



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110054889 B

(45) 授权公告日 2021.09.07

(21) 申请号 201810050126.8

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.01.18

C08L 77/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08L 51/06 (2006.01)

申请公布号 CN 110054889 A

C08L 25/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.07.26

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

(73) 专利权人 上海凯赛生物技术股份有限公司

审查员 张德强

地址 201203 上海市浦东新区张江高科技

园区蔡伦路1690号5号楼

专利权人 CIBT美国公司

凯赛(乌苏)生物材料有限公司

(72) 发明人 胡定军 秦兵兵 刘修才

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 杨泽 刘芳

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种阻燃性生物基PA56复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种阻燃性生物基PA56复合材料及其制备方法,该阻燃性生物基PA56复合材料包含100份生物基PA56、5~10份长链生物基PA510、3~5份增容剂、10~25份阻燃剂、3~5份阻燃协效剂和10~30份增强剂。本发明的阻燃性生物基PA56复合材料在保持具有较高相对漏电起痕指数与灼热丝温度的同时,仍然具有良好的机械性能。

1. 一种阻燃性生物基PA56复合材料,其特征在于:所述阻燃性生物基PA56复合材料包括:

生物基 PA56	100 份;
长链生物基 PA510	5-10 份;
增容剂	3-5 份;
阻燃剂	10-25 份;
阻燃协效剂	3-5 份;
增强剂	10-30 份;

所述增容剂为MAH-g-POE;

所述的阻燃剂包括溴化聚苯乙烯。

2. 根据权利要求1所述的阻燃性生物基PA56复合材料,其特征在于:所述生物基PA56的相对粘度为2.0~4.0。

3. 根据权利要求1所述的阻燃性生物基PA56复合材料,其特征在于:所述长链生物基PA510的相对粘度为2.0~4.0。

4. 根据权利要求1所述的阻燃性生物基PA56复合材料,其特征在于:所述阻燃协效剂包括三氧化二锑。

5. 根据权利要求1所述的阻燃性生物基PA56复合材料,其特征在于:所述增强剂包括无碱玻璃纤维。

6. 根据权利要求1所述的阻燃性生物基PA56复合材料,其特征在于:所述阻燃性生物基PA56复合材料还包括其它加工助剂;

所述其它加工助剂选自抗氧化剂、润滑剂和分散剂中的任意一种或几种。

7. 一种制备如权利要求1-6任一项所述的阻燃性生物基PA56复合材料的方法,其特征在于:所述方法包括如下步骤:

1) 至少将生物基PA56、长链生物基PA510、增容剂、阻燃剂和阻燃协效剂各原料组分预混,得到第一预混物;

2) 将所述第一预混物从双螺杆挤出机的主喂料口,增强剂从双螺杆挤出机的侧喂料口分别加入双螺杆挤出机中得到第二预混物,所选用双螺杆挤出机的螺杆的长径比为1:40,螺杆的转速为200~500rpm,双螺杆挤出机各区温度设置从喂料口至模口依次为 $80 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $220 \pm 15^{\circ}\text{C}$ 、 $250 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $270 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $280 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $280 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 和 $275 \pm 15^{\circ}\text{C}$,模口温度为 $270 \pm 10^{\circ}\text{C}$;

3) 将所述第二预混物加入到熔融混炼机中进行熔融混炼,熔融混炼的温度比生物基PA56的熔点高 $30 \sim 50^{\circ}\text{C}$,熔融混炼的时间为0.25~5分钟,得到熔融混炼物;

4) 将所述熔融混炼物从熔融混炼机的喷嘴挤出得到线料,线料的温度为 $230 \sim 350^{\circ}\text{C}$,之后将线料在水中冷却,冷却后的线料在制粒机中被切割,得到阻燃性生物基PA56复合材料。

一种阻燃性生物基PA56复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料领域,涉及一种阻燃性生物基PA56复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚酰胺由于其优异的机械性能和成型性能,常常用于汽车零部件、电器电子设备的零件和其它许多应用中。聚酰胺具有良好的阻燃性,属于自熄性材料,电绝缘性能良好(相对漏电起痕指数CTI 600),被广泛应用于电子电器设备中。在电子电器应用中,为了保持较好的机械性能和阻燃性,一般在聚酰胺基体中添加玻璃纤维进行增强改性和使用卤系阻燃剂,基于满足ROHS&Reach指令要求,使用卤系阻燃剂为卤素的聚合物,一般为溴化聚苯乙烯(BPS),溴化聚苯乙烯相比磷系与氮系阻燃剂使聚酰胺复合材料具有优异的机械性能,但由于玻璃纤维的加入和BPS的使用,降低材料的相对漏电起痕指数和灼热丝温度。另外,在这些电气和电子部件用途中,以欧洲IEC规格为代表的对于灼热丝性和抗电弧径迹性的要求也在日益增高。尤其是关于连接器部件,近年来IEC60695-2-13规格中的灼热丝起燃温度(GWIT)的要求水平由725℃以上修订为775℃以上,有些时候,要求相对漏电起痕指数(CTI)大于400V,因此必须同时考虑得到高相对漏电起痕指数与高灼热丝温度以及良好机械性能的聚酰胺材料。

发明内容

[0003] 为克服现有技术中的不足,本发明提供一种具有高相对漏电起痕指数与高灼热丝温度,同时具有良好机械性能的阻燃性生物基PA56复合材料,而且以可再生能源为生产原料,从而有利于环保。

[0004] 为达到上述目的,本发明的解决方案是:

[0005] 一种阻燃性生物基PA56复合材料,其包括:生物基PA56、长链生物基PA510、增容剂、阻燃剂、阻燃协效剂和增强剂。

[0006] 在本发明的优选实施例中,生物基PA56的相对粘度为2.0~4.0,质量份:100份。

[0007] 在本发明的优选实施例中,长链生物基PA510的相对粘度为2.9,质量份:5~10份。

[0008] 在本发明的优选实施例中,增容剂为马来酸酐接枝聚烯烃弹性体MAH-g-POE,质量份:3~5份。

[0009] 在本发明的优选实施例中,阻燃剂为溴化聚苯乙烯,质量份:10~25份。

[0010] 在本发明的优选实施例中,阻燃协效剂为三氧化二锑,质量份:3~5份。

[0011] 在本发明的优选实施例中,增强剂为无碱玻璃纤维,质量份:10~30份。

[0012] 在本发明的优选实施例中,阻燃性生物基PA56复合材料还可以包括其它加工助剂,其它加工助剂可以选自相容剂、抗氧剂、润滑剂和分散剂中的任意一种或几种。

[0013] 本发明所得阻燃性生物基PA56复合材料的相对漏电起痕指数(CTI)为350~400V,灼热丝起燃温度(GWIT)为800~850℃。

[0014] 上述阻燃性生物基PA56复合材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0015] 1) 至少将生物基PA56、长链生物基PA510、增容剂、阻燃剂和阻燃协效剂各原料组分预混,得到第一预混物;

[0016] 2) 将第一预混物从双螺杆挤出机的主喂料口,增强剂从双螺杆挤出机的侧喂料口分别加入双螺杆挤出机中得到第二预混物,所选用双螺杆挤出机的螺杆的长径比为1:40,螺杆转速为200~500rpm,双螺杆挤出机各区温度设置从喂料口至模口依次为 $80\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $220\pm 15^{\circ}\text{C}$ 、 $250\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $270\pm 10^{\circ}\text{C}$ 、 $280\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $280\pm 10^{\circ}\text{C}$ 和 $275\pm 15^{\circ}\text{C}$,模口温度为 $270\pm 10^{\circ}\text{C}$;

[0017] 3) 将第二预混物加入到熔融混炼机中进行熔融混炼,熔融混炼的温度比生物基PA56的熔点高30~50 $^{\circ}\text{C}$,熔融混炼的时间为0.25~5分钟,得到熔融混炼物;

[0018] 4) 将熔融混炼物从熔融混炼机的喷嘴挤出得到线料,线料的温度为230~350 $^{\circ}\text{C}$,之后将线料在水中冷却,冷却后的线料在制粒机中被切割,得到阻燃性生物基PA56复合材料。

[0019] 其中,线料不能直接用制粒机进行切割、辊压,因此需要使用冷却水将其冷却至生物基PA56的熔点以下。

[0020] 本发明通过实验发现,通过以长链聚酰胺和马来酸酐接枝聚烯烃弹性体加入现有的阻燃聚酰胺体系中进行共混,可以提高聚酰胺阻燃材料的相对漏电起痕指数与高灼热丝温度同时具有良好机械性能。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] 本发明提供了一种阻燃性生物基PA56复合材料,其在保持具有较高的相对漏电起痕指数(CTI)和灼热丝温度的同时,仍然具有良好的机械性能。

具体实施方式

[0023] 本发明提供了一种阻燃性生物基PA56复合材料及其制备方法。

[0024] [生物基PA56]

[0025] PA56至少以戊二胺(生物来源)和己二酸为生产原料。戊二胺通过生物发酵法制成(如由赖氨酸在脱羧酶的作用下发生脱羧反应而生成)并且其包含至少部分符合ASTM D6866标准的可再生来源的有机碳。具体而言,生物基聚酰胺为生物基PA56,相对粘度为2.0~4.0,相对粘度低于2.0,材料机械性能较差,相对粘度高于4.0,材料采用现有设备难于加工成型,生物基PA56的质量份为100份。

[0026] [长链生物基PA510]

[0027] 长链生物基PA510,相对粘度为2.0~4.0,为了得到较好的混合效果,根据等相对粘度更加容易分散混合的原理,长链生物基PA510的相对相对粘度与生物基PA56的相对相对粘度比为1.1:1~1.3:1。

[0028] [增容剂]

[0029] 增容剂为马来酸酐接枝聚烯烃弹性体MAH-g-P0E,其购于宁波能之光股份有限公司(N406)。

[0030] [阻燃剂]

[0031] 阻燃剂为溴化聚苯乙烯,其购于美国雅宝公司(HP-3010),质量份为10~25份。

- [0032] [阻燃协效剂]
- [0033] 阻燃协效剂为三氧化二锑,其购于湖南娄底华星锑业有限公司(环保型,含量为99.50%)。
- [0034] [增强剂]
- [0035] 增强剂为无碱玻璃纤维,其购于中国巨石股份有限公司(568H)。
- [0036] 以下结合具体实施例对本发明进行进一步的说明。
- [0037] <性能表征方法>
- [0038] 实施例采用了以下方法进行性能表征:
- [0039] 1、聚酰胺相对粘度的测定:
- [0040] 按ISO307标准进行测定。
- [0041] 2、拉伸强度:
- [0042] 按ISO527-2方法进行测定。
- [0043] 3、冲击强度:
- [0044] 按ISO180/1A方法进行测定。
- [0045] 4、相对漏电起痕指数(CTI):
- [0046] 制作长度为100mm、宽度为100mm和厚度为3mm的试验片,按IEC60112方法进行测定。
- [0047] 5、灼热丝性(GWIT):
- [0048] 制作长度为80mm、宽度为80mm和厚度为3mm的试验片,按IEC60695-2-13方法进行测定。
- [0049] 6、垂直燃烧性能测试:
- [0050] 制作长度为12.7mm、宽度为12.7mm和厚度为0.8mm的试验片,依据UL94规格进行测试。
- [0051] <生产原料>
- [0052] 以下实施例的生产原料如下:
- [0053] 生物基PA56:凯赛(金乡)生物材料有限公司,其相对粘度为2.7(98wt%浓硫酸法);
- [0054] 长链生物基PA510:凯赛(金乡)生物材料有限公司,其相对粘度为3.0(98wt%浓硫酸法);
- [0055] 马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(MAH-g-POE):宁波能之光股份有限公司(N406);
- [0056] 无碱玻璃纤维:中国巨石股份有限公司(568H);
- [0057] 溴化聚苯乙烯(BPS):美国雅宝公司(HP-3010);
- [0058] 三氧化二锑(Sb_2O_3):湖南娄底华星锑业有限公司(环保型,含量为99.50%)。
- [0059] 实施例和比较例中的阻燃性生物基PA56复合材料的制备方法,包括如下步骤:
- [0060] 1) 将生物基PA56、长链生物基PA510、马来酸酐接枝聚烯烃弹性体MAH-g-POE、溴化聚苯乙烯BPS和三氧化二锑 Sb_2O_3 按照表1的配比进行预先混合,得到第一预混物;
- [0061] 2) 将第一预混物从双螺杆挤出机的主喂料口,无碱玻璃纤维从双螺杆挤出机的侧喂料口分别加入双螺杆挤出机中得到第二预混物,双螺杆挤出机的螺杆的长径比为1:40,各区温度设置从喂料口至模口依次为80℃、220℃、250℃、270℃、280℃、280℃、275℃,模口

温度为270℃,在双螺杆挤出机(南京科亚化工成套装备有限公司制造,型号为SK-40)中以480rpm的转速进行捏合得到熔融混炼物,熔融混炼的时间为4分钟;

[0062] 3)将熔融混炼物从熔融混炼机的喷嘴挤出线料,以水作为冷却介质将该线料冷却到生物基PA56的熔点以下,将冷却后的线料在制粒机中切割,得到阻燃性生物基PA56复合材料,然后对阻燃性生物基PA56复合材料进行力学性能和燃烧性能的测量,测量结果如表2所示。

[0063] 其中,双螺杆挤出机是熔融混炼机的一种,在双螺杆挤出机中进行捏合即是混炼过程。

[0064] 表1添加比例表

	生物基 PA56	长链生物 基 PA510	MAH-g-P OE	BPS	Sb ₂ O ₃	无碱玻 璃纤维
组名	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份	质量份
实施例 1	100	10	3	20	4	30
实施例 2	100	5	3	20	4	30
[0065] 实施例 3	100	10	5	16	3	25
实施例 4	100	5	5	16	3	25
比较例 1	100	0	0	20	4	30
比较例 2	100	10	0	20	4	30
比较例 3	100	0	5	20	4	30
比较例 4	100	0	0	15	3	25

[0066] 表2性能结果表

[0067]	力学性能	CTI	GWIT	垂直燃烧性能
--------	------	-----	------	--------

[0068]

	拉伸强度 (MPa)	冲击强度 (KJ/m ²)	V	°C	样品厚度 0.8mm
实施例 1	122	8.5	400	850	V-0
实施例 2	126	8.3	350	825	V-0
实施例 3	115	8.7	400	850	V-0
实施例 4	117	8.4	350	825	V-0
比较例 1	120	7.0	250	750	V-0
比较例 2	116	7.5	225	725	V-0
比较例 3	122	6.6	225	775	V-0
比较例 4	118	6.2	250	775	V-0

[0069] 由表2可知,与比较例相比,长链生物基PA510和MAH-g-POE弹性体起到协同作用,能够起到提高该阻燃性生物基PA56复合材料相对漏电起痕指数(CTI)和灼热丝起燃温度(GWIT)的作用。

[0070] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。