

聚苯醚/尼龙6合金的制备及应用

徐国平

(马鞍山正得塑料科技有限公司, 马鞍山 243104)

摘要 针对聚苯醚(PPE)和尼龙6(PA6)的结构特点,通过合理选用增容体系、增韧体系及生产工艺,制备出综合性能优良的PPE/PA6合金材料,并在电子元器件中得到成功应用。

关键词 聚苯醚 尼龙6 合金 性能 应用

聚苯醚(PPE)是非结晶性化合物,其特点是耐热性、化学性能、电性能、尺寸稳定性及耐水性都十分优良,但耐油性、耐溶剂性及加工流动性差。尼龙6(PA6)是结晶性化合物,其力学性能、耐油性、耐溶剂和耐磨性以及加工流动性均十分优良,但尺寸稳定性较差,高负荷下耐热变形性较差,吸湿率高。将这两种树脂共混后,可弥补各自的缺点,成为一种新的综合性能优良的塑料合金。在国外,这种合金材料得到了较快的发展,如1982年日本旭化成公司首次实现了PPE/PA的工业化生产,1984年美国GE公司推出汽车外用板用PPE/PA合金,并推出一系列不同种类和型号的该合金产品,其他一些欧美及日本公司如巴斯夫、住友化学等都相继开发出PPE/PA合金产品,并将其广泛用于汽车工业和电子电器工业。国内开展PPE/PA合金研发的工作较晚,产品也较少,发展空间很大,积极开展PPE/PA合金的研究及推广应用是一件十分有意义的工作。

PPE与PA6分属非结晶性和结晶性化合物,分子结构的差异较大,两者互不相容,若将两者进行简单的机械共混,由于其分散相态不稳定,制得的合金及其成型制品分层、发脆,无使用价值。采用合适的增容及增韧技术是制备性能优异的PPE/PA合金的关键。最常用的方法是加入与PPE和PA均能相容或反应的物质作为增容剂,促使以PA为海相,PPE为岛相组成的合金的相界面有足够粘接力,同时使混合进一步细化并保证两相呈均匀“海-岛”结构,从而得到稳定的性能优异的合金。根据PPE和PA6的结构特点,分别选用了不同的增容和增韧体系加以试验对比,制备出性能优良的PPE/PA6合金,并将其用于电力自动化仪表中的接插件排座、排针和线圈骨架的制造,取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPE: 045, 蓝星化工新材料股份公司芮城分公

司;

PA6: M52800, 广东新会美达-DSM尼龙切片有限公司;

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯塑料(SBS): YH792, 巴陵石化;

苯乙烯-乙炔-丁二烯-苯乙烯塑料(SEBS): YH602, 巴陵石化;

乙烯-辛烯塑料(POE)接枝马来酸酐(POE-g-MAH): E518, 宁波能之光新材料有限公司;

SEBS接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH): TX-16, 南京聚星高分子材料有限公司;

苯乙烯-马来酸酐塑料(SMAH): M14, 上海事必达石化高科技有限公司;

PPE/PA增容剂: AO-05, 马鞍山天润工贸有限公司;

耐高温抗氧剂: NS-60, 上海梁典化工公司;

抗氧剂1010、抗氧剂168: 瑞士汽巴公司;

硬脂酸钙: 南京油脂化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TE-50型, 南京达利特挤出机械有限公司;

注塑机: HJ-700型, 宁波海晶塑机制造公司;

高速混合机: SHR-20型, 张家港市亿利机械公司;

微机控制电子万能试验机: WSM型, 长春智能仪器设备有限公司;

微机控制冲击试验机: JJ-20型, 长春智能仪器设备有限公司;

熔体流动速率测定仪: SRZ-400C型, 长春智能仪器设备有限公司;

微机控制热变形试验机: ZWK-3型, 深圳新三思材料检测公司。

1.3 试样制备

首先将 PPE 和 PA6 分别在 120℃和 110℃下热风干燥 4 h; 然后将 PPE、PA6、增韧剂、增容剂、抗氧化剂、润滑剂等按配方充分混合, 经同向双螺杆挤出机挤出, 造粒。挤出机料筒温度分别为 245、250、260、255、255、250℃, 机头温度为 260℃。制成的 PPE/PA6 合金粒料在 120℃下热风干燥 3 h 后, 注射成型标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
热变形温度 (HDT) 按 GB/T 1634.2 - 2004 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同增容剂对 PPE/PA6 合金力学性能和热性能的影响

研究了质量分数均为 4% 的 SMAH、SEBS-g-MAH、POE-g-MAH、AO - 05 四种增容剂对 PPE/PA6 力学和热性能的影响, 结果见表 1。

表 1 不同增容剂对 PPE/PA6 力学性能和热性能的影响 ¹⁾					
项目	未加增容剂	SMAH	SEBS-g-MAH	POE-g-MAH	AO - 05
拉伸强度 / MPa	41	45	43	43	58
断裂伸长率 / %	6	9	12	10	170
弯曲强度 / MPa	78	87	86	87	94
弯曲弹性模量 / MPa	1760	1940	1920	1890	2165
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	2.2	2.8	3.5	2.5	37
HDT / °C (1.82 MPa)	125	137	135	133	148

1) 注: PPE/PA6 合金其他材料的配比为 10% SEBS、0.1% 抗氧化剂 1010、0.2% 抗氧化剂 168、0.2% 抗氧化剂 NS - 60、0.5% 硬脂酸钙; PPE/PA6 (PPE 与 PA6 的质量比为 1:1); 下同。

由表 1 可知, 增容剂的选择是制备 PPE/PA6 的关键, 未加入增容剂时, 合金基本属于脆性材料, 并且注塑出来的试样有明显的分层现象, 无使用价值。而 SMAH、SEBS-g-MAH 由于含有能够与 PA6 中的端胺基反应的马来酸酐基团和与 PPE 结构相近的苯乙烯结构单元, 所以具有一定的增容作用, 但效果不明显, 合金的力学性能不高, 尤其是韧性较差, 使用价值不大; POE-g-MAH 由于不含苯乙烯结构单

元, 所以增容效果比 SMAH 和 SEBS-g-MAH 更差一些; AO - 05 是一种具有很高反应活性的高接枝率的以 PPE 为基体的马来酸酐接枝物, 其分子中既有高含量的能与 PA6 中的端胺基反应的马来酸酐基团, 基体又与合金中的 PPE 结构一致, 所以 PPE 与 PA6 具有很好的增容作用。笔者选用 AO - 05 作为合金的增容剂。

2.2 AO - 05 用量对 PPE/PA6 合金力学性能和热性能的影响

AO - 05 用量对 PPE/PA6 合金力学性能和热性能的影响见表 2。

项目	AO - 05 质量分数 / %				
	0	1	2	4	6
拉伸强度 / MPa	41	46	55	58	59
断裂伸长率 / %	6	19	54	170	151
弯曲强度 / MPa	78	83	89	94	91
弯曲弹性模量 / MPa	1760	1864	2053	2165	2126
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	2.2	6.8	14	37	34
HDT / °C (1.82 MPa)	125	138	145	148	150

从表 2 可以看出, 随着 AO - 05 用量的增加, 合金的力学性能和 HDT 逐步提高, 但质量分数超过 4% 后则趋于稳定。这是因为合金中不同基体之间的界面上需要有足够的与各个基体进行键合反应的增容剂, 才能形成有效的过渡层, 从而达到增容效果。超过此用量后, 超出部分被排除在界面外, 增容作用减小, 有时甚至影响合金性能, 同时增加了成本。因此笔者确定增容剂质量分数为 4%。

2.3 不同增韧剂对 PPE/PA6 合金力学性能和热性能的影响

不同增韧剂对 PPE/PA6 力学性能和热性能的影响见表 3。

表 3 不同增韧剂对 PPE/PA6 合金力学性能和热性能的影响				
项目	未加增韧剂	10% SBS	10% SEBS	10% SEBS-g-MAH
拉伸强度 / MPa	64	55	58	56
断裂伸长率 / %	42	140	170	156
弯曲强度 / MPa	101	89	94	92
弯曲弹性模量 / MPa	2369	2088	2165	2132
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	16	28	37	32
HDT / °C (1.82 MPa)	168	137	148	133

从表 3 可以看出, 与 SBS 相比, SEBS 有更好的增韧效果。而 SEBS 在极极性化如接枝 MAH 后, 增韧效果反而下降^[1], 这是因为接枝 MAH 后的 SEBS,

由于 MAH 有更高的反应活性, 易与 PA6 的端胺基反应, 导致其与 PA6 的相容性比与 PPE 的相容性更好, 因而易于分散在 PA 基体中或者 PA 与 PPE 的界面, 不能更加有效地起到增韧效果。故笔者选定 SEBS 为合金的增韧剂。

2.4 SEBS 用量对 PPE/PA6 合金力学性能和热性能的影响

SEBS 用量对 PPE/PA6 合金力学性能和热性能的影响见表 4。

表 4 SEBS 用量对 PPE/PA6 力学性能和热性能的影响

项目	SEBS 质量分数/%			
	0	5	10	15
拉伸强度 /MPa	64	61	58	49
断裂伸长率/%	42	95	170	183
弯曲强度 /MPa	101	98	94	84
弯曲弹性模量 /MPa	2369	2250	2165	1913
悬臂梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	16	28	37	39
HDT /℃ (1.82 MPa)	168	159	148	115

由表 4 可知, 随着 SEBS 用量的增加, 由于弹性体的增韧作用, 合金的断裂伸长率和冲击强度提高, 而拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量和 HDT 下降, 兼顾各种性能的平衡, 笔者选择 SEBS 的质量分数为 10%。

PREPARATION AND APPLICATION OF PPE/PA6 ALLOY

Xu Guoping

(Maanshan Zhengle Plastics Science and Technology Co. Ltd., Maanshan 243104, China)

ABSTRACT The suitable compatibilizer, toughening agent and technics was selected in accordance with the structural properties of PPE and PA6, PPE/PA6 alloy with fine property were prepared. The alloy was applied to electron component.

KEYWORDS PPE, PA6, alloy, property, application

全球一次性医疗用品需求年增长将达 5.6%

据市场调研显示, 全球对一次性医疗用品的需求将以每年 5.6% 的速度增长, 到 2014 年将达到近 1640 亿美元。

据总部设于美国克利夫兰的弗里多尼亚集团称, 其中增长最快的领域包括诊断和实验室一次性用品, 年增幅有望达到 7.1%, 到 2014 年的销售额将接近 224 亿美元。主要产品将包括血糖试条和其他糖尿病类检测用品, 以及给药装置、导管及配件和透析用品等。

其中亚太地区的需求增长将最为强劲, 在 2009 年 ~ 2014 年间的年增幅将达到 7.3%, 比该地区在 2004 年 ~ 2009 年间 8% 的年增速略有放慢。(工塑网)

巨石集团被征收反倾销税

近日获悉, 土耳其与印度对来自于中国的玻璃纤维产品发起的反倾销调查案件终裁结果已宣布。两国政府认定从中国进口的玻璃纤维产品存有倾销事实并因此对其国内产业造成损害。

2.5 PPE/PA6 合金的应用

PPE/PA6 合金综合了 PPE 和 PA6 的性能特点, 具有高耐热、高尺寸稳定性, 电性能好, 耐酸碱、油和溶剂, 力学性能优异的特性, 为此笔者将其用于电力自动化仪表中的接插件排座、排针和线圈骨架的制造, 经过近一年的使用, 这些元件在各方面均表现出优良的稳定性, 使用效果良好。

3 结论

(1) 选择合适的增容剂是制备性能优良的 PPE/PA6 合金的关键, 高反应活性高接枝率的以 PPE 为基体的马来酸酐接枝物能够满足这一要求, 而普通弹性体马来酸酐接枝物难以达到理想效果。

(2) 与其他弹性体相比, SEBS 是一种比较理想的 PPE/PA6 合金增韧剂。而极性化后的 SEBS 反而不如未极性化的 SEBS。

(3) 通过合理选材、适当的配比和生产工艺制备出的 PPE/PA6 合金材料具有优良耐热性、尺寸稳定性和电性能, 力学性能优异, 可用于各种要求较高的电子电器元器件上。

参考文献

- [1] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

土耳其决定向中国玻纤控股子公司巨石集团有限公司出口到土耳其的相关涉案产品征收 23.75% 的反倾销税, 此税率为终裁税率, 正式到期日为 2015 年 12 月 31 日, 较初裁结果中征收 38% 的临时反倾销税率大幅下调。

印度决定向巨石集团出口到印度的相关涉案产品征收的反倾销税的税率为 18.67%。此税率为终裁税率, 正式到期日为 2016 年 1 月 6 日。

据悉, 巨石集团 2009 年向印度出口的玻璃纤维产品销售金额约为 1022 万美元, 约占其全年营业收入的 2.2%。2009 年向土耳其出口的玻璃纤维产品销售金额约为 106.37 万美元, 约占其全年营业收入的 0.23%。(中聚)

泰科纳 GUR 和 GHR 产品涨价

塞拉尼斯集团旗下泰科纳工程塑料事业部近日宣布, 所有的 GUR 超高分子量聚乙烯和 GHR 高分子量聚乙烯产品将全球统一提价 18%, 从 2011 年 2 月 1 日的装船时间开始生效, 或者按照合同规定。(中化)