

超韧耐磨 MC 尼龙的制备及性能研究*

陈绮虹

林 轩 周红军

(湛江师范学院基础教育学院,湛江 524037) (仲恺农业工程学院化学化工学院,广州 510225)

摘要 以聚醚、纳米炭黑等作为单体浇注尼龙(MC 尼龙)的改性剂,采用原位聚合法制备了超韧耐磨 MC 尼龙,并对其性能进行了表征。结果表明,聚醚、纳米炭黑配合使用可大幅度提高 MC 尼龙的韧性和耐磨性;随聚醚用量的增加,MC 尼龙的断裂伸长率、缺口冲击强度提高,而拉伸强度、密度、硬度和磨耗体积降低。

关键词 MC 尼龙 聚醚 增韧 耐磨

单体浇注尼龙(MC 尼龙)是一种新型的工程塑料,具有力学性能好、减震耐磨、耐腐蚀、自润滑、耐油脂、耐化学药品、使用温度范围较宽等优点,正逐步替代铜、铝、钢铁等多种金属材料广泛应用于纺织、橡胶、石化、轧钢、矿山机械、汽车等工业部门。但由于 MC 尼龙含有强极性的酰胺基团且结晶度高,导致其存在韧性较差、耐磨性偏低等缺点,因而限制了其应用范围。因此,开展 MC 尼龙的增韧改性和提高其耐磨性研究既具有理论意义,又有实用价值。

MC 尼龙的增韧改性方法主要有 3 种:第一种是通过加入增塑剂,改变 MC 尼龙的形态相结构进行物理改性^[1];第二种是通过嵌段共聚方法对 MC 尼龙进行化学改性,即采用一种端基已被活化了的“长链活性剂”,并以此引发己内酰胺的阴离子聚合,最终获得聚酰胺嵌段共聚物^[2];第三种是通过加入无机纳米粒子,对 MC 尼龙进行增强增韧改性^[3-7]。

笔者同时采用第二种和第三种方法,以聚醚(起增韧作用)和纳米炭黑(起耐磨、增强增韧作用)作为 MC 尼龙的主要改性剂,用原位聚合法制备 MC 尼龙/聚醚嵌段聚合物/炭黑复合材料,在前期实验的基础上,固定炭黑含量为 0.25%,考察聚醚用量对材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 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,中国石化股份公司巴陵分公司;

NaOH:分析纯,汕头市光华化学厂;

甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,上海试剂一厂;

纳米炭黑:粒径约 50 nm,德国德固赛公司。

1.2 仪器及设备

超声清洗仪:SB3200 型,上海新芝生物技术研究

所;

电热鼓风干燥箱:CS101-2 型,重庆银河实验

仪器有限公司;

旋片真空泵:2XZ-2 型,浙江黄岩求精真空泵

厂;

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,承德试验机有限公司;

磨耗试验机:WML-76 型,江苏江都市真威试

验机械有限公司;

不锈钢模具:200 mm×200 mm×40 mm 和 200

mm×200 mm×20 mm,自制。

1.3 试样制备

(1)将一定量的聚醚装入干燥的三口烧瓶中,在真空度大于 0.1 MPa 和温度 110~120℃下抽真空脱水,加入一定配比的 TDI,搅拌反应一定时间,得到异氰酸根封端的大分子活化剂。

(2)将己内酰胺装入干燥的三口烧瓶中,加热熔融,在真空度大于 0.1 MPa 和温度 110~130℃下,抽真空脱水至出现大气泡,然后解除真空,加入一定量的 NaOH,继续抽真空脱水至出现大气泡,再抽 10 min,解除真空,加入炭黑色浆,再加入大分子活化剂,搅拌均匀,浇注入经 160℃预热的模具中,恒温反应 30 min,自然冷却至室温,脱模,即得到 MC 尼龙复合材料。

1.4 测试表征

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

*广东省教育部产学研结合项目(2010B090400152)、广东省科技计划项目(B2008010600013)

收稿日期:2011-05-09

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 2008 测试;
磨耗体积按 GB 1689 - 1998 测试。

2 结果与讨论

2.1 聚醚用量对复合材料力学性能的影响

(1) 聚醚用量对缺口冲击强度的影响

图 1 为复合材料的缺口冲击强度与聚醚用量的关系曲线。由图 1 可见,复合材料的缺口冲击强度随聚醚用量的增加而提高。当聚醚的质量分数大于 15% 时,复合材料已冲不断,由此说明聚醚对 MC 尼龙的改性效果非常好。复合材料的缺口冲击强度随着聚醚用量的增加迅速提高,这主要是嵌入聚醚柔性链所引起的,在聚醚改性 MC 尼龙中,引入聚醚链段,增加了内旋转的 O—C 单键数量,整个分子链可以出现更多的构象,柔性增加;另一方面,在嵌段共聚 MC 尼龙的分子结构中,聚己内酰胺硬段与聚醚软段间存在化学键,MC 尼龙微晶区之间由软段连接,起着吸收、分散能量和缓冲作用,因而复合材料的冲击性能很好。

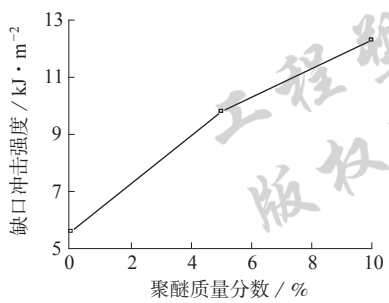


图 1 复合材料的缺口冲击强度与聚醚用量的关系

(2) 聚醚用量对拉伸强度的影响

图 2 为复合材料的拉伸强度与聚醚用量的关系曲线。由图 2 可见,复合材料的拉伸强度随着聚醚用量的增加而下降,当聚醚质量分数大于 15% 时,复合材料的拉伸强度与聚氨酯弹性体相当。这主要是聚醚的加入使 MC 尼龙的结晶度降低的结果。MC 尼龙是一种结晶度高的工程塑料,随着聚醚的加入,削弱了分子间的氢键作用,因而引起结晶度降

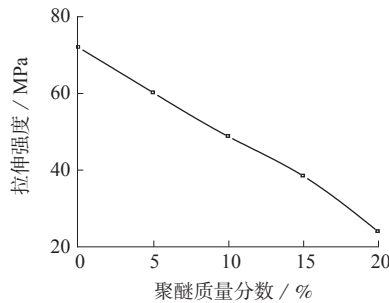


图 2 复合材料的拉伸强度与聚醚用量的关系

低,拉伸强度下降。尽管炭黑的加入可提高 MC 尼龙的拉伸强度,但由于其加入量很少,难以起到明显增强效果。

(3) 聚醚用量对断裂伸长率的影响

图 3 为复合材料的断裂伸长率与聚醚用量的关系曲线。由图 3 可见,复合材料的断裂伸长率随聚醚用量的增加而提高。当聚醚质量分数大于 15% 时,复合材料的断裂伸长率大于 200% (未断),其变化规律与冲击强度一致。

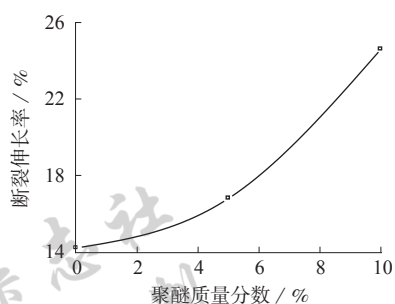


图 3 复合材料的断裂伸长率与聚醚用量的关系

(4) 聚醚用量对密度的影响

图 4 为复合材料的密度与聚醚用量的关系曲线。由图 4 可见,复合材料的密度随聚醚用量的增加而降低。但当聚醚质量分数小于 15% 时,复合材料的密度变化不大。

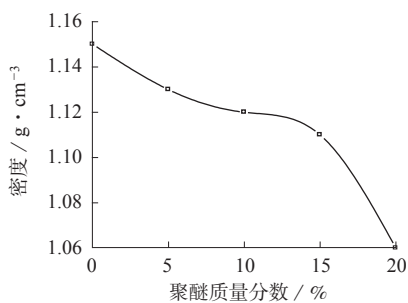


图 4 复合材料的密度与聚醚用量的关系

(5) 聚醚用量对硬度的影响

图 5 为复合材料的硬度与聚醚用量的关系曲线。由图 5 可见,复合材料的硬度随聚醚用量的增加而降低,这也是由于复合材料的结晶度下降所致。

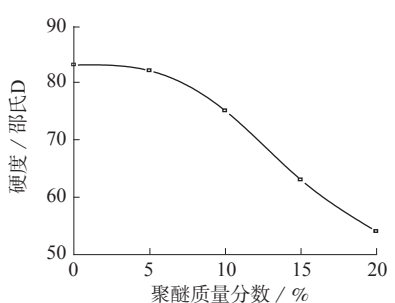


图 5 复合材料的硬度与聚醚用量的关系

2.2 聚醚用量对复合材料磨耗体积的影响

图6为复合材料的磨耗体积与聚醚用量的关系曲线。由图6可见,复合材料的磨耗体积随着聚醚用量的增加快速下降。当聚醚的质量分数为20%时,复合材料的磨耗体积与MC尼龙相比,下降了92.3%。复合材料的磨耗体积下降是聚醚和纳米炭黑协同作用的结果。

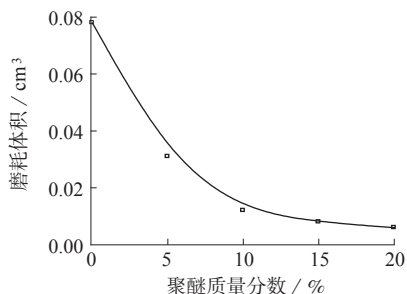


图6 复合材料的磨耗体积与聚醚用量的关系

3 结论

通过聚醚、纳米炭黑配合使用可大幅度提高MC尼龙的韧性和耐磨性;复合材料的拉伸强度、密度、硬度和磨耗体积随聚醚用量的增加而降低,而断裂伸长率、缺口冲击强度随聚醚用量的增加而提高。用该方法可制得一系列性能可调的增韧耐磨MC尼龙复合材料,该复合材料在汽车防爆轮胎、密封垫行

业将有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 孙向东, 孙旭东, 张慧波. MC尼龙改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 59-61.
- [2] Petrov P, Jankova K, Mateva R. Polyamide-6-b-polybutadiene block copolymers: Synthesis and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 711-717.
- [3] Lin X, Zhang P M, Yin Z L, et al. Study on preparation and property of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MC}$ nylon nanocomposites[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(6): 680-684.
- [4] 周莉, 臧树良, 张建中, 等. MC尼龙6/ZnO纳米复合材料的一步合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(5): 12-14.
- [5] Zheng J R, Richard W, Siegel C, et al. Polymer crystalline structure and morphology changes in nylon-6/ZnO nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41: 1033-1050.
- [6] Yan D G, Yang G S. Synthesis and properties of homogeneously dispersed polyamide 6/MWNTs nanocomposites via simultaneous in situ anionic ring-opening polymerization and compatibilization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112: 3620-3626.
- [7] Tjong S C, Bao S P. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polyamide 6/montmorillonite nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2004, 42: 2878-2891.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ULTRA-TOUGH AND WEAR-RESISTANT MC NYLON

Chen Qihong

(College of Basic Education, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524037, China)

Lin Xuan, Zhou Hongjun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT Ultra-tough and wear-resistant MC nylon were prepared by in-situ anionic polymerization process, and its mechanical properties were investigated. The results showed that the toughness and wear resistance of MC nylon could be significantly improved by addition of polyether and carbon black. With increasing of polyether content, notched impact strength and elongation at break were improved, while tensile strength, density, hardness and wear volume were decreased.

KEYWORDS MC nylon, polyether, toughing, wear-resistant

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278 传真:0531-85947355 85878057 E-mail:epa@epa1973.com