

环氧树脂改性 MC 尼龙的研究

王玫瑰 谭寿再 张燕忠

(广东轻工职业技术学院, 广州 510300)

摘要 针对单体浇铸尼龙(MC 尼龙)缺口冲击强度低的缺点,采用环氧树脂(EP)对其进行改性。结果表明,EP 改性 MC 尼龙的优化配方为已内酰胺 100 份、EP 3 份、NaOH 0.4 份、甲苯二异氰酸酯 1.0 份,改性后 MC 尼龙的缺口冲击强度有明显提高,达 30.68 kJ/m^2 。

关键词 环氧树脂 单体浇铸尼龙 改性 缺口冲击强度

单体浇铸尼龙又称 MC 尼龙,它除了具有普通尼龙的性能外,还具有聚合温度低、制备工艺简单、结晶度高、分子量大且分布均匀、密度小、力学性能好、减震耐磨、自润滑、耐腐蚀、使用温度范围宽等优点,被广泛应用于机械、纺织、石油化工、国防工业等领域。但 MC 尼龙存在缺口冲击强度低、对缺口敏感等缺点,限制了其在一些工程上的应用。笔者利用环氧树脂(EP)改性 MC 尼龙以提高其缺口冲击强度,取得了良好效果。

1 实验部分

1.1 原材料

己内酰胺:浙江巨化集团公司;

EP: E-51, 广州东风化工厂;

NaOH: 广州化工厂;

甲苯二异氰酸酯(TDI): 美国杜邦公司。

1.2 设备与仪器

电子拉力试验机: LJ-500 型, 广州试验机厂;

冲击试验机: X CJ-40 型, 承德市材料试验机厂;

万能制样机: HY-W 型, 承德市材料试验机厂;

电动塑料洛氏硬度计: XHRD-150 型, 山东莱州市试验机厂;

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

1.3 试样制备

EP 改性 MC 尼龙试样制备流程如图 1 所示。

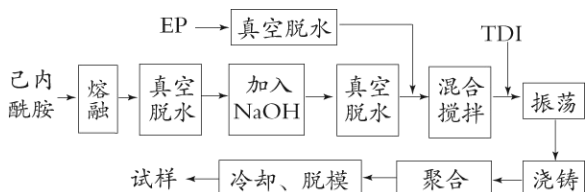


图 1 EP 改性 MC 尼龙制备流程图

将一定量的己内酰胺加入三口烧瓶中, 加热至

140°C , 待己内酰胺部分熔融时开始抽真空(真空度 $0.093 \sim 0.1 \text{ MPa}$), 15 min 后停止抽真空, 加入 NaOH 再抽真空; 10 min 后加入经过脱水处理(在 110°C 、真空度 $0.093 \sim 0.1 \text{ MPa}$ 条件下保持数分钟)的 EP, 混合搅拌继续加热抽真空; 5 min 后加入 TDI, 振荡后倒入已加热至 165°C 的模具中, 放入烘箱中保温聚合, 待完全聚合后关闭电源, 让模具在烘箱中自由冷却至室温后脱模, 加工成试样。

1.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

压缩强度按 GB/T 1041-1992 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

吸水率按 GB 1034-1986 测试;

洛氏硬度按 GB/T 9342-1988 测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

2.1.1 正交试验中各因素、水平的确定

试验发现 EP 用量为 4 份时, 己内酰胺聚合速度很慢, EP 改性 MC 尼龙的分子量低; EP 用量在 5 份或以上时, 则不能聚合。考虑到聚合速度把 EP 的三水平用量定为 1、2、3 份。

催化剂 NaOH 用量过大时聚合速度快, 难以控制; 过低时则难以聚合。试验将 NaOH 的三水平用量定为 0.2、0.3、0.4 份。助催化剂 TDI 的用量过大时, 聚合度大, EP 改性 MC 尼龙的分子量高, 制品性脆, 性能不好; 过低则聚合度小, EP 改性 MC 尼龙的分子量低, 因此把 TDI 的三水平用量定为 0.6、0.8、1.0 份。表 1 列出各因素水平编码。

2.1.2 试验方案及结果

按正交表设计试验, 试验方案及性能测试结果如表 2 所示。

表 1 正交试验因素水平编码 份

水平编码	EP 用量(A)	NaOH 用量(B)	TDI 用量(C)
1	1	0.20	0.60
2	2	0.30	0.80
3	3	0.40	1.00

注:己内酰胺按 100 质量份计。

表 2 正交试验方案及性能测试结果

试验号	A	B	C	拉伸强度 / MPa	压缩强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	洛氏硬度	吸水率 / %	密度 / g · cm ⁻³
1	1	1	1	60.68	103.52	90.66	8.42	97.12	0.28	1.16
2	2	1	2	21.00	45.24	34.66	4.70	77.48	0.56	1.14
3	3	1	3	35.08	40.30	43.20	43.90	76.34	0.58	1.14
4	2	2	1	80.30	76.42	75.20	26.50	90.26	0.48	1.15
5	3	2	2	64.58	56.62	54.94	37.38	90.80	0.37	1.14
6	1	2	3	144.90	123.94	42.14	9.14	107.58	0.19	1.16
7	3	3	1	79.22	67.72	88.54	48.34	87.96	0.61	1.15
8	1	3	2	127.76	144.68	36.26	7.10	104.12	0.38	1.16
9	2	3	3	125.98	131.74	33.60	14.32	109.3	0.31	1.17

2.2 优化配方的确定

为了寻求一个既能使改性 MC 尼龙缺口冲击强度有较大提高又能保证其它性能较好的配方,采用加权综合评分法来确定优化配方。

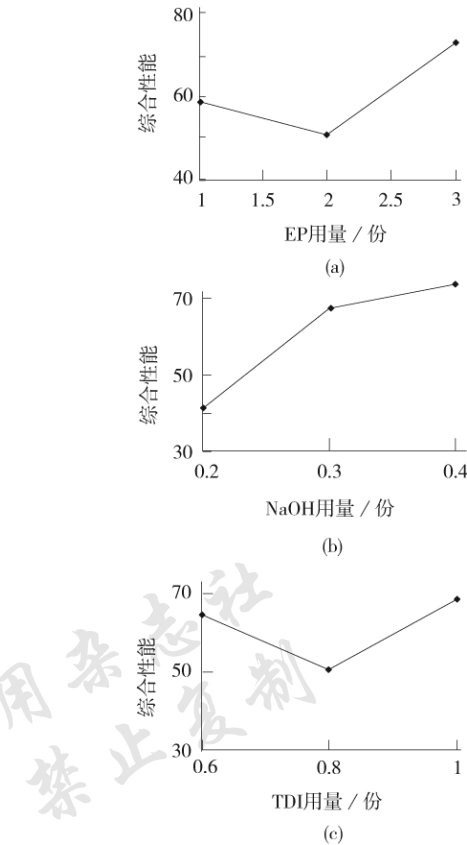
加权综合评分法权重的确定:以冲击强度最重要,其重要性占 50%,拉伸强度重要性占 30%,压缩强度和硬度重要性均占 10%。以 EP 用量 1 份时为例,综合性能为 [(8.42 + 9.14 + 7.10) ×0.5 + (60.68 + 144.90 + 127.76) ×0.3 + (103.52 + 123.94 + 144.68) ×0.1 + (97.12 + 107.58 + 104.12) ×0.1] ÷3 =60.14。根据计算结果作出直观分析曲线,如图 2 所示。

由图 2 可得出,EP 改性 MC 尼龙的优化配方是:己内酰胺 100、EP 3 份、NaOH 0.4 份、TDI 1 份。

2.3 MC 尼龙改性前后的性能比较

采用相同的工艺制作了未改性 MC 尼龙试样(己内酰胺 100 份、NaOH 0.14 份、TDI 0.4 份)。表 3 列出 MC 尼龙改性前后的主要性能比较。

从表 3 可以看出,MC 尼龙改性后其压缩强度和拉伸强度与改性前相差不大,而缺口冲击强度却有较大提高,为改性前的 2 倍多。这是因为 MC 尼龙中的一NH—CO—基团含有能与 EP 反应的活泼氢,作用后生成交联结构,交联结构破坏了原来分子空间排列的规整性,减少了氢键的数量,使改性 MC 尼龙的结晶度下降,降低了反应时形成的内应力,从而减少了材料的内部缺陷,且交联结构本身也能提



a—确定 EP 用量曲线; b—确定 NaOH 用量曲线; c—确定 TDI 用量曲线

图 2 加权综合评分曲线

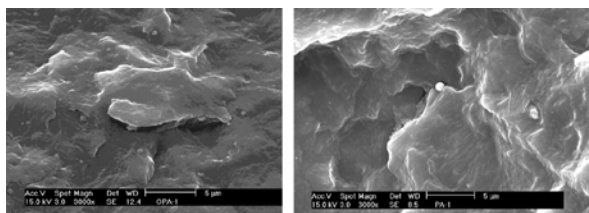
表 3 MC 尼龙改性前后的主要性能

项 目	改性前	改性后
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	14.12	30.68
压缩强度 / MPa	96.22	90.40
拉伸强度 / MPa	74.36	70.72
断裂伸长率 / %	35.33	45.73
吸水率 / %	0.49	0.55
洛氏硬度	90.07	79.4
密度 / g · cm ⁻³	1.16	1.15

高材料的力学性能,故改性 MC 尼龙具有较高的缺口冲击强度^[1]。缺口冲击强度的提高对其工程应用是极为有利的,使得制件不易形成缺口,即使形成缺口也不容易扩展,可以大大提高制件的使用寿命。

从表 3 还可看出,MC 尼龙改性后的洛氏硬度较改性前稍有下降,这是因为结晶度下降的缘故。改性 MC 尼龙的吸水率有所提高,这是由于生成物中含有一定量的羟基所致。

图 3 示出 MC 尼龙改性前后的 3000 倍冷脆断面 SEM 照片。由图 3 可看到,加入 EP 后 MC 尼龙的晶粒均匀,没有分层现象和缩孔出现,证明 EP 和 MC 尼龙的结合良好。



(a) (b)

a—改性后; b—改性前

图3 MC 尼龙的 3000 倍清脆断面 SEM 照片

3 结论

(1) 环氧树脂改性 MC 尼龙的优化配方为: 己内酰胺 100 份, 环氧树脂 3 份, NaOH 0.4 份, TDI 1.0 份。

(2) 用环氧树脂改性 MC 尼龙, 可以在 MC 尼龙分子链中引入交联结构, 从而降低了材料的结晶度和内应力, 减少了材料的内部缺陷, 使材料的缺口冲击强度提高。SEM 照片表明环氧树脂和 MC 尼龙的结合良好。

参考文献

- 1 刘俊宁. 环氧树脂改性 MC 尼龙的研制. 工程塑料应用, 1999, 27 (5): 5
- 2 王有槐. 铸型尼龙实用技术. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- 3 吴贵生, 于治福, 于淑政, 等. 试验设计与数据处理. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- 4 张吉林. MC 尼龙改性研究进展. 工程塑料应用, 1998, 26 (1): 28
- 5 陈平, 刘胜平. 环氧树脂. 北京: 化学工业出版社, 1997.

STUDY ON MC NYLON MODIFIED BY EPOXY RESIN

Wang Meigui, Tan Shouzai, Zhang Yanzhong

(Guangdong Light Industry Professional and Technical College, Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT To overcome the low notched impact strength of MC nylon, it was modified by epoxy resin (EP). The results showed that EP modifying MC nylon had good properties by the formula of caprolactam 100 phr, EP 3 phr, NaOH 0.4 phr and TDI 1.0 phr. The notched impact strength of modified MC nylon was improved markedly compared with that of common MC nylon, by reaching 30.68 kJ/m².

KEYWORDS epoxy resin, monomer cast nylon, modification, notched impact strength

57 000 多名业内人士参观“2004 国际橡塑展”,

参展商踊跃报名参加参加下届广州展会

展会规模再创新高的“2004 国际橡塑展”已于 2004 年 7 月 2 日在上海浦东上海新国际博览中心圆满结束。4 天的展会有 57 751 名专业观众参观, 其中 7 028 名 (占观众总人数的 12.2%) 来自近 50 个海外国家及地区, 且多个海外参观团亦远赴而来, 一睹最新的技术及设备。

“2004 国际橡塑展”云集了 937 家参展商, 来自 26 个国家及地区, 其中奥地利、加拿大、德国、意大利、中国及中国台湾省、英国及美国均组织庞大展团参展, 展示当地的先进技术及雄厚实力。“2004 国际橡塑展”展场面积达 60 000 m², 是亚洲最大型的国际性橡塑展。展商对这次展会的规模及观众的质量均表示满意。

据观众统计数字显示, 63.8% 是生产商, 16.9% 为进出口/代理/批发/分销商, 6.3% 为零售商, 4.1% 则来自科研单位/技术中心。而从单位所有制方面分, 民营企业占 50.1%, 合资单位及国营单位分别占 34.7% 及 13.2%。此外, 观众的覆盖面亦很广泛, 来自多个不同行业, 包括塑料制品、包装、建材、啤酒及饮料、食品、汽车零部件、电子产品、玩具、化工及日用化工、医疗设备等。

一家英国展商表示, 他们在展会期间都忙于在展台内招待观众, 难以抽空参观整个展会。康普机器制造公司经理 Bernd Berge 先生对展会的人流感到满意, 并透露该公司在展会期间成功地卖出该公司首部中国生产的机器。部分参

展商指出“国际橡塑展”将会是他们公司继德国“K 展会”及芝加哥“NPE 展会”后的第三个选择参加的展会。柳道万和 (苏州) 热流道系统有限公司杨婷小姐亦对这次展会给予很高的评价, 她认为“2004 国际橡塑展”有助推广公司形象及产品、了解市场及认识更多高素质的客户。

大会主办单位雅式展览服务有限公司董事长朱裕伦先生表示, “2004 国际橡塑展”海外观众反应热烈。多个海外协会及企业自行组团参观。来自南通市及宁波市的台湾同胞投资企业协会亦应主办单位的邀请组织会员到场参观。宁波市台湾同胞投资企业协会秘书处胡蕾小姐称, 这次展会规模宏大、专业性强、展品种类齐全、深得该会会员赞叹。

一项现场观众调查结果显示, 97% 的受访者同意“2004 国际橡塑展”是一个国内行业内最具影响力的展览会; 超过 80% 的受访者对展品品质、展商素质及展会的整体表现均评为“好”或“非常好”。来自中国内地的观众超过 65% 是来自上海以外的省市, 进一步反映“2004 国际橡塑展”在中国橡塑业内占有一个重要的地位。

“2004 国际橡塑展”成绩斐然, 多家参展商已于展会期间向主办单位预订 2005 年展会的展位, 其中包括美国康耐尔、科倍隆科亚、DMT、陶氏、DSM、埃克森美孚、GE、赫斯基、Jwell、川田、Matsui、Netstal、Sabie、升捷、互通、无锡格兰、骏马等。“2005 国际橡塑展”已定于 2005 年 6 月 21 至 24 日在广州国际会议展览中心举行。该展览中心座落于中国广州市的琶洲, 是亚洲最大型的展览中心。

(金波)