

磨碎玻璃纤维在 MC 尼龙中的应用研究

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 考察磨碎玻璃纤维对铸型(MC)尼龙复合材料填料分布、物理力学性能的影响, 以及增韧剂对 MC 尼龙复合材料韧性的影响。结果表明, 磨碎玻璃纤维改性 MC 尼龙的物理力学性能优良, 当加入 10% 的磨碎玻璃纤维时, 制品收缩率降低, 热变形温度提高 20℃, 制品具有填料分布均匀、外观光泽优良等优点; 制品的拉伸强度比纯 MC 尼龙提高 26%, 弯曲强度提高 13%, 压缩强度提高 36%。加入增韧剂六甲基磷酰三胺后, 复合材料的韧性大幅度提高, 添加量为 5%~10% 时, 复合材料的综合力学性能最佳。

关键词 铸型尼龙 改性 增强 磨碎玻璃纤维 六甲基磷酰三胺

与金属材料相比, 普通铸型(MC)尼龙的强度和模量均较低, 尺寸稳定性和耐热性较差, 而且难以承受重载荷, 所以限制了其应用范围。使用纤维(玻璃纤维或碳纤维)增强是提高其强度和模量的有效方法。任明等^[1~6]对玻璃纤维增强尼龙 6 的注射成型或反应注射成型工艺进行了研究。而 50 μm (300 目) 粒度的磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙尚未见报道。

磨碎玻璃纤维由锤磨机或球磨机将短切玻璃纤维磨碎而成, 广泛应用于各种热固性和热塑性树脂的增强, 如填充聚四氟乙烯、增强尼龙、增强聚丙烯、增强 ABS、增强环氧、增强酚醛及增强橡胶等。在制造浇铸制品时用作树脂的填料可以改善表面裂纹现象, 降低模塑收缩率, 提高耐磨性。如添加了磨碎玻璃纤维的摩擦材料不仅摩擦系数高, 而且具有较高的耐久性、热稳定性, 与贴紧部位(如转子)接触摩擦时, 只产生轻微的噪音, 并使被摩擦部件的磨损量降低到最低限度。

笔者研究了在 MC 尼龙中添加磨碎玻璃纤维的工艺及其复合材料的性能, 考察了偶联剂处理磨碎玻璃纤维对 MC 尼龙复合材料性能的影响, 同时研究了采用六甲基磷酰三胺增韧^[7] MC 尼龙复合材料的增韧效果及两种改性体系的协同性。

1 实验部分

1.1 原材料

磨碎玻璃纤维: 50 μm , 南京玻璃纤维研究设计院;

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;

六甲基邻酰三胺(HPT): 中国医药集团上海化

学试剂公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京曙光化工厂。

1.2 设备与仪器

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。

1.3 试样制备

将 KH-550 配制成无水乙醇溶液, KH-550 用量为玻璃纤维的 1%, 使用高速搅拌机搅拌 30 min, 取出晾干, 再放入 120℃ 的烘箱中干燥 1 h, 备用。

将一定量的己内酰胺、玻璃纤维和 HPT 加入反应器中, 开启真空泵减压搅拌加热熔融, 在 120~140℃ 脱水 10~15 min; 解除真空, 加入催化剂甲醇钠, 继续抽真空反应, 待熔体温度加热至 140℃ 左右, 维持 10~20 min; 解除真空后, 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 尼龙复合材料制品。经切削加工制成各种试样。

制备 MC 尼龙复合材料的工艺流程见图 1。

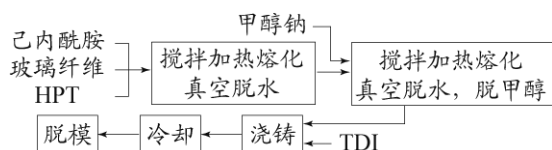


图 1 MC 尼龙复合材料合成工艺流程图

1.4 性能测试

单体转化率测试: 将 MC 尼龙碎片置于称量瓶中, 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 R :

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

- 吸水性按 GB/T 1034 - 1998 测试;
- 密度按 GB/T 1033 - 1986 测试;
- 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 弯曲性能按 GB/T 1042 - 1979 测试;
- 冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试;
- 压缩强度按 GB/T 1041 - 1992 测试;
- 热变形温度按 GB/T 1634 - 1979 测试;
- 磨损性能按 GB/T 3960 - 1989 测试;
- 填料含量按 GB/T 2577 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 磨碎玻璃纤维的物理性能及长径比的选择

玻璃纤维的性能取决于其组成, 按成分玻璃纤维主要分为无碱铝硼硅酸盐(无碱玻璃纤维)和有碱硼硅酸盐(中碱玻璃纤维)。E 型无碱玻璃纤维中碱金属氧化物含量不超过 0.8%, 易溶于酸, 稍溶于碱, 其单丝拉伸强度达到 3 500 MPa, 拉伸弹性模量达到 73 GPa, 适合于作工程用增强材料^[8]。因此笔者采用 E 型无碱磨碎玻璃纤维, 其规格见表 1。在显微镜下观察, 纤维呈圆柱状。

表 1 磨碎玻璃纤维规格

项目	数据	项目	数据
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.2 ~ 2.4	含水率 / %	≤ 0.1
含碱量 / %	< 0.5	单丝直径 / μm	5.5 ~ 9.5
平均长度 / μm	50 ~ 80		

短纤维复合材料的性能是纤维长度的函数, 玻璃纤维的长径比对 MC 尼龙的性能有较大的影响, 为此, Rosen 在剪切滞后分析中引入了临界纤维长度 L_σ ^[9] (即纤维达到最大允许应力或极限强度时长度的最小值) 的概念。纤维长度 $L < L_\sigma$ 时, 纤维起不到增强作用; $L > L_\sigma$ 时, 纤维可以起到增强作用。纤维的 L_σ 与直径参数之间存在关系式 (1):

$$\frac{L_\sigma}{d} = \frac{(\sigma_f)_{\max}}{2 \tau}$$

式中: d ——纤维直径, μm ;
 $(\sigma_f)_{\max}$ ——纤维极限强度, MPa;
 τ ——基体剪切屈服应力, MPa。
将 $d = 5.5 \mu\text{m}$, $(\sigma_f)_{\max} = 1500 \text{ MPa}$, $\tau = 80 \text{ MPa}$

代入 (1) 式, 解得玻璃纤维增强 MC 尼龙的 $L_\sigma = 52 \mu\text{m}$ 。笔者选择的玻璃纤维平均长度为 $55 \mu\text{m}$, 基本满足临界纤维长度的要求。试验证明在这种长径比下, 玻璃纤维不仅起到了较好的增强作用, 而且所得 MC 尼龙制品的尺寸稳定性较好, 不产生翘曲变形。

2.2 磨碎玻璃纤维在 MC 尼龙中垂直分布状况

磨碎玻璃纤维的均匀性对复合材料质量影响较大。如果其分布不均匀, 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有性能差异等不良现象。为此, 测定了磨碎玻璃纤维在 MC 尼龙中垂直分布状况。采取静态浇铸工艺制取 $20 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ 的 MC 尼龙复合材料棒。自上而下在 50、130、210 mm 附近取样分析 MC 尼龙中的填料沉降率, 其结果见图 2。

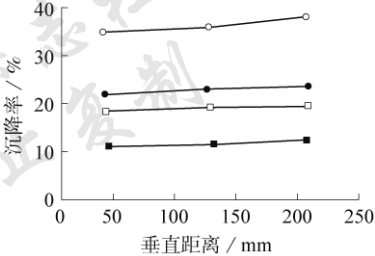


图 2 磨碎玻璃纤维在 MC 尼龙中垂直分布状况
玻璃纤维含量: ■ —10%; □ —20%; ● —30%; ○ —40%

从图 2 可见, 当添加 10%、20% 的磨碎玻璃纤维时, 玻璃纤维在 MC 尼龙棒中的垂直分布状况良好, 几乎为一平直线, 添加 30%、40% 时则分布不均匀并且在试样底部有沉淀, 因此选用 10% ~ 20% 的磨碎玻璃纤维作 MC 尼龙填充剂是比较适合的, 考虑实际生产时多数装置没有搅拌, 沉降会更严重的情况, 在试验中选用了 10% 的添加量。

2.3 磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙与纯 MC 尼龙性能对比

为了使磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙的性能具有可比性, 笔者采用相同的工艺制作了纯 MC 尼龙试样。表 2 为磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙与纯 MC 尼龙的力学性能比较。

表 2 磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙与纯 MC 尼龙的性能比较

项目	磨碎玻璃纤维改性增强 MC 尼龙	经偶联剂处理的磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙	纯 MC 尼龙
拉伸强度 / MPa	77.6	67.3	61.8
压缩强度 / MPa	129		95.0
弯曲强度 / MPa	152		134.9
断裂伸长率 / %	2.8	3.4	17.8
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	未断裂	未断裂	95.0

由表 2 可以看出,添加经偶联剂处理的磨碎玻璃纤维后,MC 尼龙的断裂伸长率虽略有提高,但拉伸强度反而下降,因此在制备复合材料时可不必用偶联剂处理。当加入 10% 磨碎玻璃纤维时,拉伸强度比纯 MC 尼龙提高 26%,弯曲强度提高 13%,压缩强度提高 36%,但断裂伸长率降低了 84%。磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙的力学性能明显优于纯 MC 尼龙。

2.4 物理性能

表 3 为磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙及纯 MC 尼龙的主要物理性能。从表 3 可知,磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙的热变形温度和单体转化率均明显提高,耐热性提高 20℃ 以上,吸水率降低 50%,磨损量仅为纯 MC 尼龙的 1/2 以下,同时尺寸稳定性较好。这些特性有利于制品使用精度、使用寿命的改善。

表 3 磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙及纯 MC 尼龙的主要物理性能

项目	磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙	纯 MC 尼龙
产品颜色	淡绿	淡黄
密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.19	1.15
吸水率 /%	0.31	0.63
尺寸稳定性	较好	较差
收缩率	较小	较大
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$ (1.824 MPa)	171	150
磨损量 /mg	3.7	8.5
单体转化率 /%	99.4	97.3

2.5 HPT 对磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙力学性能的影响

用 HPT 改性后的磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料的力学性能列于表 4。从表 4 可见,随着 HPT 用量的增加,磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙的拉伸强度降低,断裂伸长率提高,冲击韧性较好。加入 20% 的 HPT 后,磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙的断裂伸长率比不加 HPT 时提高了约 43%,但是拉伸强度比原来下降了约 42%。在 HPT 用量为 5% ~ 10% 时,拉伸强度仅略有降低,而断裂伸长率明显提高,复合材料的综合力学性能最佳。

表 4 HPT 对磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙力学性能的影响

项目	HPT 用量 /%			
	0	5	10	20
拉伸强度 /MPa	77.6	67.1	54.0	35.8
断裂伸长率 /%	2.8	11.6	33.0	46.0
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	未断裂	未断裂	未断裂	未断裂

3 结论

- (1) 50 μm 粒度的磨碎玻璃纤维在 MC 尼龙中添加量达到 10% 时,制品具有填料分布均匀、颜色浅、外观光泽好等优点。
- (2) 磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙的单体转化率、吸水性、收缩率和尺寸稳定性都得到较大改善。
- (3) 经偶联剂处理的磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙有一定效果,综合考虑可不必进行偶联处理。
- (4) 磨碎玻璃纤维增强 MC 尼龙的力学性能与纯 MC 尼龙相比,其拉伸、弯曲强度增加,但冲击强度降低。
- (5) 使用经 HPT 处理的磨碎玻璃纤维,可使 MC 尼龙的韧性明显提高,在 HPT 用量为 5% ~ 10% 时,复合材料的综合力学性能最佳。

参考文献

1 任明. 增强耐磨尼龙 6 的研制. 现代塑料加工应用, 1993, 5(6) : 17

2 王小红, 赵东. 增强耐磨改性尼龙的研制. 塑料工业, 1995, 23(6) : 5

3 李国祿, 王昆林, 崔周平. 增强玻璃纤维对 MC 尼龙复合材料摩擦学性能的影响. 清华大学学报, 1999, 39(8) : 9

4 高志秋, 陶炜. 长玻璃纤维增强尼龙 6 复合材料研究. 工程塑料应用, 2001, 29(7) : 2

5 别群梅, 王曰侠. 用中低粘度尼龙生产玻璃纤维增强型挤出级尼龙. 化工新型材料, 2001, 29(4) : 15

6 吴妙生. 玻璃纤维毡增强尼龙复合片材的研制和应用. 机械工程材料, 1998, 22(3) : 41

7 王新华, 张清, 张小斌, 等. MC 共聚尼龙弹性体的性能表征研究. 塑料工业, 1996, 24(6) : 55

8 刘亚庆, 董娟. 高抗冲玻纤增强尼龙 - 66 的研制. 塑料科技, 2002(3) : 16

9 沈观林. 复合材料力学. 北京: 清华大学出版社, 1996.

STUDY ON THE APPLICATION OF MILLED GLASS FIBRE IN MC NYLON

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 The effect of the addition of milled glass fibre on the mechanical properties and filler distribution, as well as the toughening agent on toughness of the milled glass fibre reinforced MC nylon composite are respectively studied. The results show that the milled glass fiber reinforced MC nylon composite has good physical and mechanical properties. After being reinforced by 10% of milled glass fibre, the shrinkage of MC nylon products is reduced, and their heat distortion temperature is increased by 20℃. The filler distributed uniformly in the composite and products prepared from the composite exhibited excellent outlook brightness. The tensile,

flexural and compressive strength of the composite are respectively increased by 26%, 13% and 36%, compared with those of MC nylon. The toughness of milled glass fibre reinforced MC nylon composite can be improved by the addition of hexamethylphosphoramide (HPT) toughening agent. After being reinforced by 5% ~10% of HPT, MC nylon composite has the optimum comprehensive mechanical properties.

KEYWORDS MC nylon, modification, reinforcing, milled glass fiber, hexamethylphosphoramide

扬子石化公司开发成功 PP-R 管材专用料

扬子石化公司研究院和塑料厂经过一年来共同研究,开发成功具有自主知识产权的新一代无规共聚聚丙烯(PP-R)管材专用料,其产品牌号为PP-R180。产品经测试各项性能指标达到规定要求,现已在20万t/a聚丙烯生产装置上

生产了1000t管材专用料投放市场。

PP-R管材专用料R180具有优良性能,是一种绿色环保原料,广泛应用于城市建设、建筑业、冷热水输送、油或腐蚀性液体输送、饮水工程和农业灌溉等方面的塑料管材生产,可替代进口PPR管材料,市场前景十分看好。(郑宁来)

关于举办“2004年中国工程塑料加工应用技术研讨会”并征集论文的通知

各有关单位:

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,根据中国工程塑料工业协会的工作计划,中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于2004年9月25日~30日在成都举办“2004年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。会议期间将进行技术、学术和市场信息交流,科研成果发布,技术转让洽谈,四川大学高分子材料科学与工程学院应届毕业生供需双方信息交流,并将组织代表到四川大学高分子材料国家重点实验室等多处参观。会议将出版一本内容丰富、印刷精美的《论文集》,并向论文作者支付稿酬。特向国内外从事工程塑料研究、生产、加工、应用、设备制造等工作的领导、专家、企业家、工程技术人员征集论文,征集科研成果,并诚邀大家踊跃参加会议。现将有关事项通知如下:

一、技术(学术)交流内容及征集论文

1. 技术(学术)交流主题:优化塑料性能与成型加工控制。
2. 技术(学术)交流及讲座内容:(1)材料性能及评价;(2)材料改性技术进展;(3)塑料成型加工控制新技术;(4)塑料模具设计加工新技术;(5)工程塑料应用最新成果。
3. 征文范围:有关工程塑料的合成、改性、增强、增韧、共混、着色、配混、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。
4. 征集论文截至2004年8月10日为止。论文打印排版格式请参照《工程塑料应用》杂志,《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发E-mail至《工程塑料应用》杂志社。

二、征集科研成果

大会将在“研讨会”会场周边展示技术和市场信息、科研成果、技术转让项目等内容,并组织发布、洽谈和交易。请各单位将最新的科研成果项目名称和简介速发传真或发E-mail至《工程塑料应用》杂志社。

三、征集《论文集》广告

大会将以优惠价格为各单位在《论文集》上刊登广告。广告价目为:封二、前插1、目次前页1000元/版,封三900

元/版,封底1200元/版,彩色插页800元/版,黑白插页300元/版。请各单位尽快与杂志社联系广告刊出事宜。

四、会议日程

1. 9月25日全天 代表报到(晚上召开专委会会议)。
2. 9月26日全天 开幕式,特邀报告,技术(学术)和市场信息交流。晚上,四川大学高分子材料科学与工程学院应届毕业生供需双方信息交流。
3. 9月27~30日 ①部分代表参加科研成果发布、技术转让洽谈会;②部分代表参观四川大学高分子材料国家重点实验室;③部分代表参观九寨沟、黄龙等;④部分代表参观峨眉山、乐山等。

五、会议报到

1. 会议地点:成都珠峰宾馆(地址:成都市顺城大道288号)。
2. 报到时间:2004年9月25日全天。
3. 乘车路线:①火车站:乘1路、55路、48路、56路到珠峰宾馆下车。②飞机场:乘民航专车到岷山饭店转乘61路、16路、50路到珠峰宾馆下车。③特殊情况请联系以下人员:宾馆总台:028-86539001(2,3,4);四川大学:吴智华028-85461716;专委会:孙安垣0-13506407890。
4. 会务费(含住宿费全部费用):参观2日,会员单位每位代表1200元,非会员单位每位代表1400元。参观4日,会员单位每位代表1600元,非会员单位每位代表1800元。

请您及时与我们联系。

联系人:李桂珍 邮编:250031

通讯地址:山东省济南市108信箱杂志社

电话:0531-5816706-802 5930478-6057 5947355

传真:0531-5816706-808 5947355

E-mail: master@engplastics.net

网址: www.engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会
四川大学高分子材料科学与工程学院

2004年6月28日