

陶瓷微珠改性 MC 尼龙的研究^{*}

张慧波 孙向东 陈亚东

(宁波职业技术学院, 宁波 315800)

摘要 考察了陶瓷微珠对 MC 尼龙的物理、力学性能的影响。结果表明,陶瓷微珠改性 MC 尼龙的物理、力学性能优良。当陶瓷微珠的质量分数为 10% 时,制品的收缩率下降,热变形温度提高 25℃ 以上,制品具有填料分布均匀、外观光泽性好等优点;弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度都有所提高,其中弯曲强度提高 15% 以上,冲击强度也提高 7% 以上。综合考虑,质量分数 10% 的 DT 型陶瓷微珠改性 MC 尼龙的力学性能比较理想。

关键词 MC 尼龙 改性 己内酰胺 陶瓷微珠

MC 尼龙,也称浇铸尼龙,它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、分子量大且分布均匀、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,广泛应用于机械、纺织、国防工业等领域要求耐磨、耐温、防腐和密封性能好的零部件^[1]。但是与金属材料相比,普通 MC 尼龙的强度和模量均较低、尺寸稳定性差、耐热性较差,且难以承受重载荷,所以限制了其应用范围。为此,国内外都在研究 MC 尼龙的改性,诸如填充增强、嵌段、接枝、共聚增韧等,并在工业上得到应用。

陶瓷微珠颗粒作为填料填充改性 合物,除可降低成本外,还可以提高或改善填充聚合物的性质,如刚度、硬度、耐热性、热膨胀性、摩擦学性能、电性能、密度、颜色和不透明性等^[2~5],还能提高材料的流动性、保证产品尺寸稳定性、防止后翘曲、降低吸水性和收缩率,提高抗压性、弯曲弹性模量和热变形温度。

将陶瓷微珠颗粒作为填料改性 MC 尼龙还未见报道。笔者考察了陶瓷微珠颗粒在 MC 尼龙中的作用,尤其是对力学性能的影响。MC 尼龙是一种结晶性高分子,当在其中加入陶瓷微珠时,MC 尼龙的高分子链便优先以陶瓷微珠的表面和缺陷点为异相成核点,进行异相结晶。另外,陶瓷微珠表面有较高的表面能,可以吸附 MC 尼龙的分子链,也有利于结晶的进行。在聚合过程中,开始体系的粘度很小,分子的扩散和分子链的转动很容易,而加入陶瓷微珠后,由于陶瓷微珠表面的吸附会限制分子链的自由运动,从而会影响聚合反应的历程,影响到 MC 尼龙的平均分子量及其分布。所以,MC 尼龙中陶瓷微珠不仅仅是起异相成核和物理增强的作用,这同其它聚合物在粘流态下与颗粒填料及纤维共混制备复

合材料有重要的区别。再者研究聚合过程中颗粒填料表面的物理、化学作用对复合材料的制备和性能有重要的理论与实际意义。

1 实验部分

1.1 原材料

陶瓷微珠:DTA、DT、H 型,粒径 5 μm,上海格润亚纳米材料有限公司;

己内酰胺:工业级,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

己内酰胺真空脱水装置:自制;

真空泵:ZY7124 型,奉化立新机电厂;

恒温鼓风干燥箱:ZJ1013 型,诸暨市实验仪器厂;

箱式电阻炉: SX2-4-10 型,嘉兴市新滕东成仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 工艺流程

制备陶瓷微珠改性 MC 尼龙的工艺流程见图 1。

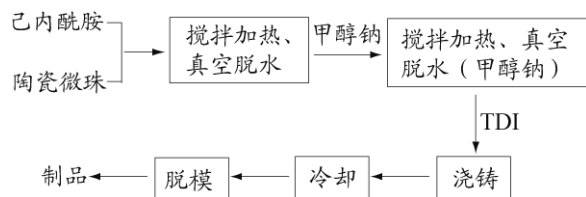


图1 陶瓷微珠改性 MC 尼龙制备工艺流程图

(2) 工艺过程

将一定量的己内酰胺、陶瓷微珠加入反应器中,

^{*} 浙江省教育厅科研项目(20041305)

收稿日期:2006-05-12

开启真空泵减压搅拌、加热, 己内酰胺熔化后, 在 120℃ ~140℃脱水 10 ~15 min。然后解除真空, 加入催化剂甲醇钠, 在真空下反应, 在 140℃左右维持 10 ~20 min 后解除真空, 迅速加入配比量的助催化剂 TDI, 搅匀, 浇注入已预热至 170℃的模具中, 在 170℃恒温干燥箱中聚合 25 ~30 min, 冷却后脱模, 得到 MC 尼龙棒。最后经后加工制成标准试样。

1.4 性能测试

单体转换率测定: 将 MC 尼龙样品置于称量瓶中, 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 , 计算转化率 $X^{[6]}$:

$$X = \frac{G_1}{G_0} \times 100\%$$

- 吸水性按 GB/T 1034 - 1998 测定;
- 密度按 GB/T 1033 - 1986 测定;
- 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测定;
- 弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测定;
- 冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测定;
- 压缩强度按 GB/T 1041 - 1992 测定;
- 热变形温度按 GB/T 1634 - 2004 测定;
- 磨损性能按 GB/T 3960 - 1983 测定;
- 填料含量按 GB/T 2577 - 2005 测定。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷微珠的物理性能

陶瓷微珠的性能取决于其组成, 陶瓷微珠的成分主要由 SiO₂ 和 Al₂O₃ 组成, 属于硅酸铝陶瓷系列, 其粒度、形貌如图 2 所示。

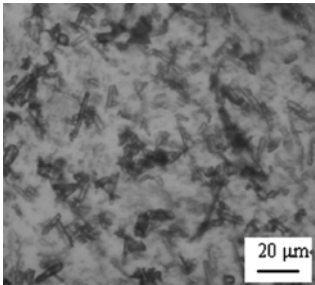


图 2 陶瓷微珠的显微镜照片

表 1、表 2 是上海格润亚纳米材料有限公司生产的陶瓷微珠的主要化学成分和物理性能。

表 1 陶瓷微珠的主要化学成分

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
质量分数 / %	53.70	44.97	0.25	0.20	0.30	0.15	0.04	0.13

表 2 陶瓷微珠的主要物理性能

项 目	数 值	项 目	数 值
粒度 / μm	0.2 ~0.4	莫氏硬度	5 ~7
pH 值	6 ~7	烧蚀率 / %	<1
堆积密度 / g · cm ⁻³	1.0 ~1.8	导热系数 / W · (m · K) ⁻¹	0.09 ~0.15
耐火度 / °C	1 200 ~1 750	压缩强度 / MPa	100 ~800
介电常数 (ε)	2.3 ~2.4	体积电阻率 / Ω · cm	1 500
吸油值 / g · (100g) ⁻¹	28 ~35	比表面积 / m ² · g ⁻¹	1.9 (10 μm)
反射率 / %	16 ~17	光漫射 / %	85 ~90

2.2 陶瓷微珠在 MC 尼龙中的垂直分布状况

陶瓷微珠在 MC 尼龙中的分布均匀性对复合材料的质量影响较大, 如果分布不均匀, 会出现复合材料内部应力不均, 从而使材料容易变形, 尺寸稳定性差, 还会导致材料各部分的性能差异等不良现象。为此, 笔者测定了陶瓷微珠在 MC 尼龙中的垂直分布状况。采取静态浇铸工艺制取不同型号的陶瓷微珠质量分数均为 10% 的改性 MC 尼龙棒(20 mm × 220 mm)。自下而上在 50、120、210 mm 附近取样, 分析 MC 尼龙中的陶瓷微珠含量, 其结果如表 3 所示。

表 3 陶瓷微珠在 MC 尼龙中的垂直分布状况 %

取样位置 / mm	陶瓷微珠型号		
	DTA	DT	H
50	9.53	9.25	8.94
120	9.12	8.96	8.62
210	8.76	8.92	8.46

从表 2 可见, 质量分数 10% 的陶瓷微珠在 MC 尼龙棒中的垂直分布状况良好, 因此选用质量分数 10% 的陶瓷微珠比较适宜。

2.3 陶瓷微珠改性 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的力学性能

采用相同的工艺制备普通 MC 尼龙和不同型号的陶瓷微珠质量分数均为 10% 的改性 MC 尼龙试样。表 4 列出陶瓷微珠改性 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的力学性能比较。

表 4 陶瓷微珠改性 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的力学性能

项 目	陶瓷微珠型号			普通 MC 尼龙
	DTA	DT	H	
拉伸强度 / MPa	53.2	61.1	46.4	55.5
弯曲强度 / MPa	86.6	85.5	76.1	74.4
弯曲弹性模量 / MPa	1 932	1 598	1 468	1 196
断裂伸长率 / %	2.9	3.72	4.5	11.2
冲击强度 / kJ · m ⁻²	171.7	175.1	185.6	159.6

由表 4 可以看出, 与普通 MC 尼龙相比, 不同型

号的质量分数分别为 10% 的陶瓷微珠改性 MC 尼龙的弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度都有所提高,其中 DTA 型、DT 型陶瓷微珠改性 MC 尼龙的弯曲强度分别提高了 16.40% 和 15.45%,DTA 型、DT 型、H 型陶瓷微珠改性 MC 尼龙的冲击强度分别提高了 7.58%、9.71% 和 16.29%;DT 型陶瓷微珠改性 MC 尼龙的拉伸强度略有提高,其它两种均有所下降,其中 H 型的下降了 16.40%;断裂伸长率都下降很大。综合考虑,质量分数 10% 的 DT 型陶瓷微珠改性 MC 尼龙的力学性能比较理想。

2.4 陶瓷微珠改性 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的物理性能

表 5 列出添加不同型号的质量分数均为 10% 的陶瓷微珠改性 MC 尼龙和普通 MC 尼龙的主要物理性能。

表 5 陶瓷微珠改性 MC 尼龙和普通 MC 尼龙的主要物理性能

项 目	陶瓷微珠型号			普通 MC 尼龙
	DTA	DT	H	
制品颜色	乳白	乳白	浅咖啡	淡黄
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.19	1.19	1.18	1.15
吸水率 / %	0.35	0.36	0.42	0.63
尺寸稳定性	较好	较好	较好	较差
收缩率	较小	较小	较小	较大
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$ (1.824 MPa)	179	186	177	150
磨损量 / mg	3.7	3.9	3.6	8.5
单体转化率 / %	99.40	99.35	99.50	97.30

从表 5 可知,陶瓷微珠改性 MC 尼龙的热变形温度和单体转化率均明显提高,热变形温度提高 25℃ 以上;其吸水率降低接近 50%,磨损量仅为普通 MC 尼龙的 1/2 以下,同时改性 MC 尼龙的尺寸稳定性较好。这些特性都有利于制品使用精度、使用寿命的改善。

2.5 陶瓷微珠改性 MC 尼龙的微观形貌

图 3 为添加不同型号的质量分数均为 10% 的陶瓷微珠改性 MC 尼龙试样的断口 SEM 照片。

图 3 清楚地显示了 MC 尼龙基体与陶瓷微珠之间结合的状况。陶瓷微珠在 MC 尼龙基体中分布比较均匀,陶瓷微珠与 MC 尼龙两相界面模糊,说明陶瓷微珠与 MC 尼龙已较好地结合。

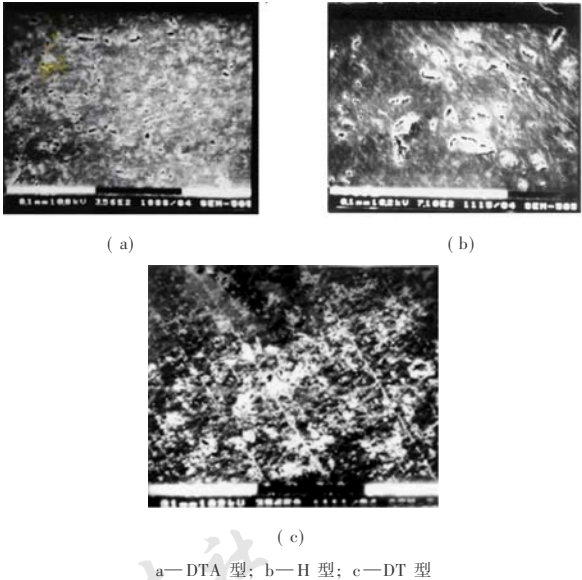


图 3 陶瓷微珠改性 MC 尼龙试样的断口 SEM 照片

3 结论

- (1) 粒度 5 μm 的陶瓷微珠在 MC 尼龙中的质量分数达到 10% 的时候,其制品具有填料分布均匀、颜色浅、外观光泽性好等优点。
- (2) 陶瓷微珠改性 MC 尼龙的单体转化率、吸水率、收缩率和尺寸稳定性都得到较大改善。
- (3) 陶瓷微珠改性 MC 尼龙的力学性能与普通 MC 尼龙相比,其弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度增加,但陶瓷微珠改性 MC 尼龙的断裂伸长率下降很大。
- (4) DT 型陶瓷微珠是 MC 尼龙的一种良好的改性填料。在不改变原有工艺的前提下,DT 型陶瓷微珠改性 MC 尼龙力学性能较好,并可降低成本,可给企业带来经济效益。

参考文献

1 刘学禄,傅世昭,王青思,等.改性 MC 尼龙管道的制备与应用.工程塑料应用,1998,25(5):14

2 林启昭.高分子复合材料及其应用.北京:中国铁道出版社,1988.

3 S. K. 巴塔查里亚.金属填充聚合物性能和应用.杨大译.北京:中国石化出版社,1992.

4 刘伯元,徐同考.金属填料在塑料工业中的应用.塑料加工,1997,25(2):17

5 邵强.塑料用填料的功能开发和利用.塑料加工,1997,25(2):11

6 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

ABSTRACT The effect of the addition of ceramic microspheres on the mechanical properties and filler distribution of MC nylon composite were studied. The results showed that ceramic microspheres reinforced MC nylon composite had good physical and mechanical properties. The shrinkage of MC nylon products being reinforced by 10 % of ceramic microspheres decreased, and their heat distortion temperature increased over 25 ℃. The filler distributed uniformly in the composite and products prepared from the composite exhibited excellent outlook brightness. The composite had higher flexure strength (15% higher) , flexure modulus, and impact toughness (7% higher) . The MC nylon composite being reinforced by 10% of ceramic microspheres had the satisfying mechanical properties.

KEYWORDS MC nylon, modification, hexamethylphosphoramide, ceramic microspheres

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》出版了

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》共收录论文 100 篇, 尤其突出了中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 塑料分析测试新技术、新仪器, 塑料改性、加工、应用新技术, 欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 7 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费) 销售。

论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:
- 《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》论文 100 篇, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;
- 《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;
- 《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;
- 《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;
- 《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;
- 凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。
- 邮局汇款:**
- 收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278
传真: (0531) 85947355 85878224
- 银行汇款:**
- 户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 中国工商银行济南八一分理处
帐 号: 1602001229014425546

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031