



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116218208 B

(45) 授权公告日 2024.03.19

(21) 申请号 202310449816.1

C08L 23/14 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.24

C08L 23/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08L 33/26 (2006.01)

申请公布号 CN 116218208 A

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.06.06

(56) 对比文件

(73) 专利权人 上海金发科技发展有限公司

CN 101679658 A, 2010.03.24

地址 201713 上海市青浦区朱家角镇工业园区康园路88号

CN 106221531 A, 2016.12.14

专利权人 江苏金发科技新材料有限公司

CN 111748167 A, 2020.10.09

(72) 发明人 刘纪庆 张永 杨霄云 叶士兵

CN 112662106 A, 2021.04.16

顾张弘 张禄冲 王琪

CN 1167802 A, 1997.12.17

CN 1403498 A, 2003.03.19

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

CN 1447824 A, 2003.10.08

EP 0990515 A1, 2000.04.05

专利代理师 许羽冬

US 5064716 A, 1991.11.12

US 5140070 A, 1992.08.18

(51) Int. Cl.

审查员 孟浩文

C08L 77/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种PA/PP合金材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种PA/PP合金材料及其制备方法和应用。PA/PP合金材料包括以下重量份计的组分：聚酰胺树脂40-70份、聚丙烯树脂20-35份、玻璃纤维15-40份、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐0.5-2份、聚丙烯酰胺1-5份、弹性体5-15份、0.6-2.0份助剂。本发明的PA/PP合金材料为PP含量>20%的PA/PP-GF材料,通过各组分搭配,实现提高熔体稳定性和熔体强度,从而实现制品外观无虎皮纹及明显分层的效果。此外,采用本发明的PA/PP合金材料获得的制品冲击强度明显提高。本发明的PA/PP合金材料可用于制备汽车结构件,如风扇、护风圈、水室等。

1. 一种PA/PP合金材料,其特征在于,包括以下重量份计的组分:聚酰胺树脂40-70份、聚丙烯树脂20-35份、玻璃纤维15-40份、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物0.5-2份、聚丙烯酰胺1-5份、弹性体5-15份、0.6-2.0份助剂;

所述聚丙烯树脂为共聚聚丙烯;

所述弹性体是以PA6为硬段的聚酰胺弹性体;

所述聚丙烯的EPR含量为17-22%。

2. 根据权利要求1所述PA/PP合金材料,其特征在于,包括以下重量份计的组分:聚酰胺树脂50-60份、聚丙烯树脂18-30份、玻璃纤维20-30份、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物1-1.5份、聚丙烯酰胺2-4份、弹性体7-12份、助剂0.8-1.6份。

3. 根据权利要求1所述PA/PP合金材料,其特征在于,

所述聚酰胺树脂为PA6。

4. 根据权利要求1所述PA/PP合金材料,其特征在于,所述的玻璃纤维为短切玻璃纤维。

5. 根据权利要求1所述PA/PP合金材料,其特征在于,所述助剂为抗氧剂0.3-1份和/或润滑剂0.3-1份。

6. 根据权利要求5所述PA/PP合金材料,其特征在于,

所述抗氧剂为胺类、亚磷酸酯类、半受阻酚类的一种或几种;

和/或,所述润滑剂为蒙旦酯类、金属皂类、酰胺类的一种或几种。

7. 权利要求1-6任一项所述PA/PP合金材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将聚酰胺树脂、聚丙烯树脂、聚丙烯酰胺、弹性体、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物及助剂预混,加入玻璃纤维,共混挤出,拉条,冷却,切粒,得到PA/PP合金材料。

8. 根据权利要求7所述PA/PP合金材料的制备方法,其特征在于,

所述冷却为先过水冷却,再风冷;

和/或,所述共混挤出采用双螺杆挤出机,所述挤出温度为150-280℃。

9. 权利要求1-6任一项所述PA/PP合金材料在制备汽车结构件中的应用。

一种PA/PP合金材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,尤其是一种PA/PP合金材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] PA/PP合金材料因同时保持PA树脂强度、韧性和耐热优点,PP树脂低密度、不吸水等优点,成为综合性能较佳的材料,可广泛应用于汽车零部件如发动机装饰罩盖,门把手等。业内PA/PP合金一般PP含量 $<15\%$,以保证海岛相结构,使复合材料具有较优异的强度和韧性及外观。PP含量越高,材料减重越明显,但是当PP含量过高时,因PA和PP相容性不佳,材料冲击强度普遍较低,并且由于PA/PP体系熔体强度和熔体稳定性偏低,导致PA/PP合金材料出现分层现象,制品外观出现虎皮纹。所谓虎皮纹是材料在熔体流动过程中受拉伸剪切变形,导致熔体不稳定流动造成,在制品表面呈现出明暗交替的斑纹的缺陷,类似老虎的花纹。专利CN106147008A在PP-TD系列材料中加入聚苯乙烯聚烯烃交联弹性体,避免PP-TD复合材料出现虎皮纹;CN105219005A在PP-TD复合材料中添加热塑性聚烯烃或者热塑性聚烯烃与环氧脂肪酸甲酯的混合物,以改善虎皮纹。以上专利皆在PP-TD体系中改善虎皮纹,对于PA/PP-GF体系,容易出现虎皮纹现象,而虎皮纹的改善鲜有报道。

发明内容

[0003] 基于此,本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处,提供一种PA/PP合金材料及其制备方法和应用。该PA/PP合金材料熔体稳定性和熔体强度提高,从而制品外观无虎皮纹及明显分层现象,且材料冲击强度明显提高。

[0004] 为实现上述目的,本发明所采取的技术方案为:一种PA/PP合金材料,包括以下重量份计的组分:聚酰胺树脂40-70份、聚丙烯树脂20-35份、玻璃纤维15-40份、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐0.5-2份、聚丙烯酰胺1-5份、弹性体5-15份、0.6-2.0份助剂。

[0005] 优选地,所述PA/PP合金材料包括以下重量份计的组分:聚酰胺树脂50-60份、聚丙烯树脂18-30份、玻璃纤维20-30份、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐1-1.5份、聚丙烯酰胺2-4份、弹性体7-12份、助剂0.8-1.6份。

[0006] 优选地,所述聚酰胺树脂为PA6。PA6结晶度温度低,流动性高,注塑零件外观优异。PA6的相对粘度可以为2.0-3.0。所述PA6的相对粘度按照ISO 307-2019进行测试,测试条件为96% H_2SO_4 。

[0007] 优选地,所述聚丙烯树脂为共聚聚丙烯。共聚聚丙烯含有EPR,所述聚丙烯的EPR含量为17-22%,有利于提高改性合金材料韧性。共聚聚丙烯的熔体流动速率MFR可以为5-110g/10min。所述共聚聚丙烯的熔体流动速率MFR按照ISO 1133-2011进行测试,测试条件为230 $^{\circ}C$,2.16Kg。

[0008] 优选地,所述弹性体是以PA6为硬段的聚酰胺弹性体。以PA6为硬段的聚酰胺弹性体与聚酰胺树脂,尤其是PA6树脂相容性较高,熔体流动更稳定,受高速剪切不容易出现相

分析现象,故不容易出现虎皮纹现象。

[0009] 优选地,所述助剂为抗氧剂0.3-1份和/或润滑剂0.3-1份。

[0010] 优选地,所述抗氧剂为胺类、亚磷酸酯类、半受阻酚类和环芳烃类的一种或几种。

[0011] 所述润滑剂为蒙旦酯类、金属皂类、硬脂酸复合酯类、酰胺类的一种或几种。

[0012] 本发明还提供了上述PA/PP合金材料的制备方法,包括以下步骤:将聚酰胺树脂、聚丙烯树脂、聚丙烯酰胺、弹性体、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐及助剂预混,加入玻璃纤维,共混挤出,拉条,冷却,切粒,得到PA/PP合金材料。

[0013] 优选地,所述冷却为先过水冷却,再风冷。

[0014] 优选地,所述共混挤出采用双螺杆挤出机,所述挤出温度为150-280℃。

[0015] 优选地,所述PA6合金挤出温度分别是150-170℃,180-200℃,200-215℃,210-225℃,220-230℃,220-240℃,220-240℃,225-245℃,225-245℃,225-245℃;PA66合金挤出温度分别是200-220℃,230-250℃,240-255℃,250-260℃,260-280℃,260-280℃,260-280℃,265-280℃,260-280℃,260-280℃。本发明还提供了上述PA/PP合金材料在制备汽车结构件中的应用。所述汽车结构件可以为风扇、护风圈、水室等。

[0016] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0017] 本发明的PA/PP合金材料为PP含量高的PA/PP-GF材料,外观无虎皮纹及明显分层。本发明通过添加弹性体改善PA/PP合金材料冲击强度不足问题,并且提高熔体稳定性:弹性体与PA相容性高,受剪切作用不会出现相分离现象;弹性体与PP由于极性不一,两者不相容,注塑制件PP相部分更难形成虎皮纹现象;通过添加乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐,可以与聚酰胺树脂端氨基反应形成交联点,起到增加材料熔体强度作用;聚丙烯酰胺和乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐三元共聚物复配起到增容PA和PP树脂作用,避免分层;弹性体、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐、聚丙烯酰胺共混形成以共价键、氢键及分子缠结形成的网络状分子结构,避免制品外观虎皮纹的产生。

附图说明

[0018] 图1是明显虎皮纹的制品外观图。

[0019] 图2是虎皮纹不明显的制品外观图。

[0020] 图3是无虎皮纹的制品外观图。

[0021] 图4是制品SEM分析断面结果图,有相分离现象。

[0022] 图5是制品SEM分析断面结果图,无相分离现象。

具体实施方式

[0023] 为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0024] 实施例中,所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法,所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0025] 下述实施例和对比例中,如无特别说明,抗氧剂、润滑剂均通过市售获得,且平行实验中使用的是相同的抗氧剂、润滑剂。

[0026] 实施例及对比例所用原料说明如下:

- [0027] 聚酰胺树脂1:PA6, HY2500A, 购自海阳化纤;
- [0028] 聚酰胺树脂2:PA66, EP-158, 购自神马;
- [0029] 聚丙烯树脂1:共聚聚丙烯, EP548R, 购自中海壳牌, EPR含量22%;
- [0030] 聚丙烯树脂2:均聚聚丙烯, N-Z30S, 购自茂名石化, EPR含量0%;
- [0031] 聚丙烯树脂3:共聚聚丙烯, EP300M, 购自利安德巴塞尔, EPR含量17%;
- [0032] 聚丙烯树脂4:共聚聚丙烯, PP BX3800, 购自韩国SK, EPR含量15%;
- [0033] 聚丙烯树脂5:共聚聚丙烯, PP K9017, 购自台化, EPR含量27%; 玻璃纤维:短切玻璃纤维, ECS301HP-3-H, 购自重庆国际;
- [0034] 乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐:T9307Y, 购自法国阿科玛;
- [0035] 聚丙烯接枝马来酸酐:CA100, 阿柯玛;
- [0036] 聚丙烯酰胺:BYA9236, 博源新材;
- [0037] 弹性体1:聚酰胺弹性体, 以PA6为硬段, AS4510, 旭阳集团;
- [0038] 弹性体2:N406, POE-G-MAH, 购自能之光;
- [0039] 弹性体3:聚酰胺弹性体, 以PA12为硬段, Pebax 2533SA01, 阿克玛;
- [0040] 抗氧剂:抗氧剂1010, 市售;
- [0041] 润滑剂:芥酸酰胺, 市售。

[0042] 实施例及对比例

[0043] 实施例及对比例的PA/PP合金材料, 组分及重量份如表1和表2所示。

[0044] 实施例和对比例的低PA/PP合金材料, 制备方法包括如下步骤:将聚酰胺树脂、聚丙烯树脂、聚丙烯酰胺、弹性体、乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐及助剂预混后由计量秤喂入双螺杆挤出机中;将玻璃纤维由侧喂料口由计量秤喂入到双螺杆挤出机中;各组分在双螺杆挤出机中共混挤出,拉条,过水冷却,风冷,切粒,得到低PA/PP合金材料;双螺杆挤出机的挤出温度:PA6合金挤出温度分别是:150-170℃, 180-200℃, 200-215℃, 210-225℃, 220-230℃, 220-240℃, 220-240℃, 225-245℃, 225-245℃, 225-245℃;PA66合金挤出温度分别是200-220℃, 230-250℃, 240-255℃, 250-260℃, 260-280℃, 260-280℃, 260-280℃, 265-280℃, 260-280℃, 260-280℃。

[0045] 性能测试

[0046] 实施例及对比例的PA/PP合金材料进行性能测试,具体测试方法如下:

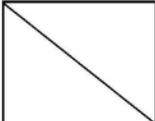
[0047] 落球冲击:按照标准PV3905-2005,材料注塑2mm方板,置于-40℃低温环境24h后立刻使用500g铁球、40mm落球跌落冲击,观察是否有裂纹。

[0048] 虎皮纹:材料注塑2mm方板,目视,分为明显,不明显,无三种情况,分别见图1-3。

[0049] 分层:即相分离现象,材料注塑2mm方板,使用SEM分析断面,分为有、无两种情况,分别见图4-5。

[0050] 测试结果见表1和表2。

[0051] 表1

[0052]		实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6	实 施 例 7	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10	实 施 例 11
--------	---	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	----------------	----------------

[0053]

聚酰胺树脂 1	40	70	50	60		60	60	60	60	60	60
聚酰胺树脂 2					60						
聚丙烯树脂 1	20	35	18	30	30		30	30			
聚丙烯树脂 2						30					
聚丙烯树脂 3									30		
聚丙烯树脂 4										30	
聚丙烯树脂 5											30
玻璃纤维	15	40	20	30	30	30	30	30	30	30	30
乙烯-乙酸乙酯-马来酸酐	0.5	2	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
聚丙烯酰胺	1	5	2	4	4	4	4	4	4	4	4
弹性体 1	5	15	7	12	12	12			12	12	12
弹性体 2							12				
弹性体 3								12			
抗氧化剂	0.3	1	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
润滑剂	0.3	1	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
落球冲击	无裂纹	微小裂纹	无裂纹	微小裂纹	无裂纹						
虎皮纹	不明显	不明显	无	无	无	不明显	不明显	不明显	无	不明显	不明显
分层	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无

[0054] 表2

[0055]

	对	对	对	对	对	对	对	对	对	对	对	对
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

	比例 1	比例 2	比例 3	比例 4	比例 5	比例 6	比例 7	比例 8	比例 9	比例 10	比例 11
聚酰胺树脂 1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
聚丙烯树脂 1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
玻璃纤维	30		30	30	30	30	30	30	30	30	30
乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐		1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.1	2.5
聚丙烯接枝马来酸酐	1.5										
聚丙烯酰胺	4	4	4		4	0.5	7	4	4	4	4
弹性体 1	12	12	12	12		12	12	2.5	18	12	12
弹性体 2											
抗氧化剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
润滑剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
落球冲击	无 裂纹	有 裂纹	无 裂纹	无 裂纹	有 裂纹	无 裂纹	裂 纹	有 裂纹	无 裂纹	无 裂纹	无 裂纹
虎皮纹	明 显	无	不 明 显	不 明 显	无	不 明 显	明 显	无	明 显	不 明 显	明 显
分层	无	无	有	有	无	有	无	无	有	有	无

[0057] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

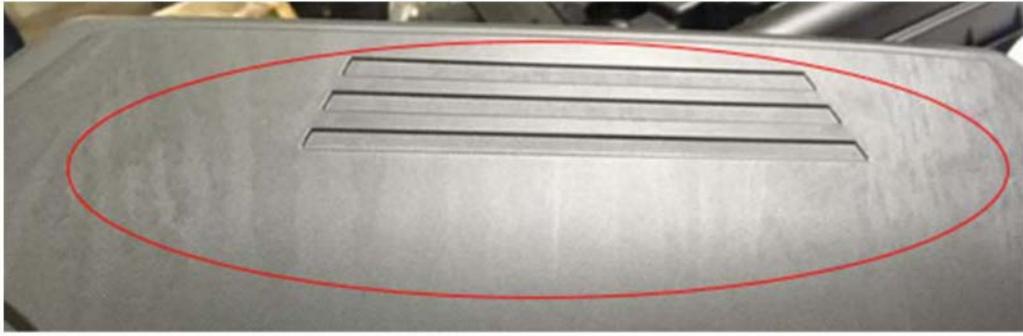


图1

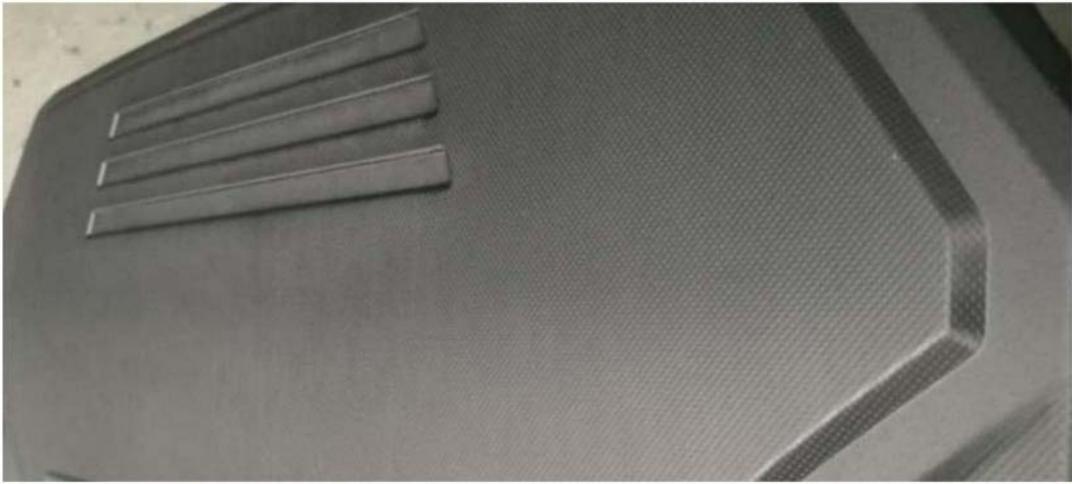


图2

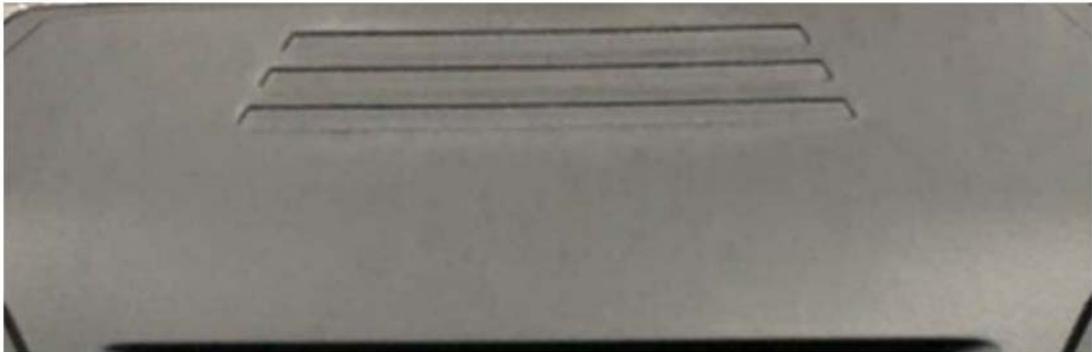


图3

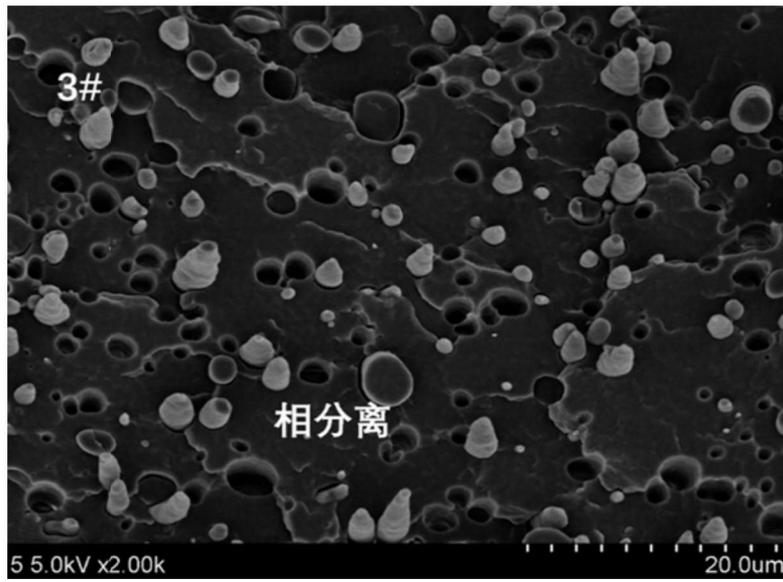


图4

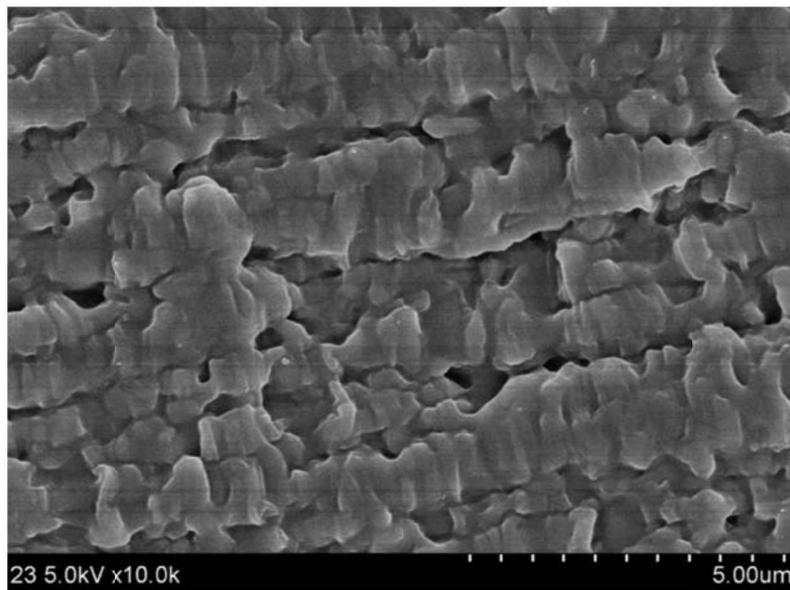


图5