

# 异辛酸稀土改性 MC 尼龙的研究

孙向东 孙旭东

王 庆

张慧波 叶邦格 姜 俊 胡 萍 蒋旭娇

(东北大学,沈阳 110004) (抚顺化工研究设计院,抚顺 113006)

(宁波职业技术学院,宁波 315800)

**摘要** 研究了己内酰胺在甲醇钠催化剂和甲苯二异氰酸酯助催化剂的存在下,采用异辛酸稀土改性的由阴离子开环原位聚合法制备 MC 尼龙复合材料的工艺,介绍了异辛酸稀土改性剂的制备方法,研究了异辛酸稀土改性 MC 尼龙的力学性能和热性能。结果表明,异辛酸稀土的加入可使 MC 尼龙的弯曲强度、冲击强度等力学性能得以提高;通过改性还能使制品的热稳定性、耐磨性和尺寸稳定性明显提高而吸水率大幅度降低。

**关键词** MC 尼龙 改性 己内酰胺 耐热性 异辛酸稀土

单体浇铸尼龙(MC 尼龙)是一种性能优良的工程塑料。MC 尼龙除具有一般尼龙的性能外,还具有聚合温度低、工艺简单、结晶度高、分子量且分布均匀、力学性能好、减振耐磨、自滑润、耐腐蚀、使用温度范围宽等优点,被广泛应用于机械、纺织、国防工业等领域,制作要求耐磨、耐温、防腐和密封性能好的零部件<sup>[1]</sup>。但是由于普通 MC 尼龙在使用过程中存在耐热磨损性差、吸水率高、尺寸稳定性和耐腐蚀性差等缺点,因而限制了它的应用。为此,国内外都在研究 MC 尼龙的改性,诸如以填充增强、嵌段、接枝、共聚增韧等方法来改进 MC 尼龙的性能。用稀土改性 MC 尼龙是很有发展前景的方法,据文献[2]报道,在尼龙聚合过程中加入环烷酸铈,能使硅、铁杂质含量明显减少,聚合度提高,可使制品的耐磨性提高 1 倍,耐热性提高 10℃ 以上,拉伸强度提高 70%。用它制造的齿轮、滑块、密封垫等性能均优于未加稀土的普通 MC 尼龙制品,经济效益显著。目前,稀土改性 MC 尼龙主要有两种方式<sup>[3]</sup>:一种为稀土原矿粉作填充剂来改性 MC 尼龙,主要是为了降低成本和改善性能;另一种为环烷酸混合稀土溶液改性 MC 尼龙。后一种方式由于使用的环烷酸的酸值较低(一般为 170 ~190 mg KOH/g),颜色深、杂质多、质量不稳定,造成制备的稀土添加剂颜色深、粘度大,尤其在冬天生产时,工人难以操作,更为突出的是稀土含量低、杂质多。这样,一方面会使 MC 尼龙制品的颜色加深,另一方面制品的各项性能也会受到影响。

笔者采用异辛酸替代环烷酸制备异辛酸稀土改性剂。异辛酸具有酸值高(一般为 370 mg KOH/g 左右)、颜色浅、几乎无杂质、质量稳定等优点,制备的异辛酸稀土粘度小、颜色浅、含量高、几乎无杂质、质量稳定。利用“液-液结合交换法”的合成工艺

制备异辛酸稀土的反应分三步进行,其反应式如下:

(1) 异辛酸与 NaOH 皂化生成异辛酸钠



(2) 异辛酸钠与氯化稀土反应生成异辛酸稀土盐与氯化钠



(3) 游离的羧酸分子参与稀土的配位,使它在稀溶剂中的溶解度增大,并使产品呈微酸性,以避免稀土离子的水解



笔者在 MC 尼龙聚合时加入异辛酸稀土进行改性,并研究了制备异辛酸稀土及其改性 MC 尼龙复合材料的工艺,测定了改性 MC 尼龙的力学性能和热性能等。结果表明,加入异辛酸稀土后复合材料的力学性能普遍提高,其中弯曲强度提高 44%,耐热性提高 37℃,吸水率降低 72%,MC 尼龙的尺寸稳定性和耐磨性得到改善。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

异辛酸(2-乙基己酸):工业品,酸值 371.5 mg KOH/g,含量大于等于 98%,市售;

NaOH:工业品,市售;

氯化稀土:工业品,以稀土氧化物计,含量大于等于 45%(其中  $La_2O_3$  为 34.2%、 $CeO_2$  为 48.1%、 $Pr_6O_{11}$  为 5.0%、 $Nd_2O_3$  为 12.0%、 $Sm_2O_3$  为 0.7%),市售;

溶剂油:工业品,市售;

己内酰胺:工业一级,德国道默有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI):上海试剂一厂;

甲醇钠: 上海试剂一厂。

## 1.2 主要设备

真空脱水装置<sup>[4]</sup>: 自制;

真空泵: ZY7124 型, 浙江奉化立新机电厂;

恒温鼓风干燥箱: ZJ1013 型, 浙江诸暨市实验仪器厂。

## 1.3 异辛酸稀土改性剂的制备

把一定量的异辛酸加入到带回流冷凝器、温度计和搅拌器的反应釜中, 在搅拌下加入质量分数为 0.3% 的 NaOH 水溶液, 在 85℃ 反应 30 min 之后加入溶剂油, 最后加入配制好的氯化稀土水溶液, 在 85℃ 反应 1~2 h, 静止分层后, 弃去下层水溶液, 将油相水洗至中性, 再将油相分出后蒸馏脱水, 加入溶剂油调制成需要的浓度, 即为成品。

## 1.4 异辛酸稀土改性 MC 尼龙的制备

将一定量的己内酰胺和异辛酸稀土加入反应器中, 开启真空泵减压加热熔融, 待熔体温度达 120℃ 时, 蒸馏 10~15 min, 加入甲醇钠催化剂<sup>[5]</sup>在真空下反应, 待熔体温度加热至 135~140℃ 维持 20~25 min, 解除真空和加热。加入一定量的助催化剂 TDI, 搅匀, 迅速注入已预热至 160℃ 的模具中, 在 160℃ 的恒温干燥箱中聚合 25~30 min, 冷却后脱模, 得到改性 MC 尼龙制品。其制备工艺流程见图 1。

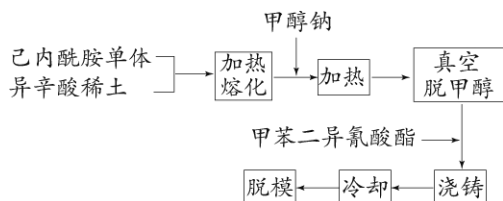


图 1 改性 MC 尼龙合成工艺流程图

## 1.5 性能测试

### (1) 单体转化率

将改性 MC 尼龙碎片置于称量瓶中, 在 150℃ 恒温干燥至恒重  $G_0$  后, 置于索式抽提器中, 以蒸馏水为溶剂抽提 7 h, 取出样品再在 150℃ 恒温干燥至恒重  $G_1$ , 计算单体转化率:

$$\text{转化率} = \frac{G_1}{G_0} \times 100\%$$

式中:  $G_0$ ——改性 MC 尼龙样品原重;

$G_1$ ——抽提掉单体后的样品重。

### (2) 力学性能

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB 9341-1988 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

压缩强度按 GB/T 1041-1992 测试。

### (3) 其它性能

吸水性按 GB/T 1034-1998 测试;

密度按 GB/T 1033-1986 测试;

热变形温度按 GB/T 1634-1989 测试;

磨损性能按 GB/T 3960-1989 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 异辛酸稀土的制备

制备异辛酸稀土时, 为防止反应中产物水解, 要加入过量的异辛酸; 为保证稀土添加剂不因残剩酸而影响改性材料的性能, 必须除去残剩酸。处理方法是在反应后的油相中加入蒸馏水, 搅拌, 待静置分层后除去下层水, 如此反复多次, 直到洗出水接近中性为止。

异辛酸稀土中水分的存在将影响己内酰胺的聚合反应, 大大降低改性 MC 尼龙的分子量, 对其性能影响很大, 有时过量的水分还会使反应完全停止, 所以在使用前必须对其进行脱水处理。笔者采用水与溶剂油共沸脱水的方法脱水。处理方法是在负压下缓慢搅拌升温, 脱水过程为 1~2 h, 直到真空度小于等于 0.09 MPa, 温度达 120℃ 为脱水终点。

### 2.2 异辛酸稀土改性 MC 尼龙的性能

#### (1) 力学性能

为了使异辛酸稀土改性 MC 尼龙的性能具有可比性, 采用相同的工艺制作了普通 MC 尼龙试样。表 1 列出异辛酸稀土改性与普通 MC 尼龙的主要力学性能。

表 1 异辛酸稀土改性与普通 MC 尼龙的主要力学性能

| 项目                          | 改性 MC 尼龙 | 普通 MC 尼龙 |
|-----------------------------|----------|----------|
| 拉伸强度 /MPa                   | 64.4     | 61.8     |
| 压缩强度 /MPa                   | 91.0     | 94.4     |
| 简支梁冲击强度 /kJ·m <sup>-2</sup> | 124.8    | 95.0     |
| 弯曲强度 /MPa                   | 193.6    | 134.9    |

从表 1 可看出, 改性 MC 尼龙的压缩强度和拉伸强度与普通 MC 尼龙大致相同, 而弯曲强度、冲击强度均有较大的提高, 特别是弯曲强度提高了 44%。

#### (2) 物理性能

表 2 列出异辛酸稀土改性与普通 MC 尼龙的主要物理性能。

从表 2 可知, 改性 MC 尼龙的热变形温度比普通 MC 尼龙提高 37℃。改性 MC 尼龙的吸水率降低

表 2 异辛酸稀土改性与普通 MC 尼龙的主要物理性能

| 项目                                     | 改性 MC 尼龙 | 普通 MC 尼龙 |
|----------------------------------------|----------|----------|
| 颜色                                     | 白        | 淡黄       |
| 密度 / $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$  | 1.166    | 1.157    |
| 吸水率 /%                                 | 0.33     | 1.19     |
| 尺寸稳定性                                  | 较好       | 较差       |
| 成型收缩率                                  | 较小       | 较大       |
| 热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$ (1.824 MPa) | 187      | 150      |
| 磨损量 /mg                                | 3.7      | 8.5      |
| 单体转化率 /%                               | 99.4     | 97.3     |

72%, 磨损量不到普通 MC 尼龙的 1/2, 同时改性 MC 尼龙的尺寸稳定性较好, 单体转化率也比普通 MC 尼龙高。这些特性有利于制件使用精度、使用寿命的提高。

3 结论

(1) 异辛酸稀土改性 MC 尼龙比普通 MC 尼龙的弯曲强度和冲击强度有提高, 弯曲强度可提高

44%。

(2) 异辛酸稀土改性 MC 尼龙比普通 MC 尼龙的热稳定性有改善, 耐热性提高 37℃。

(3) 异辛酸稀土改性 MC 尼龙的单体转化率、吸水性、成型收缩率和尺寸稳定性都得到较大改善, 吸水率降低 72%。

(4) 异辛酸稀土改性 MC 尼龙的磨损量不到普通 MC 尼龙的 1/2, 耐磨性能明显提高。

参考文献

1 刘学禄, 傅世昭. 改性 MC 尼龙管道的制备与应用. 工程塑料应用, 1998, 26(5): 14  
2 杨遇春. 稀土漫谈. 北京: 化学工业出版社, 1999.  
3 张永翔. 稀土改性铸型尼龙制备方法. CN 1323848A. 2001-11-28  
4 杨桂生. MC 尼龙合成、改性及形态: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院化学研究所, 1990.  
5 孙向东, 田桂芝, 张建新, 等. 甲醇钠催化制取 MC 尼龙. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 24

STUDY ON MC NYLON MODIFIED WITH RARE EARTH METAL ISOCTOATE

Sun Xiangdong, Sun Xudong

Wang Qing

(Northeastern University, Shenyang 110004, China) (Fushun Chemical Research and Design Institute, Fushun 113006, China)

Zhang Huibo, Ye Bangge, Jiang Jun, Hu Ping, Jiang Xujiao

(Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800, China)

**ABSTRACT** The process of preparing MC nylon composites was developed by in-situ polymerization via anionic ring-opening path using rare earth metal isoctoate in the presence of  $\text{CH}_3\text{ONa}$  catalyst and isocyanate co-catalyst. The synthetic method of rare earth metal isoctoate was presented. The mechanical and heat properties of rare earth metal isoctoate modified MC nylon have been studied. The results show that the flexural and impact strength of MC nylon are increased with filling rare earth metal isoctoate, and the stability of size, the wear resistance and the heat resistance of the modified MC nylon are obviously improved and the water absorption are distinctly decreased at the same time.

**KEYWORDS** MC nylon, modification, caprolactam, heat resistance, rare earth metal isoctoate

高新技术推动塑料制品业发展

2003 年 12 月 1 日在上海举行的 2003 亚太塑胶工业论坛上, 来自全国各地的 80 多位包括塑料加工、塑料机械、原料等领域的代表, 就我国塑料管材及中空制品的新技术及发展趋势进行了交流讨论。与会代表一致认为, 新技术、新材料和新工艺的发展是促进行业发展的第一动力。

中国包协塑料包装委员会秘书长蔡明池指出, 塑料包装材料的增长速度超过其它塑料制品的增长速度, 已成为最重要的包装材料。多层共挤技术的发展, 改变了功能性薄膜和容器的产品结构, 使其应用领域更为宽广, 并向更高技术水平的高阻隔、多功能性产品发展。塑料包装容器的发展带动了相关如塑料机械、原料的发展。

中国轻工业机械总公司许政仓在报告中指出, 近年来, 我国塑料机械技术进步表现为新产品新技术的开发速度加快, 起点变高。正是由于塑料制品应用领域加宽、塑料加工

业高速发展, 促进了作为其装备的塑料机械业的快速发展。如管材生产线, 我国从引进第一条铝塑复合管生产线后, 由于管材业的飞速发展, 仅 5 年后国内能提供铝塑管材生产线的厂家就超过了 50 家。

论坛上, 代表们交流了近几年国内塑料制品的最新技术和发展方向, 节能、环保的新产品被认为是最具发展前景的。精密挤出技术、德国克劳斯马菲公司的塑料管材生产线快速变径技术、PET 啤酒瓶的最新进展、PEN 的新应用领域等报告代表了目前国际国内塑料制品高新技术的发展方向。

与会代表还就产业发展进行了讨论, 指出国内管材生产工艺已达到国际先进水平, 产品质量低下的根本原因是市场管理混乱, 而建立健全法制法规是最佳解决方案。另外, 为了塑料制品业的可持续发展, 必须协调好塑料与环境的关系, 积极开发可环境降解塑料, 加大废弃塑料制品的回收利用力度。  
(中化)