

增韧尼龙滑轮专用料的研制及应用

王静江

(中国石油辽阳石化分公司研究院,辽阳 111003)

摘要 采用双螺杆挤出加工工艺,通过添加不同组分制得增强增韧尼龙材料,比较了尼龙品种、增韧剂、玻璃纤维及助剂对材料的改性效果,并分析了生产工艺对材料性能的影响,据此确定了材料的最佳工艺参数和配方,并成功应用在割草机滑轮制品上。

关键词 尼龙 玻璃纤维 增韧剂 性能 应用

尼龙(PA)是可熔融加工的热塑性塑料,PA具有优良的综合性能,其强度高、低温韧性好、硬度适宜、耐磨损、摩擦系数低、耐化学药品性良好,在机械行业具有较大的应用市场。普通单牌号PA虽具有良好的强度和刚性,但冲击强度却不同,且熔融范围较窄,熔体强度对温度敏感。质量分数为15%的玻璃纤维(GF)增强PA66,其熔体流动速率(MFR)为6~15 g/10 min,波动较大,给注塑件的工艺调整带来不便。通过合金工艺生产的PA复合材料可以很好地满足机械用材料的要求。割草机滑轮要求材料具有高强度、高刚性、良好的尺寸稳定性、优良的韧性和良好的加工性。笔者采用共混合金工艺,经过反复试验取得了良好的效果,材料性能满足使用要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66:中粘EPR27/高粘EPR32,平顶山神马集团;

PA6:高粘(32 Pa·s)/中粘(26~28 Pa·s),岳阳石化/石家庄化纤公司;

马来酸酐(MAH)接枝聚丙烯(PP-g-MAH):KTJ-1A,沈阳科通塑胶科技有限公司;

MAH接枝聚乙烯(PE-g-MAH):KT-5A,大连工业大学;

MAH接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH):KTR-3C,沈阳科通塑胶科技有限公司;

POE-g-MAH:长春应用化学研究所;

POE-g-MAH:9805,上海日之升新技术发展公司;

MAH接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH):9802,上海日之升新技术发展公司;

EPDM-g-MAH:南京驰鸿公司;

GF:988(长),浙江巨石集团有限公司;

抗氧剂:1010,瑞士汽巴/吉林大河东公司;
光亮润滑剂:TAF,苏州兴泰国光化学助剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ58-II型,南京航空航天大学信立塑料机械厂;

注塑机:CWI-120D型,上海纪威机械工业有限公司;

万能试验机:CMT5204型,深圳新三思集团公司;

冲击试验机:XJU-5.5型,承德金建检测仪器有限公司;

热变形温度检测仪:XRW-300型,承德金建检测仪器有限公司;

MFR仪:SRZ-400C型,长春智能仪器研究所;

尺寸变化测定仪:XCB-150型,承德金建检测仪器有限公司。

1.3 工艺流程和工艺条件

工艺流程:原料混合→挤出造粒→注塑打样→检测分析。

工艺条件:挤出温度230~260℃;螺杆转速200~300 r/min;注塑温度230~260℃。

1.4 性能测试

悬臂梁冲击强度按GB/T 1843-1996测试;

简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试;

MFR按GB/T 3682-2000测试;

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试;

成型收缩率按GB/T 15585-1995测试;

热变形温度按GB 1634-1989测试。

2 结果与讨论

2.1 PA 合金基体树脂品种的选定

PA 是一类主链上含有酰胺基团的高分子化合物,包括 PA66、PA6 等。PA6 与 PA66 相比,前者熔点、强度略低,MFR 远小于后者,但冲击强度高与后者。因此,在 PA 合金滑轮专用料(座椅滑块)的研究中,以 PA66 为主,加入一定量的 PA6。各种 PA 的性能对比见表 1。综合考虑流动性和强度的要求,选择中等粘度的 PA 作为主要原料。

表 1 各种 PA 性能对比

项 目	PA66		PA6	
	EPR32	EPR27	高粘	中粘
拉伸强度 /MPa	78.76	74.94	69.75	66.65
拉伸弹性模量 /MPa	2 837.9	2 671.9	2 595.4	2 326.4
断裂伸长率 /%	80.29	51.82	375.8	198.8
弯曲强度 /MPa	87.82	84.34	71.62	70.78
弯曲弹性模量 /MPa	2 332.6	1 972.2	1 836.1	1 783.1
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	14.91	11.07	16.76	16.18
MFR/g · (10 min) ⁻¹	5.40	9.88	0.79	2.77

2.2 增韧剂的选定

用作 PA 增韧的增韧剂主要是 POE-g-MAH、PE-g-MAH 及 EPDM-g-MAH。对不同厂家的 3 种增韧剂在相同工艺下进行对比,试验工艺参数相同,原料为 PA66,添加比例均为 10 份,结果见表 2。从表 2 可以看出,EPDM-g-MAH 的增韧效果最好,但存在流动性差的问题。另外,该类增韧剂在用量较大或与 GF 共同使用时会出现交联杂质累积在螺杆挤出机机头的现象,从而导致加工困难、挤出量波动较大等问题。而 PE-g-MAH 的增韧效果和加工流动性均较差(PE 是主要影响因素)。POE-g-MAH 的增韧效果虽略逊于橡胶类弹性体,但加工流动性好,而且不存在交联问题。因此,选用以 POE-g-MAH 为主、EPDM-g-MAH 为辅的复合增韧体系。

增韧剂含量对 PA 合金的冲击强度、拉伸强度的影响见图 1。由图 1 可知,随着增韧剂含量的增加,PA 合金的缺口冲击强度提高,拉伸强度降低。

表 2 增韧 PA 的性能对比

项目	EPDM-g-MAH		POE-g-MAH			PE-g-MAH
	日之升 9802	南京驰鸿	日之升 9805	长春	科通 KTR-3C	大连
拉伸强度 /MPa	56.70	61.47	61.64	61.53	65.23	71.03
弯曲强度 /MPa	68.77	72.35	73.06	69.35	70.72	76.96
弯曲弹性模量 /MPa	2 125.7	2 239.1	2 262.9	2 078.1	1 969.6	2 237.3
悬臂梁缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	138.10	140.51	113.79	155.06	118.06	53.05
断裂伸长率 /%	89.6	66.02	41.39	49.19	49.26	31.27
MFR/g · (10 min) ⁻¹	4.96	5.12	16.28	15.33	18.27	2.16

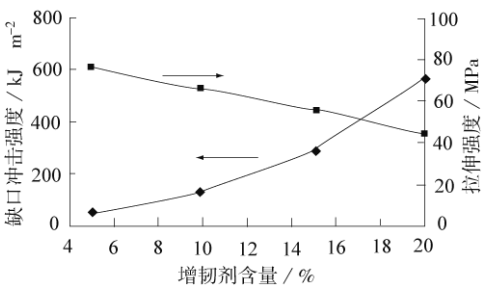


图 1 增韧剂含量对 PA 合金冲击强度、拉伸强度的影响

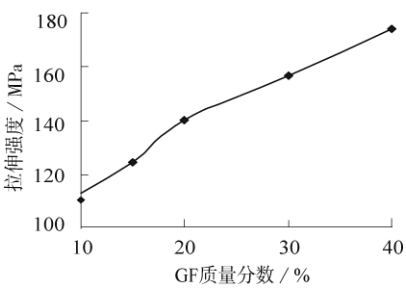


图 2 GF 含量对 PA 合金拉伸强度的影响

2.3 PA 合金的增强

在制备 GF 增强 PA 时,GF 在螺杆挤出机适当的剪切作用下被切成一定长度,均匀地分散在 PA 合金树脂中,并沿轴向产生一定程度的取向。当制品受到外力作用从基体传到 GF 时,力的方向发生变化,即沿纤维取向方向传递使力的作用分散,从而增强了材料承受外力作用的能力,宏观上显示为材料的拉伸强度、弯曲强度等刚性指标大幅度提高。不同含量 GF 对 PA 合金拉伸强度的影响见图 2。

由图 2 可知,GF 对 PA 合金的增强幅度基本上与 GF 含量成正比。考虑到 GF 含量过高对制品形变和外观的不利影响,选择 GF 质量分数为 20%。

2.4 PA 合金的共混增容技术

表 3 示出 PA 合金材料有无增容剂 PP-g-MAH 时的性能对比。由表 3 可以看出,添加增容剂后材料的韧性明显提高;拉伸强度和弯曲强度没有明显差异(无增容剂时检测数据不均匀);断裂伸长率和断裂强度提高。在添加增容剂的合金体系中,PP-g-

MAH的酸酐基与PA的末端氨基发生酰亚胺化反应,聚合物间产生分子级的扩散与缠结,从而起到增容作用;此外,PP-g-MAH具有很强的极性,对GF在PA合金体系中的分散与融合也有促进作用。

表 3 PA 合金材料有无增容剂时的性能对比

项 目	无增容剂	有增容剂
拉伸强度 /MPa	120	121
断裂强度 /MPa	98	119
拉伸弹性模量 /MPa	7 560	7 449
断裂伸长率 /%	4. 23	7. 19
弯曲强度 /MPa	161	163
弯曲弹性模量 /MPa	6 798	5 749
简支梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	18. 42	27. 42

2.5 PA 合金材料的其它性能改进

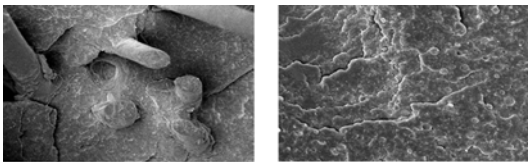
为防止PA合金在加工和长期使用过程中出现降解或老化现象,需选择抗氧化剂,用于捕捉加工或老化过程中产生的游离基,使降解过程中止或速度减慢。在PA合金配方设计中还需加入润滑剂,以提高加工流动性,减少设备磨损;还可以改善制品表面的光滑性,避免GF外露现象的产生。

2.6 加工工艺条件对PA合金材料性能的影响

在确定PA合金的加工温度时,应以连续相组分PA66为基础,充分考虑不同树脂(PA6、PP-g-MAH)的加工温度范围。温度偏高使合金体系粘度降低,对加工流动性有改善作用,但会使PA产生热降解,降低材料的性能;温度偏低则会使合金体系粘度增大,加工困难,各组分不能完全融合,造成材料性能下降。螺杆转速越高,剪切力越大,越有利于各组分充分融合、均匀分散,材料的综合性能就越好;但螺杆转速过大时,其摩擦大易引起PA合金的热降解,造成性能下降^[2]。螺杆挤出机喂料量过小不仅生产效率低,而且易造成螺杆处于饥饿状态,影响混炼效果,喂料量过大则停留时间短,各种组分混炼不均,也会导致材料整体性能下降^[3]。

2.7 PA合金的SEM照片

PA合金的SEM照片见图3。PA合金中基体树脂、增韧剂、增容剂分布均匀,相态连续;GF与基体树脂、增韧剂、增容剂结合较好,无明显分层现象。



a—放大 1000 倍; b—放大 5000 倍

图 3 PA 合金的 SEM 照片

2.8 最佳工艺参数、配方及产品性能

PA合金滑轮专用料的配方为:PA66(EPR27)和PA6(中粘)50%~60%;增韧剂(POE-g-MAH和EPDM-g-MAH)10%~20%;增容剂(PP-g-MAH)3%~5%;GF20%;抗氧化剂及其它助剂1%~2%。其最佳制备工艺参数见表4。

表 4 工艺参数

项 目	设定值
高混机转速 /r · min ⁻¹	860
混料时间 /min	2
主机转速 /Hz	250 ~300
切粒机转速 /Hz	12 ~18
主喂料器速率 /kg · h ⁻¹	120 ~260
螺杆真空度 /MPa	≥ -0.04
螺杆各区温度 /℃	230 ~260

在上述配方及工艺参数下生产的改性PA合金滑轮专用料的产品性能完全符合要求,具体数据见表5。

表 5 PA 合金滑轮专用料的性能指标

项 目	指标要求	实际性能
拉伸强度 /MPa	≥100	112
断裂强度 /MPa	≥100	110
拉伸弹性模量 /MPa	≥5 000	6 280
断裂伸长率 /%	≥8	9. 37
弯曲强度 /MPa	≥120	133
弯曲弹性模量 /MPa	≥4 000	4 758
简支梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	≥20	25. 27
成型收缩率 /%	0. 2 ~0. 3	0. 27
MFR /g · (10 min) ⁻¹	≥5	7. 56

3 PA 合金专用料在滑轮上的应用

研制生产的PA合金滑轮专用料经市场推广试用合格,已经成功应用在割草机滑轮制品上。产品批量应用以来,质量稳定,各项性能指标均满足割草机滑轮使用要求,已形成批量供货。

4 结论

- (1) 随着增韧剂含量的增加,PA合金的缺口冲击强度提高,但拉伸强度降低;
- (2) 随着GF用量的增加,PA合金的拉伸强度增加,但GF含量过高对制品形变和外观不利,选择GF质量分数为20%。
- (3) 加工温度、螺杆转速和喂料量对PA合金的性能影响较大。
- (4) SEM观察发现,PA合金中各组分分布均匀,相态连续;GF与其它组分结合较好,无明显分层现象。各组分相容性良好。
- (5) 研制的PA合金滑轮专用料经市场推广试

用合格,已经成功应用在割草机滑轮制品上。

参 考 文 献

[1] 罗忠富,黄锐.塑料冲击改性剂的研究进展[J].中国塑料,2000,14(4):17-20.

[2] 耿孝正.双螺杆挤出机及其应用[M].北京:中国轻工业出版社,2003:1.
[3] Todd D B.塑料混合工艺及设备[M].北京:化学工业出版社,2002:8.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF TOUGHENING NYLON
SPECIAL MATERIAL FOR PULLEY

Wang Jingjiang

(Research Institute of Liaoyang Petrochemical Company of CNPC, Liaoyang 111003, China)

ABSTRACT Strengthening and toughing nylon was prepared by using twin-screw extrusion technology. The modifying effects of nylon category, toughening agent, glass fiber and other auxiliary agent were compared, and effects of manufacturing technology on the material property were analyzed. On the basis of above analysis, optimal technological parameter and formula were determined. This material was successfully applied to cropper pulley.

KEYWORDS nylon, glass fiber, toughening agent, property, application

国产聚苯醚树脂实现产业化

近日从北京首塑新材料科技有限公司获悉,该公司与蓝星化工新材料股份有限公司芮城分公司签署合作协议,双方将联手推进国产聚苯醚(PPO)合成树脂及改性PPO(MPPO)工程塑料产业化。据悉,星新材料公司已在其年产万吨级PPO单体合成及PPO合成树脂产业化装置上成功生产出质量稳定的PPO树脂,首塑新材料公司则用PPO树脂开发成功用于电子信息、汽车等领域的MPPO系列新材料。

据介绍,国产PPO树脂实现产业化将结束国外公司长期垄断我国市场的历史,进一步推动国内电子信息、汽车、国防军工等高新技术产业的快速发展。此举对于降低PPO树脂价格、实现PPO树脂的稳定供应具有重要意义。据了解,首塑公司开发的新一代专用MPPO材料不仅具有白度好、阻光性强、油墨附着力强、耐温性好、尺寸稳定性好等特点,而且成本与现有的PC/ABS合金、进口MPPO专用料等相比具有明显的优势,迈出了国产MPPO工程塑料稳定走向市场的第一步。

据首塑公司董事长兼总经理罗道友介绍,国产PPO具有几种不同粘度规格的注射级、挤出级树脂。经与国外跨国公司的同类产品进行比较实验,国产PPO树脂不仅价格低、加工性能稳定,而且MPPO工程塑料具有比强度高、热变形温度高的特点,在耐高温导电托盘、电视机DY组件、电器接插件、接线板、汽车零部件、仪器仪表产品等方面具有广泛应用的前景,从而结束了国外在该领域的长期垄断。

(中化报)

德国用沼气制造可降解塑料

最近,德国莱比锡哈雷环境研究中心宣布,他们已研制出利用沼气和细菌制造可降解塑料的新工艺。该研究中心利用的细菌是甲烷单菌,这种细菌可在体内将甲烷进行新陈代谢,然后产生微颗粒状的聚合多羟基丁酸,这种物质经提取后可以制成塑料。聚合多羟基丁酸在物理特性上与聚乙烯和聚氯乙烯等石化塑料产品非常相似,但它易于生物降解,副产品只是水和二氧化碳,不会污染环境。生产这种塑

料所需的原料是有机废物发酵所产生的沼气,沼气中含有60%~80%的甲烷。经过培养的甲烷单菌在生物反应器中经过24h就可生产出聚合多羟基丁酸,同时产生的废水、残余物和热可以在反应器中循环使用,既节约了生产成本又可防止二次污染。

(中塑机信网)

杜邦PPA聚合物用于生产汽车车灯

世界领先的汽车车灯制造商法雷奥(Valeo)为该公司的自适应前灯系统选择了杜邦公司的Zytel HTN PPA塑料产品。这种车灯系统在大众帕萨特和雪铁龙C4等众多车型上均有所应用。该系统可以给司机提供更清晰的夜间视野,从而加强安全性。这种自适应前灯系统可以根据车辆的行驶速度和转弯角度自动改变灯光的强度和方向,从而使司机在夜间可以更清楚地看到道路弯曲的地方,夜间照明灯光强度的增高大大减小了司机在道路弯曲处及十字路口的驾驶压力和疲劳状况,这样就提高了司机在各种天气和路况下驾驶的舒适性。法雷奥设计的氙气前灯适合中、高档的驾驶速度,在道路弯曲处它可以把司机的视野距离扩大一倍。

杜邦公司在开发热塑性塑料方面走在世界的前列,它开发的塑料可以用来代替金属。随着汽车制造商在追求更轻便的、燃油效率更高的汽车,杜邦的高强度、耐高温的树脂产品可以用来代替汽车上的金属部件。用来代替法雷奥车灯系统中金属部件的高强度、耐高温的Zytel HTN PPA产品就是一个很好的例子。

(design)

PolyOne推出了两种新型TPE工程塑料应用于注塑

PolyOne推出了OnFlex-S苯乙烯嵌段共聚物和OnFlex-VTPV两种TPE。OnFlex-S是理想的软触重叠注塑产品,对PC、ABS、PA和合金基材有很好的粘结能力。此外,OnFlex-S在宽的温度范围和硬度范围(邵A10~90)内提供优异的弹性,且可着色。后者呈橡胶状的外观,具有较低的压缩变形、优异的可着色性、高的工作温度(可到135℃)、改进的耐化学药品性和低的气味,可用于汽车耐候密封和内饰、建筑物地坪、伸缩接头、消费运动装备等。

(中塑料行网)