



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114015229 A

(43) 申请公布日 2022.02.08

(21) 申请号 202111558654.2 *C08K 3/38* (2006.01)
(22) 申请日 2021.12.20 *C08K 3/22* (2006.01)
(71) 申请人 平顶山学院 *C08K 7/18* (2006.01)
地址 467000 河南省平顶山市新城区未来
路南段 *C08K 9/06* (2006.01)
(72) 发明人 施雪军 马爽 杜祥祥 韩永军
李松田 任爽
(74) 专利代理机构 郑州金成知识产权事务所
(普通合伙) 41121
代理人 白毅明
(51) Int. Cl.
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)

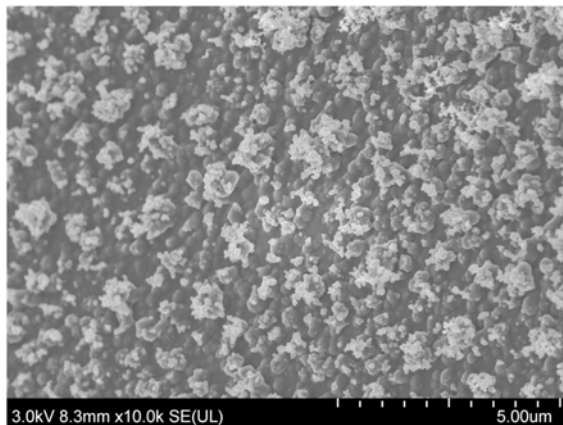
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

一种尼龙阻燃导热复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种尼龙阻燃导热复合材料及其制备方法。一种尼龙阻燃导热复合材料,其组成如下:尼龙树脂49-97.5%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼1~20%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝1~30%;抗氧剂0.5~1%。所述的尼龙阻燃导热复合材料制备方法,采用硅烷偶联剂对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将三聚氰胺盐类阻燃剂键合到氧化铝小球表面;将六方氮化硼与三聚氰胺盐类阻燃剂共混球磨,表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球和六方氮化硼以及尼龙树脂切片和抗氧剂分散均匀,得到混合基料加入双螺杆挤出机熔融共混、切粒,得到复合材料粒料,然后注塑或热压成型。



1. 一种尼龙阻燃导热复合材料,由尼龙树脂及抗氧化剂、三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼和氧化铝组成,其特征在于:其中各原料组分质量百分比如下:

尼龙树脂49-97.5%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼1~20%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝 1~30%;
抗氧化剂 0.5~1%。

2. 根据权利要求1所述的尼龙阻燃导热复合材料,其特征在于:表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的1~20wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的1~30wt%。

3. 根据权利要求1所述的尼龙阻燃导热复合材料,其特征在于:表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的10~20wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的20~30wt%。

4. 根据权利要求1所述的尼龙阻燃导热复合材料,其特征在于:表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的1~10wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的1~10wt%。

5. 根据权利要求1所述的尼龙阻燃导热复合材料,其特征在于:表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的8~15wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的10~20wt%。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的尼龙阻燃导热复合材料,其特征在于:各原料组分质量百分比如下:

尼龙树脂49-75%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼10~20%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝10~20%;
抗氧化剂 0.5~1%。

7. 根据权利要求1~5任一项所述的尼龙阻燃导热复合材料,其特征在于:各原料组分质量百分比如下:

尼龙树脂80-97.5%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼1~10%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝1~18%;
抗氧化剂 0.5~1%。

8. 根据权利要求1~5任一项所述的尼龙阻燃导热复合材料,其特征在于:各原料组分质量百分比如下:

尼龙树脂70-80%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼8~15%;
三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝11.5~20%;
抗氧化剂 0.5~1%。

9. 一种如权利要求1所述的尼龙阻燃导热复合材料制备方法,其特征在于:包括过程如下:

1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反

应将三聚氰胺盐类阻燃剂键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球;

2) 将六方氮化硼与三聚氰胺盐类阻燃剂共混球磨,得到表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氮化硼;

3) 将制备得到表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球和表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氮化硼以及尼龙树脂切片和抗氧剂分散均匀,得到混合基料;

4) 将得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混、切粒得到复合材料的粒料;加工温度为220~280 °C,转速设置为70~120r/min;

5) 将得到的粒料经过注塑成型或热压成型制得尼龙-氮化硼-氧化铝阻燃导热复合材料;注塑或热压成型温度为220~285 °C。

10. 根据权利要求9所述的尼龙阻燃导热复合材料制备方法,其特征在于:

过程1)中,采用直径为1~30 μm的氧化铝小球,使其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合三聚氰胺盐类阻燃剂,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氧化铝小球;

过程2)中,采用粒径为1~30 μm的六方氮化硼与三聚氰胺盐类共混球磨,使其表面接枝三聚氰胺盐类阻燃剂;

所述尼龙树脂为尼龙6或尼龙66或两种尼龙的合金树脂;所述三聚氰胺盐类阻燃剂为三聚氰胺尿酸盐、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺硫酸盐中的至少一种;所述抗氧剂包括抗氧剂1010、抗氧剂1076、抗氧剂1098其中一种或多种复配所成。

一种尼龙阻燃导热复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种尼龙树脂基复合材料,尤其是涉及一种尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 尼龙具有良好的力学性能、耐油性、耐腐蚀性、耐磨性等诸多优异性能,是工程塑料里面应用较为广泛的一种。随着通讯、电子、电气等行业的快速发展,使得其对尼龙材料的性能有更高要求,如家用电器外壳、台灯外壳、底座、插座、锂离子电池外壳包装等部位用尼龙需要其具有一定的导热系数,能够及时将电器产生的热量耗散出去,并且在实际使用的尼龙时会面临如较高的温度、电压、湿度等带电工作情况下,泄电、短路、电火花等情况是极易引起火灾存在很大的安全隐患,因此高阻燃性能也是尼龙迫切需要解决的问题。

[0003] 通常,通过添加阻燃剂和导热颗粒是可以有效提高尼龙复合材料导热和阻燃性能的有效途径。但是直接添加的阻燃剂,在复合材料长期使用过程中易出现阻燃剂泄漏和渗出的情况,从而导致复合材料的阻燃性能下降及材料使用环境的阻燃剂污染问题;同时,添加的导热颗粒由于自身和尼龙基体之间存在界面热阻,而导致尼龙树脂导热性能下降,不宜用作高性能导热材料。在这种背景下,研究一种高强度、高阻燃、高导热性能的尼龙树脂基复合材料便有重大的科学和经济意义。

[0004] 尼龙产品中PA6和PA66产量较大,约占尼龙总产量的90%以上,因此本领域对尼龙6和尼龙66及其共混料或合金料的研究相对较多。中国发明专利申请CN 105820557 A公开了一种阻燃导热尼龙及其制备方法,其阻燃导热尼龙包括以下按质量百分数计算的组分:25~30%尼龙树脂、10~15%抗静电树脂、25~35%导热填料、12~15%负离子粉、10~20%阻燃剂、0.1~2%偶联剂、0.1~5%润滑剂、0.1~2%抗氧剂。将所述组分经双螺杆挤出机造粒可制得改性阻燃导热尼龙,所制备的导热尼龙具有良好的韧性,阻燃性及高的导热和散热性能。该发明的主要特点在于各种组分按比例复配,阻燃剂直接加入复合材料中,在复合材料使用中,极易发生阻燃剂迁移和渗出的情况,从而导致阻燃剂污染材料使用环境与材料阻燃性能降低的情况发生。本发明着力解决这一缺点,同样以尼龙6和尼龙66为主要研究基体,采用阻燃剂通过化学反应键合到导热颗粒表面,既能解决阻燃剂在基体中的分散问题,又能够解决阻燃剂在基体中迁移和渗出的状况发生。

[0005] 中国发明专利申请CN 105295360 A公开了一种高导热阻燃尼龙复合材料及其制备方法,其阻燃高导热尼龙复合材料包含以下重量份的组分:尼龙30-60份、尼龙65-10份、碳类微纳米导热填料10-30份、金属类微纳米导热填料10-30份、非金属非碳类微纳米导热填料10-30份、阻燃剂5-15份、相容剂0.5-2份、抗氧剂0.5-1份、润滑剂0.5-1份、色粉0~3份。该高导热阻燃尼龙复合材料分散性佳、导热性能高、填充量小、密度小、加工性能佳。该专利中以金属微粉和碳材料为导热填料,直接在基体中加入阻燃剂,未经过处理,极易发生阻燃剂迁移和渗出的情况,从而导致阻燃剂污染材料使用环境与材料阻燃性能降低的情况发生。本发明专利申请以氮化硼和氧化铝为导热填料,采用阻燃剂通过化学反应键合到导

热颗粒表面,解决阻燃剂在基体中的迁移和泄漏问题。

[0006] 中国发明专利申请CN 104744935 A公开了一种长碳链导热尼龙复合材料及其制备方法,具体涉及一种长碳链导热尼龙复合材料,主要包括:长碳链尼龙树脂 20-40%,导热填料30-50%,增强填料5-20%,无卤阻燃剂5-20%,偶联剂0.1-0.5%,润滑剂0.4-1.0%,抗氧剂0.1-0.5%,色粉0.1-5%,按原料配方质量百分比称取原料,将长碳链尼龙树脂和偶联剂在混合缸中混合,然后加入抗氧剂再混合,再加入导热填料、无卤阻燃剂、润滑剂、色粉再混合,最后熔融挤出。可见,现有技术中,阻燃剂多以固体粉末形式直接添加到尼龙树脂中,两者之间存在界面相容性问题,这些阻燃剂颗粒将以应力集中点缺陷的形式存在,将大大降低尼龙树脂阻燃复合材料的强度和阻燃性能。而在实际应用中,锂电池的外壳包装材料对导热和阻燃是双重的技术需求。

[0007] 综上所述,针对尼龙复合材料的应用领域开发一种既能阻燃又具有导热性能的高性能高性价比的材料便越发急切。

发明内容

[0008] 本发明针对现有技术不足,提出一种尼龙阻燃导热复合材料及其制备方法,通过在尼龙树脂中加入经修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝和氮化硼填料,经过双螺杆挤出机挤出造粒,最终经注塑成型或热压成型方式制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0009] 本发明将着力解决阻燃剂在基体中分散不均匀及其在基体中迁移、泄漏的问题,通过化学反应将阻燃剂三聚氰胺盐类键合到导热的无机颗粒表面,解决阻燃剂游离于基体和分散不均匀的问题,同时导热的无机颗粒顺便解决尼龙复合材料的导热系数较低的双重问题。

[0010] 本发明采用的技术方案:

一种尼龙阻燃导热复合材料,由如下质量百分比的各原料组分制得:尼龙树脂49~97.5%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼1~20%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝 1~30%;抗氧剂 0.5~1%。

[0011] 所述的尼龙阻燃导热复合材料,各原料组分质量百分比如下:尼龙树脂49-75%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼10~20%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝 10~20%;抗氧剂 0.5~1%。

[0012] 所述的尼龙阻燃导热复合材料,各原料组分质量百分比如下:尼龙树脂80-97.5%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼1~10%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝1~18%;抗氧剂 0.5~1%。

[0013] 所述的尼龙阻燃导热复合材料,各原料组分质量百分比如下:尼龙树脂70-80%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氮化硼8~15%;三聚氰胺盐类阻燃剂修饰过的氧化铝11.5~20%;抗氧剂 0.5~1%。

[0014] 所述的尼龙阻燃导热复合材料,表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的1~20wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的1~30wt%。

[0015] 所述的尼龙阻燃导热复合材料,表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的10~20wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的20~30wt%。

[0016] 所述的尼龙阻燃导热复合材料,表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的1~10wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的1~10wt%。

[0017] 所述的尼龙阻燃导热复合材料,表面修饰阻燃剂的氮化硼添加量为复合体系质量分数的8~15wt%;表面修饰阻燃剂的氧化铝添加量为复合体系质量分数的10~20wt%。

[0018] 本发明尼龙阻燃导热复合材料制备方法,采用氧化铝小球,经过硅烷偶联剂KH-560表面改性并键合三聚氰胺盐类阻燃剂,其中表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球添加量为复合材料的1~30%;采用六方氮化硼与三聚氰胺盐类阻燃剂经球磨机共混球磨,得到表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氮化硼,修饰之后的氮化硼添加量为复合材料的1~20%;然后将表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球和表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氮化硼以及尼龙树脂切片和抗氧剂分散均匀,得到混合基料;经过双螺杆挤出机熔融共混,造粒,再注塑成型最终制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0019] 所述尼龙阻燃导热复合材料,采用的六方氮化硼粒径约为1~30 μm ,与三聚氰胺盐类共混球磨,使其表面接枝三聚氰胺盐类阻燃剂;所述的氧化铝小球直径约为1~30 μm ,表面接枝硅烷偶联剂KH-560后再键合三聚氰胺盐类阻燃剂,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氧化铝小球;所述三聚氰胺盐类阻燃剂为三聚氰胺尿酸盐、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺硫酸盐中的至少一种。所述尼龙树脂为尼龙6或尼龙66或两种尼龙的合金树脂;所述抗氧剂包括抗氧剂1010、抗氧剂1076、抗氧剂1098其中一种或多种复配所成。

[0020] 一种尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将三聚氰胺盐类阻燃剂键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球;

2) 将六方氮化硼与三聚氰胺盐类阻燃剂共混球磨,得到表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氮化硼;

3) 将步骤1)和步骤2)中制备得到表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球和表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氮化硼以及尼龙树脂切片和抗氧剂分散均匀,得到混合基料;

4) 将步骤3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混、切粒得到复合材料的粒料;

5) 将步骤4)中得到的粒料经过注塑成型或热压成型制得尼龙-氮化硼-氧化铝阻燃导热复合材料。

[0021] 所述尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,步骤1)中,制备表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球的具体步骤如下:

1.1) 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560;

步骤1.1)中,依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应6-12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

1.2) 通过开环反应将阻燃剂三聚氰胺盐类键合到氧化铝表面;

步骤1.2)中,将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有三聚氰胺盐类阻燃剂的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应24~36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙

醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥得到表面键合三聚氰胺盐类阻燃剂的氧化铝小球。

[0022] 所述尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,步骤2)中,制备表面修饰三聚氰胺盐类阻燃剂氮化硼的具体步骤如下:将六方型氮化硼与三聚氰胺多聚磷酸盐以相应的比例称取置于球磨罐体中,再放适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼。

[0023] 现有技术中,由于三聚氰胺盐类阻燃剂多以固体颗粒形式直接添加到尼龙树脂中,两者之间存在界面问题,这些阻燃剂颗粒将以应力集中点缺陷的形式存在,将大大降低尼龙树脂阻燃复合材料的强度和阻燃性能。与现有技术相比,本发明具有下列有益效果:

(1)本发明文件提供的尼龙阻燃导热复合材料,由于氮化硼和氧化铝的高导热性能,且在尼龙树脂基体中均匀分散,因而适量配比的氮化硼和氧化铝能较大幅度地提高尼龙复合材料的导热性能。

[0024] (2)本发明提供的尼龙阻燃导热复合材料,氮化硼和氧化铝表面经过三聚氰胺盐类阻燃剂的改性,即键合三聚氰胺盐类阻燃剂,能够有效地大幅提高尼龙复合材料的阻燃性能。

[0025] (3)本发明提供的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,制备方法简单、反应条件温和,适合大规模产业化生产。

[0026] (4)本发明提供的尼龙阻燃导热复合材料,具有优良的阻燃、导热和力学性能,可应用于结构阻燃导热材料,可作为电子电器的外壳包装材料;特别是应用在LED灯的外壳、底座和新能源汽车电池的外壳包装件,即具有良好机械强度、优异阻燃和导热性能需求的场所。

[0027] 本发明制备方法制备的尼龙阻燃导热复合材料,通过在氧化铝和氮化硼表面键合三聚氰胺盐类阻燃剂,将阻燃剂链接在无机颗粒表面,由此解决了现有技术中阻燃剂与尼龙树脂基体共混不均匀及阻燃剂在复合材料中易渗漏迁移而污染材料使用环境的缺点;同时还可以提高氮化硼和氧化铝颗粒与尼龙基体之间的相容性,从而降低其与尼龙树脂之间的界面热阻,提高尼龙树脂阻燃复合材料的导热性能。本体系选择氮化硼和氧化铝的原因是:氮化硼是二维片状结构导热材料,容易堆叠分散不均;氧化铝是零维小球,小球和片层复配可提高复合材料低填充量时的导热系数;另外,两种无机填料绝对不燃,可以覆盖复合材料表面,阻断氧气接触可燃物,阻断燃烧路径,发挥填料阻燃的功能。

附图说明

[0028] 图1是实施例1制得的复合材料锥形量热仪测试之后残碳的扫描电镜照片;
图2是实施例1氧化铝及其阻燃剂改性的氧化铝的热失重图;
图3是实施例1氮化硼及其阻燃剂改性的氮化硼的热失重图。

具体实施方式

[0029] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼

此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0030] 实施例1

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,包括三聚氰胺多聚磷酸盐(MPP)阻燃剂修饰过的氧化铝小球(Al_2O_3)和氮化硼(BN)填料、尼龙6树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

- 尼龙6树脂 69%;
- MPP修饰过的氮化硼10%;
- MPP修饰过的氧化铝20%;
- 抗氧剂1010 1%。

[0031] 所述氮化硼粒径约为3 μm ,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为10 μm ,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0032] 所述的尼龙阻燃导热复合材料制备方法包括以下步骤:

(1)采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2)制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3)将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙6树脂切片和抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4)将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;

优选的,双螺杆挤出机的加工温度为220~280 $^{\circ}C$,转速设置为70~100r/min;

(5)将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0033] 步骤(5)中得到的尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料锥形量热仪测试之后残碳的扫描电镜图片如图1所示;步骤(1)中涉及到的氧化铝小球及其改性修饰的颗粒,通过TGA测试结果如图2所示;步骤(2)中涉及到的氮化硼及阻燃剂修饰的氮化硼,通过TGA测试结果如图3所示。

[0034] 将实施例1中得到的尼龙阻燃导热复合材料,采用GB/T 2406-2009标准测试阻燃性能,采用ASTM D 2863-97标准测试复合材料的极限氧指数,采用ASTM C 1113-90标准测

试复合材料的导热性能,结果见表1。

[0035] 实施例2

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙6树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

- 尼龙6树脂 59%;
- MPP修饰过的氮化硼 10%;
- MPP修饰过的氧化铝 30%;
- 抗氧剂1010 1%。

[0036] 所述氮化硼粒径约为3 μm ,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为10 μm ,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0037] 所述尼龙阻燃导热复合材料的制备方法包括以下步骤:

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙6树脂切片和抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;双螺杆挤出机的加工温度为220~280 $^{\circ}\text{C}$,转速设置为70~100r/min;

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0038] 将实施例2中得到的尼龙阻燃导热复合材料,采用GB/T 2406-2009标准测试阻燃性能,采用ASTM D 2863-97标准测试复合材料的极限氧指数,采用ASTM C 1113-90标准测试复合材料的导热性能,结果见表1。

[0039] 实施例3

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙6树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

- 尼龙6树脂49%;

MPP修饰过的氮化硼 20%；
MPP修饰过的氧化铝 30%；
抗氧剂1010 1%。

[0040] 所述氮化硼粒径约为3 μm ，其与MPP共混球磨，使其表面接枝MPP，得到BN-MPP；所述的氧化铝小球的直径约为10 μm ，其表面接枝硅烷偶联剂KH-560，再键合MPP，得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0041] 所述的尼龙阻燃导热复合材料，其制备方法包括以下步骤：

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理，然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面，得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP；

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560：依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中，水浴反应12小时，抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球，用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次，冷冻干燥，得到表面修饰KH-560的氧化铝小球；

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面：将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中，浸泡24小时，磁力搅拌，水浴加热，反应36小时反应结束，抽滤混合溶液，用乙醇洗涤滤渣3-5次，冷冻干燥，得到表面键合MPP的氧化铝小球，即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP；

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼：将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取，置于球磨罐体中，再加入适量无水乙醇使二者充分湿润，使用氧化铝小球球磨8小时，反应结束后静置一段时间，然后再将球磨料取出抽滤，经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次，冷冻干燥，得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼，即得到BN-MPP；

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙6树脂切片和抗氧剂1010搅拌均匀，得到混合基料；

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中，经过挤出机熔融共混，挤出造粒得到复合材料的粒料；

双螺杆挤出机的加工温度为220~280 $^{\circ}\text{C}$ ，转速设置为70~100r/min；

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型，制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0042] 将实施例3中得到的尼龙阻燃导热复合材料，采用GB/T 2406-2009标准测试阻燃性能，采用ASTM D 2863-97标准测试复合材料的极限氧指数，采用ASTM C 1113-90标准测试复合材料的导热性能，结果见表1。

[0043] 实施例4

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料，使用三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙6树脂和抗氧剂1010，其四者的添加质量比例为：

尼龙6树脂59.5%；
MPP修饰过的氮化硼 10%；
MPP修饰过的氧化铝 30%；
抗氧剂1010 0.5%。

[0044] 所述氮化硼粒径约为3 μm ，其与MPP共混球磨，使其表面接枝MPP，得到BN-MPP；所述的氧化铝小球的直径约为20 μm ，其表面接枝硅烷偶联剂KH-560，再键合MPP，得到 Al_2O_3 -

KH560-MPP。

[0045] 所述尼龙阻燃导热复合材料的制备方法包括以下步骤：

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理，然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面，得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP；

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560：依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中，水浴反应12小时，抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球，用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次，冷冻干燥，得到表面修饰KH-560的氧化铝小球；

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面：将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中，浸泡24小时，磁力搅拌，水浴加热，反应36小时反应结束，抽滤混合溶液，用乙醇洗涤滤渣3-5次，冷冻干燥，得到表面键合MPP的氧化铝小球，即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP；

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼：将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取，置于球磨罐体中，再加入适量无水乙醇使二者充分湿润，使用氧化锆小球球磨8小时，反应结束后静置一段时间，然后再将球磨料取出抽滤，经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次，冷冻干燥，得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼，即得到BN-MPP；

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙6树脂切片和抗氧剂1010搅拌均匀，得到混合基料；

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中，经过挤出机熔融共混，挤出造粒得到复合材料的粒料；双螺杆挤出机的加工温度为220~280℃，转速设置为70~120r/min；

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型，制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0046] 实施例5

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料，采用三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙6树脂和抗氧剂1010，其四者的添加质量比例为：

尼龙6树脂59%；

MPP修饰过的氮化硼 20%；

MPP修饰过的氧化铝 20%；

抗氧剂1010 1%。

[0047] 所述氮化硼粒径约为5 μm，其与MPP共混球磨，使其表面接枝MPP，得到BN-MPP；所述的氧化铝小球的直径约为12 μm，其表面接枝硅烷偶联剂KH-560，再键合MPP，得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0048] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法包括以下步骤：

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理，然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面，得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP；

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560：依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中，水浴反应8小时，抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球，用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次，冷冻干燥，得到表面修饰KH-560的氧化铝小球；

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面：将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含

有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH560-MPP}$;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH560-MPP}$ 和BN-MPP、尼龙6树脂切片和抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;双螺杆挤出机的加工温度为 $220\sim 280^\circ\text{C}$,转速设置为 $70\sim 100\text{r/min}$;

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0049] 实施例6

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙66树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

尼龙6树脂49.5%;

MPP修饰过的氮化硼 20%;

MPP修饰过的氧化铝 30%;

抗氧剂1010 0.5%。

[0050] 所述氮化硼粒径约为 $6\ \mu\text{m}$,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为 $20\ \mu\text{m}$,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH560-MPP}$ 。

[0051] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH560-MPP}$;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH560-MPP}$;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KH560-MPP}$ 和BN-MPP、尼龙66树脂切片和

抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4)将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;

优选的,双螺杆挤出机的加工温度为220~280℃,转速设置为70~100r/min;

(5)将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0052] 实施例7

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙6和尼龙66的共混料树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

尼龙6和尼龙66树脂(任意比例)60%;

MPP修饰过的氮化硼 19%;

MPP修饰过的氧化铝 20%;

抗氧剂1010 1%。

[0053] 所述氮化硼粒径约为8 μm,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为15μm,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到Al₂O₃-KH560-MPP。

[0054] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的Al₂O₃-KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到Al₂O₃-KH560-MPP;

(2)制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3)将步骤(1)和步骤(2)中制备的Al₂O₃-KH560-MPP和BN-MPP、尼龙6和尼龙66树脂共混粒料与抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4)将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;

双螺杆挤出机的加工温度为220~280℃,转速设置为70~100r/min;

(5)将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0055] 实施例8

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料及其制备方法,包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙66树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

- 尼龙66树脂59.5%;
- MPP修饰过的氮化硼 10%;
- MPP修饰过的氧化铝 30%;
- 抗氧剂1010 0.5%。

[0056] 所述氮化硼粒径约为10 μm ,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为30 μm ,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0057] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应6-12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化铝小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP、BN-MPP、尼龙66树脂粒料和抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料(双螺杆挤出机的加工温度为220~280 $^{\circ}\text{C}$,转速设置为70~100r/min);

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0058] 实施例9

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙66树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

- 尼龙6树脂50%;
- MPP修饰过的氮化硼 20%;
- MPP修饰过的氧化铝 30%;
- 抗氧剂1076 1%。

[0059] 所述氮化硼粒径约为1 μm ,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所

述的氧化铝小球的直径约为10 μm,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0060] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙66树脂切片和抗氧剂1076搅拌均匀,得到混合基料;

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;优选的,双螺杆挤出机的加工温度为220~280℃,转速设置为70~100r/min;

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0061] 实施例10

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,原料使用三聚氰胺多聚磷酸盐(MPP)阻燃剂修饰过的氧化铝小球(Al_2O_3)和氮化硼(BN)填料、尼龙6树脂和抗氧剂1076,其四者的添加质量比例为:

尼龙6树脂69.5%;

MPP修饰过的氮化硼10%;

MPP修饰过的氧化铝20%;

抗氧剂1076 0.5%。

[0062] 所述氮化硼粒径约为10 μm,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为10 μm,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0063] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复

洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙6树脂切片和抗氧剂1076搅拌均匀,得到混合基料;

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料,双螺杆挤出机的加工温度为 $220\sim 280^\circ\text{C}$,转速设置为 $70\sim 100\text{r}/\text{min}$;

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0064] 实施例11

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙6树脂和抗氧剂1098,其四者的添加质量比例为:

尼龙6树脂59%;

MPP修饰过的氮化硼 10%;

MPP修饰过的氧化铝 30%;

抗氧剂1098 1%。

[0065] 所述氮化硼粒径约为 $3\ \mu\text{m}$,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为 $10\ \mu\text{m}$,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0066] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应6-12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干

燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3)将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙6树脂切片和抗氧剂1098搅拌均匀,得到混合基料;

(4)将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;

双螺杆挤出机的加工温度为 $220\sim 280^\circ\text{C}$,转速设置为 $70\sim 100\text{r}/\text{min}$;

(5)将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0067] 实施例12

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙66树脂和抗氧剂1010与抗氧剂1098,其四者的添加质量比例为:

尼龙6树脂 49%;

MPP修饰过的氮化硼 20%;

MPP修饰过的氧化铝 30%;

抗氧剂1010与抗氧剂1098(任意质量比)1%。

[0068] 所述氮化硼粒径约为 $2\ \mu\text{m}$,其与MPP共混球磨,使其表面接枝MPP,得到BN-MPP;所述的氧化铝小球的直径约为 $10\ \mu\text{m}$,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MPP,得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0069] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应6-12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2)制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3)将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙66树脂切片和抗氧剂1010与抗氧剂1098(任意质量比)搅拌均匀,得到混合基料;

(4)将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;双螺杆挤出机的加工温度为 $220\sim 280^\circ\text{C}$,转速设置为 $70\sim 100\text{r}/\text{min}$;

(5)将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元

阻燃导热复合材料。

[0070] 实施例13

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,使用三聚氰胺尿酸盐(MCA)阻燃剂修饰过的氧化铝小球(Al_2O_3)和氮化硼(BN)填料、尼龙6树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

- 尼龙6树脂 69%;
- MCA修饰过的氮化硼10%;
- MCA修饰过的氧化铝20%;
- 抗氧剂1010 1%。

[0071] 所述氮化硼粒径约为 $8\mu\text{m}$,其与MCA共混球磨,使其表面接枝MCA,得到BN-MCA;所述的氧化铝小球的直径约为 $10\mu\text{m}$,其表面接枝硅烷偶联剂KH-560,再键合MCA,得到 Al_2O_3 -KH560-MCA。

[0072] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理,然后通过氨基开环反应将MCA键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MCA的 Al_2O_3 -KH560-MCA;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应6-12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MCA键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MCA的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应24小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MCA的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MCA;

(2)制备表面修饰MCA的氮化硼:将六方型氮化硼与MCA以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MCA;

(3)将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MCA和BN-MCA、尼龙6树脂切片和抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4)将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;双螺杆挤出机的加工温度为 $220\sim 280^\circ\text{C}$,转速设置为 $70\sim 100\text{r}/\text{min}$;

(5)将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0073] 实施例14

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料,使用原料包括三聚氰胺硫酸盐(Melamine Sulfate,MS)阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙6树脂和抗氧剂1010,其四者的添加质量比例为:

- 尼龙6树脂59%;
- MS修饰过的氮化硼 10%;

MS修饰过的氧化铝 30%；

抗氧化剂1010 1%。

[0074] 所述氮化硼粒径约为2 μm ，其与MS共混球磨，使其表面接枝MPP，得到BN-MS；所述的氧化铝小球的直径约为10 μm ，其表面接枝硅烷偶联剂KH-560，再键合MPP，得到 Al_2O_3 -KH560-MS。

[0075] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理，然后通过氨基开环反应将MS键合到氧化铝小球表面，得到表面修饰MS的 Al_2O_3 -KH560-MS；

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560：依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中，水浴反应6-12小时，抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球，用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次，冷冻干燥，得到表面修饰KH-560的氧化铝小球；

b. 通过开环反应将MS键合到氧化铝表面：将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MS的有机溶剂中，浸泡24小时，磁力搅拌，水浴加热，反应36小时反应结束，抽滤混合溶液，用乙醇洗涤滤渣3-5次，冷冻干燥，得到表面键合MPP的氧化铝小球，即得到 Al_2O_3 -KH560-MS；

(2) 制备表面修饰MS的氮化硼：将六方型氮化硼与MS以相应的比例称取，置于球磨罐体中，再加入适量无水乙醇使二者充分湿润，使用氧化锆小球球磨8小时，反应结束后静置一段时间，然后再将球磨料取出抽滤，经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次，冷冻干燥，得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼，即得到BN-MS；

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MS和BN-MS、尼龙6树脂切片和抗氧化剂1010搅拌均匀，得到混合基料；

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中，经过挤出机熔融共混，挤出造粒得到复合材料的粒料；

双螺杆挤出机的加工温度为220~280℃，转速设置为70~100r/min；

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型，制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0076] 实施例15

本实施例的尼龙阻燃导热复合材料及其制备方法，包括三聚氰胺多聚磷酸盐阻燃剂修饰过的氧化铝小球和氮化硼填料、尼龙66树脂和抗氧化剂1010，其四者的添加质量比例为：

尼龙66树脂 49%；

MPP修饰过的氮化硼 20%；

MPP修饰过的氧化铝 30%；

抗氧化剂1010 1%。

[0077] 所述氮化硼粒径约为2 μm ，其与MPP共混球磨，使其表面接枝MPP，得到BN-MPP；所述的氧化铝小球的直径约为10 μm ，其表面接枝硅烷偶联剂KH-560，再键合MPP，得到 Al_2O_3 -KH560-MPP。

[0078] 所述的尼龙阻燃导热复合材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 采用硅烷偶联剂KH-560对氧化铝小球进行表面改性接枝处理，然后通过氨基

开环反应将MPP键合到氧化铝小球表面,得到表面修饰MPP的 Al_2O_3 -KH560-MPP;

a. 在氧化铝小球表面修饰硅烷偶联剂KH-560:依次将氧化铝加入到含有KH-560的乙醇溶液中,水浴反应12小时,抽滤得到KH-560改性的氧化铝小球,用蒸馏水和乙醇反复洗涤5次,冷冻干燥,得到表面修饰KH-560的氧化铝小球;

b. 通过开环反应将MPP键合到氧化铝表面:将表面修饰KH-560的氧化铝加入到含有MPP的有机溶剂中,浸泡24小时,磁力搅拌,水浴加热,反应36小时反应结束,抽滤混合溶液,用乙醇洗涤滤渣3-5次,冷冻干燥,得到表面键合MPP的氧化铝小球,即得到 Al_2O_3 -KH560-MPP;

(2) 制备表面修饰MPP的氮化硼:将六方型氮化硼与MPP以相应的比例称取,置于球磨罐体中,再加入适量无水乙醇使二者充分湿润,使用氧化锆小球球磨8小时,反应结束后静置一段时间,然后再将球磨料取出抽滤,经乙醇和蒸馏水反复交替洗涤3~5次,冷冻干燥,得到三聚氰胺盐类阻燃剂修饰的氮化硼,即得到BN-MPP;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中制备的 Al_2O_3 -KH560-MPP和BN-MPP、尼龙66树脂切片和抗氧剂1010搅拌均匀,得到混合基料;

(4) 将步骤(3)中得到的混合基料加入双螺杆挤出机中,经过挤出机熔融共混,挤出造粒得到复合材料的粒料;

双螺杆挤出机的加工温度为 $220\sim 280^\circ\text{C}$,转速设置为 $70\sim 100\text{r}/\text{min}$;

(5) 将步骤(4)中得到的粒料经过注塑机注塑成型,制得尼龙-氮化硼-氧化铝三元阻燃导热复合材料。

[0079] 将实施例1至实施例15中制得的尼龙/碳纳米管阻燃导热复合材料,采用GB/T 2408-2008标准测试阻燃性能,阻燃等级结果皆在V-2等级以上,当改性氮化硼和氧化铝小球的添加量之和超过15%之后,复合材料的阻燃均达到V-1级别;采用ASTM D 2863-97标准测试复合材料的极限氧指数;采用ASTM C 1113-90标准测试复合材料的导热性能。如下表1所示为实施例1、实施例2和实施例3涉及的尼龙阻燃导热复合材料的阻燃和导热性能。

[0080] 表1 :实施例1-3中的阻燃导热复合材料与纯尼龙6树脂性能对比数据

性能标准	测试标准	本发明中的复合材料与纯尼龙树脂的性能			
		纯尼龙 6 树脂	实施例 1	实施例 2	实施例 3
			阻燃剂修饰后的添加量 BN (10%)和 Al ₂ O ₃ (20%)	阻燃剂修饰后的添加量 BN (10%)和 Al ₂ O ₃ (30%)	阻燃剂修饰后的添加量 BN (20%)和 Al ₂ O ₃ (30%)
极限氧指数	ASTM D2863-97	21.5%	37.5%	41.6%	43.7%
UL-94 阻燃等级	GB/T 2408- 2008	无等级	V-0	V-0	V-0
导热系数 (W/m·K ⁻¹)	ASTM C 1113-90	0.215	0.751	0.986	1.127

在实施例1中, BN (10%) 和Al₂O₃ (20%) 的总添加量为30%, 复合材料的极限氧指数达到37.5%, UL-94阻燃测试达到V-0级别, 导热系数达到了0.751 W/m·K⁻¹, 与纯尼龙6相比, 导热系数提高了近4倍。在实施例2和实施例3中, 随着填料含量的增加, 复合材料的导热系数和阻燃性能均在提高, 导热系数最高达到1.127W/m·K⁻¹, 极限氧指数则提高到43.7%; 这些测试结果都证明了复合材料设计方案是合理的且正确的, 并且通过化学反应将阻燃剂键合到导热颗粒表面的策略是正确的。

[0081] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

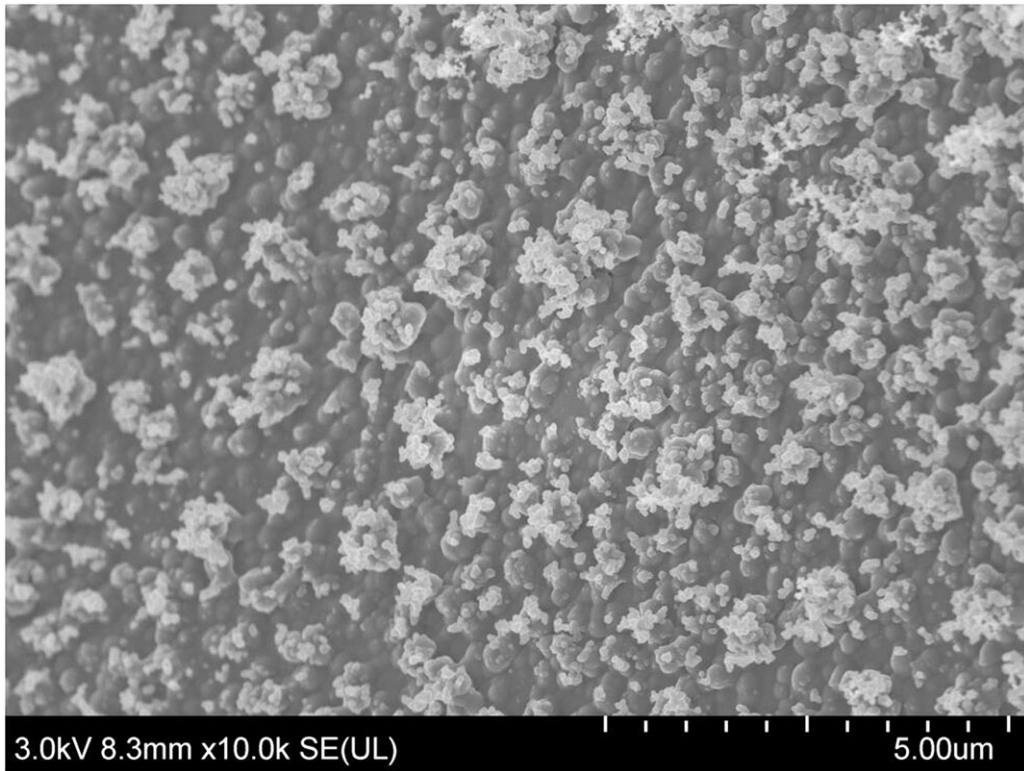


图1

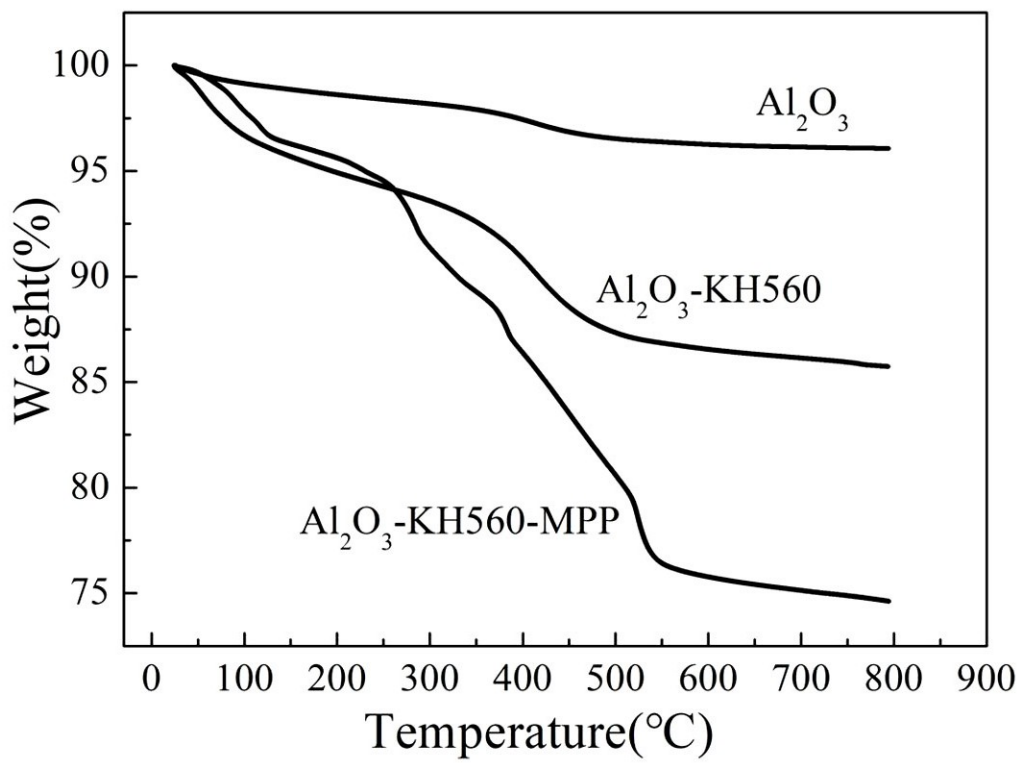


图2

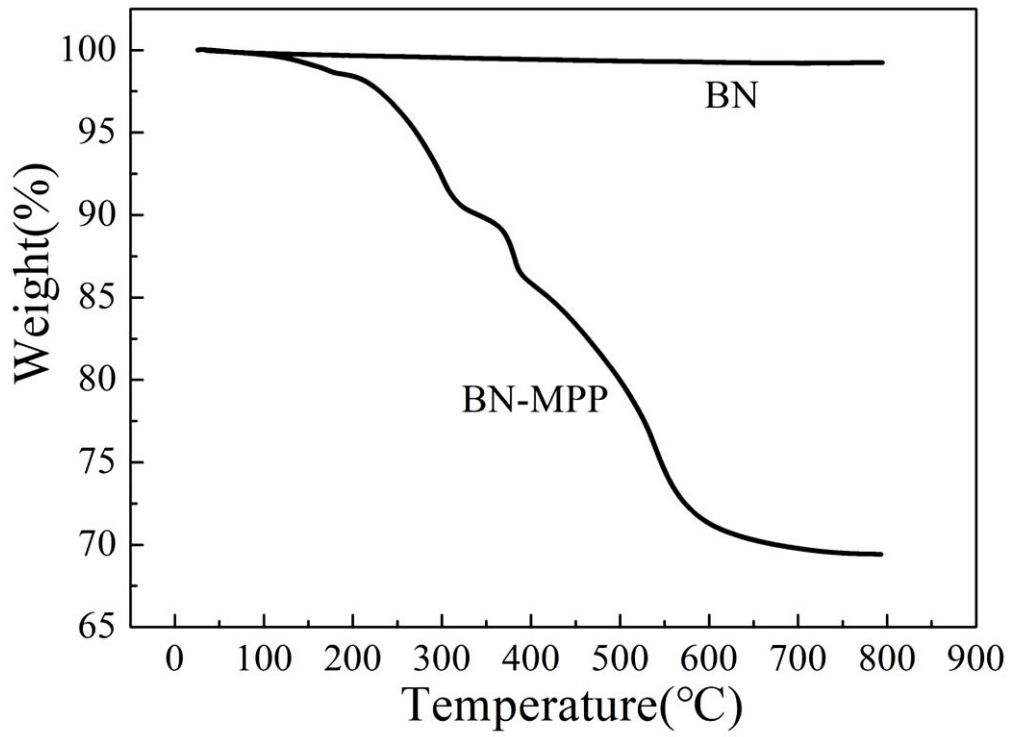


图3