

尼龙11的改性与应用

胡国胜 李迎春

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要 针对尼龙(PA)11 存在的价格昂贵及性能上的某些不足,利用 PA1010、PA6、聚乙烯(PE)、(乙烯/乙烯醇)共聚物(E/VAL)、蒙脱土等对 PA11 进行改性,制备了一系列性能优异、价格相对较低的改性 PA11 材料。介绍 PA11 及其改性材料在汽车、军事、电子电气等领域的应用情况,指出高性能、低价位的改性 PA11 材料在我国有着良好的发展前景。

关键词 尼龙11 改性 应用

尼龙(PA)11 具有吸水率低、耐油性好、耐低温、易于加工等优点,可应用于汽车工业、军事工业、电子电气工业、体育用品、食品行业、医用器械等方面。目前虽然国外在 PA11 的应用研究中做了很多工作,但对 PA11 及其合金的亚微相态与性能关系的深入、系统研究几乎是空白^[1]。国内对 PA11 的开发研究刚刚起步,现在中北大学高分子与生物工程研究所正在建设千吨级 PA11 装置的生产线,同时也致力于 PA11 的高强超韧化研究。

纯 PA11 的力学性能并不好,且价格昂贵。为了克服 PA11 的上述缺点,笔者对 PA11 进行了改性,制备了一系列性能优异、价格相对较低的改性 PA11 材料。

1 PA11 的改性

1.1 PA11 的增塑改性

对 PA11 增塑是提高其性能的一种主要方法。笔者以 *N,N*-二甲基对甲苯磺酰胺增塑 PA11,对体系的力学性能进行了研究。由于 *N,N*-二甲基对甲苯磺酰胺与 PA11 均含有一 NH_2 ,两者相容性好,少量的增塑剂就可大幅度提高 PA11 的冲击强度,而拉伸强度不至于受到很大的损失,有效地提高了 PA11 的综合性能。

1.2 PA11 与 PA1010 的共混改性

采用熔融共混法制备了 PA11 与 PA1010 质量比分别为 90:10、80:20、70:30、60:40、50:50 的共混物,研究了这些共混物的熔融温度、力学性能、流变性能和微观形态结构。结果表明,共混物的质量比为 90:10 时发生酰胺基交换反应而呈单一的熔融温度;冲击性能在质量比为 90:10 和 70:30 时出现极大值,当质量比为 90:10 时,PA11/PA1010 共混物的粘度突增(约比纯 PA11 增加 30%);而质量比为 70:30 时共混物的粘度约为纯 PA11 的 20%,且共混物

的流变性能稳定。

结合加工和冲击性能考虑,选取 PA11 与 PA1010 的质量比为 70:30。这种共混物的力学性能优于纯 PA11,且成本明显低于纯 PA11。

1.3 PA11 与 PA6 的共混改性

PA6 具有较好的物理力学性能、耐磨性、自润滑性,能耐油、弱酸、弱碱和一些有机溶剂,加工性能好,在工程塑料中占有重要的地位。但由于其分子结构具有强极性的特点,故吸水率大,易引起强度及模量降低,影响尺寸稳定性^[2],并且 PA6 在低温条件下韧性较低。笔者试图通过 PA11 与 PA6 的共混,使共混物具有较好的力学性能,降低 PA11 的价格。

以 PA6 与 PA11 的共聚物作为增容剂,研究了增容剂用量与 PA11/PA6 共混物力学性能的关系。结果表明,加入增容剂后,PA11/PA6 共混物的断裂伸长率得到了明显的提高,在 PA11 与 PA6 质量比为 15:100 的共混物中添加 5% 的共聚物时,共混物的常温冲击强度和低温冲击强度都有明显的提高,低温冲击强度为 67.42 J/m,约为纯 PA6 的 2 倍。

1.4 PA11 与 PE 的共混改性

聚乙烯(PE)加工性能好,耐油及化学药品,价格便宜,不吸水,是改性 PA11 的理想材料。用 PE 与 PA11 共混,不仅可降低 PA11 的吸水率,而且还可提高 PA11 的冲击强度。

采用马来酸酐接枝 PE(PE-g-MAH)、MAH 接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)作为增容剂,研究了 PA11/PE 共混物的力学性能。结果表明,PE-g-MAH、EPDM-g-MAH 两种增容剂均能明显地提高 PA11/PE 共混物的冲击韧性,且对其拉伸强

度的提高也有一定贡献, 当 PA11 PE PE-g-MAH 的质量比为 75 :15 :10、PA11 PE PE-g-MAH :EPDM-g-MAH 质量比为 75 :15 :5 :5 时, 拉伸强度可提高 2%~5% 或更高, 冲击强度为纯 PA11 的 2~8 倍, 成本可降低 20% 以上, 是一种应用前景十分广阔的超韧 PA11 合金材料。

1.5 PA11 与 E/VAL 的共混改性

(乙烯/乙烯醇) 共聚物(E/VAL) 是一种链式分子结构的结晶性聚合物, 是阻隔性能最好的一种材料^[3]。目前 PA11 主要用于汽车油箱和输油管道, 从环保的角度要求其具有良好的阻隔性能, 将 E/VAL 与 PA11 共混, 可在保持 PA11 良好性能的基础上, 提高其阻隔性能^[4]。

采用熔融共混技术制备了 PA11/(E/VAL) 共混物, 研究了 E/VAL 用量对共混物力学性能和阻隔性能的影响。结果表明, 随着 E/VAL 用量的增加, 改性 PA11 的拉伸强度逐渐提高; 采用四螺杆挤出时, 改性 PA11 的冲击强度和阻隔性能在 E/VAL 质量分数为 15% 时均达到最大值, 分别是纯 PA11 的 3.7 倍和 1.7 倍。

1.6 PA11 与 MMT 的插层复合改性

将蒙脱土(MMT) 通过插层复合填充到 PA11 中, 实现 MMT 与 PA11 在纳米尺度上的复合, 由于纳米材料的小尺寸效应和强的界面粘接, 可望赋予改性 PA11 优异的力学性能和耐热性^[5], 并且材料的阻隔性能及耐候性均有所提高, 且能保持 PA11 优良的耐油性^[6]。

采用熔体插层法制备了 PA11/MMT 纳米复合材料。通过透射电子显微镜和 X 射线衍射研究发现, MMT 以片状形式均匀分散在 PA11 基体中, 形成了纳米复合材料。并研究了 MMT 用量对 PA11 力学性能、流变性能、热性能的影响。结果表明, 在 MMT 质量分数为 5% 时, PA11/MMT 纳米复合材料的冲击强度达到最大值, 是 PA11 冲击强度的 1.5 倍; 同时可使 PA11 的拉伸强度提高, 但变化幅度不大; 随着 MMT 用量的增加, 复合材料的热变形温度逐渐提高, 当 MMT 质量分数为 2% 时, PA11/MMT 纳米复合材料的热分解温度比纯 PA11 提高 27℃; 随着 MMT 用量的增加, 复合材料的吸水率减小; MMT 的加入使 PA11 的粘流活化能降低, 故其熔体流变性能受温度的影响变小; MMT 的加入基本上没有改变 PA11 的熔点, 但使 PA11 的结晶度随 MMT 用量的增加先提高后降低, 熔程缩短。

2 PA11 及其改性材料的应用

PA11 及其改性材料优良的使用性能和相对较长的使用寿命, 使它们在汽车工业、军事工业、电子电气工业等领域得到了广泛的应用^[7,8]。

2.1 汽车工业

我国 PA11 材料的大量使用主要是随着汽车工业的发展而迅速发展的。自 1985 年以来, 主要汽车厂家根据国际汽车行业的要求开始研究用 PA11 制作汽车输油管、刹车管。他们利用国外提供的样管做了大量试验, 从怀疑到肯定历经了 7 年时间, 进口量逐渐增大, 使用厂家也越来越多。20 世纪 90 年代以来, 国内相继引进或建设了数十条 PA11 管材生产线, 如河北琢州凌云机械厂引进生产能力达 1 000 t/a 的管材生产线, 原料从法国阿托化学公司进口, 1997 年产量达 500 t; 重庆恒强塑胶制品有限公司、浙江临海小溪刹车管厂、河北亚太塑料制品公司等也相继引进或建设了 PA11 管材生产线, 总加工能力达 3 000 t/a。这些生产企业迫切要求包括 PA11 在内的各种工程塑料配套国产化, 以填补国内空白, 替代日益增多的进口原料或零部件。

汽车工业是目前 PA11 最主要的应用领域, 其年耗用量约占其总产量的 50%。PA11 是汽车发动机、传动部件及受力结构部件的理想材料, 是世界汽车工业 30 多年来刹车管和输油管的指定材料, 具有不可取代的性能。我国 1993 年制定了强制性企业标准, 即只能采用 100% PA11 生产汽车刹车管和输油管。这是因为用 PA11 制作的管路具有质量轻、耐腐蚀、不易疲劳开裂、密封性好、内壁光滑、阻力小、易安装和维修等特点。利用 PA11 耐磨、耐水、质轻、光洁、尺寸稳定、抗震等一系列优点, 可用于制作汽车的电路接合器、刮雨器、油箱及其浮标、汽车化油器喷嘴和联动拐把、汽油过滤网、仪表盘、保险杠、车灯遮板、手制动把、各种小齿轮、管道接头、轴套、扣环、套环旋扭、按钮等数十种零部件。还可用作花键轴和各种弹簧的涂层, 车顶棚、车门的热熔胶粘剂及密封材料等。

我国现已将汽车工业列为国家的支柱产业, 并将成为今后国民经济的主要增长点之一, 汽车工业在未来几年内将有较大发展, 汽车总产量将达 300 万辆/a, 预计每年仅用于汽车管道的 PA11 达 2 000~3 000 t/a。

2.2 军事工业

PA11 是军事装备的理想新材料, 用它制作的军

事器材能耐潮湿、干旱、严寒(-40°C 以下)、酷暑(达 70°C)、尘土、海水或含盐分的空气及各种碰撞等考验,可用作枪托、握把、扳机护圈、降落伞盖等。用 PA11 制作的射击训练器械弹惯性小、不跳弹; PA11 手榴弹外壳、尾翼的质量大为减轻,意外事故也不会损坏尾翼。此外, PA11 还用于制作导弹、训练用子弹、炮弹部件和发射装置,以及军用水壶、油壶、直升机油箱、子弹夹、通讯器材、钢盔衬套等。如法国的 Famas 5.56 口径步枪、Benelli M1 和 M3 高级枪托、握把、枪护木等都用 PA11 制作;“幻影” III 战斗机的减速降落伞盖和弹射器的弹射装置也用 PA11 制作。

2.3 电子电气工业

用 PA11 制作的电器零件运转时噪音低、能消音,广泛应用于录音机和钟表齿轮、电器配线和小型精密机械件等。PA11 耐电弧性及电解腐蚀性好,用作电线电缆防护套可提高电缆的可靠性并延长使用寿命;用作海底光缆、电缆的保护材料时,可减少信号在传输过程中的损失。PA11 包覆线在海底浸渍 3 年后无变化。作为高级军用电缆护套, PA11 是唯一通过美国军用标准的材料。PA11 的电阻率随温度变化大,可用于制作电热毯、电器地毯的感温元件。

2.4 其它方面

用 PA11 制作的煤气管道在埋设时,因质轻不需起吊装置,接头用胶粘剂直接粘接即可,运输、操作十分方便。管道埋入地下后,耐潮湿、耐化学药品、耐腐蚀、耐虫蛀,使用寿命长。

PA11 粉末有较好的熔融性、附着性和涂膜的均一性,在欧、美、日等国家和地区已广泛用于服装业,作衬料和衣领具有耐洗、不变形等优点。

在农业机械上, PA11 可用来制作播种机前叉、轮盘、喷雾器及喷头、自动扬水器等;在石油工业中用作各种钻探用管、水下听音器;在体育用品上用作

网球拍、高尔夫球拣球器触手、滑雪鞋、羽毛球等; PA11 在不饱和交联剂的存在下,用离子束辐射交联,具有独特的热恢复性能;由 PA11 制成的纤维质轻、柔软、耐磨、不皱、手感好。除此之外, PA11 还用作钟表内的各种零件,食品的包装材料,影视业的放映机、录象机、照相机零件及各种机械零件等。PA11 成膜性好,用作肠衣具有无毒、强度高、耐磨、透气率低等优点,用量很大。

3 结语

随着汽车工业的发展和其它用途的开发, PA11 的需求量逐年增长,所以必须尽快开发高性能、价格相对较低的改性 PA11 材料以适应我国经济发展的需要。PA11 的原料是蓖麻,而我国是蓖麻籽生产大国,供应 PA11 生产用的蓖麻油不成问题,所以在我国发展 PA11 产品具有得天独厚的优势和良好的前景。加快 PA11 合成的工业化步伐,加强 PA11 的应用研究,既可促进我国油料种植和加工业的发展,又可进一步推动我国塑料和相关工业的发展,社会效益十分显著。

参考文献

- 1 李齐方,陈松,金日光.尼龙 11 研究的发展与展望.化工进展,1998(3):17
- 2 孔杰,宁荣昌,赫丽华,等.尼龙 6 共混改性的研究进展.工程塑料应用,2001,29(10):47
- 3 丁运生,张志成,史铁均.阻隔性高分子材料研究进展.功能高分子学报,2001,14(3):361
- 4 丁永红,承民联.共混阻隔技术的研究进展.江苏工业学院学报,2004,16(2):57
- 5 王新宇,漆宗能,王佛松,等.聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料的制备及应用.'98 全国高分子材料工程应用研讨会,武夷山:1998.
- 6 徐卫兵.聚合物/粘土纳米复合材料研究:[博士论文].合肥:中国科学技术大学,2001.
- 7 崔小明.工程塑料尼龙 11 的开发与应用.塑料加工应用,2000,22(4):24
- 8 赵鑫.尼龙 11 的应用及研究进展.广东塑料,2004(8):6

APPLICATION AND MODIFICATION OF NYLON 11

Hu Guosheng, Li Yingchun

(Institute of Polymer and Biology Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT A series of nylon 11(PA11) composites of high performance and low price were prepared by blending PA11 with PA1010, PA6, polyethylene, ethylene/vinyl alcohol copolymer and montmorillonite separately to overcome the shortages of PA11. The applications of PA11 and modified PA11 in the fields of automobile, military equipment, electric and electron were presented. It was pointed out that modified PA11 with high performance and low price had good prospect in China.

KEYWORDS nylon 11, modification, application