

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.009

MCPA-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料的制备及性能研究*曾余平¹, 周艳秀², 林轩²

(1. 广州市南方尼龙制品有限公司, 广州 510700; 2. 仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

摘要: 用原位聚合法制备了单体浇铸尼龙 (MCPA)-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料, 并对其性能进行了表征。结果表明, 聚醚和 MoS₂ 配合使用, 可显著降低 MCPA 的磨损体积并大幅度提高 MCPA 的断裂伸长率和缺口冲击强度, 但会使 MCPA 的拉伸强度和硬度降低; 随 MoS₂ 用量增加, 复合材料的拉伸强度先升后降, 断裂伸长率逐渐下降, 缺口冲击强度、硬度、密度和磨损体积基本没有变化。当 MoS₂ 质量分数为 0.5%、聚醚预聚体的质量分数为 8% 时, 复合材料具有最好的韧性和耐磨性。

关键词: 单体浇铸尼龙; 原位聚合; 聚醚; MoS₂

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0038-03

Preparation and Properties of MC Nylon-Polyether Block Copolymer / MoS₂ CompositesZeng Yuping¹, Zhou Yanxiu², Lin Xuan²

(1. Nanfang Nylon Products Co. Ltd., Guangzhou 510700, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: MC nylon (MCPA)-polyether block copolymer / MoS₂ composites were prepared by in-situ polymerization process, and their properties were investigated. The results indicate that with the use of polyether and MoS₂, wear volume of MCPA decreases significantly, elongation at break and notched impact strength improve greatly, but tensile strength and hardness decrease. With the increase of MoS₂ content, the tensile strength of the composite increases firstly and decreases lastly, elongation at break decreases but notched impact strength, hardness, density and wear volume have slight change. When the mass fraction of MoS₂ and polyether is 0.5% and 8% respectively, the composite has best toughness and wear wear resistance.

Keywords: MC nylon; in-situ polymerization; polyether; MoS₂

单体浇铸尼龙 (MCPA), 又称铸型 PA, 其制备方法为常压下将己内酰胺单体通过碱性阴离子引发聚合, 然后再浇注入模具中固化而成。MCPA 广泛用于汽车、机械、石油化工、纺织、交通、建筑、冶金等行业, 正逐步替代铜、铝、钢铁等多种金属材料^[1]。但 MCPA 还存在着韧较差、耐磨性和自润滑性欠佳等缺点。为克服 MCPA 的上述缺点, 扩大其应用范围, 科技工作者对 MCPA 的改性进行了大量的研究^[2-8]。笔者以 MoS₂ 为磨损改性剂、聚醚型预聚体为增韧剂和分散剂, 用原位聚合法制备了超韧耐磨的 MCPA-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料, 其在汽车防爆轮胎、密封垫行业、导轨等方面具有广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚: 分子量 2000, 日本三菱化学株式会社;
己内酰胺: 工业级, 浙江巨化锦纶有限公司;

NaOH: 分析纯, 广州化学试剂厂;

甲苯二异氰酸酯 (TDI): 分析纯, 上海试剂一厂;

MoS₂: 美国 Climax 公司。

1.2 主要仪器及设备

电液式万能试验机: WAD-10 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机有限责任公司;

磨损试验机: WML-76 型, 江苏江都市真威试验机械有限责任公司;

邵氏硬度计: LX-D 型, 温州山度仪器有限公司;

* 广东省省部产学研项目 (D20112706)

联系人: 林轩, 博士, 教授, 主要从事塑料改性和无机纳米材料的合成及应用等研究工作

收稿日期: 2014-05-20

电子天平:JA3003 型,上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 聚醚预聚体的制备:按文献 [8] 的方法制备 TDI 封端的聚醚预聚体。

(2) MCPA-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料试样的制备:在三口烧瓶中加入己内酰胺单体,加热熔化,升温到 120℃,抽真空脱除单体中的水分,加入一定量的催化剂 NaOH,继续抽真空脱除反应生成水,解除真空,分别加入质量分数 0.5%,1%,2% 和 4% 的 MoS₂,再加入质量分数为 8% 的聚醚预聚体,搅拌均匀,浇注入已预热到 160℃ 的模具中,恒温反应 30 min 后,冷却、脱模,然后裁切成标准试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1040-1993 测试;

硬度(邵氏 D)按 GB/T 2411-2008 测试;

密度按 GB/T 1033.1-2008 测试;

磨耗体积按 GB 1689-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

表 1 为纯 MCPA 及不同 MoS₂ 用量的 MCPA-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料的力学性能。

表 1 纯 MCPA 及不同 MoS₂ 用量的 MCPA-聚醚嵌段共聚物 /

项 目	纯 MCPA	MoS ₂ 复合材料的力学性能			
		复合材料中 MoS ₂ 质量分数 / %			
		0.5	1.0	2.0	4.0
拉伸强度 / MPa	71.9	53.7	54.2	55.7	53.4
断裂伸长率 / %	14.2	53.0	47.0	30.0	21.0
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	5.6	14.6	14.9	14.6	14.7
硬度	83	78	76	76	78

由表 1 可见:(1)与纯 MCPA 相比,复合材料的拉伸强度明显降低,下降幅度为 22.5%~25.3%,这主要是由于在刚性的 MCPA 分子链上嵌入聚醚软段所致。复合材料的拉伸强度随 MoS₂ 用量的增加呈先升后降的趋势,但变化幅度并不大,当 MoS₂ 质量分数为 2% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值,这说明 MoS₂ 粒子对 MCPA-聚醚嵌段共聚物有一定的增强作用。(2)复合材料的断裂伸长率随 MoS₂ 用量的增加逐渐降低,但均大于纯 MCPA,当 MoS₂ 质量分数为 0.5% 时,复合材料的断裂伸长率最大,比纯 MCPA 提高 273.2%。(3)复合材料的缺口冲击强度均大于纯 MCPA 基体,且不同 MoS₂ 用

量的复合材料缺口冲击强度变化不大,这说明 MoS₂ 用量对复合材料的缺口冲击强度影响不大。(4)复合材料的硬度均低于纯 MCPA 基体,且不同 MoS₂ 用量的复合材料硬度变化不大,这说明 MoS₂ 用量对 MCPA 硬度基本没有影响,复合材料硬度低于纯 MCPA 主要是由于在刚性的 MC 分子链上嵌入聚醚软段所致。

2.2 密度

表 2 为纯 MCPA 及不同 MoS₂ 用量的 MCPA-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料的密度。由表 2 可见,不同 MoS₂ 用量的复合材料及纯 MCPA 的密度均相差不大,表明 MoS₂ 用量对复合材料密度的影响不大。

表 2 纯 MCPA 及不同 MoS₂ 用量的 MCPA-聚醚嵌段共聚物 /

项 目	纯 MCPA	MoS ₂ 复合材料的密度			
		复合材料中 MoS ₂ 质量分数 / %			
		0.5	1.0	2.0	4.0
密度 / (g·cm ⁻³)	1.15	1.14	1.15	1.15	1.15

2.3 磨耗体积

表 3 为纯 MCPA 及不同 MoS₂ 用量的 MCPA-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料的磨耗体积。由表 3 可见,相比纯 MCPA,复合材料的磨耗体积大幅降低,比纯 MCPA 降低 90% 以上。这是因为 MoS₂ 与聚醚具有很好的耐磨性,所以两者配合使用可大幅提高 MCPA 的耐磨性。另外,不同 MoS₂ 用量的复合材料磨耗体积变化不大,说明 MoS₂ 用量对复合材料的磨耗体积影响也不大。

表 3 纯 MCPA 及不同 MoS₂ 用量的 MCPA-聚醚嵌段共聚物 /

项 目	纯 MCPA	MoS ₂ 复合材料的磨耗体积			
		复合材料中 MoS ₂ 质量分数 / %			
		0.5	1.0	2.0	4.0
磨耗体积 / (cm ³ ·g ⁻¹)	0.078	0.006	0.004	0.007	0.004

综上所述,MoS₂ 用量对复合材料的缺口冲击强度、硬度、密度和磨耗体积的影响均不大,当 MoS₂ 质量分数为 0.5% 时,复合材料的断裂伸长率最高,拉伸强度虽然比 MoS₂ 质量分数为 2% 的低,但两者差异很小,故可确定 MoS₂ 最适宜的质量分数为 0.5%。

3 结论

(1) MoS₂ 和聚醚配合使用,可显著降低 MCPA 的磨耗体积并大幅度提高 MCPA 的断裂伸长率和缺口冲击强度,但会使 MCPA 拉伸强度和硬度降低。

(2) 随 MoS₂ 用量增加, MCPA-聚醚嵌段共聚物/MoS₂ 复合材料的拉伸强度先升后降,断裂伸长

率逐渐下降,缺口冲击强度、硬度、密度和磨耗体积基本没有变化。

(3) 当 MoS_2 质量分数为 0.5%、聚醚预聚体的质量分数为 8% 时,复合材料具有最好的韧性和耐磨性。

参考文献

- [1] 王有槐. 铸型尼龙实用技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1994.
Wang Youhuai. MC nylon practical technique [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1994.
- [2] 王新华, 应特志, 朱培, 等. MCPA 用长链活化剂 [J]. 工程塑料应用, 2000, 28(11): 4-7.
Wang Xinhua, Ying Tezhi, Zhu Pei, et al. Long-chain active agent for MC nylon [J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(11): 4-7.
- [3] 林轩, 尹国强, 周红军. MCPA / Sm_2O_3 纳米复合材料的制备及性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 24-27.
Lin Xuan, Yin Guoqiang, Zhou Hongjun. Study on preparation and property of MC nylon / Sm_2O_3 nanocomposites [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(8): 24-27.
- [4] 周莉, 田彦文, 臧树良, 等. 纳米 ZnO 对 MCPA 结构和性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 68-72.
Zhou Li, Tian Yanwen, Zang Shuliang, et al. Impacts of nano-ZnO on the structure and properties of MC nylon [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 68-72.
- [5] Lin Xuan, Zhang Pingmin, Yin Zhoulan, et al. Study on preparation and property of La_2O_3 / MC nylon nanocomposites [J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(6): 680-684.
- [6] 黄丽丹, 林志勇, 钱浩, 等. MCPA6 / 纳米 TiO_2 原位复合材料性能研究 [J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 16-18.
Huang Lidan, Lin Zhiyong, Qian Hao, et al. Study on property of MC nylon6 / nano-meter TiO_2 in-situ composite [J]. China Plastics Industry, 2005, 33(1): 16-18.
- [7] 郑亚萍, 宁荣昌. 纳米 SiO_2 / 环氧树脂复合材料性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 148-150.
Zheng Yaping, Ning Rongchang. Study on the properties of nano- SiO_2 / epoxy composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2002, 18(5): 148-150.
- [8] 陈绮虹, 林轩, 周红军. 超韧耐磨 MCPA 的制备及性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(7): 15-17.
Chen Qihong, Lin Xuan, Zhou Hongjun. Synthesis and properties of ultra-tough and wear-resistant MC nylon [J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7): 15-17.

威格斯材料数据被加入业界领先的建模数据库

英国威格斯公司日前发布消息, 该公司生产的 3 种高性能聚醚醚酮 (PEEK) 热塑性塑料, 现已被收录到 Digimat-MX 的顶级材料和建模数据库中, 以加速应用开发进程, 同时将部件质量最轻量化和成本最优化。

存储在该数据库中的材料建模数据, 可帮助工程师对复合材料的性能状况进行研究和预测。例如, 这些材料可用于替代商用飞机上的金属部件。该软件套件出自 e-Xstream 工程公司 (隶属于 MSC 软件公司), 现在可提供威格斯 Victrex PEEK150CA30, Victrex PEEK90HMF40 以及 Victrex PEEK150GL30 的数据。

据介绍, 威格斯聚醚醚酮 Victrex PEEK150CA30 通常用来替代金属, 如铝、钛和不锈钢。碳纤维填充 30% 的材料具有很高的刚度和强度, 以及优异的阻燃性、烟雾和毒性 (FST) 排放等级。该材料已通过波音和空客的认证, 同时也符合军用规格。

经航空航天工程师认定, 相对于威格斯 Victrex PEEK150CA30 而言, Victrex PEEK90HMF40 具有更高的力学性能。在现有威格斯短纤维填充牌号中, 此高模量注塑材料具有最高的强度和刚度。除了出众的 FST 和耐化学品性能, 该材料还具有极低的黏度, 在加工具有复杂几何外形的零件时更为容易。

威格斯 Victrex PEEK150GL30 是一种填充有 30% 玻璃纤维的聚合物, 具有低黏度的特点, 可简化成型工艺。除了使加工过程受益, 该聚合物还具有均衡的强度和延展性, 可

耐电化学腐蚀, 并具有优良的 FST 性能。该玻璃填充材料通常替代尼龙、聚醚酰亚胺和铝。
(慧聪塑料网)

特种尼龙深受车企青睐

聚酰胺俗称“尼龙”, 在国内工程塑料产量中排名首位。因为技术壁垒, 国内企业大多以生产 PP, PVC, ABS 等通用塑料及改性物为主体, 而在以汽车发动机周边部件为代表的高性能改性尼龙材料市场, 一直被杜邦、巴斯夫、DSM、朗盛和罗地亚等跨国公司垄断。近几年随着汽车工业的发展, 节能以及提高安全性能逐渐成为汽车研究工作的主要方向, 具有耐油、耐热、抗震、防噪音、自熄等特点的特种尼龙受到了汽车行业的青睐。未来, 通过不断技术升级, 汽车发动机将向小型化发展, 涡轮增压技术将成为主流, 与之相匹配的耐高温尼龙材料有望迎来更大的市场。

目前, 国内尼龙市场的龙头企业主要是神马实业股份有限公司, 该公司已形成从焦化苯到尼龙 66 盐再到下游帘子布、尼龙树脂的全产业链, 并与美国英威达公司保持良好的合作关系。目前, 该公司拥有年产 30 万 t 尼龙 66 盐、13 万 t 尼龙工业丝及帘子布、15 万 t 工程塑料和 1.1 万 t 安全气囊丝产能。

此外, 东莞市意普万尼龙科技股份有限公司也是较早进军车用尼龙的企业。该公司的主要产品为改性尼龙材料, 公司产品已经批量进入汽车发动机及关键零部件市场, 国内配套系列覆盖了一汽马自达、吉利汽车、比亚迪汽车等多个品牌, 国外汽配系列已覆盖到福特、奔驰、丰田等高端车型。
(慧聪塑料网)