



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108047713 A

(43)申请公布日 2018.05.18

(21)申请号 201711422422.8

C08K 5/20(2006.01)

(22)申请日 2017.12.25

C08K 5/06(2006.01)

(71)申请人 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经济技
术开发区西江路388号

申请人 上海金发科技发展有限公司

(72)发明人 林洁龙 王大中 杨波 罗忠富

丁正亚 杨军

(74)专利代理机构 昆山四方专利事务所 32212

代理人 陈宁

(51)Int.Cl.

C08L 77/06(2006.01)

C08L 35/00(2006.01)

C08L 53/00(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

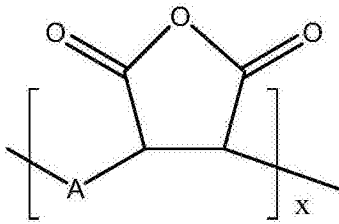
(54)发明名称

具有良好外观的聚酰胺组合物

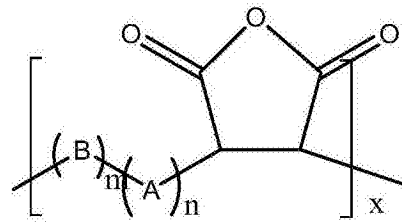
(57)摘要

本发明公开了一种具有良好外观的聚酰胺组合物,由包括下述按该具有良好外观的聚酰胺组合物重量百分比计的各组分制备而成:热塑性聚酰胺树脂49-89wt.%,马来酸酐共聚物0.01-10wt.%,填充剂0-50wt.%,抗冲击改性剂0-20wt.%和多羟基化合物0.01-20wt.%;其中马来酸酐共聚物为通过本体聚合法得到交替共聚物或嵌段共聚物中的一种。本申请在聚酰胺体系中加入具有特殊结构的马来酸酐共聚物,提高了材料的熔体强度和机械性能,又通过引入多羟基化合物,极大程度改善聚酰胺组合物的外观,尤其改善了由于马来酸酐共聚物引入导致的流动性变差的情况,特别适合要求熔体强度较高的加工或成型过程,尤其适合用于挤塑、吹塑、发泡等。

1. 一种具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于,是由包括下述按该具有良好外观的聚酰胺组合物重量百分比计的各组分制备而成的:热塑性聚酰胺树脂49-89wt.%,马来酸酐共聚物0.01-10wt.%,填充剂0-50wt.%,抗冲击改性剂0-20wt.%和多羟基化合物0.01-20wt.%;其中所述马来酸酐共聚物的化学结构式如式(I)或(II)所示:



(I)



(II)

其中,A和B为含有杂原子的烯基或不含有杂原子的烯基,且A=B或A≠B;
n和m为大于或等于1的整数,且n=m或n≠m;
x为不小于100的整数;

且所述马来酸酐共聚物中马来酸酐的含量为25-95wt.%。

2. 根据权利要求1所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于,是由包括下述按该具有良好外观的聚酰胺组合物重量百分比计的各组分制备而成的:热塑性聚酰胺树脂49-89wt.%,马来酸酐共聚物1.5-7.0wt.%,填充剂25-50wt.%,抗冲击改性剂0-20wt.%和多羟基化合物0.01-20wt.%。

3. 根据权利要求2所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于:所述含有杂原子的烯基或不含有杂原子的烯基为乙烯基、丙烯基、异丙烯基、异丁烯基、苯乙烯基、丙烯腈基、丙烯酸基、丙烯酸甲酯基、丙烯酸乙酯基、丙烯酸丙酯基和丙烯酸丁酯基中的一种。

4. 根据权利要求2所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于:所述多羟基化合物为含有至少两个羟基官能团的化合物。

5. 根据权利要求4所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于:该多羟基化合物为二元醇、三元醇和羟基数量大于等于四的多元醇中的至少一种。

6. 根据权利要求2所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于:所述热塑性聚酰胺树脂为尼龙6和尼龙66中的至少一种,且该热塑性聚酰胺树脂的相对粘度为2.0-4.0。

7. 根据权利要求2所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于:所述填充剂为纤维状填充剂、非纤维状填充剂和聚合物填充剂中的至少一种。

8. 根据权利要求2所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于:所述抗冲击改性剂为可作为弹性体基体进行改性的聚合物以及弹性体基体通过接枝或共聚功能性官能团所形成的产物中的至少一种。

9. 根据权利要求1-8中任一权利要求所述的具有良好外观的聚酰胺组合物,其特征在于:还包括热稳定剂、抗静电剂、发泡剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、紫外吸收剂、受阻胺光稳定剂、阻燃剂和着色剂中的至少一种。

具有良好外观的聚酰胺组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性聚酰胺组合物,尤其涉及一种具有良好外观的聚酰胺组合物,属于高分子复合材料及其加工技术领域。

背景技术

[0002] 聚酰胺组合物由于具有优异的机械性能、耐化学品性、可加工性、耐热氧化性能,使它们常用于对工作环境要求比较苛刻的电子电器和机动车行业中,其中以机动车发动机周边的应用尤为常见。为了实现轻量化以达到节能减排降低成本的目的,越来越多的汽车金属部件被尼龙替换,但随着部件结构的特殊性越来越多,也要求尼龙能够满足更多的应用加工方式,例如吹塑、挤出、发泡等具有简单快速成型、连续生产化、生产效率高、加工成本低、更加轻量化特点的应用加工方式。然而普通的尼龙复合材料,由于不具备合适的分子量、分子结构以及合适的助剂,无法满足加工方式日趋多元化的需求。

[0003] 现有技术中有提供一种增强型尼龙进气管吹塑专用复合材料,其使用选自ABS、HDPE、PBT、PET或其任意组合物作为改性剂来提高尼龙的抗冲击性能,同时来改变尼龙的熔融黏度-温度特性,并使用POE、TPE、EPDM或他们的马来酸酐接枝物以任意比例混合来提高相容性,但并未涉及提高尼龙材料熔体强度的任何改性方法。而对于用于吹塑成型进气歧管且熔体强度未经改善的尼龙复合材料在使用时会出现制件壁厚不均、熔垂严重甚至加工过程熔体破裂等现象。此外虽然现有技术中有通过在尼龙材料中通过添加普通的马来酸酐共聚物来改善材料的机械性能,但同时其加入的马来酸酐共聚物也极大的影响了熔体的流动性,这类满足多元应用且机械性能大幅改善的聚酰胺组合物虽然也有相类似的报道,但如何同时兼顾零件外观及改善材料的流动性却未见诸报道。

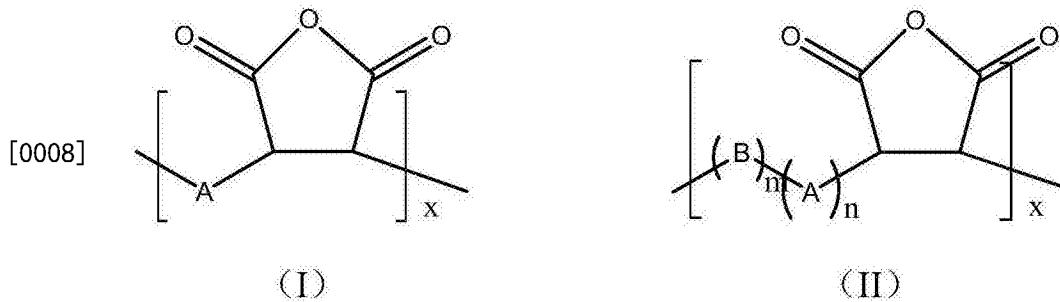
发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种具有良好外观的聚酰胺组合物,该聚酰胺组合物具有较高的熔体强度,明显提高的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量、冲击强度尤其是低温冲击强度等机械强度,以及较高的热变形温度,同时拥有优异的流动性和外观。

[0005] 本发明的技术方案是:

[0006] 一种具有良好外观的聚酰胺组合物,是由包括下述按该具有良好外观的聚酰胺组合物重量百分比计的各组分通过共混挤出造粒制备而成的:热塑性聚酰胺树脂49-89wt.%,马来酸酐共聚物0.01-10wt.%,填充剂0-50wt.%,抗冲击改性剂0-20wt.%和多羟基化合物0.01-20wt.%。

[0007] 所述马来酸酐共聚物的化学结构式如式(I)或(II)所示:



[0009] 其中,

[0010] A和B为含有杂原子的烯基或不含有杂原子的烯基,且A=B或A≠B;

[0011] n和m为大于或等于1的整数,且n=m或n≠m;

[0012] x为不小于100的整数,优选不小于200的整数,更优选为200-800的整数。

[0013] 该马来酸酐共聚物通过采用交替共聚或嵌段共聚的自体聚合方式获得,具体的自体聚合方式为本领域常规技术方案,本申请中不再赘述,上述的式(I)代表交替共聚结构,式(II)代表嵌段共聚结构。

[0014] 优选地,该马来酸酐共聚物中所述含有杂原子的烯基或不含有杂原子的烯基为乙烯基、丙烯基、异丙烯基、异丁烯基、苯乙烯基、丙烯腈基、丙烯酸基、丙烯酸甲酯基、丙烯酸乙酯基、丙烯酸丙酯基和丙烯酸丁酯基中的一种。

[0015] 优选地,该马来酸酐共聚物中马来酸酐的含量大于1wt.%,更优选为马来酸酐含量大于5wt.%,进一步优选为马来酸酐含量大于10wt.%,特别优选为马来酸酐含量大于20wt.%,尤其优选为马来酸酐含量大于60wt.%,该马来酸酐共聚物中马来酸酐的含量最优为25-95wt.%。

[0016] 所述热塑性聚酰胺树脂为尼龙6和尼龙66中的至少一种,且该热塑性聚酰胺树脂的相对粘度为2.0-4.0,该相对粘度的测试条件为在25℃,98%浓硫酸。

[0017] 所述填充剂为纤维状填充剂、非纤维状填充剂和聚合物填充剂中的至少一种。所述纤维状填充剂优选为玻璃纤维、碳纤维、晶须、硅灰石和有机纤维中的至少一种;所述非纤维状填充剂优选为粒状、层状填充剂和纳米填充剂中的至少一种,更优选为具有上述性状的氧化铝、炭黑、粘土、磷酸锆、高岭土、碳酸钙、铜、硅藻土、石墨、云母、硅石、二氧化钛、沸石和滑石中的至少一种;所述聚合物填充剂优选为玻璃珠和玻璃粉末中的至少一种。所述填充剂特别优选为玻璃纤维,可以为玻璃短切纤维和玻璃长纤维中的至少一种,尤其适合添加广泛应用的玻璃短切纤维,这种纤维具有在7μm与14μm之间的直径并且小于5mm的长度。

[0018] 所述抗冲击改性剂为可作为弹性体基体进行改性的聚合物以及弹性体基体通过接枝或共聚功能性官能团所形成的产物中的至少一种。

[0019] 其中所述的可作为弹性体基体进行改性的聚合物为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异戊二烯、乙烯-丙烯橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶、乙烯-丁烯橡胶、乙烯-丙烯酸酯橡胶、丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯-丙烯酸酯橡胶、乙烯-辛烯橡胶、丁二烯-丙烯腈橡胶、乙烯-丙烯酸(EAA)产物、乙烯-乙酸乙酯(EVA)产物、乙烯-丙烯酸酯(EAE)产物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物和甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)类型的核/壳弹性体中的

一种或两种以上的混合物。

[0020] 其中所述的弹性体基体通过接枝或共聚功能性官能团所形成的产物中,其功能性官能团用于实现弹性体基体与聚酰胺组分发生一定作用,提高弹性体基体与聚酰胺的相容性。该功能性官能团包括但不限于:羧酸、羧酸盐,酯类比如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,离子聚合物,缩水甘油基比如环氧基团,缩水甘油酯,酞类比如马来酸酐,噁唑啉,马来酰亚胺,或其混合物。

[0021] 具体地,所述抗冲击改性剂可选自:乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三聚物,乙烯-丙烯酸丁酯共聚物,乙烯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物,乙烯-马来酸酐共聚物,马来酸酐接枝的乙烯-丙烯-二烯烃共聚物,马来酸酐接枝的苯乙烯-马来酰亚胺共聚物,马来酸酐改性苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物,马来酸酐接枝的苯乙烯-丙烯腈共聚物,马来酸酐接枝的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,以及它们的氢化形式。

[0022] 所述多羟基化合物为含有至少两个羟基官能团的化合物。该多羟基化合物除了氧、碳、氢原子以外还可含有杂原子,杂原子主要包含氮、硫、磷;多羟基化合物可以是脂肪族,也可以是脂环族,所述杂原子可以分布于环状结构也可以分布于直链结构。为了防止多羟基化合物在加工过程发生消去反应,所述羟基所接连的碳原子由至少一个碳原子与杂原子隔开。该多羟基化合物的引入,极大程度改善了聚酰胺组合的外观,尤其改善了由于马来酸酐共聚物引入导致的流动性变差。

[0023] 该多羟基化合物为二元醇、三元醇和羟基数量大于等于四的多元醇中的至少一种。

[0024] 其中二元醇为1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇和2,2-二甲基-1,3-丙二醇及聚醚二醇类中的至少一种;

[0025] 其中三元醇为甘油、三羟甲基丙烷、2,3-二(2'-羟乙基)环己烷-1-醇、1,2,6-己三醇、1,1,1-三-(羟甲基)乙烷、3-(2'-羟乙氧基)丙烷-1,2-二醇、3-(2'-羟丙氧基)丙烷-1,2-二醇、2-(2'-羟乙氧基)己烷-1,2-二醇、6-(2'-羟丙氧基)己烷-1,2-二醇、1,1,1-三[(2'-羟乙氧基)甲基]乙烷、1,1,1-三[(2'-羟丙氧基)甲基]丙烷、1,1,1-三(4'-羟苯基)乙烷、1,1,1-三(羟苯基)丙烷、1,1,3-三(二羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1,4-三(二羟基苯基)丁烷、1,1,5-三(羟苯基)-3-甲基戊烷、二(三羟甲基丙烷)、三羟甲基丙烷乙氧基化物、三羟甲基丙烷丙氧基化物以及三羟基聚醚类(如二甘醇,三甘醇)中的至少一种。

[0026] 其中多元醇为1,1,3,3-四(甲氧基)丙烷、季戊四醇、双季戊四醇、三季戊四醇,以及具有一定聚合度的聚乙烯醇、乙烯乙醇共聚物中的至少一种。所述的“具有一定聚合度”指该聚合物的数均分子量大于2000。

[0027] 一种具有良好外观的聚酰胺组合物,优选由包括下述按该具有良好外观的聚酰胺组合物重量百分比计的各组分通过共混挤出造粒制备而成:热塑性聚酰胺树脂49-89wt.%,马来酸酐共聚物1.5-7.0wt.%,填充剂25-50wt.%,抗冲击改性剂0-20wt.%和多羟基化合物0.01-20wt.%。

[0028] 本发明所述具有良好外观的聚酰胺组合物还包括常用于热塑性聚酰胺树脂改性的热稳定剂(也可以是抗氧化剂)、抗静电剂、发泡剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、紫外吸收剂、受阻胺光稳定剂、阻燃剂和着色剂中的至少一种。

[0029] 其中所述热稳定剂(可以是抗氧化剂)为CuI和KI复合物、受阻酚、亚磷酸酯、硫醚

和多芳香胺中的至少一种。

[0030] 优选地,所述的受阻酚为1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(CAS:1843-03-4),1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸(CAS:27676-62-6),4,4'-亚丁基双(6-叔丁基间甲酚)(CAS:85-60-9), β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(CAS:2082-79-3),四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(CAS:6683-19-8),3,9-双[1,1-二甲基-2-[(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷(CAS:90498-90-1)和1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯(CAS:1709-70-2)中的至少一种。

[0031] 优选地,所述的亚磷酸酯为双十八烷基季戊四醇双亚磷酸酯(CAS:3806-34-6),双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯(CAS:80693-00-1),2-2'-亚甲基双(4,6-二丁基-苄基)-2-乙基己基亚磷酸酯(CAS:126050-54-2),亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(CAS:31570-04-4),亚磷酸三壬基苯酯(CAS:26523-78-4)和4,4'-对开异丙基二苯基C12-15-醇亚磷酸酯(CAS:96152-48-6)中的至少一种。

[0032] 优选地,所述的硫酯为季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)(CAS:29598-76-3)。

[0033] 优选地,所述的多芳香胺为4,4'-二(苯基异丙基)二苯胺(CAS:10081-67-1)。

[0034] 其中所述成核剂为颗粒粒径小于1 μ m的无机成核剂和有机成核剂中的一种或两种组成的复合成核剂,所述成核剂的使用量为0.1~0.6wt.% (以聚酰胺组合物总重为基准)。所述无机成核剂优选为滑石粉、蒙脱土和碳酸钙中的至少一种;所述有机成核剂优选为苯甲酸钠、山梨醇二苄酯和羧酸钠盐中的至少一种。

[0035] 本发明所述的一种具有良好外观的聚酰胺组合物用任一技术上已知的方法制备。

[0036] 作为这些方法的一个典型例子,本发明组合物的制备方法是根据各组分的性质将参与在该组合物中的各组分通过部分或全部组分冷预混和/或熔融共混,其中各组分在混合过程中受到一定程度的加热与剪切。通常使用挤出设备对材料加热熔融混合后挤出,各组分可同时或按一定的顺序引入,且各组分可以以任何存在形式参与混合,包括固体、液体,其中固体可以是不同外观的固体形态,如粉末、颗粒、片层结构、纤维状、针状结构等。在双螺杆挤出设备将各组分经过同时或顺序地加热熔融混合剪切挤出后,经冷却切成粒料获得本申请所述聚酰胺组合物,再通过熔融该粒料并将融化后的组合物送进成型设备获得模制品。

[0037] 作为这些方法的一个典型例子,上述的具有良好外观的聚酰胺组合物的制备方法可以包括按比例将热塑性聚酰胺树脂、马来酸酐共聚物、填充剂、抗冲击改性剂及多羟基化合物,以及相应的助剂进行共混及双螺杆挤出,获得具有良好外观的聚酰胺组合物。

[0038] 本发明所述具有良好外观的聚酰胺组合物用于对熔体强度要求较高的加工成型过程,作为这些成型过程的典型例子包括挤塑、吹塑及发泡。

[0039] 本说明书中使用了特定的术语以便帮助理解本发明的原理。然而,应当理解,并不想通过使用这些特定的术语来限定本发明的范围。术语“和/或”包括“和”、“或”的含义、以及与这个术语相关连的要素的所有其他可能的组合。

[0040] 本发明的有益技术效果是:该聚酰胺组合物通过使用马来酸酐共聚物和聚酰胺发生反应,并有效形成网络超支化结构化合物,获得具有高熔体强度的聚酰胺组合物,这是由于本申请所述特定的马来酸酐共聚物含有多个反应性功能基团,有利于使聚酰胺原本的线

形结构通过交联形成超支化的大分子结构,其形成的大量支链有利于提高分子的缠结;相比普通的马来酸酐接枝共聚物,本发明使用的马来酸酐共聚物不仅可充当相容剂,而且具有高浓度的反应位点。本发明所提供的聚酰胺组合物具有足够的熔体强度,满足挤塑吹塑发泡多元应用。此外本发明所提供使用马来酸酐交替或嵌段共聚物且具有特定组成的聚酰胺组合物还具有明显提高的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量、冲击强度尤其是低温冲击强度等机械强度,同时也能提高聚合物的热变形温度。相比普通的聚酰胺与马来酸酐共聚物改性的聚酰胺组合物,本发明引入多羟基化合物,极大程度提升了聚酰胺组合物的流动性,表现具有明显增加的螺旋线长度以及最终产品具有优良的外观。

具体实施方式

[0041] 为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,下面结合具体实施例和对比实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述,以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围,特别并不局限于下述具体实施例中所使用的各组分原料的型号。

[0042] 实施例和对比例中所用的组分原料如下:

[0043] 热塑性聚酰胺树脂:

[0044] PA66-1,数均分子量20000,相对粘度2.4(苏威集团);

[0045] PA66-2,数均分子量56000,相对粘度4.0(苏威集团);

[0046] PA6-1,数均分子量21000,相对粘度2.4(DSM集团);

[0047] PA6-2,数均分子量56000,相对粘度4.0(BASF集团);

[0048] 马来酸酐共聚物:

[0049] MAH-1,乙烯马来酸酐交替共聚物,马来酸酐含量95wt.%,A-C573A(霍尼韦尔);

[0050] MAH-2,丙烯马来酸酐交替共聚物,马来酸酐含量65wt.%,A-C950P(霍尼韦尔);

[0051] MAH-3,苯乙烯丙烯酸酯马来酸酐嵌段共聚物,马来酸酐含量25wt.%(益晨化工)

[0052] 填充物:短切玻纤(台湾必成,HP3786 32MM);

[0053] 黑种(英国高莱COLLOIDS,PE48);

[0054] 抗冲击改性剂:POE-g-MAH,GR216,(陶氏);

[0055] 润滑剂:OP WAX(科莱恩,Licowax OP);

[0056] 抗氧剂:Ingranox 1098;

[0057] 多羟基化合物:DP(双季戊四醇)(帕斯托集团)

[0058] 具体实施例E1-E14

[0059] 具体实施例E1-E14中具有良好外观的聚酰胺组合物分别由表1-2中的E1-E14栏的组分制备而成。其制备方法为:在挤出之前,将热塑性聚酰胺树脂粒料经干燥至水分含量低于1500ppm,后将各成分(除玻纤外)按比例共混并投入双螺杆挤出机的主喂料器,经双螺杆挤出造粒,加工条件为:一区温度240℃,二区温度260℃,三区温度260℃,四区温度260℃,五区温度260℃,六区温度270℃,七区温度270℃,八区温度275℃,九区温度280℃;主机转速350转/分钟。玻纤在第五区由侧喂料加入。经过挤出冷却造粒形成聚酰胺组合物粒料。在进行注塑模制之前,将这些粒料进行干燥至水分含量低于1500ppm。

[0060] 对比实施例C1-C8

[0061] 对比实施例C1-C8中具有良好外观的聚酰胺组合物分别由表1-2中C1-C8栏的组分制备而成,其制备方法同上述具体实施例E1-E14的制备方法。

[0062] 将上述制备所得的聚酰胺组合物制样后进行熔体强度、机械性能、流动性和外观评价,评价方法与评价标准如下。

[0063] 熔体强度评价:

[0064] 采用长径比为32的单螺杆挤出机,模头6cm×6cm(3mm厚)矩形模头,熔融段温度设定为280℃,模头温度300℃,转速设定为250rpm/min。根据离开模头后熔体的形状分级:熔体强度1级为熔体离开模头后保持矩形形状<1cm且不断裂;熔体强度2级为熔体离开模头后保持矩形形状1cm-4cm且不断裂;熔体强度3级为熔体离开模头后保持矩形形状4cm-6cm且不断裂;熔体强度4级为熔体离开模头后保持矩形形状6cm-8cm且不断裂;熔体强度5级为熔体离开模头后保持矩形形状>8cm且不断裂。

[0065] 机械性能评价:

[0066] 根据ISO 75-2,通过模制成型制备成4mm厚、10mm宽、80mm长的测试棒,在1.8MPa和0.45MPa下测得的负荷,分别记为 $T_{fx1.8}$ 、 $T_{fx0.45}$,用于表征热变形温度;

[0067] 根据ISO 527-2/1A,通过模制成型制备的4mm厚测试棒、宽度10mm,测试速度5mm/min,测试23℃在空气中的拉伸强度(TS);

[0068] 根据ISO 178,通过模制成型制备的4mm厚测试棒、宽度10mm,测试速度2mm/min,测试23℃在空气中的弯曲强度(FS);

[0069] 根据ISO 179,通过模制成型制备成4mm厚、10mm宽、80mm长的测试棒,在-30℃低环境下测得无缺口冲击强度(IS)。

[0070] 流动性能评价:

[0071] 流动性采用螺旋线长度(spiral length)表征,螺旋线横截面为6mm×4mm,注塑温度为260-280℃,模具温度为60℃-80℃,射速速率20-30mm/s,保压压力400-600bar。因此螺旋线长度越大,说明流动性能越好。

[0072] 外观评价:

[0073] 注塑件外观采用光泽度评价,将聚酰胺组合物模制成100mm×100mm×2mm的样片,模具表面进行过相应抛光,级别为5000-8000目,以无填充PA6作为基线(baseline),根据多个不同光入射角度(20,60,85)所测得的光泽度,与基线相应的光泽度的比值按以下方程进行计算:

$$[0074] \quad \text{Gloss level} = \frac{1}{3} \left(\frac{G_{20}}{G_{20}} + \frac{G_{60}}{G_{60}} + \frac{G_{85}}{G_{85}} \right)$$

[0075] 其中Gb20,Gb60,Gb85分别为基线不同角度测得的光泽度,测试时确保光泽度计的下方开口位于待测样的表面中心。

[0076] 上述具体实施例和对比实施例各组分用量及评价测试所得结果参见表1和表2所述。

[0077] 下述表1中为具体实施例E1-E7和对比实施例C1-C6各组分用量及评价测试结果,表中涉及的百分含量均为质量百分含量。

[0078] 表1 具体实施例E1-E7和对比实施例C1-C6

[0079]

	C1	C2	C3	C4	E1	E2	E3	E4	E5	E6	C5	C6	E7
PA66-1 (%)	63.5	—	62	—	62	—	—	55	62	—	90.5	88.5	88.5
PA66-2 (%)	—	63.5	—	60	—	60	62	—	—	51.5	—	—	—
玻纤 (%)	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35	35	35	—	—	—
POE-g-MAH	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5	8	8	8
黑种 (%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

[0080]

OP WAX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ingranox 1098	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
MAH-1	—	—	1.5	3.5	1.5	3.5	—	—	—	—	—	2	2
MAH-2	—	—	—	—	—	—	1.5	3.5	—	—	—	—	—
MAH-3	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	7	—	—	—
DP	—	—	—	—	0.3	0.3	0.5	0.5	1.0	1.0	—	—	2.0
	评价测试结果												
TS(MPa)	180	190	201	206	205	210	209	190	205	210	75	75	75
IS (kJ/m ²)	70	75	80	90	78	88	89	90	80	85	24	23	25
FS(MPa)	270	275	294	295	295	298	298	280	290	300	60	63	65
T _{fx} 1.8(°C)	245	245	257	264	258	265	265	250	261	263	60	65	65
T _{fx} 0.45(°C)	250	250	265	268	266	269	269	265	265	268	220	224	225
熔体强度	1级	2级	3级	3级	4级	4级	4级	4级	4级	4级	2级	3级	4级
螺旋线长度 (mm)	650	185	443	150	635	176	678	186	753	146	887	687	785
光泽度水平	0.67	0.43	0.51	0.33	0.77	0.51	0.79	0.60	0.91	0.86	0.95	0.93	0.96

[0081] 下述表2中为具体实施例E8-E14和对比实施例C7-C8各组分用量及评价测试结果，表中涉及的百分含量均为质量百分含量。

[0082] 表2 具体实施例E8-E14和对比实施例C7-C8

[0083]

	C7	C8	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14
PA6-1 (%)	63.5	—	62	—	—	60	62	—	—
PA6-2 (%)	—	63.5	—	60	62	—	—	60	56.5
玻纤 (%)	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35	35	35	35
黑种 (%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
OP WAX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Ingranox 1098	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0084]

MAH-1	—	—	1.5	3.5	—	—	—	—	—
MAH-2	—	—	—	—	1.5	3.5	—	—	—
MAH-3	—	—	—	—	—	—	1.5	3.5	7
DP	—	—	0.3	0.3	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0
评价测试结果									
TS(MPa)	175	180	200	205	205	210	201	210	215
IS (kJ/m ²)	65	70	80	85	85	83	83	85	90
FS(MPa)	260	270	290	295	296	297	280	290	315
T _{fx} 1.8(°C)	240	245	255	260	263	260	260	262	265
T _{fx} 0.45(°C)	245	250	260	262	265	266	265	266	269
熔体强度	1级	2级	4级	4级	4级	4级	4级	4级	4级
螺旋线长度	775	203	735	196	216	778	793	321	189
光泽度水平	0.71	0.53	0.76	0.59	0.63	0.79	0.94	0.91	0.90

[0085] 使用本发明所述的对马来酸酐含量有特定要求的马来酸酐交替或嵌段共聚物使得聚酰胺组合物的熔体强度大幅提升,还具有明显提高的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量、冲击强度尤其是低温冲击强度等机械强度的作用,同时还提高了组合物的热变形温度,比如熔体强度由1-2级提升到了4级;热变形温度中的T_{fx}1.8能够达到255-265℃,T_{fx}0.45能够达到260℃-270℃;拉伸强度能够达到200-220MPa;弯曲强度能够达到290-320MPa;低温冲击强度能够达到80-100kJ/m²。此外本发明中使用多羟基化合物,极大程度改善了聚酰胺组合物的外观,尤其改善了由于马来酸酐共聚物引入导致的流动性变差。通过C3、C4与C1、C2的对比,添加马来酸酐共聚物虽然能够提高尼龙产品的熔体强度,然而极大影响了材料的流动性及光泽度水平。与C3、C4比较,E1、E2还添加多元醇DP,螺旋线长度及光泽度水平大幅度增加,光泽度水平与C1、C2相比仍有所提高,说明提高熔体强度的同时,产品的外观性能

得到改善。使用抗冲击改性剂之后的流动性会进一步下降,表现为螺旋线长度减少。

[0086] 本发明通过共同使用马来酸酐共聚物和聚酰胺发生反应,并有效形成网络超支化结构化合物,获得具有高熔体强度的聚酰胺组合物,这是由于本申请所述特定的马来酸酐共聚物含有多个反应性功能基团,有利于使聚酰胺原本的线形结构通过交联形成超支化的大分子结构,其形成的大量支链有利于提高分子的缠结;相比普通的马来酸酐接枝共聚物,本发明使用的马来酸酐共聚物不仅可充当相容剂,而且具有高浓度的反应位点。本发明所提供的聚酰胺组合物具有足够的熔体强度,满足挤塑吹塑发泡多元应用。

[0087] 此外本发明所提供使用马来酸酐交替或嵌段共聚物且具有特定组成的聚酰胺组合物还具有明显提高的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量、冲击强度尤其是低温冲击强度等机械强度,同时也能提高聚合物的热变形温度。

[0088] 相比普通的聚酰胺与马来酸酐共聚物改性的聚酰胺组合物,本发明引入多羟基化合物,极大程度提升了聚酰胺组合物的流动性能,表现具有明显增加的螺旋线长度以及最终产品具有优良的外观。

[0089] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,并不用于限制本发明,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变型,这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。