



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102888102 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 23

(21) 申请号 201210437992. 5 *C08K 3/04* (2006. 01)
(22) 申请日 2012. 11. 06 *C08K 3/22* (2006. 01)
(71) 申请人 东华理工大学 *C08K 3/34* (2006. 01)
地址 344000 江西省抚州市学府路 56 号 *C08K 13/04* (2006. 01)
(72) 发明人 那兵 吕瑞华 陈碧波 李春 *C08K 7/00* (2006. 01)
朱杰 *C08K 7/14* (2006. 01)
(74) 专利代理机构 南昌新天下专利商标代理有
限公司 36115
代理人 涂志刚

(51) Int. Cl.

C08L 77/02 (2006. 01)
C08L 27/16 (2006. 01)
C08K 13/02 (2006. 01)
C08K 5/43 (2006. 01)
C08K 5/3445 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物材料, 所述组合物由尼龙 11、聚偏氟乙烯和离子液体经熔融混炼设备进行熔融共混得到。该组合物包括如下重量百分比的原料配方: 尼龙 11 为 36—58%, 聚偏氟乙烯为 36—58%, 离子液体为 2—10%。所述的离子液体为 1- 乙基 -3- 甲基咪唑三氟磺酰亚胺盐, 1- 丁基 -3- 甲基咪唑三氟磺酰亚胺盐, 1- 乙基 -3- 甲基咪唑六氟磷酸盐, 1- 丁基 -3- 甲基咪唑六氟磷酸盐中的一种或几种。本发明提供的尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物材料抗冲击性能优异, 并且具有较高的拉伸强度, 满足结构材料的性能使用要求; 同时, 基于尼龙 11 和聚偏氟乙烯优异的压电和介电性能, 本发明提供的尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物还能作为功能材料使用。

1. 一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物,其特征在於所述组合物由尼龙 11、聚偏氟乙烯和离子液体经熔融混炼设备熔融共混得到,所述原料重量配比为 36—58 份尼龙 11、36—58 份聚偏氟乙烯和 2—10 份离子液体。

2. 如权利要求 1 所述的一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物,其特征在於所述的离子液体为 1- 乙基 -3- 甲基咪唑三氟磺酰亚胺盐、化学简式为 EMIMNTF₂, 1- 丁基 -3- 甲基咪唑三氟磺酰亚胺盐、化学简式为 BMIMNTF₂, 1- 乙基 -3- 甲基咪唑六氟磷酸盐、化学简式为 EMIMPF₆, 1- 丁基 -3- 甲基咪唑六氟磷酸盐、化学简式为 BMIMPF₆ 中的至少一种。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物,其特征在於还包括添加剂,所述添加剂包括颜料、增韧剂或增强剂中的至少一种,添加剂的重量份数为 1—20 份。

4. 如权利要求 3 所述的一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物,其特征在於所述颜料包括炭黑、钛白粉和偶氮有机颜料;增韧剂包括马来酸酐接枝乙丙橡胶和乙烯-醋酸乙烯共聚物;增强剂为粘土、碳纳米管和玻璃纤维。

5. 权利要求 1—4 任一所述一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物的制备方法,其特征在於所述组合物是由各组成物质混合均匀后,一起加入熔融混炼设备中熔融共混得到。

6. 权利要求 1—4 任一所述一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物的制备方法,其特征在於所述组合物是由聚偏氟乙烯和离子液体混合后先加入到熔融混炼设备中熔融共混,随后再加入其它各组成物质一起熔融共混得到。

7. 如权利要求 5 所述的制备方法,其特征在於包括如下步骤:

(1) 按所述配比称量尼龙 11、聚偏氟乙烯和离子液体混合均匀;或按所述配比称量尼龙 11、聚偏氟乙烯、离子液体和添加剂混合均匀;

(2) 将称量好的原料在 60—80℃真空干燥 24 小时;

(3) 将干燥后的原料进行混合均匀;

(4) 将混合均匀的原料加入到熔融混炼设备中进行熔融共混,温度为 210—230℃,时间 5—10 分钟,即得到高韧性尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物。

8. 如权利要求 6 所述的制备方法,其特征在於包括如下步骤:

(1) 按所述配比称量聚偏氟乙烯和离子液体混合均匀;

(2) 将称量好的原料在 60—80℃真空干燥 24 小时;

(3) 将干燥后的原料进行混合均匀;

(4) 将混合均匀的原料加入到熔融混炼设备中进行熔融共混,随后再加入其它各组成物质一起熔融共混,温度为 210—230℃,时间 5—10 分钟,即得到高韧性尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物。

9. 一种采用权利要求 1—4 任一所述的一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物为原料的塑料部件。

10. 一种包含采用权利要求 1—4 任一项所述的尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物为原料的制品的塑料部件或为原料的塑料部件的制品。

一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于工程塑料及改性技术领域,具体涉及一种离子液体改性尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 尼龙 11 和聚偏氟乙烯是两类典型的高分子压电材料,具有优异的物理机械性能、良好的成型加工性等特点。相比于聚偏氟乙烯,尼龙 11 具有更好的热稳定性但其压电效应却较弱。因此,将尼龙 11 与聚偏氟乙烯进行共混改性是制备高热稳定性压电材料的一种重要方法。迄今为止,有关尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物的研究主要集中在压电性能和介电性能方面(参见非专利文献:Macromolecular Rapid Communication 2008, 29, 1449—1454; Macromolecules 2000, 33, 7564—7572)。至于力学性能方面, Shimizu 等人报道了通过高速剪切制备的尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物具有优异的断裂伸长率(Macromolecules 2005, 38, 7880—7883),但并未涉及冲击性能的研究。

[0003] 离子液体作为一类低熔点的有机盐,具有沸点高、非挥发性以及良好的热稳定性等特点,广泛地被应用于新型高分子材料的制备。例如,与传统增塑剂相比,离子液体能有效地对高分子材料(如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯)进行增塑,并赋予材料较好的热稳定性。另外,离子液体还能改善无机纳米粒子在聚合物基体中的分散,有利于提高纳米复合材料的性能。然而,离子液体改性尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物至今未见报道。

[0004] 本发明通过在尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物中添加一定量的离子液体,以调控组合物的微观结构,实现协同增韧效应,获得了冲击性能优异的组合物,可望在电子和汽车等领域应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高韧性尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物,且提供一种简单易行的制备方法。

[0006] 为实现以上目的,本发明采用如下技术方案:

技术方案之一:一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物,所述组合物由尼龙 11、聚偏氟乙烯和离子液体经熔融混炼设备熔融共混得到,所述原料重量配比为 36—58 份尼龙 11、36—58 份聚偏氟乙烯和 2—10 份离子液体。

[0007] 优选:所述的离子液体为 1-乙基-3-甲基咪唑三氟磺酰亚胺盐、化学简式为 EMIMNTF₂, 1-丁基-3-甲基咪唑三氟磺酰亚胺盐、化学简式为 BMIMNTF₂, 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、化学简式为 EMIMPF₆, 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、化学简式为 BMIMPF₆ 中的至少一种。

[0008] 还包括添加剂,所述添加剂包括颜料、增韧剂或增强剂中的至少一种,添加剂的重量份数为 1—20 份。

[0009] 所述颜料包括炭黑、钛白粉和偶氮有机颜料;增韧剂包括马来酸酐接枝乙丙橡胶

和乙烯-醋酸乙烯共聚物；增强剂为粘土、碳纳米管和玻璃纤维。

[0010] 技术方案之二：上述一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物的制备方法，所述组合物是由各组成物质混合均匀后，一起加入熔融混炼设备中熔融共混得到。

[0011] 进一步优选包括如下步骤：

(1) 按所述配比称量尼龙 11、聚偏氟乙烯和离子液体混合均匀；或按所述配比称量尼龙 11、聚偏氟乙烯、离子液体和添加剂混合均匀；

(2) 将称量好的原料在 60—80℃真空干燥 24 小时；

(3) 将干燥后的原料进行混合均匀；

(4) 将混合均匀的原料加入到熔融混炼设备中进行熔融共混，温度为 210—230℃，时间 5—10 分钟，即得到高韧性尼龙 / 聚偏氟乙烯组合物。

[0012] 上述一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物的制备方法，所述组合物还可以是由聚偏氟乙烯和离子液体混合后先加入到熔融混炼设备中熔融共混，然后再加入其它各组成物质一起熔融共混得到。

[0013] 进一步优选包括如下步骤：

(1) 按所述配比称量聚偏氟乙烯和离子液体混合均匀；

(2) 将称量好的原料在 60—80℃真空干燥 24 小时；

(3) 将干燥后的原料进行混合均匀；

(4) 将混合均匀的原料加入到熔融混炼设备中进行熔融共混，然后再加入其它各组成物质一起熔融共混，温度为 210—230℃，时间 5—10 分钟，即得到高韧性尼龙 / 聚偏氟乙烯组合物。

[0014] 本发明提供的尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物可以通过各种成型方式(如挤出成型、注塑成型、压延成型和吹塑成型)制备制品，包括：

(1) 一种采用上述的一种尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物为原料的塑料部件。

[0015] (2) 一种包含采用上述的尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物为原料的制品的塑料部件。

[0016] (3) 一种包含采用上述的尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物为原料的塑料部件的制品。

[0017] 本发明所述离子液体的作用在于调控尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物的微观结构，实现尼龙 11 和聚偏氟乙烯力学性能的优势互补，达到协同增韧效应，制备韧性高、强度好的组合物。

[0018] 本发明所述熔融混炼设备包括密炼机和双螺杆挤出机等工业常用熔融混炼设备。

[0019] 本发明的优点在于：

(1) 所制备的组合物不仅冲击强度得到了大幅度的提高，拉伸强度也保持在较高水平，满足结构材料的使用要求。

[0020] (2) 由于尼龙 11 和聚偏氟乙烯为典型的高分子压电材料，所制备组合物不但具有优异的机械性能，还能够互补尼龙 11 和聚偏氟乙烯的物理性能，作为功能材料使用。

[0021] (3) 适用于本发明的离子液体种类多，可选择范围广；同时，除了协同增韧效应，离子液体还能够降低熔体粘度，改善组合物的加工性能。

[0022] (4) 制备仅需使用常用的熔融混炼设备，工业制备简单、容易操作。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,如密炼机的转子速度和熔融共混时间的调整等;这些等价形式同样属于本发明技术方案所限定的范围。

[0024] 实施例 1—4

按照表 1 重量配比称取尼龙 11、聚偏氟乙烯、离子液体 EMIMNTF₂, 80℃真空干燥 24 小时,简单混合后加入到密炼机,密炼机温度为 220℃,转子速度为 50rpm,密炼 10 分钟后出料。

[0025] 按以下测试方法对样品的力学性能测试,结果如表 1 所示。

[0026] 拉伸性能:将上述混炼样品在 220℃的平板硫化机中热压成厚度为 0.5mm 的薄片,用标准哑铃型刀具制备标准试验样品,采用万能材料试验机进行拉伸性能测试。测试温度 25℃,相对湿度 50%,拉伸速度 5mm/min。

[0027] 冲击性能:将上述混炼样品采用注塑成型机制备冲击测试矩形样品(4mm 厚×10mm 宽),料筒与模具温度分别为 220 和 30℃。在矩形样品上制备标准缺口,采用悬臂梁冲击试验仪测试缺口冲击强度。测试温度 25℃,相对湿度 50%。

[0028] 对比例 1—2

按照表 1 重量配比称取尼龙 11 或聚偏氟乙烯,80℃真空干燥 24 小时后加入到密炼机,密炼机温度为 220℃,转子速度为 50rpm,密炼 10 分钟后出料。

[0029] 测试样品制备条件及性能测试方法均同实施例 1—4,结果如表 1 所示。

[0030] 对比例 3—4

按照表 1 重量配比称取尼龙 11 或聚偏氟乙烯、离子液体 EMIMNTF₂, 80℃真空干燥 24 小时,简单混合后加入到密炼机,密炼机温度为 220℃,转子速度为 50rpm,密炼 10 分钟后出料。

[0031] 测试样品制备条件及性能测试方法均同实施例 1—4,结果如表 1 所示。

[0032] 对比例 5

按照表 1 重量配比称取尼龙 11、聚偏氟乙烯,在 80℃真空干燥 24 小时,简单混合后加入到密炼机,密炼机温度为 220℃,转子速度为 50rpm,密炼 10 分钟后出料。

[0033] 测试样品制备条件及性能测试方法均同实施例 1—4,结果如表 1 所示。

[0034] 表 1 实施例和对比例所制备样品的力学性能

	尼龙 11 (%)	聚偏氟乙烯 (%)	离子液体 (%)	冲击强度 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)
实施例 1	49	49	2	11.4	46.2
实施例 2	47.5	47.5	5	16.6	41.6
实施例 3	38	57	5	13.3	41.2
实施例 4	57	38	5	12.0	44.1
对比例 1	100	0	0	5.3	61.8
对比例 2	0	100	0	8.9	49.4
对比例 3	95	0	5	5.6	51.2
对比例 4	0	95	5	9.5	40.6
对比例 5	50	50	0	10.7	50.8

由表 1 可知:对于尼龙 11 或聚偏氟乙烯,离子液体的添加对其冲击强度的提高并不明显,仅有不到 10% 的增加,而拉伸强度却下降了 20% 左右。

[0035] 相比于纯尼龙 11 或聚偏氟乙烯,尼龙 11/聚偏氟乙烯组合物的冲击强度有了一定

的提高(增加幅度约为纯尼龙 11 的 100%,约为纯聚偏氟乙烯的 20%),说明尼龙 11 和聚偏氟乙烯组份间具有协同增韧效应。

[0036] 在尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物中添加离子液体,则显著地提高了组合物的冲击强度,且冲击强度随离子液体含量的增加而增加。在离子液体含量为 5% 时,组合物的冲击强度相比于纯尼龙 11 提高了 200% 左右,相比于纯聚偏氟乙烯提高了近 100%。这说明尼龙 11、聚偏氟乙烯和离子液体三者间具有更为显著的协同增韧效应,达到了意想不到的技术效果。

[0037] 与此同时,组合物的拉伸强度却随离子液体的增加而下降,但仍然保持在较高水平,满足结构材料的使用要求。这说明为了兼顾拉伸强度和冲击强度,离子液体的含量必须控制在一定的范围内。

[0038] 尼龙 11 与聚偏氟乙烯的组份配比也影响组合物的冲击强度,在配比为 50/50 时其冲击强度最佳。

[0039] 以上结果说明在控制组份配比的基础上,离子液体能大幅度地提高尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物的冲击强度,同时还保持了较高的拉伸强度。

[0040] 以上结果表明离子液体能有效地改性尼龙 11/ 聚偏氟乙烯组合物,实现三者协同增韧效应。相比于离子液体已报道的增塑和润滑作用,本发明进一步拓展了离子液体的作用及其应用范围。

[0041] 其它实施例中还包括添加剂,所述添加剂包括颜料、增韧剂或增强剂中的至少一种,添加剂的重量份数为 1—20 份。所述颜料包括炭黑、钛白粉和偶氮有机颜料;增韧剂包括马来酸酐接枝乙丙橡胶和乙烯—醋酸乙烯共聚物;增强剂为粘土、碳纳米管和玻璃纤维。颜料可以赋予组合物所需颜色、改善组合物的外观,并且不影响组合物的韧性。增韧剂的添加能够进一步提高组合物的韧性,满足对韧性要求更高的使用场合。添加增强剂则可以改善组合物的强度,达到强度和韧性的平衡,进一步满足结构材料使用的要求。