

马来酸单酯稀土包覆硅灰石改性 PA6 的研究

杨中文 刘西文 皮杰 李跃文

(湖南科技职业学院,长沙 410118)

摘要 采用马来酸单酯稀土(RETM)对硅灰石表面进行包覆后用于尼龙6(PA6)的改性,研究了 RETM 对改性 PA6 的拉伸强度、缺口冲击强度、耐磨损性能、吸水性及成型收缩率等的影响。结果表明,与硅烷偶联剂包覆处理的硅灰石相比,采用 RETM 包覆处理的硅灰石改性 PA6 时硅灰石的分散均匀性较好,改性 PA6 的拉伸强度、缺口冲击强度、耐磨损性能都得到了提高,吸水率及成型收缩率显著降低。

关键词 马来酸单酯稀土 硅灰石 尼龙6 拉伸强度 冲击强度 吸水率

稀土元素主要是指元素周期表ⅢB族中的钪(Sc)、钇(Y)和51~71镧系元素等共17种元素。由于稀土元素本身特殊的电子结构,能作为中心离子接受配位体的孤对电子,可与多种有机物和无机物形成各种各样的配位体或螯合物,使稀土化合物具有许多独特的性能,大多数稀土无机盐、有机弱酸盐及羧酸酯盐类可用作塑料的热稳定剂、增容剂、偶联剂、内增塑剂及增韧剂等^[1-2]。我国是世界上稀土资源最为丰富的国家,储藏量约占世界的80%,产量约占70%,生产分离能力也居于世界首位^[3],因此,稀土在我国具有很高的推广应用价值。

尼龙6(PA6)是一种应用广泛的通用工程塑料,具有优异的力学性能、电性能、耐化学药品性、耐磨损性及自润滑性,但对缺口冲击敏感,低温或干态时脆性大,抵抗裂纹扩展能力较差。且由于其结晶性及吸水性,使得成型制品的尺寸稳定性差^[4]。因此将PA6作为工程结构材料应用时通常需要对其进行改性,以获得综合性能优异的PA6制品。无机填料填充改性PA6是常用的一种改性方法,它不仅能提高制品的刚性和尺寸稳定性,降低成型收缩率,而且还能大大降低成本^[5]。硅灰石是一种呈针状纤维结构,且具有高强度、高硬度(莫氏硬度为4.5~5.0)的无机填料,对PA6具有良好的增强、增硬作用。但用其改性的材料韧性和刚性平衡性差,不能同时满足制品高刚性、高韧性的要求^[6];而且颗粒分散均匀性也较差,且颗粒越细,分散均匀性越差,因此这些缺陷又影响了硅灰石在PA6中的应用。为了能改善硅灰石改性PA6的性能,笔者采用自制的稀土有机化合物——马来酸单酯稀土(RETM)为偶联剂对硅灰石包覆处理,用来填充改性PA6,以期增加PA6体系中各组分之间的相容性,使硅灰石能在体系中均匀分散,达到良好的改性

效果。结果表明制得的改性PA6具有强度高、韧性好、吸水率低、尺寸稳定等综合性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: YH-800, 中国石化岳阳石油化工总厂;

硅灰石: NFW, 37~148 μm, 江西新余南方硅灰石实业公司;

氯化稀土: 包头稀土有限责任公司;

马来酸酐(MAH): 北京化学试剂公司;

烧碱(NaOH)、白油、硅烷偶联剂: 市售。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SH-100A型, 江苏白熊机械有限公司;

双螺杆挤出机: TE-35型, 南京科亚公司;

真空干燥箱: DZF-6050型, 上海基纬试验仪器设备公司;

电子万能试验机: CM-6104型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

冲击试验机: UJ-40型, 河北承德试验机厂;

注塑机: SZ-120型, 台湾震雄机械股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) RETM 的制备

先将氯化稀土溶解配制成浓度为45%的溶液, 烧碱配成50%的溶液, 澄清待用。在反应器中加入适量的水, 边搅拌边加入一定量已澄清的氯化稀土溶液和烧碱溶液, 待反应10 min后, 再加入一定量的MAH, 然后加热升温至(75±2)℃, 恒温搅拌反应约25 min后, 将反应产物分离、洗涤并脱水、干燥, 即制得 RETM。

(2) RETM 包覆硅灰石

先将一定量的硅灰石在 100 ~105 ℃ 的恒温干燥箱中干燥 5 h 后,将其加入高速混合机中,再加入一定量 RETM 及适量的白油,高速混合 5 ~6 h,出料待用。

(3) 试样制备工艺流程

硅灰石改性 PA6 试样的制备工艺流程如图 1 所示。

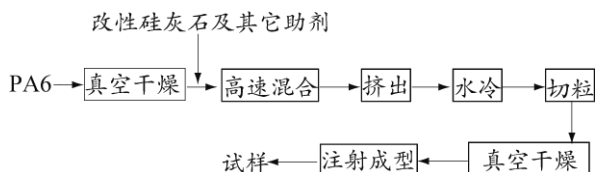


图 1 改性 PA6 试样制备工艺流程图

(4) 试样制备工艺参数控制

PA6 真空干燥: 80 ~90℃, 8 ~10 h。

挤出: 料筒温度 220 ~250℃, 口模温度 220 ~230℃, 螺杆转速 50 r/min。

改性 PA6 粒料真空干燥: 干燥温度 80 ~95℃, 干燥时间 10 ~12 h。

注射成型: 料筒温度 190 ~240℃、喷嘴温度 220 ~230℃、注塑压力 95 ~100 MPa。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1042 - 1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

吸水性按 GB/T 1034 - 1998 测试;

磨损性能按 GB/T 3960 - 1989 测试;

成型收缩率按 GB/T 15585 - 1995 测试。

2 结果与讨论

2.1 RETM 对改性 PA6 材料力学性能的影响

为了研究 RETM 对改性 PA6 材料力学性能的影响,与硅烷偶联剂表面包覆处理硅灰石改性的 PA6 进行了性能对比。表 1 分别列出加入 25 份经不同偶联剂包覆的硅灰石改性 PA6 的力学性能。从表 1 可以看出,当硅灰石含量相同时,以 RETM 包覆硅灰石改性的 PA6 力学性能高于硅烷偶联剂处理的 PA6^[5],其拉伸强度和缺口冲击强度等都显著提高。这主要是由于 RETM 中稀土元素具有较多的空轨道,有很强的配位能力,最多可接受 12 对孤对电子。它不仅与硅灰石粒子的表面形成物理吸附包裹作用,而且能与硅灰石分子中的氧原子发生强配位作用。同时 RETM 还能与 PA6 分子中的一 CONH— 发生强配位作用。因此 RETM 起到了桥

梁的作用,使硅灰石粒子与 PA6 的界面作用增强,两者之间形成很强的结合力,从而一方面使两者之间的相容性得到改善,促使硅灰石以原生粒子均匀分散,减少了团聚现象的发生,使体系组分均匀性增加、作用力增大,拉伸强度提高;另一方面硅灰石粒子分散的尺寸减小,粒子与基体的接触面积增大,当材料受冲击时会产生更多的微裂纹和塑性变形,从而能吸收更多的冲击能,起到无机刚性粒子增韧的作用^[7-8],因此其缺口冲击强度明显提高。

表 1 改性 PA6 材料¹⁾ 的力学性能

项 目	硅灰石中偶联剂质量分数 /%				
	硅烷偶联剂	RETM			
	2.0	1.0	1.5	2.0	2.5
拉伸强度 /MPa	84.1	87.1	93.8	101.7	106.4
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	6.8	8.2	11.4	12.6	9.7
弯曲强度 /MPa	175.4	170.5	187.4	205.7	202.6
压缩强度 /MPa	118.3	134.7	156.3	163.0	170.0
磨损量 /mm	5.6	5.3	4.1	3.4	3.2

注: 1) 试样中 PA6 改性硅灰石 = 100 25。

从表 1 还可看出,当体系中 RETM 在硅灰石中的质量分数小于 2.0% 时,随 RETM 含量的增加,改性 PA6 材料的力学强度增加,特别是弯曲强度更为显著。当其质量分数为 2.0% 时改性 PA6 材料的缺口冲击强度、拉伸强度等都较高,即此时 PA6 材料的刚性和韧性都好。但当其质量分数大于 2.0% 后,材料的缺口冲击强度则降低。

2.2 RETM 对改性 PA6 材料磨损量的影响

从表 1 还可以看出,随 RETM 含量的增加,改性 PA6 材料的磨损量逐渐减小。当 RETM 和硅烷偶联剂在硅灰石中的质量分数都为 2.0% 时,RETM 包覆硅灰石改性 PA6 的磨损量远比硅烷偶联剂处理的 PA6 低。这主要是由于 RETM 包覆硅灰石与 PA6 的强配位作用既增大了硅灰石与 PA6 之间的作用力,使硅灰石粒子与 PA6 界面的作用大为增强,又使 PA6 分子链之间的缠结点增多,因此体系中各组分之间的作用力增加、结合更加紧密,使耐磨损性增强^[9]。即 RETM 含量越大,配位越多,相互作用力越大,体系各组分结合越紧密,耐磨损性就越好。

2.3 硅灰石细度对改性 PA6 材料力学性能的影响

图 2 为硅灰石 (RETM 和硅烷偶联剂的质量分数均为 2.0%) 含量一定时不同细度硅灰石改性 PA6 的力学性能变化。从图 2 可以看出,在 RETM 包覆硅灰石含量相同情况下,硅灰石颗粒越细,改性 PA6 的拉伸强度和缺口冲击强度越高,特别是缺口冲击强度更为明显。而在一定范围 (硅灰石粒径

<74 μm) 内,硅烷偶联剂包覆硅灰石的含量较低(为 25 份)时,硅灰石颗粒越细,总体来说改性 PA6 的拉伸强度和缺口冲击强度越小;当硅灰石颗粒细度达 37 μm,且为 35 份时,改性 PA6 的拉伸强度和缺口冲击强度达最低。这主要是由于 RETM 的强配位作用增大了硅灰石与 PA6 的相容性,使其分散均匀性增加,因而力学性能提高。而硅烷偶联剂包覆的硅灰石与 PA6 之间是物理吸附,作用力较小,分散性要差些,当硅灰石含量较大时,硅灰石颗粒易发生团聚,颗粒越细,比表面积越大,团聚现象越严重,因而改性 PA6 的力学性能出现下降。

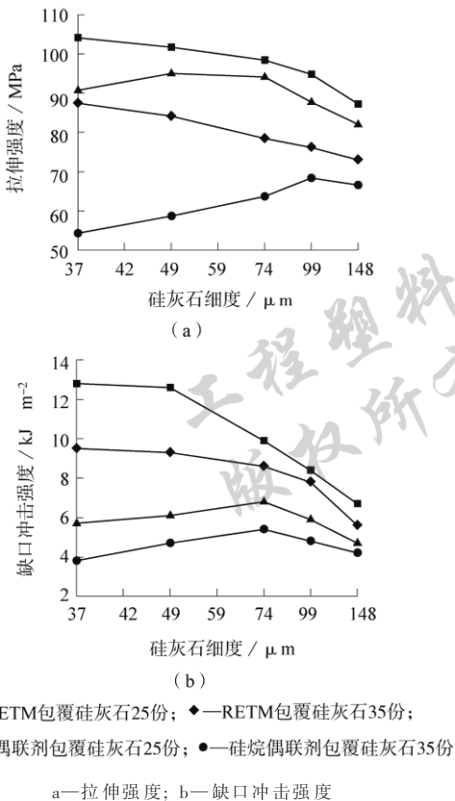


图2 改性 PA6 拉伸强度和缺口冲击强度随硅灰石细度的变化曲线

2.4 RETM 对改性 PA6 材料吸水性能及成型收缩率的影响

表 2 列出 RETM 与硅烷偶联剂包覆硅灰石 (RETM 和硅烷偶联剂的质量分数均为 2.0%) 改性 PA6 的吸水率及成型收缩率。从表 2 可以看出, RETM 包覆硅灰石改性 PA6 的吸水率比硅烷偶联剂

包覆的降低了约 59%。这主要是由于 RETM 与 PA6 分子中亲水基团(—CONH—) 发生配位作用后,大大削弱了—CONH—与水形成氢键的能力,因而吸水率降低。

表 2 改性 PA6 的吸水率和成型收缩率

项 目	RETM 包覆	硅烷偶联剂包覆
吸水率/%	0.46	1.12
成型收缩率/%	0.87	1.23

从表 2 还可以看出,采用 RETM 包覆硅灰石改性 PA6 的成型收缩率比硅烷偶联剂包覆的降低了约 29%。这主要是由于 RETM 使体系各组分之间的作用力增强,从而使体系各组分之间结合更加紧密^[10],因而成型收缩率明显降低。

3 结论

RETM 在硅灰石与 PA6 之间具有很好的偶联作用,采用 RETM 包覆硅灰石改性 PA6 比用硅烷偶联剂改性效果好。采用 RETM 包覆可使硅灰石在 PA6 中的分散均匀性增加,使改性 PA6 材料的拉伸强度、缺口冲击强度和耐磨损性能都得到提高,且材料的吸水率及成型收缩率降低,可制得刚韧相济、尺寸稳定的改性 PA6 制品。

参考文献

[1] 任世荣. 塑料助剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 23 - 33.

[2] 汪多仁. 稀土热稳定剂的开发与应用[J]. 塑料助剂, 2004, 45 (3): 4 - 6.

[3] 李宗昌. PVC 稀土稳定剂的研究进展[J]. 河北化工, 1999(1): 27 - 29.

[4] 桑永. 高分子材料与配方[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 44 - 88.

[5] 戚亚光, 薛叙明. 高分子材料改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 18 - 203.

[6] 刘新海, 杨友生, 沈上越, 等. 硅灰石粉体对增强尼龙 6 的影响研究[J]. 化工矿物与加工, 2004(4): 5 - 8.

[7] 张青, 黄传荣, 毕舒, 等. 丙烯酸稀土改性亚微米重质碳酸钙的研究[J]. 广东化工, 2005, 32(10): 23 - 25.

[8] 王小涓, 周澜. 稀土复合物在塑料改性中的应用[J]. 塑料, 2004, 33(4): 13 - 15.

[9] 王德禧, 郑德, 陈宇, 等. 新型、高效稀土 β 晶型成核剂的应用研究进展[J]. 塑料, 2004, 33(4): 1 - 6.

[10] 孙向东, 孙旭东, 张慧波, 等. MC 尼龙改性研究的新进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 59 - 60.

STUDY ON MODIFIED PA6 BY RETM COATED WOLLASTONITE

Yang Zhongwen, Liu Xiwen, Pi Jie, Li Yaowen

(Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410118, China)

ABSTRACT Wollastonite was coated by RETM and then it was put into PA6. The influences of RETM on the tensile strength,

impact strength, abrasion resistance, water absorption and shrinkage of mould for PA6 were studied. The results showed that compared with silane coupling agent, the dispersion uniformity of RETM coated wollastonite filling PA6 was better. And the tensile strength, impact strength and abrasion resistance all increased. The water absorption and mould shrinkage decreased obviously.

KEYWORDS RETM, wollastonite, PA6, tensile strength, impact strength, water absorption

扬子石化新型塑料专用料开发成功

扬子石化自行研发的一种新型塑料专用料——过氧化物交联聚乙烯管材专用料,日前在该公司聚乙烯装置上试产成功,产品各项性能指标均达到国外同类产品水平。

过氧化物交联聚乙烯管材具有优良的卫生和综合性能,因其具有舒适、节能、环保等独特优势成为新一代的绿色管材。早在 20 世纪 80 年代,发达国家就将其广泛应用于热水辐射供暖,与传统采暖方式相比,该取暖方式具有 20% ~ 30% 的节能效果。该管材专用料在欧美、日本和韩国等国家和地区的普及率达到 60% 以上。我国于 1997 年引进国外设备开始进行该管材的生产,经过十多年的发展,这种管材在国内也得到迅速推广,但其原料却一直依赖进口。扬子石化科研人员结合该公司生产装置的特点,在中试装置上对过氧化物交联聚乙烯管材专用料进行研发,并提出了工业化生产建议,最终成功实现了工业化生产。扬子石化生产的这种专用料是粉料,省去了造粒和助剂成本。(工程塑料网)

亚洲最大钙锌稳定剂生产线落成

近日,河北精信化工集团泰纳化学有限公司投资 2.2 亿元建设的 6.5 万 t/a 环保无毒钙锌复合稳定剂生产线正式建成投产。这条目前亚洲最大钙锌稳定剂生产线的投产,使我国环保无毒塑料助剂的产能规模再上新台阶,并将进一步推动我国塑料制品向更加环保、优质的方向发展。

聚氯乙烯(PVC)由于热稳定性较差,加工时必须添加热稳定剂。以往主要采用铅盐热稳定剂,但因为有毒,目前各国都对其提出了禁用承诺,铅盐热稳定剂将主要被钙和锌的金属混合物稳定剂取代,钙/锌复合稳定剂是目前较为理想的环保型热稳定剂。

河北精信化工集团从 2002 年开始,在有关科研院校的大力协助下,投资 1500 万元进行钙锌稳定剂的技术攻关。经过三年多的反复试验,他们研制开发出环保无毒钙锌复合稳定剂,并申报了国家专利。该助剂无毒无味,塑性性能好,制品光洁,透明性、耐候性能优越,可替代价格昂贵的有机锡热稳定剂,被广泛应用于上水管材、型材、薄膜、医用器械、玩具等 PVC 制品加工领域。据国家塑料行业专家介绍,该集团研发的环保无毒钙锌 PVC 复合稳定剂在技术上具有三大创新。一是通过采用新材料合成技术杜绝了钙锌稳定剂在使用过程中造成的污染,使生产的塑料产品无毒环保,其技术指标完全达到了国外同类技术标准。二是通过采用特殊工艺配方,大大提高了钙锌稳定剂的物理性能,使热稳定剂性能更加优异。使用其生产的塑料制品具有良好的抗老化、抗静电性能,且表面保持持久光洁。三是由于在研制开发过程中大量采用了新技术、新工艺,使生产成本与国外同类产

品相比下降 40%,具有很强的市场竞争力。目前,该生产线生产的稳定剂已能满足 PVC 管材、型材、板材及 PVC 电缆、PVC 糊树脂等的生产。(工程塑料网)

更易加工的高流动性氟聚合物

Dyneon 的一种新型氟聚合物(PFA)具有更高的流动性,更适宜生产小型注射成型部件和挤出线缆。化学性能稳定的 Dyneon PFA6515T 比以前的 PFA 品级更易加工,同时改进了耐挠曲疲劳性能,并具有更好的耐应力破裂性能。在化学处理应用方面,它也提供了改进的力学性能和光滑、易清洁的表面。(塑工)

添加了助剂的长玻纤增强热塑性粒料

PlastiComp LLC 现在向市场提供带有颜色、冲击改性剂和其它助剂的长玻纤增强热塑性塑料(LFRT)粒料。这种单一的解决方案不必再在母料中添加颜色或助剂,减少了运输过程中混合物分离的风险。提供的粒料长度为 10 ~ 12 mm,对小部件成型提供 6 mm 的粒料。(塑工)

KDA 公司推出 VESTAKEEP PEEK 作为模塑材料的制造技术

KDA 公司新近推出了用 VESTAKEEP 聚醚醚酮(PEEK)作为模塑材料的 Just In Make 制造技术。

Just In Make 技术由 KDA 开发,它将塑料颗粒熔铸成接近最终形状的塑料块,然后进行机械切割,制成成品。这种制造工艺能以合理的成本小批量生产各种模塑制品。KDA 公司表示,之所以选择 VESTAKEEP 作为生产材料,不仅因为它提供了巨大的成本优势,选择多样,更因为这种树脂本身具有的优异性质和功能,从而有助于提高市场竞争力。

芳香族的 PEEK 树脂最适宜用来制造需长期在恶劣环境中使用的零部件。这些零部件应用于半导体加工、石油勘探、工业、运输和医疗技术市场等。VESTAKEEP PEEK 之所以优于金属,在于它能改善系统的持久耐用性,降低零部件的生产成本。这些优点源于其出众的抗腐蚀性、耐磨性、高比强度值和多样化加工的完美融合。使用 PEEK 材料一方面可消除盐、溶剂、碱和多种酸引起的腐蚀,另一方面可减少泥浆、颗粒冲击和表面运动导致的磨损。以上这些特性使得 PEEK 与铝、钛和钢铁等金属相比,更适宜用于制造飞机的气动叶轮及在采矿业、纸浆业、造纸业广泛运用的轴承套中。此外,在同样质量下,PEEK 比钢铁有更高的比强度值。轻质零部件可以在交通运输中节省燃料,延长压缩机的耐用性,并且能为齿轮和叶轮提供更高效的马达设计。用 VESTAKEEP PEEK 来取代金属,可以通过提高耐用性,采用高效的加工方法,整合零部件和扩大设计空间来大幅降低零部件成本。(夏雨)