

聚酰胺复合材料及其制备方法和应用

本申请要求于 2023 年 12 月 29 日提交中国专利局、申请号为 202311851347.2、发明名称为“可高清晰激光标识的 MCA 阻燃黑色聚酰胺复合材料及其制备方法和应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明属于高分子组合物领域，涉及一种聚酰胺复合材料及其制备方法和应用，具体涉及一种聚酰胺复合材料、可高清晰激光标识的 MCA 阻燃黑色聚酰胺复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

聚酰胺复合材料是由聚酰胺作为基体树脂，通过增加复合材料，如碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维等制备而成的高性能材料。聚酰胺复合材料具有高强度、高刚度、低密度、耐腐蚀、耐热等优良性能，被广泛应用于航空航天、汽车交通、电子、医药等领域。

随着科技的进步，对于聚酰胺复合材料的性能要求不断增加，这就需要提高复合材料的填充量，以提高材料的力学性能，降低尼龙的吸水性以提高材料尺寸和性能稳定性，获得高耐热等性能。然而，高填充会导致材料阻燃性能降低，常规氮系阻燃剂（无卤阻燃）无法实现较高的灼热丝可燃性指数（GWFI）要求，如通过 960℃。为了提高阻燃性能，须进一步增加 MCA 阻燃剂的用量。这一方面导致 MCA 阻燃剂更容易析出，另一方面因阻燃剂占比提高，使得其它组分占比相对降低，从而降低产品其它性能。

另一方面，三聚氰胺氰尿酸盐（MCA）阻燃聚酰胺复合材料具有良好的力学性能、高阻燃性、低烟密度和相比电痕化指数（CTI，也称作相比漏电起痕指数）可高达 600V 等优点，可广泛用于低压电器、电子电气、家电等行业。特别是在低压电器和 5G 领域，要求外壳材料具备激光打标功能。

激光打标是一种新型的标识技术，采用计算机控制，具有标记速度快、操作方便、环保，以及生产成本低等优势。其主要利用高能量密度的光束照射在目标物的表面，使其发生物理或化学变化，从而获得可见的文字、图形、符号、条形码或者图像等。目前，无卤阻燃聚酰胺复合材料主要使用紫外激光打标机进行标识，其中，黑色氮磷阻燃聚酰胺材料因具有良好的激光打标性能可用于

5G1U 断路器领域，但氮磷阻燃剂价格昂贵，目前市场上需要更经济实惠的材料进行替换。MCA 是一种白色结晶性固体，为含氮无卤环保型阻燃剂，也可作为固体润滑剂使用，具有低毒、低烟和低成本等优点，但用于炭黑改性的聚酰胺复合材料中后，打标效果存在标识发黄或打标不清晰问题，使其应用受到限制。

现有技术有通过石墨烯母粒和高粘度树脂两种不同方式改善打标效果的，但石墨烯母粒的方案一方面并未公开 CTI 的影响，另一方面石墨烯价格昂贵，工业生产成本高。采用高粘度树脂如树脂相对粘度为 2.8 或 3.2 的方法，有些并未说明复合材料的阻燃性能，有些须配合阻燃协效剂、激光打标助剂等实现其声称的打标效果的改善，但高粘度树脂会导致体系流动性差，注射加工过程中外观表面浮纤严重，其它阻燃协效剂、激光打标助剂等的添加会导致复合材料成本高昂。

发明内容

本发明旨在改善现有高填充前提下的阻燃和析出问题，提供一种聚酰胺复合材料，具体通过以下技术方案实现：

- 聚酰胺复合材料，按重量份数计，包括以下组分：
- | | |
|---------|----------|
| 尼龙树脂 | 47~74 份； |
| 玻璃纤维 | 20~40 份； |
| MCA 阻燃剂 | 5~13 份； |
| 润滑剂 | 0.2~1 份； |
| 抗氧剂 | 0~1 份； |
- 所述 MCA 的平均粒径 6~10 μm。

本申请意外发现，通过采用平均粒径大的 MCA，在降低 MCA 添加量的同时不会影响材料的阻燃性能。

可选的，所述尼龙树脂选自相对粘度为 2.0~2.5 的 PA6、PA66、PA6/66 或 PA66/6 中的一种或多种。

可选的，按重量份数计，所述玻璃纤维的含量为 30~40 份，或为 25~35 份，具体可以为 30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40 份。

可选的，按重量份数计，所述 MCA 阻燃剂的含量为 6~10 份。进一步的，所述 MCA 阻燃剂的含量为 7~10 份。具体可以为 5、6、7、8、9、10、11、12、13 份。

- 可选的，所述聚酰胺复合材料按重量份数计，包括以下组分：
- 5 尼龙树脂 47~64 份；
玻璃纤维 30~40 份；
MCA 阻燃剂 6~10 份；
润滑剂 0.2~1 份；
抗氧剂 0~1 份。
- 可选的，所述聚酰胺复合材料，按重量份数计，包括以下组分：
- 10 尼龙树脂 47~64 份；
玻璃纤维 25~35 份；
矿粉 5~15 份；
MCA 阻燃剂 6~10 份；
润滑剂 0.2~1 份；
抗氧剂 0~1 份。
- 可选的，所述玻璃纤维和矿粉份数之和 ≤ 45 份。
- 15 可选的，所述玻璃纤维为无碱玻璃纤维。
- 可选的，所述润滑剂包括乙撑双硬脂酰胺、硬脂酸钙、乙撑双硬脂酰胺改制剂中的一种或多种。
- 可选的，所述抗氧剂包括受阻酚类和亚磷酸酯类中的一种或多种。
- 可选的，所述抗氧剂为抗氧剂 S 9228 和抗氧剂 1098 质量比为 1:1~1:3 的混合物。
- 20 可选的，所述聚酰胺复合材料还包括 0.02-0.1 重量份的颜料。
- 可选的，所述颜料包括群青蓝、钴蓝、酞青蓝中的一种或多种。蓝色颜料作为一种互补着色剂，可以中和由树脂的热变色导致激光标识泛黄和发红现象，使得标识趋向更白。
- 25 可选的，所述蓝色颜料为群青蓝和酞青蓝质量比为 1:1~1:3 的复配颜料。上述复配颜料可进一步改善材料在加工过程中的耐高温黄变性。
- 可选的，所述矿粉包括滑石粉、磨碎玻璃纤维、玻璃微珠、硅灰石、云母、高岭土、蒙脱土中的一种或几种。
- 本申请还提供了上述复合材料的制备方法，包括共混步骤：
- 30 A:先按原料组分将除 MCA 外的组分经螺杆挤出机熔融、剪切共混，得到预分散体系；

B:将 MCA 加入预分散体系，经螺杆挤出机剪切共混得到良好分散的复合材料熔体。

本申请以上制备方法，大大降低了 MCA 阻燃剂的析出问题，无需添加耐析出助剂。

5 另一方面，通常情况下，为了更好的分散阻燃剂 MCA，提高材料的阻燃性能，降低达到阻燃要求时所需的阻燃剂 MCA 的添加量，会优先选择 MCA 与其它组分共同加入螺杆挤出机制备复合材料。然而，申请人意外发现：MCA 具有润滑效果，添加 MCA 阻燃剂后，会降低玻纤的剪切程度，使得体系中保留的玻纤长度较长，进而导致阻燃性能降低，同时玻纤的分散因被润滑导致均一性降低，会使得制件阻燃不稳定。本申请通过特殊制备方法，不会影响玻纤的剪切，最终材料中玻纤的长度较短，分散更为均匀，阻燃性能更稳定。

可选的，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在同一个螺杆挤出机上的主喂料口和侧喂料口操作。

15 可选的，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在不同螺杆挤出机中操作。

本申请还提供了一种根据以上任一所述复合材料技术方案的应用，应用在低压电器领域和 5G 断路器领域的激光打标黑打白制件中。

进一步的，本申请提供了上述聚酰胺复合材料在低压电器领域的制件中的应用。

20 本申请通过采用平均粒径大的 MCA，降低其添加量也可以获得相当的阻燃性能，同时解决了高填充带来的阻燃和析出问题，具有意料不到的技术效果。

另一方面，本发明旨在解决现有 MCA 阻燃黑色尼龙材料底色不够黑、激光标识发黄或不清晰的现象，提供一种黑打白激光标识清晰度高、高 CTI、阻燃性、力学性能以及加工性等综合性能优异的尼龙复合材料。具体通过以下技术方案实现：

25 可高清晰激光标识的 MCA 阻燃黑色聚酰胺复合材料，按重量份数计，包括以下组分：

- | | |
|------------|------------|
| 尼龙树脂 | 50~74 份； |
| 玻璃纤维 | 20~40 份； |
| 30 MCA 阻燃剂 | 5~13 份； |
| 炭黑 | 0.1~0.5 份； |

- 润滑剂

0.2~0.6 份;
- 抗氧剂

0~0.5 份;
- 所述尼龙树脂相对粘度为 2.0~2.4 的 PA6、PA66 中的一种或两种; 所述 MCA 的平均粒径 6-10 μ m。
- 5

可选的, 按重量份数计, 所述玻璃纤维的含量为 20~40 份, 进一步的, 所述玻璃纤维的含量为 30~40 份, 具体可以为 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40 份。
- 可选的, 按重量份数计, 所述 MCA 阻燃剂的含量为 6~10 份。进一步的, 所述 MCA 阻燃剂的含量为 7~10 份。具体可以为 5、6、7、8、9、10、11、12、
- 10

13 份。
- 可选的, 所述可高清晰激光标识的 MCA 阻燃黑色聚酰胺复合材料, 按重量份数计, 包括以下组分:
- 尼龙树脂

50~74 份;
- 玻璃纤维

20~40 份;
- 15

MCA 阻燃剂

6~10 份;
- 炭黑

0.1~0.5 份;
- 润滑剂

0.2~0.6 份;
- 抗氧剂

0~0.5 份;
- 所述尼龙树脂相对粘度为 2.0~2.4 的 PA6、PA66 中的一种或两种; 所述
- 20

MCA 的平均粒径 5-10 μ m, 更优选 6-10 μ m。
- 可选的, 按重量份数计, 包括以下组分:
- 尼龙树脂

50~74 份;
- 玻璃纤维

20~40 份;
- MCA 阻燃剂

6~10 份;
- 25

炭黑

0.1~0.5 份;
- 润滑剂

0.2~0.6 份;
- 抗氧剂

0~0.5 份。
- 可选的, 按重量份数计, 包括以下组分:
- 尼龙树脂

50~74 份;
- 30

玻璃纤维

25~35 份;
- 矿粉

5~15 份;

MCA 阻燃剂 6~10 份；
炭黑 0.1~0.5 份；
润滑剂 0.2~0.6 份；
抗氧剂 0~0.5 份。

5 可选的，所述玻璃纤维和矿粉份数之和 ≤ 45 份。

 MCA 作为阻燃剂使用时，平均粒径越小（如平均粒径或[D]50 约为 1~3 微米），其比表面积越大，阻燃效果越好，同样满足较高阻燃需求，其所用份数减少，从而改善高份数 MCA 添加带来的加工析出问题，因此，现有技术中普遍认为平均粒径小的 MCA 相较于平均粒径大的 MCA，阻燃和析出效果更
10 好，更优选。然而，本申请人在实际使用过程中意外发现：MCA 也具有一定的润滑作用，选择常规阻燃性好的平均粒径小的 MCA，会使得炭黑的分散性能变差，出现背景颜色不稳定；炭黑因其作为激光打标助剂使用，分散性差会导致整体打标效果差；此外，炭黑因其作为黑色色粉的使用，分散性差容易使得最终打标效果较暗或其它色偏问题。本申请选择采用平均粒径 6-10 μm 的
15 MCA，解决了以上问题。

 另一方面，本申请人意外发现：由于 MCA 具有润滑效果，添加 MCA 阻燃剂后，会降低玻纤的剪切程度，使得体系中保留的玻纤长度较长，进而导致阻燃性能降低，同时玻纤的分散不均匀。本申请通过 MCA 侧喂料，降低对玻纤的剪切影响，最终材料中玻纤的长度较短，分散更为均匀，阻燃性能更稳定。

20 可选的，所述 MCA 阻燃剂和炭黑的比例为 15:1~40:1。

 可选的，所述玻璃纤维为无碱玻璃纤维。

 可选的，所述炭黑为中高色素炭黑。能进一步改善背景材料的黑色，使材料的黑度提高。

 可选的，所述润滑剂包括乙撑双硬脂酰胺、硬脂酸钙、乙撑双硬脂酰胺改
25 制剂中的一种或多种。

 可选的，所述抗氧剂包括受阻酚类和亚磷酸酯类中的一种或多种。

 可选的，所述抗氧剂为抗氧剂 S 9228 和抗氧剂 1098 质量比为 1:1~1:3 的混合物。

 可选的，所述矿粉包括滑石粉、磨碎玻璃纤维、玻璃微珠、硅灰石、云母、
30 高岭土、蒙脱土中的一种或几种。

 可选的，还包括 0.02-0.1 重量份的颜料。

可选的，所述颜料包括群青蓝、钴蓝、酞青蓝中的一种或多种。蓝色颜料作为一种互补着色剂，可以中和由树脂的热变色导致激光标识泛黄和发红现象，使得标识趋向更白。

可选的，所述蓝色颜料为群青蓝和酞青蓝质量比为 1:1~1:3 的复配颜料。

5 进一步改善材料在加工过程中的耐高温黄变性。

本申请还提供了以上任一所述复合材料技术方案的制备方法，包括共混步骤：

A:先按原料组分将除 MCA 外的组分经螺杆挤出机熔融、剪切共混，得到预分散体系；

10 B:将 MCA 加入预分散体系，经螺杆挤出机剪切共混得到良好分散的复合材料熔体。

可选的，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在同一个螺杆挤出机上的主喂料口和侧喂料口操作。

15 可选的，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在不同螺杆挤出机中操作。

本申请还提供了一种根据以上任一所述复合材料技术方案的应用，应用在低压电器领域和 5G 断路器领域的激光打标黑打白制件中。

与现有技术相比，本申请选择低粘度尼龙树脂，保证优良的加工流动性，并通过配方组分的选择，改善 MCA 与炭黑合并使用时存在的分散不均问题，
20 降低 MCA 润滑作用对炭黑分散性不利影响，提高材料的阻燃和高 CTI 性能。进而实现在良好阻燃性和高 CTI 前提下，更好的高清晰黑打白激光标识性能。本申请无需添加昂贵的激光打标剂、石墨烯等实现高清晰黑打白激光标识，成本低。

附图说明

25 图 1 为实施例 1（图 1 左）和对比例 3（图 1 右）壳体表面光学显微镜照片。

具体实施方式

以下通过实施例详细阐述本申请的具体实施方式，但本申请具体实施并不作为对本申请技术方案的限制，凡利用本申请实施例所述技术方案进行本领域
30 中常见技术方案替换等非实质性变化，均属于本申请保护范围之内。

本申请中的尼龙树脂除 PA6、PA66 外，还可包括 PA6/66 或 PA66/6 等。

本申请中，PA6/66 也称为共聚聚酰胺 6、共聚尼龙 6 树脂、聚酰胺 6/66，即在合成阶段由 PA6 的聚合单体或预聚物与 PA66 的聚合单体/预聚物混合聚合而成，其中，PA6 的聚合单体或预聚物占比相对较高。

5 PA66/6 与之基本相同，区别在于，PA66 的聚合单体或预聚物占比相对较高。

以下具体实施方式中，所采用的原料如下所示，但不作为于对产品来源的限制。

- PA6/CSR/OS 广东新会美达锦纶有限公司 相对粘度 1.8
- PA6/M2000 广东新会美达锦纶有限公司 相对粘度 2.0
- 10 PA6/M2400 广东新会美达锦纶有限公司 相对粘度 2.4
- PA6/M2800 广东新会美达锦纶有限公司 相对粘度 2.8
- PA6/M3200 广东新会美达锦纶有限公司 相对粘度 3.2
- PA66/EPR24 神马实业股份有限公司 相对粘度 2.4
- PA6/66 杭州聚合顺新材料股份有限公司 相对粘度 2.5
- 15 玻璃纤维 560A 中国巨石股份有限公司
- 磨碎玻璃纤维（玻纤粉） 300 目 芜湖创塑美新材料技术有限公司
- 阻燃剂 MCA-F 四川省精细化工研究设计院 平均粒径：6-10 微米
- 阻燃剂 MCA-12 四川省精细化工研究设计院 平均粒径：1-3 微米
- 炭黑 BLACK PEARLS 800 美国卡博特公司 中高色素炭黑
- 20 抗氧剂 1098 天津利安隆新材料股份有限公司
- 抗氧剂 S9228 美国都福化学
- 润滑剂硬脂酸钙 杭州油脂化工有限公司
- 群青蓝 8008 温州市百色得精细颜料化工有限公司
- 酞青蓝 K6907 德国巴斯夫公司

25 实施例及对比例组分及性能分别如表 1、表 2 和表 3 所示，表中各组分单位为重量份。

需要说明的是，各实施例和对比例中抗氧剂均为 0.2 份 1098 和 0.2 份 S9228，润滑剂均为 0.25 份硬脂酸钙。但本申请保护范围并不限制于此，本领域技术人员可根据需要进行常规调整。

30 树脂组合物的制备：
实施例 1~12：包括共混步骤：

A:先按具体实施例的组分将除 MCA 外的组分经螺杆挤出机熔融、剪切共混，得到预分散体系，此处的预分散体系包括熔体状态、塑料粒子状态或其它加工胚料或成形体状态，不对熔体组分产生实质性影响；B:将 MCA 加入预分散体系，经螺杆挤出机剪切共混得到良好分散的复合材料熔体。再经挤出冷却造粒等制备成塑料粒子，此处的塑料粒子本领域技术人员也可以选择加工为胚料、成形体等其它成品或半成品状态，均与塑料粒子等同。

具体的，本实施例中，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在不同螺杆挤出机中操作。

在其它实施例中，步骤 A 与步骤 B 也可以分别在同一个螺杆挤出机上的主喂料口和侧喂料口操作。

以上步骤中，挤出机的长径比为 50:1。具体的，挤出机的主机转速为 400~450rpm，各区温度设置为：一区 40~60℃，二~五区 210~230℃，六~八区 200~220℃，九~十区 210~230℃，本领域技术人员可根据需求选择长径比在 (40:1)~(50:1)范围的螺杆挤出机。

需要说明的是，熔融、共混、挤出造粒的基本操作为本领域技术人员在塑料加工过程中使用的常规手段，螺杆组合及工艺，可以根据所要加工的组分设置，无需赘述。

对比例 4：按照各组分比例，将所有组分混合均匀从螺杆挤出机主喂料口加入，经过熔融共混、挤出造粒后得到 MCA 阻燃尼龙复合材料粒子。

以上步骤中，挤出机的长径比为 50:1，挤出机的主机转速为 400~450rpm，各区温度设置为：一区 40~60℃，二~五区 210~230℃，六~八区 200~220℃，九~十区 210~230℃。

对比例 8：按照各组分比例，将除炭黑外的所有组分混合均匀，从双螺杆挤出机主喂料口加入，经过熔融共混、挤出造粒后得到无炭黑 MCA 阻燃尼龙复合材料。

再将无炭黑 MCA 阻燃尼龙复合材料干燥后的粒子和炭黑分别喂入双螺杆挤出机主喂料口，再次经过熔融共混、挤出造粒后得到 MCA 阻燃黑色尼龙复合材料。

以上步骤中，挤出机的长径比为 50:1，挤出机的主机转速为 400~450rpm，各区温度设置为：一区 40~60℃，二~五区 210~230℃，六~八区 200~220℃，九~十区 210~230℃。

其余对比比例的制备方法参照实施例 1~12。

复合材料的性能表征及测试方法如下：

测试样条制备：将各实施例和对比比例的粒料在 110℃烘箱中干燥 4~6h，然后在 255~265℃的条件下按各标准要求注射成标准样条进行激光标记和其它
5 相关性能测试，其中，激光标识对比度和激光标识效果测试通过制成激光打标的色板测试性能。

力学性能：拉伸强度按照 ISO 527-1: 2012 标准测试，采用万能材料试验机；简支梁无缺口冲击强度按照 ISO179-1: 2010 标准测试，采用电子冲击试验机；

10 阻燃性能：灼热丝可燃性指数（GWFI）按照 IEC 60695-11-20: 2015 标准测试，测试温度为 960℃，采用灼热丝试验仪；

电学性能：相比电痕化指数（CTI）按照 IEC60112: 2009 标准测试，采用漏电起痕试验仪；

15 热学性能：热变形温度（HDT）按照 GB/T 1634.1-2019 标准测试，采用自动维卡热变形测试仪；

激光打标：采用大族激光科技产业基体股份有限公司的 UV-3C 型紫外激光打标机进行激光打标试验，打标速度均为 800mm/sec。

20 激光标识对比度 ΔL ：采用柯尼卡美能达公司产 CM-36dG 型色差仪分别测试标记区域（L2）和未标记区域（L1）的色差值，通过 $\Delta L = L2 - L1$ 计算对比度。

激光标识效果：目测，等级分为优、良好、偏黄、偏红黄、偏暗。

25 注塑制品外观评级：采用光学显微镜观察色板表面浮纤情况，可分为 4 个等级，1 级为外观光洁度高，无浮纤和团聚；2 级为外观光洁度高，有少量浮纤但无团聚；3 级为外观光洁度一般，有较多浮纤或少量团聚；4 级为外观光洁度差，有大量浮纤或大量团聚。

表 1 实施例 1~12 组分及性能

组分&性能	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	实 施 例 12
PA6 /M2000					55	47	33	33		64	30	
PA6/M2400	74	70	54	50			34	34	63			
PA66/EPR24											31	60
PA6/CSR/OS												
PA6M2800												
PA6M3200												
玻璃纤维 560A	20	20	40	40	40	40	25	25	30	30	30	30
阻燃剂 MCA-F	6	10	6	10	5	13	8	8	7	6	9	10
阻燃剂 MCA-12												
炭黑	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.1	0.5	0.35	0.2	0.35	0.35
润滑剂/硬脂 酸钙	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
抗氧剂 1098	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 9228	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
群青蓝 8008	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
酞青蓝 K6907	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
拉伸强度 (Mpa)	86	85	109	111	108	112	90	89	95	94	98	105
无缺口冲击 强度(KJ/m ²)	46	44	55	53	44	42	45	47	49	40	35	38
GWFI/960°C	通过	通过	通过	通过	不稳 定	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
CTI (V)	550	550	550	550	550	550	550	525	550	550	550	550
热变形温度 HDT (°C)	165	167	203	206	201	206	178	182	191	191	202	198
未标记区域 色差值 L1	26.6	26.8	26.9	27.1	26.9	27.2	27.4	26.3	26.7	27	26.8	26.81
标记区域色 差值 L2	70.6	70.4	70.5	70.3	70	69.7	70.8	68.8	70.4	70.8	70.3	70.31
激光标识对 比度 ΔL	44.1	43.6	43.7	43.3	43.1	42.5	43.4	42.5	43.7	43.8	43.5	43.5
激光标识效 果	优	优	优	良好	良好	良好	良好	良好	优	优	优	优

注塑制品外观	1 级	1 级	2 级	2 级	2 级	2 级	1 级	1 级	2 级	2 级	2 级	2 级
--------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

表 2 对比例 1~13 的组分及其性能测试数据

组分&性能	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10	对比例 11	对比例 12	对比例 13
PA6 /M2000									64	64	64		
PA6/M2400				74	74	57	66	74				74	74
PA66/EPR24													
PA6/CSR/OS	50												
PA6M2800		50											
PA6M3200			50										
玻璃纤维 560A	40	40	40	20	20	30	30	20	30	30	30	20	20
阻燃剂 MCA-F	10	10	10	6		14	4	6	6	6	6	6	6
阻燃剂 MCA-12					6								
炭黑	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.2	0.2	0.2	0.05	0.6
群青蓝 8008	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0	0.02	0	0.02	0.02
酞青蓝 K6907	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0	0	0.04	0.04	0.04
拉伸强度 (Mpa)	113	109	106	83	87	97	95	85	94	96	93	85	83
无缺口冲击强度 (KJ/m ²)	37	55	58	45	47	44	45	44	39	40	41	45	44
GWFI/960℃	通过	不通过	不通过	通过	通过	通过	不通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
CTI (V)	550	550	550	525	550	550	550	550	550	550	550	550	525
热变形温度 HDT (℃)	210	208	205	163	168	190	191	162	191	192	190	167	163
未标记区域色差值 L1	27.11	26.85	26.77	29.41	28.82	27.41	27.12	29.52	27.08	27.05	27.10	28.68	26.12
标记区域色差值 L2	70.12	70.26	70.21	60.96	65.35	68.59	68.46	58.74	68.21	68.32	68.48	70.63	61.29
激光标识对比度 ΔL	43.01	43.41	43.44	31.55	36.53	41.18	41.34	29.22	41.13	41.27	41.38	41.95	35.17
激光标识效果	良好	优	优	偏暗	偏暗	偏黄	偏黄	偏暗	偏红黄	偏黄	偏黄	良好	偏暗
注塑制品外观	1 级	4 级	4 级	1 级	1 级	2 级	2 级	1 级	2 级	2 级	2 级	1 级	1 级

表 1 和表 2 中的测试结果表明，获得综合性能优异的 MCA 阻燃黑色聚酰胺材料与多种因素相关。

实施例 1 与实施例 3 相比，低粘度 PA6 组分降低，注塑制品外观相对较差。

5 对比例 1~3 相对于实施例 4，尼龙树脂粘度对材料的冲击性能、阻燃性能以及注塑制品外观、激光标识效果等性能影响较大。

对比例 4 将 MCA 阻燃剂混合后一起熔融挤出，相对于实施例 1，其背景色差值有所提高，激光标识效果更差。

10 对比例 5 使用了不同的 MCA 阻燃剂的粒径，相较于实施例 1，粒径小，激光标识效果相对较差。

对比例 8 相对于实施例 1，将炭黑单独分步挤出，炭黑在基体中的分散性较差，导致基体不够黑、激光标识偏暗。

15 图 1 为实施例 1（图 1 左）和对比例 3（图 1 右）壳体表面光学显微镜照片，表明玻璃纤维在实施例 1 中的分散效果优于对比例 3，即实施例 1 的外观浮纤改善效果好。

在 MCA 阻燃尼龙体系中，实施例的特定制备方法条件下，其与炭黑按照一定比例(15:1)~(40:1)协同使用时，黑色氮系阻燃尼龙复合材料的激光标识对比度 ΔL 均在 42 以上，且综合性能较好。实施例 5 中，当 MCA 份数在 5 份时，GWFI/960℃不能稳定通过，在某些应用中并不需要达到 GWFI/960℃的标准也可正常使用。

本申请方案在一定程度上赋予其良好的加工性能和外观性能。复合材料可在低压电器、电工电子、家电等领域应用。

25 实验数据表明，选用低粘的尼龙树脂流动性好，在加工注塑过程中可以改善壳体浮纤现象。选用高于普通用于阻燃体系中的 MCA 粒径，更易分散在尼龙树脂基体中，以获得更好的阻燃效果。同样份数的 MCA，粒径更大，则比表面积更小，同样份数的炭黑情况下，制件底色越显黑。

需要说明的是，常规聚酰胺 MCA 阻燃体系中，使用的 MCA 粒径在 3 微米以下，比表面积大，成本低。

30 实验数据表明，MCA 的重量份数为 6~10 份，MCA 的添加量太少阻燃效果差，GWFI 无法通过 960℃/1.5mm 标准，添加量太多又会影响尼龙基体的黑度。炭黑的添加量大大影响基体黑度和激光打标效果，炭黑添加量太少无法使

基体呈现满意的黑度，炭黑添加量太多又使得激光标识不够清晰。抗氧剂 S 9228 和抗氧剂 1098 质量比为(1:1)~(1:3)的混合物的选择，能够改善材料在加工过程中的耐高温黄变性，有利于改善制品发黄问题。

实施例 13~19

5 包括共混步骤：

A:先按具体实施例的组分将除 MCA 外的组分经螺杆挤出机熔融、剪切共混，得到预分散体系，此处的预分散体系包括熔体状态、塑料粒子状态或其它加工胚料或成型体状态，不对熔体组分产生实质性影响；B:将 MCA 加入预分散体系，经螺杆挤出机剪切共混得到良好分散的复合材料熔体。再经挤出冷却造粒等制备成塑料粒子，此处的塑料粒子本领域技术人员也可以选择加工为胚料、成型体等其它成品或半成品状态，均与塑料粒子等同。

具体的，本实施例中，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在同一个螺杆挤出机上的主喂料口和侧喂料口操作。

以上步骤中，挤出机的长径比为 50:1。具体的，挤出机的主机转速为 15 400~450rpm，各区温度设置为：一区 40~60℃，二~五区 210~230℃，六~八区 200~220℃，九~十区 210~230℃，本领域技术人员可根据需求选择长径比在 (40:1)~(50:1)范围的螺杆挤出机。

需要说明的是，熔融、共混、挤出造粒的基本操作为本领域技术人员在塑料加工过程中使用的常规手段，螺杆组合及工艺，可以根据所要加工的组分设置，无需赘述。

20 对比例 14、15 的制备方法参照对比例 4。其余对比例的制备方法参照实施例 13~19。

复合材料的性能表征及测试方法同实施例 1~12。

25

30

表 3 实施例 13~19、对比例 14~17 组分及性能

组分&性能	实施例							对比例			
	13	14	15	16	17	18	19	14	15	16	17
PA6/M2400	54		55	54	49	49	54	54	53	53	64
PA6/66		54									
玻璃纤维 560A	40	40	40	35	30	35	25	40	40	40	30
磨碎玻璃纤 维 300 目				5	15	10	15				
阻燃剂 MCA-F	6	6	5	6	6	6	6	6	7		
阻燃剂 MCA-12										7	6
润滑剂/硬脂 酸钙	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
抗氧剂 1098	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 9228	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
群青蓝 8008	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
酞青蓝 K6907	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
拉伸强度 (Mpa)	111	112	110	106	105	109	101	113	113	112	97
无缺口冲击 强度 (KJ/m ²)	56	55	56	51	46	48	47	58	57	56	42
GWFI/960℃ 1.0mm	通过	通过	GWFI/960℃ 2.0mm 通过	通过	通过	通过	通过	不通过	不通过	不通过	不通过
CTI (V)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
热变形温度 HDT (℃)	204	202	201	201	199	200	197	207	207	206	193

表 3 的测试结果表明，通过采用大平均粒径 6~10 微米的 MCA，在降低 MCA 添加量的同时不会影响材料的阻燃性能。具体的：

实施例 13 中，添加了 40 份玻纤，在 MCA 添加 6 份的情形下，能够实现 5 GWFI/960℃ 1.0mm 通过的技术效果。为本领域技术人员难以预料。

实施例 15 中，添加了 40 份玻纤，在 MCA 添加 5 份的情形下，能够实现 GWFI/960℃ 2.0mm 通过的技术效果。为本领域技术人员难以预料。随未达

GWFI/960℃ 1.0mm 通过，但对于一些要求相对较低的制件，仍然满足使用需求，且属于高阻燃性能范围内。

实施例 15~19 中，通过玻纤和矿粉复配，增强填料添加量高达 45 份的情况下，MCA 添加 6 份，能够实现 GWFI/960℃ 1.0mm 通过的技术效果。

- 5 对比例 14、15 中，由于其制备方法限制，使得 40 玻纤填充，6、7 份平均粒径 6~10 微米的 MCA 的情况下，并未实现 GWFI/960℃ 1.0mm 通过的技术效果。也反映出并本领域技术人员常规选择，并不能实现本申请技术效果，突出本申请具有意料不到的技术效果。

- 10 对比例 16、17 中，对于玻纤填充 40、30 份，分别添加平均粒径小的 MCA 7 份和 6 份，结果并未实现 GWFI/960℃ 1.0mm 通过的技术效果。虽采用了本申请实施例相同的制备方法但平均粒径小，也未达到本申请实施例的技术效果。不同于本领域技术人员认知的：相同份数下，MCA 平均粒径越小，比表面积越大，阻燃效果越好的趋势。本申请具有意料不到的技术效果。

权 利 要 求

- 1、聚酰胺复合材料，其特征在于，按重量份数计，包括以下组分：
尼龙树脂 47~74 份；
5 玻璃纤维 20~40 份；
MCA 阻燃剂 5~13 份；
润滑剂 0.2~1 份；
抗氧剂 0~1 份；
所述 MCA 的平均粒径 6~10 μm。
- 10 2、根据权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于，按重量份数计，包括以下组分：
尼龙树脂 47~64 份；
玻璃纤维 30~40 份；
MCA 阻燃剂 6~10 份；
15 润滑剂 0.2~1 份；
抗氧剂 0~1 份。
- 3、根据权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于，按重量份数计，包括以下组分：
尼龙树脂 47~64 份；
20 玻璃纤维 25~35 份；
矿粉 5~15 份；
MCA 阻燃剂 6~10 份；
润滑剂 0.2~1 份；
抗氧剂 0~1 份。
- 25 4、可高清晰激光标识的 MCA 阻燃黑色聚酰胺复合材料，其特征在于，按重量份数计，包括以下组分：
尼龙树脂 50~74 份；
玻璃纤维 20~40 份；
MCA 阻燃剂 5~13 份；
30 炭黑 0.1~0.5 份；

润滑剂 0.2~0.6 份；
抗氧剂 0~0.5 份；

所述尼龙树脂相对粘度为 2.0~2.4 的 PA6、PA66 中的一种或两种；所述 MCA 的平均粒径 6-10 μ m。

5 5、根据权利要求 4 所述的复合材料，其特征在于，按重量份数计，包括以下组分：

尼龙树脂 50~74 份；
玻璃纤维 20~40 份；
MCA 阻燃剂 6~10 份；
10 炭黑 0.1~0.5 份；
润滑剂 0.2~0.6 份；
抗氧剂 0~0.5 份。

6、根据权利要求 5 所述的复合材料，其特征在于，按重量份数计，包括以下组分：

15 尼龙树脂 50~74 份；
玻璃纤维 25~35 份；
矿粉 5~15 份；
MCA 阻燃剂 6~10 份；
炭黑 0.1~0.5 份；
20 润滑剂 0.2~0.6 份；
抗氧剂 0~0.5 份。

7、根据权利要求 4~6 任一项所述的复合材料，其特征在于，所述 MCA 阻燃剂和炭黑的比例为(15:1)~(40:1)。

8、根据权利要求 1~6 任一项所述的复合材料，其特征在于，所述玻璃纤
25 维为无碱玻璃纤维。

9、根据权利要求 4~6 任一项所述的复合材料，其特征在于，所述炭黑为中高色素炭黑。

10、根据权利要求 1~6 任一项所述的复合材料，其特征在于，所述润滑剂包括乙撑双硬脂酰胺、硬脂酸钙、乙撑双硬脂酰胺改制剂中的一种或多种。

30 11、根据权利要求 1~6 任一项所述的复合材料，其特征在于，所述抗氧剂包括受阻酚类和亚磷酸酯类中的一种或多种。

12、根据权利要求 1~6 任一项所述的复合材料，其特征在于，所述抗氧剂为抗氧剂 S 9228 和抗氧剂 1098 质量比为 1:1~1:3 的混合物。

13、根据权利要求 3 或 6 所述的复合材料，其特征在于，所述矿粉包括滑石粉、磨碎玻璃纤维、玻璃微珠、硅灰石、云母、高岭土、蒙脱土中的一种或几种。

14、根据权利要求 1~6 任一项所述的复合材料，其特征在于，还包括 0.02-0.1 重量份的颜料。

15、根据权利要求 14 所述的复合材料，其特征在于，所述颜料包括群青蓝、钴蓝、酞青蓝中的一种或多种。

16、一种根据权利要求 1~15 任一项所述复合材料的制备方法，其特征在于，包括共混步骤：

A:先按原料组分将除 MCA 外的组分经螺杆挤出机熔融、剪切共混，得到预分散体系；

B:将 MCA 加入预分散体系，经螺杆挤出机剪切共混得到良好分散的复合材料熔体。

17、根据权利要求 16 所述的制备方法，其特征在于，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在同一个螺杆挤出机上的主喂料口和侧喂料口操作。

18、根据权利要求 16 所述的制备方法，其特征在于，所述共混步骤中：步骤 A 与步骤 B 分别在不同螺杆挤出机中操作。

19、一种根据权利要求 1~15 任一项所述复合材料的应用，其特征在于，应用在低压电器领域和 5G 断路器领域的激光打标黑打白制件中。

20、一种根据权利要求 1~3 任一项所述复合材料的应用，其特征在于，应用在低压电器领域的制件中。