



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105131593 B

(45)授权公告日 2018.08.07

(21)申请号 201510548351.0 *C08K 13/06*(2006.01)

(22)申请日 2015.08.31 *C08K 9/02*(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号 *C08K 7/14*(2006.01)

申请公布号 CN 105131593 A *C08K 5/134*(2006.01)

(43)申请公布日 2015.12.09 *C08K 5/098*(2006.01)

(73)专利权人 宁波海雨新材料科技有限公司 (56)对比文件

地址 315100 浙江省宁波市鄞州区姜山镇

翻石渡村 CN 104448813 A,2015.03.25,

(72)发明人 王宁 孙菁联 徐红红 鲍海程 审查员 史巍

陈艳明 高伟

(74)专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事

务所(普通合伙) 33243

代理人 张向飞

(51)Int.Cl.

*C08L 77/06*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料及制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料及制备方法,属于高分子领域。所述复合材料包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:50~54.9%,无碱玻纤:38~42%,相容剂:4~8%,主抗氧剂:0.3~0.5%,辅助抗氧剂:0.3~0.5%,润滑剂:0.5~1.0%,其中,所述无碱玻纤的表面涂覆有氧化石墨烯涂层,使用双螺杆挤出机进行挤出造粒。本发明在无碱玻纤的表面涂覆有氧化石墨烯涂层,增加了无碱玻纤的性能及无碱玻纤与尼龙66的相容性,限定了尼龙66的粘度和无碱玻纤的长度、直径,无碱玻纤在尼龙66基体中分散均匀,剪切混合效果及融塑化效果均得到改善,复合材料的力学性能得到显著提高,既增加了其力学性能,又改善了表面外观。

1. 一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料,其特征在于,所述的复合材料包括如下质量百分比的组分:低粘度尼龙66:50~54.9%,无碱玻纤:38~42%,相容剂:4~8%,主抗氧剂:0.3~0.5%,辅助抗氧剂:0.3~0.5%,润滑剂:0.5~1.0%,

其中,所述低粘度尼龙66的相对粘度为2.2~2.6,分子量为15000~16000,所述无碱玻纤的长度为1.5-3.5mm,直径为9-15 $\mu\text{m}$ ,且所述无碱玻纤的表面涂覆有厚度为0.3-0.8 $\mu\text{m}$ 的氧化石墨烯涂层。

2. 根据权利要求1所述的一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料,其特征在于,所述主抗氧剂为抗氧剂1076、抗氧剂1098、抗氧剂1010、抗氧剂2246、抗氧剂4010、抗氧剂DNP中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料,其特征在于,所述辅助抗氧剂为抗氧剂168、抗氧剂626中的一种或两种。

4. 根据权利要求1所述的一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料,其特征在于,所述润滑剂为硬脂酸钙、硅酮、TAF、季戊四醇硬脂酸脂中的一种或多种。

5. 一种如权利要求1-4任一权利要求所述高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

将低粘度尼龙66、相容剂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和润滑剂按权利要求1中所述的质量百分比混合均匀,然后加入到双螺杆挤出机主喂料斗,同时将无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,即可得到玻纤增强尼龙66复合材料,其中,所述双螺杆挤出机的主机转速为25-35Hz,主喂料斗转速为10-18Hz,侧喂料斗转速为6-9Hz,挤出温度为285-305 $^{\circ}\text{C}$ 。

## 一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料,具体涉及一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 尼龙66,即聚己二酰己二胺,分子式为 $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n-$ ,缩写为尼龙66,是尼龙家族中开发较早、产量最大、应用最广的品种之一。尼龙66是无色透明半结晶性热塑性聚合物,由于其大分子主链中含有酰胺官能团,能形成氢键,是一种多晶型的半结晶聚合物,所以具有优良的力学性能、耐磨性能、自润滑性能、耐腐蚀性能,成型加工性也较好,但吸水率大、模量低、尺寸稳定性和电性能较差,耐热性、耐光性、低温抗冲击性、染色性亦有待提高,从而限制了尼龙66的适用范围。为了扩大尼龙66的适用范围,通常要对尼龙66进行增强改性,玻璃纤维具有高强度、耐候、耐热、绝缘性好等特点,是常用的尼龙增强改性材料。由于玻纤的强度和杨氏模量比尼龙66大10多倍,所以玻纤的加入大大提高了复合材料承受外力作用的能力,在宏观上显示出复合材料的拉伸强度、弯曲强度等力学性能大幅度提高。

[0003] 玻纤增强尼龙66中,玻纤是应力的主要承载者,基体尼龙66起着桥梁作用,把零散的玻纤连接起来,增强相玻纤和基体尼龙66之间的界面起传递应力的作用。当受到载荷时,在复合材料的薄弱处产生裂纹,并通过界面的作用,将基体所承受的应力传递给纤维,由于玻纤轴向传递,应力被迅速扩散,阻止裂纹增长。

[0004] 因此,玻纤在增强尼龙中的分散形式、玻纤含量及玻纤与尼龙基体的界面粘接情况对制品的力学性能都有很大影响。若界面粘接不好,玻纤就发挥不了增强作用,因此常用偶联剂处理玻纤表面,以此提高玻纤的增强效果。随玻纤含量的增加,改性后的尼龙的力学性能相应提高,但是其外观变差,表面浮纤较严重。如中国专利申请文件(公开号CN 103087515A)和如中国专利申请文件(公开号CN 103436008A)均公开了一种通过熔融聚合、偶联剂、界面相容剂和抗浮纤助剂改善浮纤现象,但该专利中无法使尼龙完全浸润玻纤,因此导致产品的光泽度较低,无法满足应有的表面要求。其次,随着玻璃纤维含量的增加,产品的流动性下降,给加工成型带来一定的不利影响。再者,玻璃纤维强度和模量都较低,脆性大,在加工过程中容易因强剪切而受损,玻璃纤维含量太高时,改性材料的冲击韧性下降,材料变脆,影响其使用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术存在的上述问题,提出了一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料。

[0006] 本发明的目的可通过下列技术方案来实现:一种高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料,包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:50~54.9%,无碱玻纤:38~42%,相容剂:4~8%,主抗氧剂:0.3~0.5%,辅助抗氧剂:0.3~0.5%,润滑剂:0.5~

1.0%，其中，所述无碱玻纤的表面涂覆有氧化石墨烯涂层。

[0007] 本发明在无碱玻纤的表面涂覆的氧化石墨烯涂层增加了无碱玻纤的力学性能，可显著提高其强度和弯曲模量，进而提高最终复合材料的力学性能。其原因在于，氧化石墨烯是在石墨烯的表面通过化学方法引入大量的活性基团，可增加氧化石墨烯与尼龙66的相容性。经过氧化处理后的氧化石墨烯仍保持石墨烯的层状结构，但在每一层的石墨烯单片上引入了许多氧基功能团，这些功能团可以增加与尼龙66的接触，从而使氧化石墨烯和尼龙66的连接更紧密，增加了无碱玻纤与尼龙66的相容性。氧化石墨烯与尼龙66高分子链之间形成强的相互作用，起到了交联点的作用，当复合材料受到外力拉伸时，玻纤增强高尼龙66的分子链沿着拉伸方向取向，同时分子链之间产生滑移，使得材料的断裂伸长率提高。另外，石墨烯是一种超轻材料，氧化石墨烯的加入在一定程度上也减小了最终复合材料的密度。作为优选，本发明中所述的氧化石墨烯涂层采用十六烷基三甲基溴化铵采用Hummers法改性制得。

[0008] 所述氧化石墨烯涂层的厚度为0.3-0.8 $\mu\text{m}$ 。将氧化石墨烯涂层厚度控制在该范围内，是因为该厚度的氧化石墨烯涂层可最大限度地包覆无碱玻纤，提高与无碱玻纤的结合性，并且被包覆的无碱玻纤的直径增加程度不会影响其在尼龙66基体中的分散。

[0009] 所述无碱玻纤的长度为1.5-3.5mm，直径为9-15 $\mu\text{m}$ 。本发明选用无碱玻纤对尼龙66进行改性，无碱玻纤的抗张强度明显优于有碱玻纤的。同时，为了使无碱玻纤和尼龙66之间更好的相容，限定了无碱玻纤的长度和直径。玻纤直径太粗，会降低与尼龙66的粘接性及相容性差，也会降低产品的力学性能；但若玻纤太细，易被螺杆剪切成细微粉末，失去玻纤的增强作用。在一定范围内，玻纤直径越细，长度越长，玻纤的增强效果有所增强，但当达到某一临界点时，增强效果不再增加，而成相反趋势。

[0010] 所述的低粘度尼龙66的相对粘度为2.2~2.6，分子量为15000~16000。本发明含38~42%无碱玻纤的复合材料的表面性能可以保持与仅含无碱玻纤30%的材料相当的水平，部分原因在于，本发明以低粘度尼龙66为主体，使复合材料的粘度也较低，因此在注塑过程中的充模速度更快，流程更长，有足够的时间保证熔体的冷却均一性。且低粘度的尼龙66与玻纤的浸润性较好，有利于玻纤在尼龙66基体树脂中分散，从而促进尼龙66对玻纤的包覆。另外低粘度尼龙66的活性端基含量增加，增强了玻纤与尼龙66的分子间作用力，进而提高复合材料的力学性能。

[0011] 所述主抗氧化剂为抗氧化剂1076、抗氧化剂1098、抗氧化剂1010、抗氧化剂2246、抗氧化剂4010、抗氧化剂DNP中的一种或多种。

[0012] 所述辅助抗氧化剂为抗氧化剂168、抗氧化剂626中的一种或两种。

[0013] 本发明复合材料中复配添加主抗氧化剂、辅抗氧化剂，通过两者的配合使用，显著改善复合材料的热氧老化性能，为复合材料在挤出、注塑以及使用中提供更好的老化保护，进而提高复合材料及其制得产品的使用寿命。

[0014] 所述润滑剂为硬脂酸钙、硅酮、TAF、季戊四醇硬脂酸酯的一种或多种。其中，润滑剂优选TAF。TAF不仅具有能与玻纤表面部分极性基团相结合的极性基团结构，在玻纤增强尼龙66复合体系中，TAF在玻纤与基体树脂尼龙66之间形成了类似锚固结点，改善了玻纤与基体树脂尼龙66的粘结状态，从而改善了玻纤在尼龙66基体树脂中的分散性。TAF还具有EBS的润滑特性，因此，TAF可以改进复合材料的加工流动性，提高复合材料的表面光洁度。

[0015] 本发明还公开了一种上述高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料的制备方法,所述的制备方法包括如下步骤:

[0016] 将低粘度尼龙66、相容剂、主抗氧剂、辅助抗氧剂和润滑剂按上述比例加入到高速混料机中混合均匀,将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机主喂料斗,同时将无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,得到玻纤增强尼龙66复合材料,其中,高速混料机的转速为300-500rpm/min,混合时间为3-5min;双螺杆挤出机的主机转速为25-35Hz,主喂料斗转速为10-18Hz,侧喂料斗转速为6-9Hz,挤出温度为285-305℃。

[0017] 尼龙66和无碱玻纤及其他辅料在双螺杆挤出机中一定的温度条件下和螺杆剪切作用下形成熔体,本发明采用弱剪切的螺杆组合,将双螺杆挤出机的转速控制在上述范围内,剪切作用大小最好,可得到最佳的剪切混合效果及融塑化效果,无碱玻纤在尼龙66基体中分散均匀,各组分得到充分的塑化混合,最终得到的复合材料性能均匀稳定;将挤出温度控制在上述范围内,无碱玻纤的包覆效果最佳,最终制品表面光滑,脆性小。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0019] 在无碱玻纤的表面涂覆的氧化石墨烯涂层增加了无碱玻纤的性能及无碱玻纤与尼龙66的相容性,进而提高了最终复合材料的性能。本发明还限定了尼龙66基体的粘度和无碱玻纤的长度、直径,使得无碱玻纤在尼龙66基体中分散均匀,剪切混合效果及融塑化效果均得到改善,对玻纤和尼龙66的适当选择使得复合材料的力学性能得到最大限度的提高,既增加了其力学性能,又改善了表面外观。

### 具体实施方式

[0020] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

#### [0021] 实施例1

[0022] 本实施例中的高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:53.1%,无碱玻纤:38%,相容剂:7%,主抗氧剂1076:0.5%,辅助抗氧剂168:0.5%,润滑剂硬脂酸钙:0.9%,其中,无碱玻纤的表面涂覆有0.3μm的氧化石墨烯涂层,无碱玻纤的长度为1.5-2.0mm,直径为9-12μm,低粘度尼龙66的相对粘度为2.2,分子量为15000-15300。

[0023] 称取上述质量百分比含量的低粘度尼龙、无碱玻纤、相容剂、主抗氧剂1076、辅助抗氧剂168和润滑剂硬脂酸钙加入到高速混料机中,转速300rpm/min,混合5min得到混合均匀的混合物。然后将混合物加入到双螺杆挤出机主喂料斗,将上述质量百分比含量的无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,得到玻纤增强尼龙66复合材料。其中,双螺杆挤出机的主机转速为25Hz,主喂料斗转速为10Hz,侧喂料斗转速为6Hz,挤出温度为285℃。

#### [0024] 实施例2

[0025] 本实施例中的高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:51.9%,无碱玻纤:38.5%,相容剂:8%,主抗氧剂1098:0.4%,辅助抗氧剂168:0.4%,润滑剂硅酮:0.8%,其中,无碱玻纤的表面涂覆有0.5μm的氧化石墨烯涂层,无碱玻纤的长度为1.8-2.3mm,直径为10-13μm,低粘度尼龙66的相对粘度为2.3,分子量

为15100-15400。

[0026] 称取上述质量百分比的低粘度尼龙、无碱玻纤、相容剂、主抗氧剂1098、辅助抗氧剂168和润滑剂硅酮加入到高速混料机中,转速400rpm/min,混合4min得到混合均匀的混合物。然后将混合物加入到双螺杆挤出机主喂料斗,将上述质量百分比含量的无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,得到玻纤增强尼龙66复合材料。其中,双螺杆挤出机的主机转速为29HZ,主喂料斗转速为12HZ,侧喂料斗转速为6.5HZ,挤出温度为290℃。

[0027] 实施例3

[0028] 本实施例中的高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:54.9%,无碱玻纤:39%,相容剂:5%,主抗氧剂1010:0.3%,辅助抗氧剂168:0.3%,润滑剂TAF:0.5%,其中,无碱玻纤的表面涂覆有0.6 $\mu$ m的氧化石墨烯涂层,无碱玻纤的长度为2.1-2.5mm,直径为11-14 $\mu$ m,低粘度尼龙66的相对粘度为2.4,分子量为15200-15500。

[0029] 称取上述质量百分比的低粘度尼龙、无碱玻纤、相容剂、主抗氧剂1010、辅助抗氧剂168和润滑剂TAF加入到高速混料机中,转速500rpm/min,混合3min得到混合均匀的混合物。然后将混合物加入到双螺杆挤出机主喂料斗,将上述质量百分比的无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,得到玻纤增强尼龙66复合材料。其中,双螺杆挤出机的主机转速为31HZ,主喂料斗转速为14HZ,侧喂料斗转速为7HZ,挤出温度为295℃。

[0030] 实施例4

[0031] 本实施例中的高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:50%,无碱玻纤:40%,相容剂:8%,主抗氧剂2246:0.5%,辅助抗氧剂626:0.5%,润滑剂季戊四醇硬脂酸脂:1.0%,其中,无碱玻纤的表面涂覆有0.7 $\mu$ m的氧化石墨烯涂层,无碱玻纤的长度为2.4-2.8mm,直径为12-15 $\mu$ m,低粘度尼龙66的相对粘度为2.5,分子量为15400-15700。

[0032] 称取上述质量百分比的低粘度尼龙、无碱玻纤、相容剂、主抗氧剂2246、辅助抗氧剂626和润滑剂季戊四醇硬脂酸脂加入到高速混料机中,转速350rpm/min,混合5min得到混合均匀的混合物。然后将混合物加入到双螺杆挤出机主喂料斗,将上述质量百分比的无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,得到玻纤增强尼龙66复合材料。其中,双螺杆挤出机的主机转速为33HZ,主喂料斗转速为16HZ,侧喂料斗转速为8HZ,挤出温度为300℃。

[0033] 实施例5

[0034] 本实施例中的高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:53.6%,无碱玻纤:41%,相容剂:4%,主抗氧剂4010:0.3%,辅助抗氧剂626:0.4%,润滑剂硬脂酸钙:0.7%,其中,无碱玻纤的表面涂覆有0.7 $\mu$ m的氧化石墨烯涂层,无碱玻纤的长度为2.2-3.0mm,直径为13-15 $\mu$ m,低粘度尼龙66的相对粘度为2.55,分子量为15600-15900。

[0035] 称取上述质量百分比的低粘度尼龙、无碱玻纤、相容剂、主抗氧剂4010、辅助抗氧剂626和润滑剂硬脂酸钙加入到高速混料机中,转速450rpm/min,混合4min得到混合均匀的混合物。然后将混合物加入到双螺杆挤出机主喂料斗,将上述质量百分比的无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,得到玻纤增强尼龙66复合材料。其中,双螺杆挤出机

的主机转速为35HZ,主喂料斗转速为18HZ,侧喂料斗转速为9HZ,挤出温度为305℃。

[0036] 实施例6

[0037] 本实施例中的高强度高模量玻纤增强尼龙66复合材料包括以下质量百分比含量的组分,低粘度尼龙66:50.7%,无碱玻纤:42%,相容剂:6%,主抗氧剂DNP:0.4%,辅助抗氧剂626:0.3%,润滑剂TAF:0.6%,其中,无碱玻纤的表面涂覆有0.8 $\mu$ m的氧化石墨烯涂层,无碱玻纤的长度为3.0-3.5mm,直径为14-15 $\mu$ m,低粘度尼龙66的相对粘度为2.6,分子量为15800-16000。

[0038] 称取上述质量百分比的低粘度尼龙、无碱玻纤、相容剂、主抗氧剂DNP、辅助抗氧剂626和润滑剂TAF加入到高速混料机中,转速500rpm/min,混合3min得到混合均匀的混合物。然后将混合物加入到双螺杆挤出机主喂料斗,将上述质量百分比的无碱玻纤加入到双螺杆挤出机侧喂料斗,挤出造粒,得到玻纤增强尼龙66复合材料。其中,双螺杆挤出机的主机转速为24HZ,主喂料斗转速为17HZ,侧喂料斗转速为8.5HZ,挤出温度为302℃。

[0039] 对实施例1-6中的玻纤增强尼龙66复合材料均匀取样,用注塑机制成ISO测试样条,对材料依据力学性能要求进行各项性能测试。其中,密度按照ISO1183的方法进行测试,拉伸强度和断裂伸长率在V=5mm/min的条件下按照ISO527的方法进行测试,缺口冲击强度在23℃的条件下按照ISO179/1eA的方法进行测试,弯曲强度和弯曲模量在V=2mm/min、S=64mm的条件下按照ISO178的方法进行测试。

[0040] 将本发明实施例1-6中的玻纤增强尼龙66复合材料的力学性能与普通的40%玻纤增强尼龙66复合材料和50%玻纤增强尼龙66复合材料的力学性能进行比较,比较结果如表1所示(表1中尼龙66+40GF表示普通的40%玻纤增强尼龙66复合材料,尼龙66+50GF表示普通的50%玻纤增强尼龙66复合材料)。

[0041] 表1:实施例1-6中的复合材料、40%玻纤增强尼龙66复合材料、50%玻纤增强尼龙66复合材料的力学性能比较结果

[0042]

性能 \ 实施例	尼 龙 66+40 GF	尼 龙 66+50 GF	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6
密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.44	1.570	1.455	1.453	1.450	1.446	1.442	1.437	1.433
拉 伸 强 度 (MPa)	175	210	270	271	269	265	261	268	264
断 裂 伸 长 率 (%)	1	1.8	2.9	3.1	3.0	2.8	2.8	3.2	2.7
缺 口 冲 击 强 度 (KJ/m <sup>2</sup> )	9	13.8	19.7	21.3	21.7	20.8	22.4	21.5	22.6
弯 曲 强 度 (MPa)	282	332	367	365	363	361	358	369	353
弯 曲 模 量 (MPa)	10500	14103	17500	17600	17500	17300	16500	17000	16100

[0043] 综上所述,本发明通过添加38~42%表面涂覆有氧化石墨烯涂层的玻纤增强尼龙66,大幅度提高了复合材料的力学性能,尤其是提高了复合材料的强度,同时还改善表面外观。

[0044] 本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。