



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103289370 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201310013663. 2

(22) 申请日 2013. 01. 14

(73) 专利权人 东莞市明聚塑胶有限公司

地址 523000 广东省东莞市中堂镇潢涌第三
工业区

(72) 发明人 田钟涛 陈平旭

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 张艳美 郝传鑫

(56) 对比文件

JP H03252437 A, 1991. 11. 11,

US 4479989 A, 1984. 10. 30,

审查员 文雯

(51) Int. Cl.

C08L 77/02(2006. 01)

C08L 53/02(2006. 01)

C08L 23/04(2006. 01)

C08L 51/06(2006. 01)

C08K 5/098(2006. 01)

C08K 5/01(2006. 01)

B29C 47/92(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种尼龙6的改性弹性体及其制备方法

(57) 摘要

本发明热塑性弹性体技术领域,公开了一种尼龙6的改性弹性体及其制备方法,其组成按重量份计包括:PA615-70份、尼龙增韧相容剂5-15份、SEBS10-70份、超低密度聚乙烯15-75份、硬脂酸钙1-15份、白矿油1-2份,本发明具有PA6耐高温和耐油的特性,同时具有SEBS、超低密度聚乙烯比重小、韧性优的特点,且相容性好、产品硬度适宜、成本低廉。

1. 一种尼龙6的改性弹性体,其特征在于,按重量份计包括:PA6 15-70份、尼龙增韧相容剂 5-15份、SEBS 10-70份、超低密度聚乙烯 15-75份、硬脂酸钙 1-15份、白矿油 1-2份。

2. 根据权利要求1所述的尼龙6的改性弹性体,其特征在于:所述尼龙增韧相容剂为马来酸酐接枝三元乙丙橡胶。

3. 根据权利要求2所述的尼龙6的改性弹性体,其特征在于:所述马来酸酐接枝三元乙丙橡胶的接枝率为0.8%-2%。

4. 根据权利要求2所述的尼龙6的改性弹性体,其特征在于:所述马来酸酐接枝三元乙丙橡胶的接枝率为1%-1.5%。

5. 一种制备权利要求2所述的尼龙6的改性弹性体的方法,其特征在于,具体步骤如下:

先将PA6和一份的白矿油加入到搅拌机中,搅拌均匀后,再向其中加入硬脂酸钙,搅拌均匀,继续向其中加入马来酸酐接枝三元乙丙橡胶、超低密度聚乙烯和SEBS,将其搅拌均匀后,导入双螺杆挤出机;最后挤出后冷却、除湿、切粒、干燥、包装即得所述尼龙6的改性弹性体。

6. 根据权利要求5中所述的制备方法,其特征在于,所述双螺杆挤出机,加工工艺如下:一区温度190-220℃,二区温度190-220℃,三区温度195-225℃,四区温度195-225℃,五区温度200-230℃,六区温度200-230℃,七区温度205-235℃,八区温度205-235℃,九区温度210-240℃,主机转速350-450转/分钟,真空-0.06MPa,压力3.5-6MPa。

一种尼龙 6 的改性弹性体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性弹性体技术领域,尤其涉及一种用于电线电缆护套及汽车用管路的尼龙 6 的改性弹性体及其制备方法。

背景技术

[0002] 现有用于电线电缆护套和汽车用管路中的材料多为苯乙烯类热塑性弹性体(TPE)和热塑性硫化橡胶(TPV),TPE 是一种具有橡胶的高弹性,高回弹性,又具有可塑加工的特征,环保无毒安全,硬度范围广,有优良的着色性,耐候性,抗疲劳性和耐温性,加工性能优越,无须硫化,可以循环使用降低成本,应用领域广,可用于塑料的增强、增韧改性;但是 TPE 的耐热性差,随着温度上升而物性下降幅度大,因此使用范围受到限制。TPV 由两部分组成,一是塑料,作为连续相,二是橡胶,作为分散相,具有良好的弹性和耐压缩变形性,耐环境、耐老化性相当于三元乙丙橡胶,应用温度范围广(-60—150℃),软硬度应用范围广(25A—54D),加工成本低,可重复使用、环保无毒;但是其耐油性一般,生产工艺及设备要求严格,产品综合成本较高。随着现代工业的发展,在控制生产成本的基础上,对产品的性能要求更严格,特别在一些高温、油环境下,由于 TPE 和 TPV 的不耐油性或耐油性差、应用温度范围窄或生产成本相对较高,限制了其在工业中的使用,特别是在电线电缆护套和汽车用管路中的使用。现有使用 TPE 或 TPV 材料的电线电缆护套和汽车用管路的正常使用温度大多不超过 90℃,且耐油性较差。

[0003] 聚酰胺(PA, 俗称尼龙)为韧性角状半透明或乳白色结晶性树脂,具有优异的力学性能、电性能、耐化学药品性、自润滑性,良好的成型加工性能,历年来产量居五大工程塑料之首,且成本低廉,在代替传统的金属结构材料方面一直稳定增长,广泛应用于汽车、机械、电子电器、电线电缆和建筑等领域。但是其韧度差,抗冲击能力弱,应用范围有一定限制。通过聚酰胺材料与增强材料、增韧材料或其他材料复合得到具有更优良特性的工程产品,如使用玻璃纤维和其它填料填充增强改性,提高尼龙性能和扩大其应用范围。专利 CN102627853A 公开了一种高温弹性体尼龙材料及其制备方法,该材料组分按质量百分比包括:聚酰胺 72%—83%,马来酸酐改性 EPDM17—28%,助剂 0—20%,其中聚酰胺由芳香族二羧酸和脂肪链二胺合成。其优点在于通过对尼龙合成的配比优选和弹性体的优选,制备出初始冲击破坏能大的改性尼龙材料,可以有效避免材料使用过程中产生裂纹,保持材料的长期工作特性和寿命。

[0004] TPE 和 TPV 与聚酰胺各有其优缺点,及其限制使用范围,如将两者糅合结合聚酰胺与弹性体的优点,将能扩大两者在工业上的使用范围,但是两种材料的混合,特别是聚酰胺材料与热塑性弹性体 TPE 极性和结构上的差异,导致两种材料的相容性差,若不对聚酰胺或 TPE 进行相应改性以提高二者的相容性,会直接影响到产品的性能。

发明内容

[0005] 目前,在用于电线电缆护套及汽车用管路的热塑性弹性体技术领域,迫切需要一

种既具有聚酰胺材料的耐高温、耐油性,又具有热塑性弹性体的柔韧性的材料。针对上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供了一种耐高温、耐老化、耐油、拉伸强度好的尼龙6的改性弹性体。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0007] 一种尼龙6的改性弹性体,按重量份计包括以下组分:PA615-70份,尼龙增韧相容剂5-15份,SEBS10-70份,超低密度聚乙烯15-75份,硬脂酸钙1-15份、白矿油1-2份。

[0008] 较佳地,所述尼龙增韧相容剂为马来酸酐接枝三元乙丙橡胶。

[0009] 较佳地,所述马来酸酐接枝三元乙丙橡胶的接枝率为0.8%-2%;优选马来酸酐接枝三元乙丙橡胶的接枝率为1%-1.5%。

[0010] 一种如上所述的尼龙6的改性弹性体的方法,其具体步骤如下:

[0011] 先将PA6和一份的白矿油加入到搅拌机中,搅拌均匀后,再向其中加入硬脂酸钙,搅拌均匀,继续向其中加入马来酸酐接枝三元乙丙橡胶、超低密度聚乙烯和SEBS,将其搅拌均匀后,导入双螺杆挤出机(加工工艺如下:一区温度190-220℃,二区温度190-220℃,三区温度195-225℃,四区温度195-225℃,五区温度200-230℃,六区温度200-230℃,七区温度205-235℃,八区温度205-235℃,九区温度210-240℃,主机转速350-450转/分钟,真空-0.06MPa,压力3.5-6MPa);最后挤出后冷却、除湿、切粒、干燥、包装即得尼龙6的改性弹性体。

[0012] PA6是聚酰胺中的一种,为半透明或乳白色结晶形聚合物,本身是一种耐温性好,且耐油性优良的材料,其熔点较低,而且工艺温度范围很宽,其融化温度为230-280℃。

[0013] SEBS是以聚苯乙烯为末端段,以聚丁二烯加氢得到的乙烯-丁烯共聚物为中间弹性嵌段的线性三嵌共聚物,其不含不饱和双键,因此具有良好的稳定性和耐老化性;比重轻,较好的耐温性,其催化温度 $\leq -60^{\circ}\text{C}$,最高使用温度达到149℃,良好的溶解性能、共混性能和有益的冲油性,能溶于许多常用溶剂中,既具有可塑性,又具有高弹性,无需硫化即可加工使用,广泛用于生产高档弹性体、塑料改性、胶粘剂、电线电缆的填料和护套料等。

[0014] SEBS为弹性体,本身硬度小,而PA本身非常硬,通过将SEBS与PA混合,两者共混才能做成软硬适当的弹性体,使用在电线电缆护套和汽车管路材料中。马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(即马来酸酐接枝EPDM)为尼龙增韧剂,其一方面解决尼龙柔韧性较差的问题,另一方面也作为相容剂,起到介质作用,解决了PA与SEBS由于两种材料的界面作用弱,易剥离、相容性不好的问题。

[0015] 超低密度聚乙烯,简称U/VLDPE,是线型结构,没有长链分支,其分子量分布较窄,削弱了聚合物主链上结晶区的形成,因而其具有一些优异的性能:例如其具有优异的拉伸强度、冲击强度、撕裂强度和耐穿刺强度;由于为短支链的线型结晶,熔点较高、模量较小其韧性好、柔软、手感好,也具有优秀的减薄性能(达10-12.7um)、良好的绝缘性、较好的光学性能、耐化学腐蚀性能、耐油性、密封性等。但其在某些应用领域使用时,其硬度不够理想。

[0016] 白矿油基本组成为饱和烃结构,为液态物质,无色、无味、化学惰性、光安定性好,使用在混合体系中,用作助剂,不影响混合体系本身的性质,但是可以降低整个体系的硬度,同时降低成本。

[0017] 本发明相对于现有技术具有如下优点及效果:通过将PA6、超低密度聚乙烯与

SEBS 混合,同时加入尼龙增韧相容剂马来酸酐接枝 EPDM,得到混合体系(尼龙 6 的改性弹性体),使其具有 PA6 耐高温和耐油的特性,同时通过 SEBS、超低密度聚乙烯达到混合体系比重小,韧性优的特点,而通过马来酸酐接枝 EPDM,促使 PA6 与超低密度聚乙烯、SEBS 混容,使混合物达到一体性,改善混合体系易剥离和相容性不好的问题,白矿油的加入降低了混合体系的成本,改善产品硬度,使尼龙 6 的改性弹性体达到耐高温、耐老化、耐油、拉伸强度好的理想状态。

具体实施方式

[0018] 在以下实施例中,马来酸酐接枝 EPDM 为沈阳科通塑胶有限公司生产。

[0019] 实施例 1

[0020] 一种尼龙 6 的改性弹性体,按重量份计包括以下组分:PA615 份,马来酸酐接枝 EPDM5 份,SEBS10 份,超低密度聚乙烯 15 份,硬脂酸钙 1 份、白矿油 1 份,其中马来酸酐接枝 EPDM 的接枝率为 0.8%。

[0021] 一种上述尼龙 6 的改性弹性体的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 先将 PA6 和 1 份的白矿油加入到搅拌机中,搅拌均匀后,再向其中加入硬脂酸钙,搅拌均匀,继续向其中加入马来酸酐接枝 EPDM、超低密度聚乙烯和 SEBS,将其搅拌均匀后,导入双螺杆挤出机,加工工艺如下:一区温度 190-220℃,二区温度 190-220℃,三区温度 195-225℃,四区温度 195-225℃,五区温度 200-230℃,六区温度 200-230℃,七区温度 205-235℃,八区温度 205-235℃,九区温度 210-240℃,主机转速 350 转/分钟,真空 -0.06MPa,压力 3.5MPa;最后挤出后冷却、除湿、切粒、干燥、包装即得尼龙 6 的改性弹性体。

[0023] 实施例 2

[0024] 一种尼龙 6 的改性弹性体,按重量份计包括以下组分:PA645 份,马来酸酐接枝 EPDM10 份,SEBS40 份,超低密度聚乙烯 45 份,硬脂酸钙 8 份,白矿油 1 份,其中马来酸酐接枝 EPDM 的接枝率为 1%。

[0025] 一种上述尼龙 6 的改性弹性体的制备方法,包括以下步骤:

[0026] 先将 PA6 和 1 份的白矿油加入到搅拌机中,搅拌均匀后,再向其中加入硬脂酸钙,搅拌均匀,继续向其中加入马来酸酐接枝 EPDM、超低密度聚乙烯和 SEBS,将其搅拌均匀后,导入双螺杆挤出机,加工工艺如下:一区温度 190-220℃,二区温度 190-220℃,三区温度 195-225℃,四区温度 195-225℃,五区温度 200-230℃,六区温度 200-230℃,七区温度 205-235℃,八区温度 205-235℃,九区温度 210-240℃,主机转速 450 转/分钟,真空 -0.06MPa,压力 6MPa;最后挤出后冷却、除湿、切粒、干燥、包装即得尼龙 6 的改性弹性体。

[0027] 实施例 3

[0028] 一种尼龙 6 的改性弹性体,按重量份计包括以下组分:PA670 份,马来酸酐接枝 EPDM15 份,SEBS70 份,超低密度聚乙烯 75 份,硬脂酸钙 15 份,白矿油 1 份,其中马来酸酐接枝 EPDM 的接枝率为 1.5%。

[0029] 一种上述尼龙 6 的改性弹性体的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 先将 PA6 和 1 份的白矿油加入到搅拌机中,搅拌均匀后,再向其中加入硬脂酸

钙,搅拌均匀,继续向其中加入马来酸酐接枝 EPDM、超低密度聚乙烯和 SEBS,将其搅拌均匀后,导入双螺杆挤出机,加工工艺如下:一区温度 190-220℃,二区温度 190-220℃,三区温度 195-225℃,四区温度 195-225℃,五区温度 200-230℃,六区温度 200-230℃,七区温度 205-235℃,八区温度 205-235℃,九区温度 210-240℃,主机转速 400 转/分钟,真空 -0.06MPa,压力 5MPa;最后挤出后冷却、除湿、切粒、干燥、包装即得尼龙 6 的改性弹性体。

[0031] 实施例 4

[0032] 一种尼龙 6 的改性弹性体,按重量份计包括以下组分:PA665 份,马来酸酐接枝 EPDM10 份,SEBS60 份,超低密度聚乙烯 60 份,硬脂酸钙 5 份,白矿油 1 份,其中马来酸酐接枝 EPDM 的接枝率为 1.2%。

[0033] 该尼龙 6 的改性弹性体的制备方法同时示例 3 中所示的制备方法。

[0034] 实施例 5

[0035] 一种尼龙 6 的改性弹性体,按重量份计包括以下组分:PA635 份,马来酸酐接枝 EPDM10 份,SEBS30 份,超低密度聚乙烯 30 份,硬脂酸钙 5 份,白矿油 1 份,其中马来酸酐接枝 EPDM 的接枝率为 1.4%。

[0036] 该尼龙 6 的改性弹性体的制备方法同时示例 2 中所示的制备方法。

[0037] 实施例 6

[0038] 一种尼龙 6 的改性弹性体,按重量份计包括以下组分:PA640 份,马来酸酐接枝 EPDM12 份,SEBS35 份,超低密度聚乙烯 30 份,硬脂酸钙 10 份,白矿油 1 份,其中马来酸酐接枝 EPDM 的接枝率为 1.3%。

[0039] 该尼龙 6 的改性弹性体的制备方法同时示例 1 中所示的制备方法。

[0040] 上述实施例,只是本发明的较佳实施例,并非用来限制本发明实施范围,故凡以本发明权利要求所述的构造、特征及原理所做的等效变化或修饰,均应包括在本发明权利要求范围之内。

[0041] 性能测试:

[0042] 取上述实施例 1-6 所得的尼龙 6 的改性弹性体进行性能测试,测试方法如下表中检测方法,其中一个实施例的测试结果如下表所示。

[0043]

测试项目		测试标准	测试条件	单位	测试数据		
					本发明	TPE	TPV
硬度		ASTMD2240	Shore A/D		91A	90A	90A
拉伸强度		ASTMD412	50mm/min	MPa	17.23	12.45	7.11
伸长率		ASTMD412		%	250.74	457.65	432.76
100%定伸		ASTMD412		MPa	15.82	5.87	3.29
熔融指数		ASTMD1238	230°C/5kg	g/10min	1.5	-	-
热老化	拉伸强度损失	ASTMD412	150°C × 300h	%	-18.88	-38.90	-19.74
	伸长率损失			%	-12.43	-35.65	-34.32
耐油测试	拉伸强度损失	ASTMD471	902#油 100°C ×	%	-13.73	-	-60.81
	伸长率损失	ASTMD412	24h	%	3.15	-	-49.60

[0044] 通过上表对比可以看出,在同样的测试条件下,本发明拉伸强度和 100% 定伸性优于 TPE 和 TPV,耐热性和耐油性接近良好,远远优于 TPE 和 TPV。