <sup>2</sup>	ISO179/2-93	27

阻燃性	--	UL94	1.6mmV-0
CTI值	V	IEC 60112	500

[0043] 由上述实施例可看出,本发明制备所得的材料经检测其拉伸强度 $\geq 150\text{MPa}$ ,弯曲模量 $\geq 7000\text{MPa}$ ,缺口冲击强度 $\geq 15\text{KJ/m}^2$ ,热变形温度(1.80MPa) $\geq 250^\circ\text{C}$ ,阻燃等级达到UL94 1.6mmV-0,CTI值 $\geq 500\text{V}$ 。其具有高流动性,优异的耐热性,高刚性,高冲击,高尺寸稳定性,优异的阻燃性能以及高CTI值,且本发明采用高低温双熔体浸润槽串联的技术解决了无卤阻燃剂高温分解的缺点。

[0044] 以上实施例仅为本发明的示例性实施例,不用于限制本发明。本领域技术人员可以在本发明的实质和保护范围内,对本发明做出各种修改或等同替换,这种修改或等同替换也应视为落在本发明的保护范围内。