



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114106506 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 01

(21) 申请号 202111613741.3 C08L 51/06 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.27 C08K 9/06 (2006.01)

(71) 申请人 黎明职业大学 C08K 3/36 (2006.01)

地址 362000 福建省泉州市丰泽区东海镇 C08K 3/26 (2006.01)

疏港路 C08J 9/12 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

(72) 发明人 肖晖 黄伟 王经逸 林鸿裕
詹迎旭 吕明旭 刘东斌 徐炜斌

(74) 专利代理机构 泉州市文华专利代理有限公司
35205

代理人 孙振玲

(51) Int. Cl.

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/10 (2006.01)

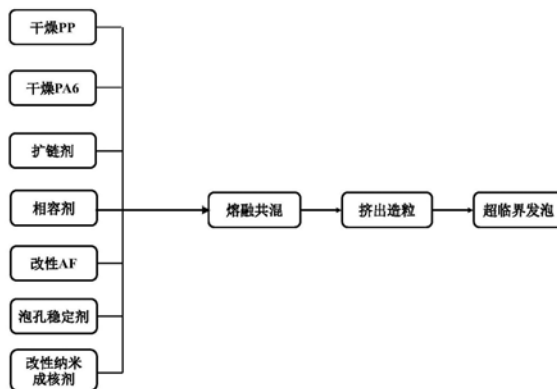
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种PP/PA6多孔复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种PP/PA6多孔复合材料,包括以下重量份的原料:50~70份PP、30~50份PA6树脂、5~8份环氧扩链剂、3~7份相容剂、20~35份改性AF纤维、0.4~0.6份泡孔稳定剂以及3~15份改性纳米成核剂。本发明还公开了一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,将PP/PA6复合物料依次经熔融、挤出造粒、气体辅助开合模微孔发泡注射成型工艺,得到复合材料,制备得到的PP/PA6多孔复合材料的熔融成型性好,发泡倍率高,闭孔率高,大小均匀适中;且拉伸强度高,综合力学性能良好;密度小,具有轻质特性和良好的使用性能。



1. 一种PP/PA6多孔复合材料,其特征在于:按重量份计,包括如下用量的原料:

PP	50~70 份
PA6	30~50 份
环氧扩链剂	5~8 份
相容剂	3~7 份
改性 AF 纤维	20~35 份
泡孔稳定剂	0.4~0.6 份
改性纳米成核剂	3~15 份;

其中,所述改性AF纤维是依次经过除油、傅克反应处理得到的AF纤维,所述改性纳米成核剂是经硅烷偶联剂处理后的纳米二氧化硅或者经硅烷偶联剂处理后的纳米碳酸钙。

2. 根据权利要求1所述的一种PP/PA6多孔复合材料,其特征在于:所述PP为嵌段共聚PP或者无规共聚PP,所述环氧扩链剂为ADR-4468、ADR-4368和KL-E4370中的一种或多种,所述相容剂为马来酸酐接枝聚丙烯、马来酸酐接枝苯乙烯-丁二烯共聚物和马来酸酐接枝乙烯-烯炔共聚物中的一种,所述泡孔稳定剂为聚甲基丙烯酸异丁酯和聚甲基丙烯酸正丁酯中的一种或两种,所述硅烷偶联剂为KH550、KH570和KH602中的一种。

3. 制备如权利要求1所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤1、先将PP、PA6和纳米成核剂干燥,待用,所述纳米成核剂为纳米二氧化硅或者纳米碳酸钙;

步骤2、然后对AF纤维进行改性处理:

除油操作:将AF纤维浸润在十二烷基苯磺酸钠水溶液中超声0.5~1h,得到的混合物经纳米过滤膜过滤后,水洗3~5次,干燥待用;

傅克反应操作为:将除油后的AF纤维浸泡在环氧氯丙烷中,抽真空,充氮气,重复多次,保持惰性气氛,反应体系在110~130℃下保持冷凝回流0.5~1h,向体系中分多次加入AlCl₃,反应8~10h,得到改性AF粗品;

提纯操作:然后将改性AF粗品经过乙醇洗涤,在50~70℃的NaOH溶液中处理1~2h,再经过蒸馏水洗涤,烘干得到改性AF纤维,密封待用;

步骤3、然后对干燥后的纳米成核剂进行改性处理:将体积比为1:3~1:5的硅烷偶联剂与无水乙醇在超声条件下充分混合,得到混合溶液,将混合溶液和纳米成核剂于高速混合机中混合20~30min,得到改性纳米成核剂;

步骤4、按照配方比例,然后将PP、PA6、环氧扩链剂、相容剂、改性AF纤维、泡孔稳定剂和改性纳米成核剂在高速下搅拌成粉,得到预混合树脂;

步骤5、然后将预混合树脂材料送入双螺杆挤出机进行熔融、共混、挤出、造粒、干燥,得到混合树脂塑料;

步骤6、然后在注塑成型机的料筒内加入混合树脂塑料和超临界CO₂流体制备得到聚合

物/超临界CO₂均相熔体；

步骤7、最后采用气体辅助开合模微孔发泡注射成型工艺对步骤6得到的聚合物/超临界CO₂均相熔体进行二次发泡，得到所述PP/PA6多孔复合材料。

4. 根据权利要求3所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法，其特征在于：步骤2中，所述AF纤维与十二烷基苯磺酸钠水溶液的质量用量比为1:5~1:15；所述AF纤维与AlCl₃的质量用量比为7:1~10:1。

5. 根据权利要求3所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法，其特征在于：步骤3中，所述硅烷偶联剂的添加量为所述纳米成核剂的质量的1%，所述高速混合机的转速为100~300r/min。

6. 根据权利要求3所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法，其特征在于：步骤5中，所述双螺杆挤出机的工作温度为180~230℃，螺杆转速为80~140r/min，喂料速度为1.5~3kg/h，所述干燥温度为60~100℃。

7. 根据权利要求3所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法，其特征在于：步骤6中，所述聚合物/超临界CO₂均相熔体的具体制备过程为：先将混合树脂塑料在注塑成型机的料筒里加热熔融，再向料筒内注入超临界CO₂流体，通过螺杆剪切混炼2~6s，得到聚合物/超临界流体均相熔体。

8. 根据权利要求7所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法，其特征在于：步骤6中，超临界CO₂流体的用量为所述混合树脂塑料质量的0.5%~1.0%，所述剪切速度为60~100r/min。

9. 根据权利要求3所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法，其特征在于：步骤7中，所述二次发泡的具体操作为：闭合注塑模具，向型腔内注射聚合物/超临界CO₂均相熔体，然后注射定量的高压辅助气体，对体系施加短保压，维持高压辅助气体，然后撤去高压辅助气体，在泄压情况下实现熔体二次发泡过程。

10. 根据权利要求9所述的一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法，其特征在于：步骤7中，所述高压辅助气体为N₂或者Ar，所述高压辅助气体的压力为3个标准大气压，所述聚合物/超临界CO₂均相熔体的注射速度为40~80mm/s，发泡温度为190~250℃，短保压的压力为40~70MPa，保压时间为10~30s。

一种PP/PA6多孔复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发泡塑料技术领域,具体涉及的是一种PP/PA6多孔复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚丙烯(PP)的综合性能优异,但是其在加工过程中的熔体强度差,发泡温度区间窄,限制了PP在注射微发泡领域的应用;尼龙6(PA6)的成型加工性能优异,但其具有较高的吸水性,导致制品尺寸稳定性和力学性能不佳。将PP和PA6共混制备得到的复合材料,在性能上互补,能够发挥材料的优异性能,达到增韧PP的目的,提高其耐磨性和抗冲击性,同时降低PA6的吸水率和材料成本。

[0003] 微孔发泡要求孔结构尺寸控制在微米甚至亚微米水平,所得发泡材料的强度和性能较佳。纳米粒子在PP/PA6复合材料的发泡中起到成核作用,使其异相成核占主导地位。但是,泡孔形貌优良的前提是纳米粒子的分散性要好,只有在分散性好的情况下,材料才能获得均匀的、密度大且尺寸小的泡孔结构。此外,发泡后的复合材料在拉伸强度、撕裂强度等力学性能和使用性能方面较差,在一定程度上限制了PP/PA6发泡材料的进一步发展。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种PP/PA6多孔复合材料,具有优异的力学强度以及隔音、隔热、抗冲击等特点,可广泛应用于食品包装、航空航天、汽车制造、航海运输、风力发电、生物支架等领域。

[0005] 本发明的目的在于提供一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,解决了现有发泡工艺中存在泡孔的成核效果差,导致发泡材料性能差的问题。

[0006] 为了达成上述目的,本发明的解决方案是:

[0007] 一种PP/PA6多孔复合材料,按重量份计,包括如下用量的原料:

PP 50~70 份

PA6 30~50 份

环氧扩链剂 5~8 份

[0008] 相容剂 3~7 份

改性 AF 纤维 20~35 份

泡孔稳定剂 0.4~0.6 份

改性纳米成核剂 3~15 份;

[0009] 其中,所述改性AF纤维是依次经过除油、傅克反应处理得到的AF纤维,所述改性纳米成核剂是经硅烷偶联剂处理后的纳米二氧化硅或者经硅烷偶联剂处理后的纳米碳酸钙。

[0010] 所述PP为嵌段共聚PP或者无规共聚PP,所述环氧扩链剂为ADR-4468、ADR-4368和KL-E4370中的一种或多种,所述相容剂为马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)、马来酸酐接枝苯乙烯-丁二烯共聚物(SEBS-g-MAH)和马来酸酐接枝乙烯-烯烃共聚物(POE-g-MAH)中的一种,所述泡孔稳定剂为聚甲基丙烯酸异丁酯和聚甲基丙烯酸正丁酯中的一种或两种,所述硅烷偶联剂为KH550、KH570和KH602中的一种。

[0011] 一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤1、先将PP、PA6和纳米成核剂干燥,待用,所述纳米成核剂为纳米二氧化硅或者纳米碳酸钙;

[0013] 步骤2、然后对AF纤维进行改性处理:

[0014] 除油操作:将AF纤维浸润在十二烷基苯磺酸钠水溶液中超声0.5~1h,得到的混合物经纳米过滤膜过滤后,水洗3~5次,干燥待用;

[0015] 傅克反应操作为:将除油后的AF纤维浸泡在环氧氯丙烷中,抽真空,充氮气,重复多次,保持惰性气氛,反应体系在110~130℃下保持冷凝回流0.5~1h,向体系中分多次加入 $AlCl_3$,反应8~10h,得到改性AF粗品;

[0016] 提纯操作:然后将改性AF粗品经过乙醇洗涤,在50~70℃的NaOH溶液中处理1~2h,再经过蒸馏水洗涤,烘干得到改性AF纤维,密封待用;

[0017] 步骤3、然后对干燥后的纳米成核剂进行改性处理:将体积比为1:3~1:5的硅烷偶联剂与无水乙醇在超声条件下充分混合,得到混合溶液,将混合溶液和纳米成核剂于高速混合机中混合20~30min,得到改性纳米成核剂;

[0018] 步骤4、按照配方比例,然后将PP、PA6、环氧扩链剂、相容剂、改性AF纤维、泡孔稳定剂和改性纳米成核剂在高速下搅拌成粉,得到预混合树脂;

[0019] 步骤5、然后将预混合树脂材料送入双螺杆挤出机进行熔融、共混、挤出、造粒、干燥,得到混合树脂塑料;

[0020] 步骤6、然后在注塑成型机的料筒内加入混合树脂塑料和超临界 CO_2 流体制备得到聚合物/超临界 CO_2 均相熔体;

[0021] 步骤7、最后采用气体辅助开合模微孔发泡注射成型工艺对步骤6得到的聚合物/超临界 CO_2 均相熔体进行二次发泡,得到所述PP/PA6多孔复合材料。

[0022] 步骤1中,所述干燥是将纳米成核剂、PP在80℃下真空干燥4h,将PA6在100℃下真空干燥4h。

[0023] 步骤2中,所述AF纤维与十二烷基苯磺酸钠水溶液的质量用量比为1:5~1:15;所述AF纤维与 $AlCl_3$ 的质量用量比为7:1~10:1。

[0024] 步骤3中,所述硅烷偶联剂的添加量为所述纳米成核剂的质量的1%,所述高速混合机的转速为100~300r/min。

[0025] 步骤5中,所述双螺杆挤出机的工作温度为180~230℃,螺杆转速为80~140r/min,喂料速度为1.5~3kg/h,所述干燥温度为60~100℃。

[0026] 步骤6中,所述聚合物/超临界 CO_2 均相熔体的具体制备过程为:先将混合树脂塑料在注塑成型机的料筒里加热熔融,再向料筒内注入超临界 CO_2 流体,通过螺杆剪切混炼2~6s,得到聚合物/超临界流体均相熔体。

[0027] 步骤6中,超临界 CO_2 流体的用量为混合树脂塑料质量的0.5%~1.0%,所述剪切

速度为60~100r/min。

[0028] 步骤7中,所述二次发泡的具体操作为:闭合注塑模具,先向注塑模具的型腔内注射聚合物/超临界CO₂均相熔体,然后注射定量的高压辅助气体,对熔体施加短保压,维持高压辅助气体,然后撤去高压辅助气体,在泄压情况下实现熔体二次发泡过程。

[0029] 步骤7中,所述高压辅助气体为N₂或者Ar,所述高压辅助气体的压力为3个标准大气压,所述聚合物/超临界CO₂均相熔体的注射速度为40~80mm/s,发泡温度为190~250℃,短保压的压力为40~70MPa,保压时间为10~30s。

[0030] 采用上述技术方案后,本发明一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,利用环氧扩链剂来提高PA6的分子量和支化程度,通过将PP与化学扩链后的PA6进行共混,在相容剂的作用下,提高复合材料的熔体强度,达到可超临界CO₂发泡要求;配合使用泡孔稳定剂、改性纳米成核剂和改性AF纤维,制备得到高力学性能的PP/PA6多孔复合材料。

[0031] 本发明一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,具有以下有益效果:

[0032] (1) 首先,未经改性的PA6分子链为直链型,在熔融时熔体强度低,泡孔壁在气泡生长过程中产生的拉伸力下容易破裂,难以维持足够的强度来束缚气体实现气泡的生长,本发明通过添加环氧扩链剂,这类扩链剂含有环氧官能团,能够与PA6分子中的端氨基和端羧基同时反应,以此来提高PA6的熔体强度,改善聚合物的可发泡性;

[0033] (2) 其次,本发明申请将改性AF纤维引入PP/PA6发泡体系中用于增强复合发泡材料,采用超声振荡配合十二烷基苯磺酸钠水溶液联合处理AF纤维,可以除尽油脂,且纤维之间没有缠结;并对去油后的AF纤维进行傅克反应处理,提高AF纤维的表面粗糙度和表面极性,有效提高其与树脂基体的界面结合作用,使应力能够有效地传递到纤维中,从而起到增强复合发泡材料的力学性能的作用;

[0034] (3) 再者,纳米成核剂的比表面积大,表面能高,填充效果显著,但是容易产生团聚,影响复合材料的力学性能,本发明申请利用硅烷偶联剂改性纳米成核剂的方法,提高纳米填料与树脂基体间的界面相容性,提高补强效果;同时改性纳米成核剂的引入有利于促进气泡的成核,改善泡孔形貌,得到均匀独立闭孔的发泡结构;

[0035] (4) 最后,搭配使用气体辅助开合模微孔发泡注射成型工艺,如图1所示,减少了聚合物/超临界CO₂均相熔体(以下简称为熔体)充满模腔所用的注射量,同时消除熔体填充过程中产生的不良泡孔,使得发泡气体重新溶入熔体,二次发泡后试样整体上发泡均匀。

附图说明

[0036] 图1为本发明的发泡工艺示意图,图中a过程表示闭合注塑模具,b过程表示注射聚合物/超临界CO₂均相熔体,c过程表示注射高压辅助气体,d过程表示开模二次发泡;

[0037] 图2为本发明的工艺流程图;

[0038] 图3为本发明制备得到的发泡材料的扫描电镜图,图中a)为实施例3制备得到的复合发泡材料,b)为对比例4制备得到的复合发泡材料。

具体实施方式

[0039] 为了进一步解释本发明的技术方案,下面通过具体实施例来对本发明进行详细阐述。

[0040] 一种PP/PA6多孔复合材料,按重量份计,包括如下用量的原料:

PP 50~70 份

PA6 30~50 份

环氧扩链剂 5~8 份

[0041] 相容剂 3~7 份

改性 AF 纤维 20~35 份

泡孔稳定剂 0.4~0.6 份

改性纳米成核剂 3~15 份;

[0042] 其中,所述改性AF纤维是依次经过除油、傅克反应处理得到的AF纤维,所述改性纳米成核剂是经硅烷偶联剂处理后的纳米二氧化硅或者经硅烷偶联剂处理后的纳米碳酸钙。

[0043] 所述PP为嵌段共聚PP或者无规共聚PP,所述环氧扩链剂为ADR-4468、ADR-4368和KL-E4370中的一种或多种,所述相容剂为马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)、马来酸酐接枝苯乙烯-丁二烯共聚物(SEBS-g-MAH)和马来酸酐接枝乙烯-烯烃共聚物(POE-g-MAH)中的一种,所述泡孔稳定剂为聚甲基丙烯酸异丁酯和聚甲基丙烯酸正丁酯中的一种或两种,所述硅烷偶联剂为KH550、KH570和KH602中的一种。

[0044] 一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0045] 步骤1、先将PP、PA6和纳米成核剂干燥,待用,所述纳米成核剂为纳米二氧化硅或者纳米碳酸钙;

[0046] 步骤2、然后对AF纤维进行改性处理:

[0047] 除油操作:将AF纤维浸润在十二烷基苯磺酸钠水溶液中超声0.5~1h,得到的混合物经纳米过滤膜过滤后,水洗3~5次,干燥待用;

[0048] 傅克反应操作为:将除油后的AF纤维浸泡在环氧氯丙烷中,抽真空,充氮气,重复多次,保持惰性气氛,反应体系在110~130℃下保持冷凝回流0.5~1h,向体系中分多次加入AlCl₃,反应8~10h,得到改性AF粗品;

[0049] 提纯操作:然后将改性AF粗品经过乙醇洗涤,在50~70℃的NaOH溶液中处理1~2h,再经过蒸馏水洗涤,烘干得到改性AF纤维,密封待用;

[0050] 步骤3、然后对干燥后的纳米成核剂进行改性处理:将体积比为1:3~1:5的硅烷偶联剂与无水乙醇在超声条件下充分混合,得到混合溶液,将混合溶液和纳米成核剂于高速混合机中混合20~30min,得到改性纳米成核剂;

[0051] 步骤4、按照配方比例,然后将PP、PA6、环氧扩链剂、相容剂、改性AF纤维、泡孔稳定剂和改性纳米成核剂在高速下搅拌成粉,得到预混合树脂;

[0052] 步骤5、然后将预混合树脂材料送入双螺杆挤出机进行熔融、共混、挤出、造粒、干燥,得到混合树脂塑料;

[0053] 步骤6、然后在注塑成型机的料筒内加入混合树脂塑料和超临界CO₂流体制备得到聚合物/超临界CO₂均相熔体;

[0054] 步骤7、最后采用气体辅助开合模微孔发泡注射成型工艺对聚合物/超临界CO₂均

相熔体进行二次发泡,得到所述PP/PA6多孔复合材料。

[0055] 步骤1中,所述干燥是将纳米成核剂、PP在80℃下真空干燥4h,将PA6在100℃下真空干燥4h。

[0056] 步骤2中,所述AF纤维与十二烷基苯磺酸钠水溶液的质量用量比为1:5~1:15;所述AF纤维与AlCl₃的质量用量比为7:1~10:1。

[0057] 步骤3中,所述硅烷偶联剂的添加量为所述纳米成核剂的质量的1%,所述高速混合机的转速为100~300r/min。

[0058] 步骤5中,所述双螺杆挤出机的工作温度为180~230℃,螺杆转速为80~140r/min,喂料速度为1.5~3kg/h,所述干燥温度为60~100℃。

[0059] 步骤6中,所述聚合物/超临界CO₂均相熔体的具体制备过程为:先将混合树脂塑料在注塑成型机的料筒里加热熔融,再向料筒内注入超临界CO₂流体,通过螺杆剪切混炼2~6s,得到聚合物/超临界流体均相熔体。

[0060] 步骤6中,所述超临界CO₂流体的用量为混合树脂塑料质量的0.5%~1.0%,所述剪切速度为60~100r/min。

[0061] 步骤7中,所述二次发泡的具体操作为:闭合注塑模具,先向注塑模具的型腔内注射聚合物/超临界CO₂均相熔体,然后注射定量的高压辅助气体,对熔体施加短保压,维持高压辅助气体,然后撤去高压辅助气体,在泄压情况下实现熔体二次发泡过程。

[0062] 步骤7中,所述高压辅助气体为N₂或者Ar,所述高压辅助气体的压力为3个标准大气压,所述聚合物/超临界CO₂均相熔体的注射速度为40~80mm/s,发泡温度为190~250℃,短保压的压力为40~70MPa,保压时间为10~30s。

[0063] 本发明中所使用的环氧扩链剂、相容剂和硅烷偶联剂均为市售产品。

[0064] 将制得的PP/PA6多孔复合材料进行以下性能测试:

[0065] (1) 拉伸性能:

[0066] 根据IOS1926-2009标准在岛津万能电子试验机上进行测试,拉伸速度为50mm/min,样条规格为170.0×10.0×2.5mm,夹距为115.0±0.1mm,标距为50.0±0.1mm。试验取3个测试结果的平均值。

[0067] (2) 弯曲强度测试:

[0068] 根据GB/T 9341-2000标准在岛津万能电子试验机上进行测试,样条规格为80.0×10.0×2.5mm,夹具压头半径为5.0±0.1mm,实验速度为1mm/min。试验取5个测试结果的平均值。

[0069] (3) 冲击强度测试:

[0070] 根据GB/T1043.1-2008标准在深圳三思纵横塑料摆锤冲击试验机进行测试,样条规格为80.0×10.0×50.0mm,采用A型缺口,缺口深度为2.00mm,夹角为45°,实验模式为简支梁,标称能量15J,跨距62.00mm,实验摆锤下降角度150°。试验取5个测试结果的平均值。

[0071] (4) 发泡样品密度(ρ_f):

[0072] 根据ASTMD792-00标准,按照排水法原理,取多孔复合材料的5个不同位置,样条规格为1.5×1.5×1.0cm的试样在精密电子天平进行测量,求取平均值。测量参数计算公式为:

[0073] $\rho_f = (a \times \rho_w) / (a + w - b)$

[0074] 其中,a为发泡样品在空气中的质量,b为发泡样品同金属帽一并浸没在水中的质量,w为金属帽浸没在水中的质量, ρ_w 为室温下水的密度,取1g/mL。

[0075] (5) 发泡样品倍率:

[0076] 发泡倍率体现了样品轻质化的程度,倍率越大,其轻质化程度越高。发泡样品倍率=基体原料密度/发泡样品密度。

[0077] (6) 样品平均泡孔直径及泡孔密度:

[0078] 发泡样品泡孔形貌通过扫描电子显微镜进行观察,取加工成型的冲击试样的冲击断面进行喷金处理,在电子显微镜下观察。利用Imag-Pro分析软件对泡孔形貌的电镜图进行分析,计算出泡孔的平均直径和密度。

[0079] 一、材料制备

[0080] 实施例1

[0081] 一种PP/PA6多孔复合材料的制备方法,如图2所示,包括以下步骤:

[0082] 步骤1、先将纳米二氧化硅、PP在80℃下真空干燥4h,将PA6在100℃下真空干燥4h;

[0083] 步骤2、然后对AF纤维进行改性处理:

[0084] 除油操作为:将25g AF纤维浸润在150mL、质量浓度为1%的十二烷基苯磺酸钠水溶液中超声0.5h,超声频率为80MHz,得到的混合物经纳米过滤膜过滤后,水洗5次,80℃下干燥2h,待用;

[0085] 傅克反应操作为:将除油后的AF纤维浸泡在50mL环氧氯丙烷中,抽真空,充氮气,重复三次,保持惰性气氛,反应体系在120℃下保持冷凝回流0.5h,向体系中分五次加入 $AlCl_3$,反应8h,得到改性AF粗品,AF纤维与 $AlCl_3$ 的质量用量比为9:1;

[0086] 提纯操作:然后将改性AF粗品经过乙醇洗涤,在60℃的NaOH溶液中处理1.5h,再经过蒸馏水洗涤,在80℃下烘干得到改性AF纤维,密封待用;

[0087] 步骤3、然后对干燥后的纳米二氧化硅进行改性处理:将体积比为1:4的硅烷偶联剂与无水乙醇在超声条件下充分混合,得到混合溶液,将混合溶液和纳米成核剂于转速为100r/min的高速混合机中混合20min,得到改性纳米二氧化硅,硅烷偶联剂的添加量为纳米二氧化硅的质量的1%;

[0088] 步骤4、按照配方比例,将50g PP(牌号F401)、50g PA6(牌号FG7301NC010)、8g ADR-4468(牌号巴斯夫4468)、3g PP-g-MAH(牌号P353)、20g改性AF纤维、0.4g聚甲基丙烯酸异丁酯和8g改性纳米二氧化硅在250r/min的转速下搅拌成粉,得到预混合树脂;

[0089] 步骤5、然后将预混合树脂材料送入双螺杆挤出机进行熔融、共混、挤出、造粒、80℃下干燥,得到混合树脂塑料,双螺杆挤出机的工作温度区间为180~230℃,螺杆转速为100r/min,喂料速度为1.5kg/h;

[0090] 步骤6、然后将混合树脂塑料在注塑成型机的料筒里加热熔融,再向料筒内注入占混合树脂塑料质量0.7%的超临界 CO_2 流体,通过螺杆在100r/min的剪切速度下混炼5s,得到聚合物/超临界流体均相熔体;

[0091] 步骤7、然后闭合注塑成型机的注塑模具,向注塑模具的型腔内注射聚合物/超临界 CO_2 均相熔体,然后注射定量的高压辅助气体,对熔体施加短保压,维持高压辅助气体,最后撤去高压辅助气体,在泄压情况下实现熔体二次发泡过程;

[0092] 步骤7中,高压辅助气体为 N_2 ,高压辅助气体的压力为3个标准大气压,聚合物/超

临界CO₂均相熔体的注射速度为70mm/s,发泡温度为210℃,短保压的压力为60MPa,,保压时间为20s。

[0093] 实施例2

[0094] 与实施例1的不同在于,本实施例中:

[0095] 步骤4、按照配方比例,将70g PP、40g PA6、6g ADR-4368、3g PP-g-MAH、20g改性AF纤维、0.4g聚甲基丙烯酸异丁酯和8g改性纳米二氧化硅在250r/min的转速下搅拌成粉,得到预混合树脂;

[0096] 其他步骤参照实施例1的制备方法。

[0097] 实施例3

[0098] 与实施例1的不同在于,本实施例中:

[0099] 步骤4、按照配方比例,将70g PP、50g PA6、5g ADR-4368、3g PP-g-MAH、30g改性AF纤维、0.4g聚甲基丙烯酸异丁酯和8g改性纳米二氧化硅在250r/min搅拌成粉,得到预混合树脂;

[0100] 步骤5、然后将预混合树脂材料送入双螺杆挤出机进行熔融、共混、挤出、造粒、100℃下干燥,得到混合树脂塑料,双螺杆挤出机的工作温度区间为180~230℃,螺杆转速为100r/min,喂料速度为1.5kg/h;

[0101] 步骤6、然后将混合树脂塑料在注塑成型机的料筒里加热熔融,再向料筒内注入占混合树脂塑料质量0.7%的超临界CO₂流体,通过螺杆在100r/min的剪切速度下混炼4s,得到聚合物/超临界流体均相熔体;

[0102] 步骤7、然后闭合注塑成型机的注塑模具,向注塑模具的型腔内注射聚合物/超临界CO₂均相熔体,然后注射定量的高压辅助气体,对熔体施加短保压,维持高压辅助气体,最后撤去高压辅助气体,在泄压情况下实现熔体二次发泡过程;

[0103] 步骤7中,高压辅助气体为N₂,高压辅助气体的压力为3个标准大气压,聚合物/超临界CO₂均相熔体的注射速度为80mm/s,发泡温度为230℃,短保压的压力为60MPa,保压时间为23s。

[0104] 其他步骤参照实施例1的制备方法。

[0105] 实施例4

[0106] 与实施例3的不同在于,本实施例中:

[0107] 步骤4、按照配方比例,将70g PP、50g PA6、5g ADR-4368、3g PP-g-MAH、30g改性AF纤维、0.4g聚甲基丙烯酸异丁酯和8g改性纳米二氧化硅在200r/min的转速下搅拌成粉,得到预混合树脂;

[0108] 步骤5、然后将预混合树脂材料送入双螺杆挤出机进行熔融、共混、挤出、造粒、85℃下干燥,得到混合树脂塑料,双螺杆挤出机的工作温度区间为180~230℃,螺杆转速为100r/min,喂料速度为1.5kg/h;

[0109] 步骤6、然后将混合树脂塑料在注塑成型机的料筒里加热熔融,再向料筒内注入占混合树脂塑料质量0.9%的超临界CO₂流体,通过螺杆在100r/min的剪切速度下混炼4s,得到聚合物/超临界流体均相熔体;

[0110] 步骤7、然后闭合注塑成型机的注塑模具,向注塑模具的型腔内注射聚合物/超临界CO₂均相熔体,然后注射定量的高压辅助气体,对熔体施加短保压,维持高压辅助气体,最

后撤去高压辅助气体,在泄压情况下实现熔体二次发泡过程;

[0111] 步骤7中,高压辅助气体为 N_2 ,高压辅助气体的压力为3个标准大气压,聚合物/超临界 CO_2 均相熔体的注射速度为85mm/s,发泡温度为240℃,短保压的压力为60MPa,保压时间为30s。

[0112] 其他步骤参照实施例3的制备方法。

[0113] 实施例5

[0114] 与实施例3的不同在于,本实施例中:

[0115] 步骤4、按照配方比例,将70g PP、50g PA6、5g ADR-4368、7g PP-g-MAH、25g改性AF纤维、0.6g聚甲基丙烯酸异丁酯和15g改性纳米二氧化硅在250r/min的转速下搅拌成粉,得到预混合树脂;

[0116] 步骤5、然后将预混合树脂材料送入双螺杆挤出机进行熔融、共混、挤出、造粒、90℃下干燥,得到混合树脂塑料,双螺杆挤出机的工作温度区间为180~230℃,螺杆转速为100r/min,喂料速度为3.0kg/h;

[0117] 步骤6、然后将混合树脂塑料在注塑成型机的料筒里加热熔融,再向料筒内注入占混合树脂塑料质量0.7%的超临界 CO_2 流体,通过螺杆在100r/min的剪切速度下混炼4s,得到聚合物/超临界流体均相熔体;

[0118] 步骤7、然后闭合注塑成型机的注塑模具,向注塑模具的型腔内注射聚合物/超临界 CO_2 均相熔体,然后注射定量的高压辅助气体,对熔体施加短保压,维持高压辅助气体,最后撤去高压辅助气体,在泄压情况下实现熔体二次发泡过程;

[0119] 步骤7中,高压辅助气体为 N_2 ,高压辅助气体的压力为3个标准大气压,聚合物/超临界 CO_2 均相熔体的注射速度为80mm/s,发泡温度为230℃,短保压的压力为60MPa,,保压时间为30s。

[0120] 其他步骤参照实施例3的制备方法。

[0121] 实施例6

[0122] 与实施例3的不同在于,本实施例中:

[0123] 步骤7中,聚合物/超临界 CO_2 均相熔体的注射速度为60mm/s,发泡温度为230℃,短保压的压力为60MPa,,保压时间为26s。

[0124] 其他步骤参照实施例3的制备方法。

[0125] 对比例1

[0126] 按对应组分的用量重复实施例3的制备方法,区别在于:配方中不添加改性AF纤维。

[0127] 对比例2

[0128] 按对应组分的用量重复实施例3的制备方法,区别在于:步骤2的除油操作中:将AF纤维浸润在无水乙醇中机械搅拌0.5~1h,得到的混合物经过水洗5次,干燥待用。

[0129] 对比例3

[0130] 按对应组分的用量重复实施例3的制备方法,区别在于:步骤2对AF纤维的改性处理不采用傅克反应,替换为:在80℃下采用NaOH溶液处理经除油的AF纤维表面,对AF纤维进行改性处理。

[0131] 对比例4

[0132] 按对应组分的用量重复实施例3的制备方法,区别在于:配方中不添加改性纳米二氧化硅。

[0133] 对比例5

[0134] 按对应组分的用量重复实施3的方法,区别在于:配方中不添加环氧扩链剂。

[0135] 对比例6

[0136] 按对应组分的用量重复实施3的方法,区别在于:步骤6采用常规的发泡注塑成型工艺(满注法)进行注塑,不使用高压辅助气体。

[0137] 对比例7

[0138] 按对应组分的用量重复实施3的方法,区别在于:省略了步骤3,不使用硅烷偶联剂对纳米二氧化硅进行改性。

[0139] 二、性能测试

[0140] 分别对实施例1~6和对比例1~7制备得到的PP/PA6多孔复合材料进行相关性能测试,结果列于表1和表2中。

[0141] 表1 PP/PA6多孔复合材料的性能测试数据

	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 kJ/m ²	泡孔直径 (μm)	泡孔密度 (cell/cm ³)	发泡倍率
[0142] 实施例 1	22.3	30.3	7.8	10.3-12.2	3.92×10^9	19.40
实施例 2	21.3	31.4	8.2	8.6-10.6	4.02×10^9	19.49
实施例 3	24.6	33.8	7.5	6.8-9.6	5.46×10^9	26.2
[0143] 实施例 4	23.1	32.0	7.4	9.6-13.9	4.99×10^9	24.3
实施例 5	23.6	31.9	7.0	11.0-20.2	4.00×10^9	19.8
实施例 6	22.6	31.2	6.3	15.2-20.8	4.11×10^9	20.0

[0144] 本发明通过添加PP对PA6进行改性,以PP-g-MAH作为相容剂,配合使用改性纳米成核剂,泡孔稳定剂和改性AF纤维制备得到高力学性能的PP/PA6多孔复合材料。从表1中可以看出,当制备的PP:PA6:PP-g-MAH:ADR-4368:改性AF纤维=70:50:3:5:30时,二次发泡时的熔体温度为230℃,注射速度为80mm/s,超临界CO₂流体的用量占0.7%,得到的复合材料整个发泡窗口中的泡沫孔径尺寸小,介于6.8-9.6 μm 之间,泡孔密度高,大致为 $5.46 \times 10^9 \text{ cell/cm}^3$,相同发泡温度下的发泡倍率高达26.2倍。

[0145] 表2 PP/PA6多孔复合材料的性能测试数据

[0146]

	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 kJ/m ²	泡孔直径 (μm)	泡孔密度 (cell/cm ³)	发泡倍率
实施例 3	24.6	33.8	7.5	6.8-9.6	5.46×10^9	26.2
对比例 1	14.3	19.1	4.9	5.6-8.0	5.80×10^9	27.0
对比例 2	14.3	20.3	6.9	30.6-150.2	3.56×10^7	9.3
对比例 3	21.3	25.3	7.2	24.6-38.6	9.98×10^7	12.7
对比例 4	14.9	20.2	5.2	50.9-83.2	1.00×10^8	13.3
对比例 5	19.2	22.0	6.5	19.6-106.9	1.26×10^8	12.9
对比例 6	18.9	24.6	6.0	56.2-150.1	3.96×10^7	8.9
对比例 7	16.9	19.2	7.2	20.0-40.0	3.99×10^8	15.2

[0147] 从表2中可以看出,对比例2采用机械搅拌法除油,AF纤维的表面失去了润滑的油脂,表面摩擦容易产生静电,且本身长径比大,易导致纤维互相缠结,分散在树脂基体中的AF纤维可以看作是杂质引起的“孔洞”破坏气泡间的有序结构,制备的发泡材料的力学性能差;对比例3中,采用碱处理改性,由于苯环的阻碍作用,AF纤维的酰胺键在碱溶液下水解不彻底,AF纤维中间改性的效果不明显,表面易附有不均匀的反应物,粗糙度较大,发泡材料的力学性能有所下降;而实施例3中配合表面活性剂超声除油和傅克反应改性处理得到的改性AF纤维,可以有效提高其与树脂基体的界面结合作用,使应力能够有效地传递到纤维中,得到的复合材料的弯曲强度和冲击强度有明显的改善。

[0148] 对比例6采用常规发泡工艺,制备得到的材料泡孔不均匀,实施例3搭配气体辅助开合模微孔发泡注射成型工艺,减少了熔体充满模腔所用的注射量,消除填充时产生的不良泡孔,发泡大小均匀,发泡倍率高。

[0149] 对比例4不使用改性纳米成核剂,如图3所示,发泡材料的孔径大小分布在50.9-83.2 μm 之间,部分孔径在300 μm 左右,相较于实施例3,发泡材料的力学性能下降近40%。因此,可以看出,改性纳米成核剂的加入在一定程度上提高发泡材料发泡倍率,补强力学性能。

[0150] 上述实施例和图式并非限定本发明的产品形态和式样,任何所属技术领域的普通技术人员对其所做的适当变化或修饰,皆应视为不脱离本发明的专利范畴。

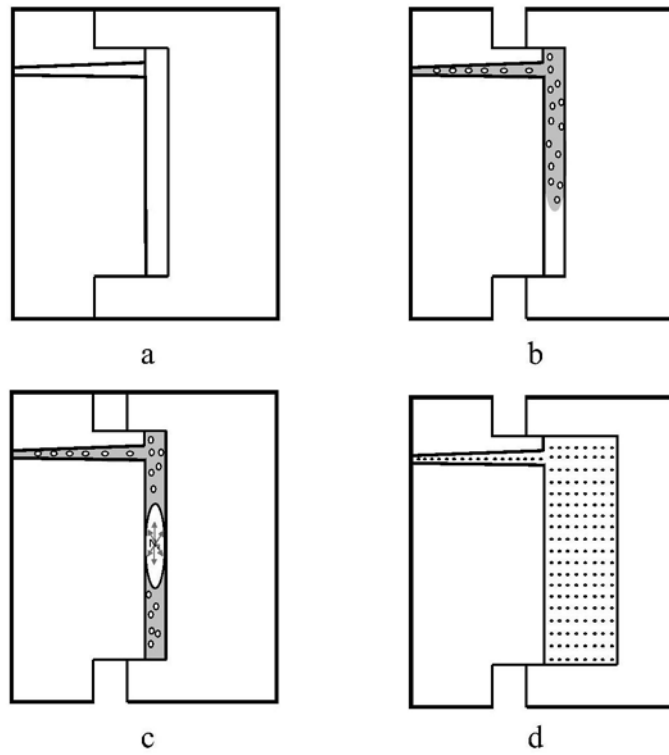


图1

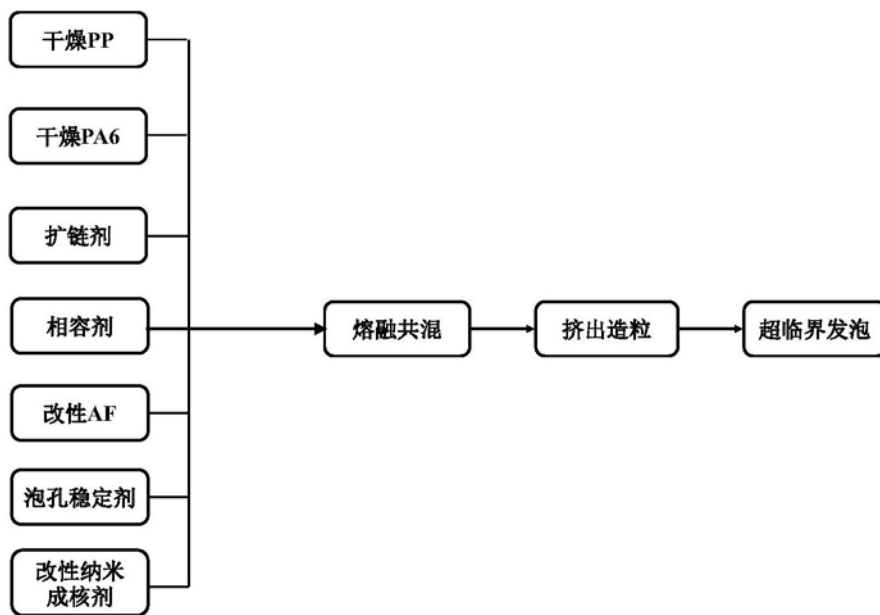


图2

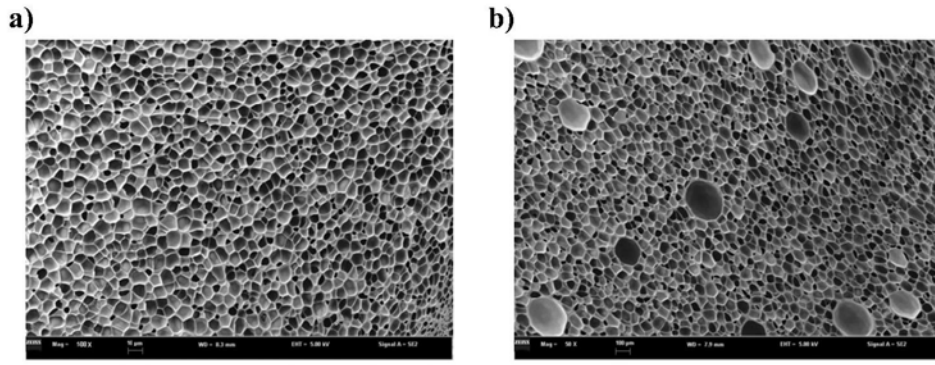


图3