

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.025

钛酸钾晶须增强 MC 尼龙力学性能研究

李翠平,李承荣,滕岩,万晓霞,张海燕,刘晓飞,刘震宇

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:采用经硅烷偶联剂处理的钛酸钾晶须 (PTW) 及单体浇铸尼龙 (MC 尼龙) 制备了 PTW 增强 MC 尼龙复合材料,研究了 PTW 对 MC 尼龙的增强机理,以及 PTW 含量对复合材料力学性能的影响。同时通过扫描电子显微镜分析了经硅烷偶联剂处理的 PTW 的形貌特征以及 PTW 在 MC 尼龙中的分散情况。结果表明,PTW 晶须结构纤细,在 MC 尼龙中的分散已经达到微米级,并且随着 PTW 加入量的增加,增强 MC 尼龙材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量也随着提高,但超过一定量后其强度反而降低,拉伸强度与弯曲强度在 PTW 质量分数为 1.5% 时最大,冲击强度在 PTW 质量分数为 1% 时最大。

关键词: 钛酸钾晶须; MC 尼龙; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0112-03

Research on Mechanical Performance of PTW Reinforced Monomer Casting Nylon

Li Cuiping, Li Chengrong, Teng Yan, Wan Xiaoxia, Zhang Haiyan, Liu Xiaofei, Liu Zhenyu

(Shandong Nonmetal Material Research Institute, Jinan 250031, China)

Abstract : Potassium titanate whiskers (PTW) reinforced monomer casting nylon (MC nylon) composites were prepared by using silane coupling agent treated PTW and MC nylon. The reinforcing principle of PTW modified MC nylon was studied. The influence of PTW content on mechanical properties of MC nylon composites was studied. The morphology of silane coupling agent treated PTW and the dispersity of PTW in MC nylon matrix were analyzed through scanning electron microscope (SEM). The results indicate that the structure of PTW is tenuous, and the dispersity of PTW already achieve a micro-level in MC nylon. The mechanical properties of MC nylon such as tensile strength, curving strength and modulus of elasticity are reinforced continuously with the increase of PTW content. But when PTW achieve the given content, the mechanical properties of PTW modified MC nylon decrease obviously, meanwhile the tensile and curving strength are best when the content of PTW is 1.5%, and the impact performance is best when the content of PTW is 1%.

Keywords : potassium titanate whikers ; monomer casting nylon ; mechanical properties

单体浇铸尼龙 (MC 尼龙) 是 20 世纪 60 年代初应用己内酰胺阴离子聚合新技术发展起来的新型工程塑料,它具有聚合温度低、工艺简单、结晶度高、分子量大、力学强度高于普通尼龙、耐磨耗、自润滑、使用温度范围较宽等多种独特性能,可直接取代铜、不锈钢、铝合金等金属制品。MC 尼龙可广泛用于机械、石油化工、纺织、交通、建筑、冶金等行业,在节约铜材、节能减耗、保证产品质量、提高劳动生产率等方面做出了贡献。随着材料科学发展的日新月异,对 MC 尼龙的力学强度、延伸率以及耐热性能等提出了更高的性能要求,而纯 MC 尼龙其各项性能难以满足其更广泛的使用要求,因此为了获得综合性性能优异的 MC 尼龙材料,需要对已有聚合物进行改性^[1-3]。

晶须具有比玻璃纤维和石墨纤维更优异的特性,有优异的单晶体 (尺寸只有玻璃纤维的 1 / 1000,其强度高、刚性好,相当于石墨),硬度低 (仅相当于铝)、优异的纵横比 (直径为 0.1 ~ 0.6 μm ,长度为 3 ~ 20 μm) 以及耐磨性好等特点。

晶须改性尼龙具有很多优异的特性:首先,晶须可以提高材料的断裂强度和弹性模量;其次,晶须具有优异的耐高温性,高温下不分解、不软化,其强度几乎没有损失;另外,晶须增强尼龙的膨胀系数及成型收缩率有所降低,具有较好的尺寸稳定性和表面光滑性,远远超过碳纤维和玻璃纤维增强尼

联系人:李翠平,工程师,主要从事非金属材料检验方面研究

收稿日期:2014-10-28

龙制品。将晶须与尼龙复合,不仅可以得到表面光滑、无翘曲变形的制品,且制品强度和韧性高,耐热性好。目前市场上较成熟的是钛酸钾晶须 (PTW)、镁盐晶须、晶须硅、四针状氧化锌晶须和硫酸钙晶须。目前关于对尼龙增强改性的报道也有很多,其中玻璃纤维以及碳纤维增强的应用比较多,但是由于纤维粗大,在复杂模具中难以分布均匀,容易产生力学强度差的贫纤维区。另外,存在制品的表面光洁度差、加工后易变形等缺点^[4-9]。针对 MC 尼龙性能的不足、尼龙增强改性的现状以及 PTW 晶须优异特性,笔者重点研究了 PTW 对 MC 尼龙的外观形态和力学性能的改性增强效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺单体:工业级,中石化巴陵石化公司;

氢氧化钠:分析纯,北京化工厂;

甲苯二异氢酸酯:分析纯,天津希恩思生化科技有限公司;

PTW:粉末状,上海典扬实业有限公司;

硅烷偶联剂:HK-560,化学纯,南京曙光化工厂。

1.2 主要设备及仪器

微机控制电子万能试验机:5966-5969 型,英国英斯特朗公司;

冲击试验机:JB6 型,吴忠材料试验机厂;

扫描电子显微镜 (SEM):QUANTA 200 型,美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

将己内酰胺加热熔化,当温度达到 110℃ 左右时,加入氢氧化钠 (己内酰胺量的 0.1%~0.2%) 和经硅烷偶联剂处理好的 PTW(0.5%~3%),进行真空反应 10~20 min,温度控制在 135℃ 左右,加入甲苯二异氢酸酯 (0.4%~0.5%) 混合均匀,浇入 160℃ 烘箱中预热好的方形模具中,聚合完全后降温冷却至室温、出模,得到 PTW 增强 MC 尼龙复合材料。

1.4 性能测试

(1) SEM 测试:采用 SEM 观察材料断面形貌;

(2) 拉伸强度:按照 GB/T 1040-1992 标准,采用微机控制电子万能试验机测试试样的拉伸强度;

(3) 弯曲强度和弯曲弹性模量:按照 GB/T 9341-2000 标准,采用微机控制电子万能试验机测试试样的弯曲强度和弯曲弹性模量;

(4) 冲击强度:按照 GB/T 1043-1993 标准,采

用冲击试验机测试试样的缺口冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌 SEM 分析

图 1 为经硅烷偶联剂表面处理的 PTW 形貌 SEM 图。其中,图 1a 为 PTW 放大 3 000 倍的形貌,图 1b 是单个 PTW 的形貌。从图 1 可以看出,PTW 具有规整截面,是结构纤细的结晶状态。图 2 为 MC 尼龙 /PTW 复合材料断面形貌 SEM 图。由图 2 可以看出,MC 尼龙为鱼鳞状结构,而纤细的 PTW 与 MC 尼龙几乎融为一体,整体表现出的是鱼鳞结构,其界面具有较好的结合效果,晶须均匀地分散到 MC 尼龙相中。由于晶须本身的强度大于尼龙的强度,当受到外力作用时,晶须首先阻止材料的变形,与尼龙机体共同承担破坏负荷,从而使复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量有所提高。

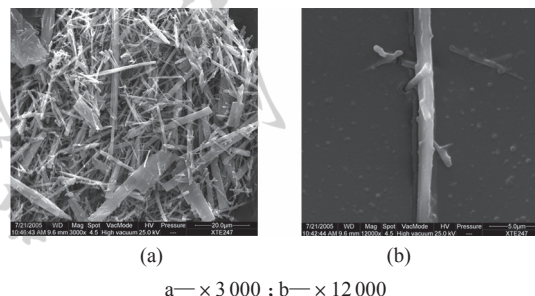


图 1 经硅烷偶联剂表面处理的 PTW 形貌 SEM 图

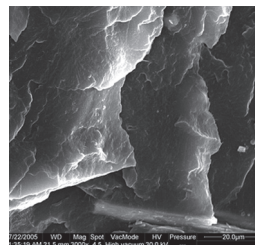


图 2 MC 尼龙 /PTW 复合材料断面形貌 SEM 图

2.2 晶须加入量对增强 MC 尼龙力学性能的影响

首先对 PTW 采用偶联进行表面处理,再对处理过的 PTW 按照加入量的不同对 MC 尼龙进行增强改性,并对其力学性能进行测试。试验过程中发现,随着 PTW 含量不断提高,MC 尼龙的成型变得越来越困难,且会造成 PTW 的分散不均,所以设定的填充质量分数分别为 0,0.5%,1%,1.5%,2%,2.5%,3%。PTW 增强 MC 尼龙的各项力学性能指标与 PTW 含量的关系见图 3~图 5。PTW 本身尺寸特别小,且具有强度高、刚性好等优异的力学性能,在 MC 尼龙预聚过程中加入,通过真空聚合,使其在尼龙中能够均匀分散,具有骨架作用,形成 PTW 增强 MC 尼龙材料。PTW 的存在使 MC 尼龙

产生一定的定向结构,但又不会出现各向异性现象,能够减少缺陷的形成,有效地传递应力,阻止裂纹扩散,使 MC 尼龙内聚合强度增大,缺陷点减少,能显著提高其力学性能。从图 3~图 5 可以看出,随着 PTW 含量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量也随之提高,但是当晶须添加量超过一定值后,材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量开始下降,这可能是因为粉体含量过高在树脂中不能够均匀分散,在材料内部出现缺陷点,导致 PTW 增强 MC 尼龙性能降低。而材料的缺口冲击强度随着 PTW 含量的增大整体呈下降趋势。材料的拉伸强度与弯曲强度在 PTW 质量分数为 1.5% 时最大,冲击强度在 PTW 质量分数为 1% 时最大。

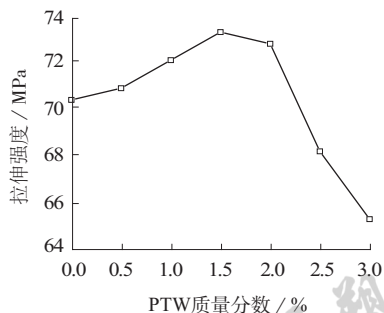


图 3 PTW 含量对复合材料拉伸强度的影响

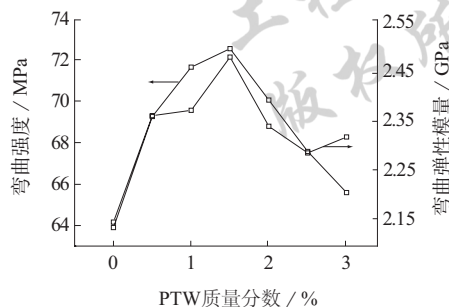


图 4 PTW 含量对复合材料弯曲性能的影响

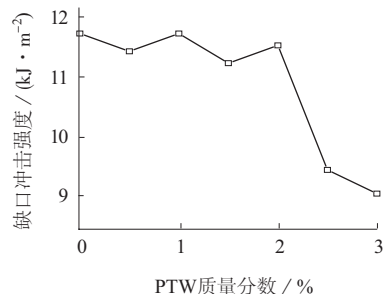


图 5 PTW 含量对复合材料缺口冲击强度的影响

3 结论

(1) 通过 SEM 可以看到 PTW 尺寸细微,在 MC 尼龙中分散性好,可成型出表面光洁度高的制品,是 MC 尼龙增强改性的一种有效方法。

(2) 随着 PTW 含量的增加,材料的各项性能不

断提高,拉伸强度与弯曲强度在 PTW 质量分数为 1.5% 时最大,冲击强度在 PTW 质量分数为 1% 时最大。但是当 PTW 加入量超过一定比例后,其材料性能出现明显的下降。

参考文献

- [1] 邓如生,魏运方,陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Deng Rusheng, Wei Yunfang, Chen Buning. Polyamide resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 王有槐,王新华,朱培,等. 铸型尼龙实用技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1994.
Wang Youhuai, Wang Xinhua, Zhu Pei, et al. Practical technology of MC nylon [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1994.
- [3] 孙向东,孙旭东,张慧波,等. MC 尼龙制备工艺中存在的问题及解决方案 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(12): 69-71.
Sun Xiangdong, Sun Xudong, Zhang Huibo, et al. Problem existing in the manufacture of MC nylon and its solving project [J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(12): 69-71.
- [4] 冯新,吕家桢,陆小华,等. 钛酸钾晶须在复合材料中的应用 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 1-7.
Feng Xin, Lv Jiazhen, Lu Xiaohua, et al. Applications of potassium titanate whiskers in composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(4): 1-7.
- [5] 白克江,王伟平. 六钛酸钾在摩擦材料中的应用 [J]. 天津汽车, 2008(8): 58-61.
Bai Kejiang, Wang Weiping. Potassian titanate's application of friction material [J]. Tianjin Auto, 2008(8): 58-61.
- [6] 李长生,牟文斌,胡杰. MC 尼龙 / 钛酸钾晶须复合材料制备及其摩擦学性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(1): 4-7.
Li Changsheng, Mou Wenbin, Hu Jie. Preparation and tribology capability of potassium titanate whiskers reinforced MC nylon [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(1): 4-7.
- [7] 李国禄,王昆林,崔周平,等. 增强玻璃纤维对 MC 尼龙复合材料摩擦学性能的影响 [J]. 清华大学学报 (自然科学版), 1999, 39(8): 1-8.
Li Guolu, Wang Kunlin, Cui Zhouping, et al. Influence of glass fiber on tribological characteristics and wear mechanism of mc nylon-based composite [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 1999, 39(8): 1-8.
- [8] 李国禄,王昆林,刘家浚,等. 碳纤维增强铸型尼龙力学性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29(2): 4-7.
Li Guolu, Wang Kunlin, Liu Jiajun, et al. Study on the mechanical properties of carbon fiber reinforced casting nylon [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(2): 4-7.
- [9] 李长生,牟文斌,胡杰,等. 钛酸钾晶须改性 MC 尼龙的吸湿行为及摩擦学特性 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(5): 69-73.
Li Changsheng, Mu Wenbin, Hu Jie, et al. Potassian titanate's application of friction material [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5): 69-73.