

空心玻璃微珠填充 MC 尼龙复合材料的研究

孙向东 孙旭东

张慧波 叶邦格 姜俊 胡萍

(东北大学,沈阳 110004)

(宁波职业技术学院,宁波 315800)

摘要 对空心玻璃微珠填充铸型(MC)尼龙进行了系列研究,考察了空心玻璃微珠含量、粒径及表面处理对 MC 尼龙性能的影响。结果表明,空心玻璃微珠改性 MC 尼龙复合材料的物理性能和力学性能优良,当加入 10% 表面处理的空心玻璃微珠时,制品的收缩率下降,热变形温度提高 20℃ 以上,制品具有填料分布均匀、外观光泽优良等优点。与未处理的空心玻璃微珠相比,填充经表面处理空心玻璃微珠的复合材料拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率分别提高了 15.7%、12.2% 和 246%。空心玻璃微珠的粒径愈小,复合材料的力学性能愈好。一定用量的玻璃微珠填充 MC 尼龙不仅可以使材料保持较好的力学性能和耐热性能,而且能够降低 MC 尼龙复合材料的成本。

关键词 空心玻璃微珠 铸型尼龙 改性 增强 复合材料

铸型(MC)尼龙在许多领域中正逐步替代铜、铝、钢铁等金属材料,但是与金属材料相比,MC 尼龙的强度和模量均较低,难以承受重载荷,所以限制了其应用范围。使用空心玻璃微珠填充是提高 MC 尼龙强度和模量的有效方法。文献[1~4]报道了玻璃微珠对材料性能的影响,而空心玻璃微珠填充 MC 尼龙尚未见有关报道。

空心玻璃微珠外观呈球形、中空、质轻,主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,属于无机刚性填料,它具有高的压缩强度、耐火度、电阻率和耐腐蚀性,低的热导率和热收缩系数等^[5],而且球形表面光滑、填充能力高,复合材料的加工性能好;球形颗粒的应力集中小,细小的空心玻璃微珠微粒填充到材料中,可以引发大量细小银纹而不引起破坏性裂纹,同时球形表面更有利于将所受到的外力均匀地传递给周围基体,从而改善复合材料的力学性能^[6];在合适的加工工艺条件下,添加空心玻璃微珠的聚合物一般具有优良的抗冲击、抗蠕变和耐热性能,复合材料的尺寸稳定性、绝缘性能、刚性和应力阻尼的能力也有所提高^[7]。

笔者考察了表面未处理及采用偶联剂 KH-550 进行表面处理的空心玻璃微珠对 MC 尼龙的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、断裂伸长率等性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

空心玻璃微珠:10 μm 和 5.5 μm ,上海正美亚纳米超细材料制造有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,南京曙光化工厂;

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 仪器与设备

高速搅拌机:JJ-1 型,上海标本模型厂;

己内酰胺真空脱水装置:自制;

真空泵:ZY7124 型,浙江奉化立新机电厂;

恒温鼓风干燥箱:ZJ1013 型,浙江诸暨市实验仪器厂;

箱式电阻炉: SX2-4-10 型,浙江省嘉兴市新塍东成仪器厂;

显微镜:XS-212 型,南京江南光电(集团)股份有限公司;

金相显微镜: XJP-100 型,南京江南光电(集团)股份有限公司。

1.3 空心玻璃微珠填充 MC 尼龙的制备

将 KH-550 配制成无水乙醇溶液, KH-550 用量为空心玻璃微珠用量的 1%,使用高速搅拌机搅拌 30 min,过滤分离后放入烘箱于 120℃ 干燥 1 h,备用。

将一定量的己内酰胺和空心玻璃微珠加入反应器中,抽真空,搅拌,在 120~130℃ 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,升温至 140℃ 左右,恒温 20~25 min;然后解除真空,迅速加入配比量的助催化剂 TDI,搅匀,注入已预热至 170~180℃ 的模具中,在 170~180℃ 恒温干燥箱中聚合 25~30 min,冷却后脱模。最后经后加工,制成各种试样。

制备空心玻璃微珠填充 MC 尼龙复合材料的工艺流程见图 1。

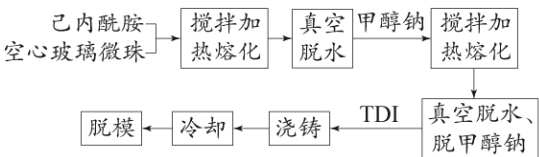


图1 制备空心玻璃微珠填充 MC 尼龙复合材料的工艺流程

1.4 性能测试

(1) 单体转化率

将 MC 尼龙碎片置于称量瓶中, 在 150℃ 下恒温干燥至恒重 (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℃ 下恒温干燥至恒重 (G_1), 按式 (1) 计算转化率:

$$\text{转化率} = \frac{G_1}{G_0} \times 100\%$$

(2) 吸水性按 GB/T 1034 - 1998 测试;

(3) 密度按 GB/T 1033 - 1986 测试;

(4) 拉伸性能、弯曲性能、冲击性能、压缩性能分别按 GB/T 1040 - 1992、GB/T 1042 - 1979、GB/T 1043 - 1993、GB/T 1041 - 1992 测试;

(5) 热变形温度按 GB/T 1634 - 1979 测试;

(6) 磨损性能按 GB/T 3960 - 1989 测试;

(7) 填料含量按 GB/T 2577 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 空心玻璃微珠的物理性质及形态

表 1 和表 2 分别是空心玻璃微珠的化学成分和物理性质。

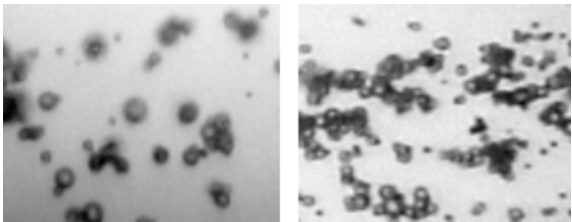
表 1 空心玻璃微珠的化学组成

化学成分	含量 / %	化学成分	含量 / %
SiO ₂	55 ~ 65	MgO	1 ~ 2
Al ₂ O ₃	26 ~ 35	Na ₂ O、K ₂ O	0.5 ~ 4.0
Fe ₂ O ₃	1 ~ 5	C	0.01 ~ 2
CaO	0.2 ~ 0.6	TiO ₂	0.5 ~ 2

表 2 空心玻璃微珠的主要物理性质

项 目	数 值	项 目	数 值
直径 / μm	0.2 ~ 40	体积电阻率 / Ω · cm	1.5×10^{10}
水分 / %	≤ 1	耐火度 / ℃	1200 ~ 1700
密度 / g · cm ⁻³	1.8 ~ 2.5	堆积密度 / g · cm ⁻³	1.0 ~ 2.2
形状	球形	压缩强度 / MPa	98.1 ~ 686.5
颜色	灰白色	热导率 / W · (m · K) ⁻¹	0.07 ~ 0.12

空心玻璃微珠是从粉煤灰中经水选或风选获得的漂珠, 其外观为灰色球体, 中空, 外壳坚硬, 壳内为氮气、二氧化碳或惰性气体, 这种玻璃微珠稳定性好、价廉、隔音、耐磨。图 2 为空心玻璃微珠的显微照片。从图 2 可见, 玻璃微珠为具有银白色光泽的球体, 中空, 有坚硬的外壳, 球形度很高, 且单个空心玻璃微珠的壁厚较均匀。



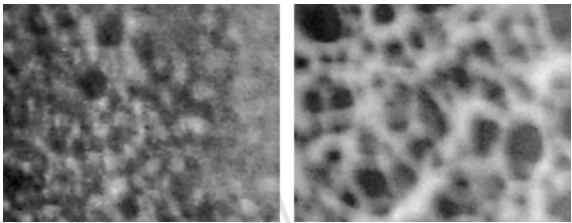
(a) (b)

a—10 μm; b—5.5 μm

图 2 空心玻璃微珠的显微照片

2.2 空心玻璃微珠填充 MC 尼龙的微观形态结构

图 3 为空心玻璃微珠填充 MC 尼龙的金相显微照片。



(a) (b)

a—表面未处理; b—表面已处理

图 3 空心玻璃微珠填充 MC 尼龙的金相显微照片

由图 3 可见, 玻璃微珠较均匀地分散在 MC 尼龙中, 基本没有团聚现象。经表面处理的玻璃微珠表面有一层复合界面, 界面并不十分明显, 界面相容性得到了改善。而表面未处理的玻璃微珠界面较清晰。

2.3 空心玻璃微珠在 MC 尼龙中垂直分布状况

空心玻璃微珠的分布均匀性对 MC 尼龙的质量影响较大。如果分布不均匀, 会出现复合材料内应力不均的现象, 表现为复合材料容易变形, 尺寸稳定性差; 还会导致复合材料各部分的性能差异等不良现象。为此, 笔者测定了 10% 空心玻璃微珠在 MC 尼龙中的垂直分布状况。采取静态浇铸工艺制取 20 mm × 220 mm 的 MC 尼龙棒, 自上而下在 50、130、210 mm 附近取样, 分析 MC 尼龙中的空心玻璃微珠含量, 其结果见表 3。

表 3 空心玻璃微珠在 MC 尼龙中的垂直分布状况

垂直距离 / mm	空心玻璃微珠含量 / %	
	10 μm	5.5 μm
50	8.34	8.09
130	8.26	8.03
210	8.13	7.96

从表 3 可见, 不论粒径是 10 μm 还是 5.5 μm, 填充的空心玻璃微珠在 MC 尼龙棒中的垂直分布状况均良好, 因此选用 10% 用量比较适合选定的工

艺。

2.4 空心玻璃微珠填充 MC 尼龙与普通 MC 尼龙力学性能对比

采用相同的工艺制作了普通 MC 尼龙试样及空心玻璃微珠填充 MC 尼龙试样。表 4 为 10 μm 空心玻璃微珠填充 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的力学性能比较。

表 4 空心玻璃微珠填充 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的力学性能比较

项 目	表面未处理空心玻璃微珠填充 MC 尼龙	经表面处理的空心玻璃微珠填充 MC 尼龙	MC 尼龙
拉伸强度 /MPa	67.5	78.1	61.8
拉伸弹性模量 /GPa	3.832	3.617	
断裂伸长率 /%	2.8	9.7	17.8
弯曲强度 /MPa	111.8	125.4	134.9
弯曲弹性模量 /GPa	2.345	2.795	
冲击强度 /kJ · m ⁻²	未断裂	未断裂	95.0

由表 4 可以看出,与普通 MC 尼龙相比,空心玻璃微珠填充 MC 尼龙复合材料的拉伸强度和冲击强度都有一定提高,但断裂伸长率降低很多,而表面处理空心玻璃微珠填充 MC 尼龙复合材料比表面未处理空心玻璃微珠填充 MC 尼龙复合材料的拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率均有明显提高,分别提高了约 15.7%、12.2% 和 246%。因此在制备复合材料时空心玻璃微珠用偶联剂处理可提高制品性能,这与金相显微镜观察结论是一致的。

2.5 空心玻璃微珠改性 MC 尼龙的物理性能

表 5 列出空心玻璃微珠改性 MC 尼龙的主要物理性能。

表 5 空心玻璃微珠(10 μm)改性 MC 尼龙的主要物理性能

项 目	空心玻璃微珠改性 MC 尼龙	MC 尼龙
颜色	淡灰	淡黄
密度 /g · cm ⁻³	1.17	1.15
吸水率 /%	0.49	0.63
尺寸稳定性	较好	较差
收缩率	较小	较大
热变形温度 /℃(1.824 MPa)	171	150
磨损量 /mg	3.7	8.5
单体转化率 /%	99.5	97.3

由表 5 可以看出,空心玻璃微珠填充 MC 尼龙的热变形温度和单体转化率比普通 MC 尼龙均有明显提高,耐热性提高 20℃ 以上,吸水率降低 22.2%,磨损量不到普通 MC 尼龙的 50%,同时尺寸稳定性较好。这些特性有利于制件精度的提高和使用寿命

的延长。

2.6 空心玻璃微珠粒径对 MC 尼龙力学性能的影响

表 6 是空心玻璃微珠粒径对 MC 尼龙力学性能的影响,空心玻璃微珠含量为 10%,均经表面处理。

表 6 空心玻璃微珠粒径对 MC 尼龙力学性能的影响

项 目	空心玻璃微珠粒径	
	5.5 μm	10 μm
拉伸强度 /MPa	80.5	78.1
拉伸弹性模量 /GPa	4.377	3.617
断裂伸长率 /%	12.9	9.7
弯曲强度 /MPa	114.7	125.4
弯曲弹性模量 /GPa	2.436	2.795
冲击强度 /kJ · m ⁻²	未断裂	未断裂

由表 6 可以看出,空心玻璃微珠粒径为 5.5 μm 时,复合材料的拉伸性能比粒径为 10 μm 时好些。即空心玻璃微珠的粒径越小,复合材料的综合力学性能越好,也即减小填料的粒径对复合材料的综合力学性能的提高是有利的。

3 结论

以空心玻璃微珠为填充剂改性 MC 尼龙,其单体转化率、吸水性、收缩率和尺寸稳定性都得到较大改善。

用硅烷偶联剂对空心玻璃微珠进行表面处理,可以改善 MC 尼龙和空心玻璃微珠的相容性,使复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量都有所增加,其中拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率比不经偶联剂处理的分别提高了约 15.7%、12.2% 和 246%;同时耐热性提高,而吸水率和收缩率降低。

参 考 文 献

1 刘广建,刘洁,田忠军. 填料对 PP、PE 滤板专用料增强增韧改性研究. 塑料,2002,31(1):43

2 Faulkner D L, Schmidt L P. Glass bead-filled polypropylene. Polymer Engineering and Science, 1997, 17(9):657

3 Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Morphology and tensile properties of glass bead filled low-density polyethylene composites. Polymer Testing, 1997, 16(4):559

4 梁基照,李国想. 玻璃微珠表面处理对 LDPE 复合材料拉伸性能的影响. 复合材料学报,2000,17(1):19

5 李云凯,王勇,高集,等. 空心微珠简介. 兵器材料科学与工程, 2002,25(3):51

6 沈志刚,刘承晖,陈兴儒,等. 空心微珠改性硬质聚氯乙烯复合材料的应用研究. 中国塑料,2002,16(5):55

7 Lawrence K. Lighter weight and lower cost with foamcore composites. Mater Eng, 1987, 104(9):30

STUDY ON MC NYLON FILLED WITH HOLLOW GLASS MICROSPHERE

Sun Xiangdong, Sun Xudong

Zhang Huibo, Ye Bangge, Jiang Jun, Hu Ping

(Northeastern University, Shenyang 110004, China) (Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT A series of research is carried out by using hollow glass microsphere as stuffing in MC nylon. The effect of the content, particle size and surface treatment of hollow glass microsphere on mechanical properties of MC nylon is studied. Results show that using hollow glass microsphere as stuffing can improve the physical and mechanical properties of MC nylon. After being reinforced by 10% content of hollow glass microsphere, the shrinkage of MC nylon products is reduced, and their heat distortion temperature increases by 20°C. The filler distributes uniformly in the composite and products prepared from the composite exhibits excellent outlook brightness. The tensile, flexure strength and elongation at break of the activated hollow glass microsphere filled MC nylon are respectively increased by 15.7%, 12.2% and 246%, compared with those of inactivated ones. The hollow glass microsphere not only maintains the mechanical properties and heat resistance of the system, but also decreases the cost.

KEYWORDS hollow glass microsphere, MC nylon, modification, reinforcing, composite

环境友好改性塑料研究成热点

随着石油资源的日益紧缺导致塑料原料价格飞涨及可持续发展战略的深入人心, 解决塑料材料与环保的协调发展问题已日显突出和意义重大。专家认为, 在全降解塑料产业化条件尚不成熟的今天, 我们应该继续加快环境友好改性塑料研究, 以减轻原料成本上升及环保给塑料工业带来的双重压力。

目前, 世界各国科学界和产业界都已意识到塑料材料与环境协调发展的重要性, 正致力于开发高性价比的塑料材料, 提高其使用寿命, 最大限度地减少塑料的使用量, 并充分利用塑料的可塑性, 回收并综合利用废弃的塑料材料, 减少塑料材料对环境的压力。而改性研究对于开发这些对环境友好的塑料材料起到了非常关键的作用。我国作为改性塑料大国, 在这些方面的研究也取得了许多突出成绩。如广东炜林纳公司与有关科研部门合作, 利用轻稀土作光敏剂改性塑料, 不仅保障了材料的品质, 还增强了塑料材料的生物降解性能。

另一方面, 大部分回收塑料在再利用时都要进行改性, 因为二次甚至多次使用过的塑料在品质上都会有所降低, 要保证使用功能, 必须通过改性来提高其品质。而对于塑料制品来讲, 无论性能如何优越, 回收利用率如何高, 毕竟有其废弃后无法再利用的一天。废弃塑料制品进入了垃圾系统, 但作为塑料制品的主要原材料合成高分子树脂本身, 很难被环境所消纳, 为了减缓废弃塑料制品对环境的压力, 这也要求塑料制品通过改性, 使之能适应垃圾的焚烧、堆肥和降解等综合处理方式。如近年来一直致力于环境友好塑料材料研究开发的福建师范大学, 开发出系列“光钙型多功能环境友好塑料材料”, 就可以使最终无法再利用的废塑料适应不同的处理方式。(陈藏)

汽车燃油输送系统用尼龙 12 专用牌号

阿托菲纳公司新开发出用于汽车单层和多层燃油输送管线的专用尼龙(PA) 12 配混料 Rilsan M - AESN Blak P212 CTL, 该牌号不仅达到汽车工业最新规定的导电性能和低成本要求, 而且具有优异的力学性能, -40°C 下低温抗冲击性

优良。Rilsan M - AESN Blak P212 的表面电阻小于 6Ω , 符合 SAE(美国汽车工程协会) 标准 2260 的导电性能要求。另外, 新专用料加工性好, 熔体流动速率高, 适于注射成型, 挤出加工容易。

这种尼龙 12 专用料仍保持一般尼龙极佳的柔软性, 因而管线安装简单, 节省组装时间。现已被一种汽车型号认可并设计采用, 并将适用于所有新型汽车。(唐伟家)

2005 年我国塑料制品需求预测

“十五”期间我国塑料制品需求量将继续增长。据预测, 2005 年我国塑料制品需求量将达到 2500 万 t, 其中农用塑料制品为 470 万 t, 占总需求量的 19%; 包装塑料制品 550 万 t, 占总需求量的 22%; 建筑用塑料制品 400 万 t, 占总需求量的 16%; 工业配套用塑料制品为 450 万 t, 占总需求量的 18%; 日用塑料和医用塑料制品为 472 万 t, 占总需求量的 18.7%; 人造革、合成革产品 78 万 t, 占总需求量的 3.1%; 其它塑料制品为 80 万 t, 占总需求量的 3.2%。

我国塑料产品近期发展特点是: 化学建材和新型包装材料将是快速增长的领域, 农用塑料仍将占主导地位, 管材、建材、薄膜、包装材料等的生产将逐步向规模经济发展, 废弃塑料回收利用和降解塑料的研制开发将是塑料工业发展重点。

(郑宁来)

美国工程塑料需求预测

2003 年美国工程塑料需求量为 204.1 万 t, 其中, ABS 占 29%、PC 占 22%、尼龙占 22%、热塑性聚酯占 9%、PPO 占 7%、聚甲醛占 5%、其它占 6%。据 Freedonia 集团预测, 美国至 2008 年对工程塑料需求的年增长率大于 4%, 2008 年需求将超过 249.5 万 t, 价值 101.6 亿美元。分析认为, ABS、PC 和尼龙在今后 4 年内将占市场 3/4。聚碳酸酯(PC) 增长最快, 它可与其它聚合物混配成低成本合金, 很好地用于电子产品和 CD、DVD。2003 年 PC 需求量达 45.8 万 t, 预计年增长率为 4.7%, 2008 年将达 57.6 万 t。尼龙需求的年增长率为 4%, 2008 年需求将达 54.4 万 t。1998 ~ 2003 年 ABS 需求增长超过一倍以上, 年增长率为 0.8%, 至 2008 年需求年增长率将为 1.8%。(钱伯章)