

正交实验法研制 MC 尼龙/纳米 CaCO_3 /石墨复合材料*

王玫瑰 谭寿再 孙永红

(广东轻工职业技术学院, 广州 510300)

摘要 通过正交实验法研究了 MC 尼龙/纳米 CaCO_3 /石墨复合材料的配方, 分析了纳米 CaCO_3 、石墨、催化剂 (NaOH) 和助催化剂 (TDI) 对复合材料性能的影响。结果表明, 添加适量的纳米 CaCO_3 、石墨能提高复合材料的力学性能和维卡软化温度。以加权综合评分法得出复合材料的优化配方为: 己内酰胺 100 份、NaOH 0.17 份、纳米 CaCO_3 2 份、石墨 0.40 份、甲苯二异氰酸酯 0.40 份。

关键词 正交实验 MC 尼龙 纳米 CaCO_3 石墨

MC 尼龙具有质量轻、力学性能好、自润滑、耐磨、抗震吸音、耐油、耐弱酸弱碱及一些有机溶剂、生产工艺简单、成本低、可以直接浇铸成型等优良的综合性能, 特别适合于生产大型、多品种和小批量的制品。因此在工业中大量地替代钢、铜、铝等金属材料制作轴瓦、轴套、齿轮、齿条、蜗轮、滑轮、织机梭子、螺旋桨、各种密封件等机械零部件。但 MC 尼龙也存在一些缺点, 如热稳定性和尺寸稳定性较差, 在高负荷下使用时自润滑性、耐磨损性不佳, 强度和刚度与金属相比还有较大的差距。因此, 为满足工业应用的需要, MC 尼龙的改性研究已成为目前研究的热点^[1-3]。纳米材料具有独特的小尺寸效应、表面效应等特性, 显示出许多常规材料不具有的性能, 克服了传统填料含量高、加工性能差、各种性能不能兼顾等缺点。随着纳米粉体制备技术的日趋成熟, 纳米材料被越来越多地作为分散体应用到聚合物中。近年来以纳米材料为增强体的复合材料受到人们的普遍关注, 已成为复合材料研究的热点, 各国投入了大量的人力和物力, 将其列为近期的高科技开发项目。但是, 由于无机纳米材料的强极性及其纳米粉体的表面能效应, 使得在制备纳米复合材料过程中其粒子容易形成二次粒子团聚, 难以达到纳米级的均匀分散, 严重影响了纳米材料功能性的发挥, 所以目前很多成果还停留在实验室阶段, 未能形成产业化生产。另外, 目前报道较多的无机纳米复合材料主要采用单一组分的纳米粉体, 而多组分无机纳米材料协同增强的报道极少^[4-6]。

笔者以纳米 CaCO_3 和石墨为增强改性剂, 制备了 MC 尼龙/纳米 CaCO_3 /石墨三元复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

己内酰胺: 工业级, 巨化集团公司;

甲苯二异氰酸酯 (TDI): 工业分装, 德国拜耳公司;

NaOH: 化学纯, 天津市化学试剂三厂;

纳米 CaCO_3 : CC-R, 广东恩平市嘉维化工实业有限公司;

胶体石墨: F-0, 上海胶体化工厂;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京曙光化工厂。

1.2 仪器及设备

电热恒温干燥箱: GF-2 型, 广州东方红医疗器械厂;

旋片式真空泵: 2X-4A 型, 广东真空设备厂;

超声波清洗机: KWT-1006 型, 深圳市科伟达超声波设备有限公司;

磁力搅拌器: RHbasic2 型, 广州仪科实验室技术有限公司;

真空干燥箱: DZF-6030A 型, 上海一恒科技有限公司;

万能制样机: 2HY-W 型, 河北省承德市试验机总厂;

电动塑料洛氏硬度计: XHRD-150 型, 山东莱州试验机总厂;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

电子万能试验机: CMT-4204 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

维卡软化温度测定仪: ZWK-4 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): XL-30 FEG 型, 荷兰 Philips 公司。

* 广东省科技工业攻关项目 (2004B10301031)

收稿日期: 2007-08-10

1.3 试样制备

MC 尼龙纳米复合材料合成装置如图 1 所示。

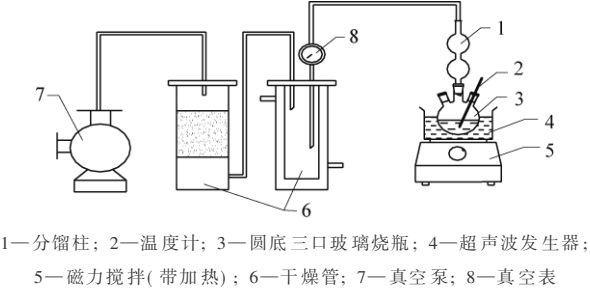


图 1 材料合成装置图

把纳米 CaCO₃、石墨和己内酰胺加入三口烧瓶中,加热至己内酰胺部分熔融(125℃左右)时,开始抽真空脱水,同时超声波振荡并搅拌;脱水 15 min 后,加入催化剂 NaOH,继续抽真空,使熔融料保持沸腾反应,控制温度在 135 ~140℃,反应 25 min,加入助催化剂 TDI,搅拌均匀,浇入已加热至 170 ~175℃的钢模具中,连同模具放入 175℃烘箱内聚合。待完全聚合后关闭烘箱电源,在烘箱中自由冷却,待模具冷却至室温后,即可脱模取出制品,按测试项目要求制备相应的试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率

10.0 mm/min;
弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试,试验速率 2.0 mm/min;
维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试,升温速率 12℃/6 min,负荷 49 N;
洛氏硬度按 GB 9342-1988 测试,载荷 980 N;
简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,A 型缺口 I 型试样;

复合材料结构形态分析:将冲断试样断面真空喷金后在 SEM 下观察,加速电压 15.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 正交表设计与实验结果

根据前期探索性实验的结果,设计了 L₉(3⁴) 正交实验表,以催化剂 NaOH(A)、纳米 CaCO₃(B)、胶体石墨(C)、助催化剂 TDI(D) 作为主要影响因素进行研究,结果见表 1~表 3。

表 1 实验因素与水平

水平	因 素			
	A	B	C	D
1	0.16	3.0	0.3	0.50
2	0.17	2.0	0.6	0.45
3	0.18	1.0	0.9	0.40

注:配方以质量份表示,己内酰胺为 100 份。

表 2 正交实验表

A 用量/ 份	B 用量/ 份	C 用量/ 份	D 用量/ 份	维卡软化温 度/℃	冲击强度/ kJ·m ⁻²	硬度 (HRM)	断裂伸 长率/%	拉伸强度/ MPa	拉伸弹性模 量/GPa	弯曲强度/ MPa	综合 指标
0.16	3.0	0.3	0.50	217.5	5.6	77.2	17.0	71.9	3.3	69.3	116.1
0.16	2.0	0.6	0.45	224.5	7.4	83.2	19.1	74.3	3.4	73.4	121.0
0.16	1.0	0.9	0.40	218.0	5.6	77.8	9.7	73.0	2.8	76.5	118.2
0.17	3.0	0.6	0.40	225.0	6.8	80.1	7.3	73.9	3.3	80.6	121.8
0.17	2.0	0.9	0.50	224.0	7.3	79.2	5.9	69.8	3.6	81.2	120.2
0.17	1.0	0.3	0.45	214.5	7.0	81.2	16.2	78.6	2.9	74.4	119.0
0.18	3.0	0.9	0.45	223.5	4.7	77.5	6.2	67.7	3.7	75.2	117.9
0.18	2.0	0.3	0.40	218.0	6.8	84.6	12.0	74.8	3.1	77.6	120.3
0.18	1.0	0.6	0.50	218.5	7.2	78.5	7.3	68.4	3.2	73.6	116.5

2.2 实验配方对复合材料性能的影响

(1) 对拉伸性能影响

从表 3 可见,石墨是影响复合材料拉伸强度和断裂伸长率的主要因素,其次是 NaOH 和 TDI,纳米 CaCO₃对材料拉伸弹性模量的影响最为明显。

在实验范围内,加入 0.17 份 NaOH 时复合材料的拉伸强度有最大值;随着 NaOH 用量的增加,复合材料的拉伸弹性模量略有增大,而断裂伸长率则降低。这是因为 NaOH 提供反应需要的阴离子,随着 NaOH 用量的增加,体系中阴离子的浓度增加,反应

速度加快,影响复合材料的结晶,可能形成较大的球晶结构所致。随着纳米 CaCO₃用量的增加,复合材料的拉伸强度降低,而拉伸弹性模量增加,当纳米 CaCO₃用量为 2.0 份时断裂伸长率有最大值。由此可见,适量的纳米 CaCO₃可以提高复合材料的韧性,这与刚性粒子对聚合物 强增韧的机理一致^[7]。随着石墨用量的增加,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率降低,而拉伸弹性模量有明显的提高。随着 TDI 用量的增加,复合材料的拉伸强度降低,当 TDI 用量为 0.45 份时复合材料的拉伸弹性模量、断裂伸

表 3 正交实验极差分析

因素	水平	维卡软化 温度 /℃	冲击强度 / kJ · m ⁻²	硬度 (HRM)	断裂伸长 率 /%	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性 模量 /GPa	弯曲强度 / MPa	综合 指标
A	0.16	220.0	6.2	79.4	15.2	73.1	3.1	73.1	118.4
	0.17	221.2	7.0	80.2	9.8	74.1	3.2	78.7	120.4
	0.18	220.0	6.2	80.2	8.5	70.3	3.3	75.5	118.2
极差	R	1.2	0.8	0.8	6.7	3.8	0.2	5.7	2.2
B	3.0	222.0	5.7	78.3	10.1	71.2	3.4	75.0	118.6
	2.0	222.2	7.2	82.3	12.3	73.0	3.3	77.4	120.5
	1.0	217.0	6.6	79.2	11.1	73.3	3.0	74.8	117.9
极差	R	5.2	1.5	4.1	2.2	2.2	0.5	2.6	2.6
C	0.3	216.7	6.5	81.0	15.1	75.1	3.1	73.8	118.5
	0.6	222.7	7.1	80.6	11.2	72.2	3.3	75.9	119.7
	0.9	221.8	5.9	78.2	7.2	70.2	3.4	77.6	118.8
极差	R	6.0	1.3	2.8	7.8	4.9	0.3	3.9	1.3
D	0.50	220.0	6.7	78.3	10.0	70.0	3.3	74.7	117.6
	0.45	220.8	6.4	80.6	13.8	73.5	3.3	74.3	119.3
	0.40	220.3	6.4	80.8	9.6	73.9	3.0	78.2	120.1
极差	R	0.8	0.3	2.5	4.2	3.8	0.3	3.9	2.5

长率有最大值。这是因为 TDI 主要是提供反应活性中心,TDI 用量的增加使得反应活性点增多,形成的支链增多,MC 尼龙分子量降低,致使材料的拉伸强度降低。

(2) 对冲击强度的影响

当 NaOH、纳米 CaCO₃、石墨和 TDI 的用量分别为 0.17、2.0、0.6、0.50 份时,复合材料的冲击强度有最大值,其中纳米 CaCO₃ 对复合材料的冲击强度的影响最大。复合材料的冲击强度随 TDI 用量的增加而略有提高,其原因也是因 TDI 用量增加而使 MC 尼龙分子量降低所致。

(3) 对弯曲强度的影响

当 NaOH、纳米 CaCO₃、石墨和 TDI 的用量分别为 0.17、2.0、0.9、0.40 份时复合材料的弯曲强度最大。其中影响弯曲强度的主要因素为 NaOH,其它依次为石墨、TDI、纳米 CaCO₃。

(4) 对硬度的影响

配方中各因素对硬度影响大小的次序分别是纳米CaCO₃、石墨、TDI 和 NaOH。在实验范围内,NaOH 对复合材料的硬度几乎没影响;当纳米CaCO₃ 用量为 2.0 份时,复合材料的硬度有最大值;随着石墨用量的增加,材料的硬度呈降低趋势,可能是由于石墨本身的硬度较低,同时无机粉体的用量越多,则越容易团聚而造成基体性能变差;复合材料的硬度随 TDI 用量的增加而降低,因为 TDI 用量增加时,材料的分子量降低,因此硬度也降低。

(5) 对维卡软化温度的影响

在实验范围内,当 NaOH、纳米 CaCO₃、石墨和 TDI 的用量分别为0.17、2.0、0.6、0.40 份时,复合材料的维卡软化温度有最大值。其中石墨、纳米

CaCO₃对维卡软化温度影响较大,这是因为石墨、纳米 CaCO₃的耐热性高于尼龙基体,因此添加适量的石墨、纳米 CaCO₃能够明显提高材料的耐热温度。

2.3 优化配方与性能

在多指标正交试验中,一般采用加权综合计分法优选试验配方。综合考虑复合材料的使用对各性能的要求,以维卡软化温度、拉伸强度的权重各占 30%,硬度、弯曲强度各 20%,按公式^[8]: $Y_i = b_{i1}Y_{i1} + b_{i2}Y_{i2} + \cdots + b_{ij}Y_{ij}$ 分别求取各次试验的综合指标 (结果见表 2)。

各因素水平对综合指标的影响如图 2 所示。由图 2 可以得出复合材料的优化配方是: NaOH 0.17 份、纳米 CaCO₃2.0 份、石墨 0.6 份、TDI 0.4 份。

表 4 列出优化 MC 尼龙/纳米 CaCO₃/石墨复合材料的性能。从表 4 可见,该复合材料的主要性能比原实验配方都有较大的提高。

表 4 优化的 MC 尼龙/纳米 CaCO₃/石墨复合材料的性能

维卡软化温度 /℃	冲击强度 /kJ · m ⁻²	硬度 (HRM)	断裂伸长率 /%
223	13.3	79.8	9.4
拉伸强度 /MPa	拉伸弹性模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	综合性能
80.2	3.7	129.1	132.7

图 3 是优化的 MC 尼龙/纳米 CaCO₃/石墨复合材料试样冲击断面的 SEM 照片。从图 3 可见,从宏观上讲纳米 CaCO₃ 在 MC 尼龙中的分散基本上是均匀的,而且明显有脱落现象,但微观上也存在局部纳米团聚现象,这是影响材料的力学性能提高更多的主要原因之一。

3 结论

在 MC 尼龙聚合过程中,添加适量的纳米CaCO₃

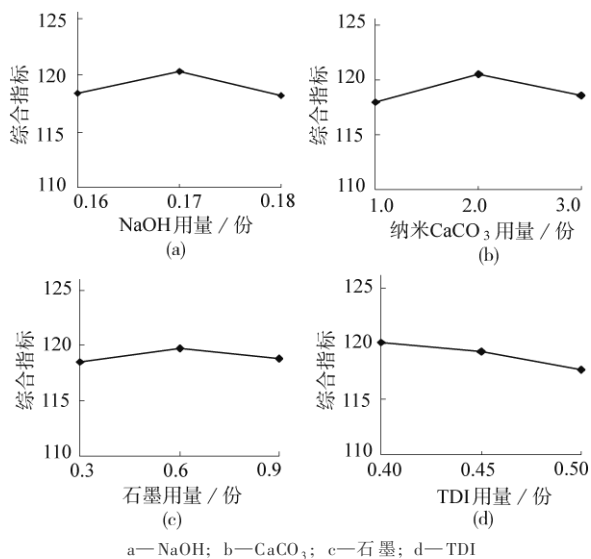
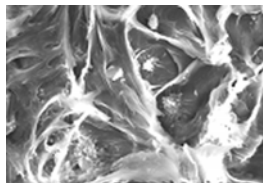


图2 各因素水平对复合材料综合性能的影响

图3 MC 尼龙/纳米 CaCO_3 /石墨复合材料的 SEM 照片

和石墨可以有效地改善复合材料的性能,起到增

强增韧的效果,提高其维卡软化温度、冲击强度、弯曲强度、硬度和拉伸弹性模量。SEM 照片显示,纳米粉体在 MC 尼龙中宏观上基本分散均匀,而且有较好相容性。以加权综合计分法得到的复合材料的优化配方为:己内酰胺 100 份、NaOH 0.17 份、纳米 CaCO_3 2.0 份、石墨 0.6 份、TDI 0.40 份。

参考文献

- [1] 叶绑格,姜俊,胡萍,等.超细滑石粉改性 MC 尼龙的研究[J].工程塑料应用,2004,32(10):23-25.
- [2] 谭寿再,王玫瑰,孙永红.MC 尼龙的改性研究[J].广东轻工职业技术学院学报,2006,5(2):1-4.
- [3] 谭寿再,王玫瑰,孙永红,等.MC 尼龙/OMMT 纳米复合材料的研制[J].工程塑料应用,2006,34(11):4-8.
- [4] 黄丽丹,林志勇,钱浩,等.MC 尼龙 6/纳米 TiO_2 原位纳米复合材料性能研究[J].塑料工业,2005,33(1):6-18.
- [5] 蒋美丽.高分子材料的纳米技术改性与应用[J].塑料科技,2004,32(5):34-38.
- [6] 张龙彬,朱光明.无机刚性粒子增韧聚合物研究进展[J].化工新型材料,2005,33(10):25-28.
- [7] 张以河,付绍云,李国耀,等.聚合物基纳米复合材料的增韧增强机理[J].高技术通讯,2004,14(5):99-105.
- [8] 吴亮,杨大锦.EXCEL 与化学化工试验数据处理[M].北京:化学工业出版社,2004:231-232.

RESEARCH ON THE MC NYLON/NANO- CaCO_3 /GRAPHITE COMPOSITES BY USING THE ORTHOGONAL TESTING METHOD

Wang Meigui, Tan Shouzai, Sun Yonghong

(Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT By using the orthogonal testing method, the experimental formula of the MC nylon/nano- CaCO_3 /graphite composites were studied, the influence of the nano- CaCO_3 , graphite, catalyst (NaOH) and promoter (TDI) compound materials on the composites were also analyzed. The result indicated that adding right amount of nano- CaCO_3 and graphite may enhance the mechanical strength and the uygur card softening point of the composite. The optimized experimental formula was obtained after the experimental results were analyzed with the synthetical weighted mark method. It was caprolactam 100 (mass ratios, similarly hereinafter), catalyst (NaOH) 0.17, nano- CaCO_3 2, graphite 0.60, TDI 0.40.

KEYWORDS orthogonal experiment, MC nylon, nano- CaCO_3 , graphite

杜邦工程塑料部宣布全球调高售价

近日从东京获悉,杜邦工程塑料部宣布提高其热塑性树脂售价,新的售价将由 2007 年 11 月 1 日起生效,所影响的地区包括北美、南美、欧洲、中东、非洲和亚太地区。调高售价的通用级热塑性树脂有:①杜邦™ Zytel 尼龙及 Minlon 产品,亚太地区售价为 0.25 美元/kg;②杜邦™ Crastin PBT 材料,亚太地区售价为 0.25 美元/kg;③杜邦™ Delrin 聚甲醛,亚太地区售价为 0.20 美元/kg;④杜邦™ Hytrel 热塑性聚酯弹性体,亚太地区售价为 0.25 美元/kg;⑤杜邦™ Zytel HTN 高性能聚酰胺、Rynite PET、Zenite LCP 和 Thermx 高性能聚酯,亚太地区售价为 0.25 美元/kg。而热

塑性树脂的特殊级别与颜色级别将有更大的增幅。由于原料及能源价格上升,加上市场对高性能材料的强大需求,以及为满足客户要求而开拓的全球创新产品、技术、应用开发能力等因素,调高售价实在无可避免。(张群瑛)

上海石化高光泽耐热型聚丙烯专用料通过测试

上海石化公司自主研发的高光泽、耐热型聚丙烯 (PP) 专用料,经美国相关机构的等级测试,产品完全符合欧盟 RoHS 指令要求,产品的卫生性、安全性和阻燃性符合国际标准要求,综合性能达到国外同类产品的水平,为产品“走出去”打下基础。此外所研制的高速双向拉伸 PP 薄膜专用料等一系列专用料也有较快发展。(代芳)