

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.029

铸型尼龙改性研究进展

陈宝林,朱洪立,赵云鹏,张岩,刘景,段衍鹏

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:介绍了近年来铸型尼龙改性方面的研究情况及不同的改性方法。重点论述了纤维改性、无机填料改性、纳米材料改性、合金改性及共聚改性等方法及对改性尼龙性能的影响。其中,由于纳米材料改性和共聚改性可综合提高材料的性能,成为近年来研究的热点,合金改性由于性能优良且成本较低,日益受到各大公司的重视。针对今后铸型尼龙改性研究的方向提出了几点建议。

关键词:铸型尼龙;改性;合金;研究进展

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0125-04

Research Progress in Modification of MC Nylon

Chen Baolin, Zhu Hongli, Zhao Yunpeng, Zhang Yan, Liu Jing, Duan Yanpeng

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

Abstract : The modification research of MC nylon and different modification methods were introduced in recent years. It was discussed emphasized on the modified method and the impact on performance of modified nylon. Modified method mainly included fiber modifying, inorganic filling modifying, nanometer materials modifying, alloy modifying and copolymerization modifying. The nanometer materials modified and copolymerization modified can raise the material's properties comprehensively to become the hot spot of study. Many big companies attach importance to alloy modifying method increasingly because of its good properties and low cost. And the development trend of MC nylon was also discussed.

Keywords : MC nylon ; modification ; alloy ; research progress

铸型尼龙(MC尼龙)是一种应用广泛的高性能工程塑料,它是在碱催化条件下,己内酰胺单体在预热至一定温度的模具中快速反应而成。由于铸型尼龙具有分子量高、结晶度高、聚合温度低、力学性能好、自润滑、耐腐蚀、减震消音及使用范围宽等优点,被广泛应用到机械、汽车、石化、国防、医学等行业^[1]。但铸型尼龙也存在热稳定性不高、尺寸稳定性差、低温韧性差等缺点。因此,为使铸型尼龙更广泛地应用,近年来,许多研究人员对铸型尼龙改性做了大量的研究,使铸型尼龙性能改进取得了新进展。

1 纤维改性铸型尼龙

纤维增强是在铸型尼龙基体中加入纤维,使纤维在基体中均匀分散并结合良好,利用纤维的高强度来提高复合材料强度的方法。戴永燕等^[2]制备了一系列碳纤维(CF)增强铸型尼龙复合材料,研究了纤维的添加对材料力学性能的影响。研究表明,在一定范围内,复合材料的拉伸强度和邵氏硬度随着CF长度的增加而提高,并且拉伸强度在CF含量为(0.2~0.3)g/mol己内酰胺时为最佳;但是,随着CF长度增加和含量提高,材料的冲击强度及断裂伸长率有所降低。Wang Shibo等^[3]用玻璃纤维对铸型尼龙进行了改性

并测试了复合材料的力学性能,发现添加质量分数为5%的玻璃纤维后,提高了复合材料的力学性能,冲击强度可达到6.5 kJ/m²,而弯曲强度和拉伸强度分别达到66.5 MPa和63.4 MPa。

三维编织复合材料作为一种可实现结构与功能完美结合的复合材料越来越受到人们的重视。由于异型件一次编织成型,纤维在三个方向贯穿材料形成三维网状结构,所以解决了传统复合材料面内剪切和层间剪切强度低,容易分层而且损伤容限和冲击韧性低等缺点。正是因为存在这些优点,三维编织CF增强尼龙复合材料的发展和前景十分广阔。L. Y. Zheng等^[4]研究了添加三维编织CF对铸型尼龙摩擦学性能的影响。结果表明:三维编织CF的体积分数从16%增加到35%的过程中,复合材料的摩擦系数和磨损量一直降低;体积分数由35%增加到48%时,摩擦系数及磨损量又逐渐增大。在实验范围内,复合材料的摩擦系数最小可达到0.26左右,而磨损量最低在0.05 mm³/(N·m)以下。雷雨等^[5]用三维编织芳纶纤维(KF)/CF对铸型尼龙

联系人:陈宝林,工程师,主要从事防腐及隐身材料研究

收稿日期:2014-05-28

改性,并研究了复合材料的力学性能。其结论为:随着CF体积比的增加,三维编织CF/KF混杂复合材料的冲击强度逐渐降低;横向剪切强度先增大而后逐渐降低;纵向剪切强度逐渐增大,且在CF:KF=3:2处出现最大值;弯曲强度和弯曲弹性模量先增大,达到最大值后开始下降,最大值位于CF:KF为3:2处。

2 无机填料改性铸型尼龙

用无机填料填充改性铸型尼龙,不仅可以降低成本,而且可以提高制品的力学强度、耐磨性、硬度、热稳定性、尺寸稳定性及抗静电等性能,还能降低吸水率和收缩率。常用的无机填料有:活性粉煤灰、 Al_2O_3 、石墨、高岭土、滑石粉、炭黑及稀土等。文献[6]介绍,若添加20%的活性粉煤灰到铸型尼龙中,不仅能降低成本,还能明显提高产品的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度,显著改善耐热性及尺寸稳定性,而且一定程度上降低收缩率和吸水率。在铸型尼龙中添加一定量的 Al_2O_3 填料会改善铸型尼龙的力学性能。其冲击强度随 Al_2O_3 含量增加而变大,但超过25%后会有轻微降低;拉伸强度先随 Al_2O_3 含量增加而提高,但超过10%后会降低;而硬度会随着 Al_2O_3 含量增加而上升,超过15%后上升明显^[7]。

石墨作为铸型尼龙的一种重要改性材料,不仅可以起到减磨及自润滑作用,而且还是一种常用的抗静电剂。Jian Lingqi等^[8]研究发现,石墨在添加到铸型尼龙后可降低其磨损率,若添加5%的石墨,铸型尼龙的磨损率可由 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 最低降到 $0.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 左右。Dae Won Chung等^[9]研究了石墨对铸型尼龙抗静电性能的影响。结果表明,当添加质量分数为2%~5%的石墨时,铸型尼龙的体积电阻系数可由 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,显著提高了抗静电性能。

稀土添加剂在改善铸型尼龙的力学性能的同时还可提高其热稳定性及降低吸水率。孙向东等^[10]研究了添加异辛酸稀土改性剂对铸型尼龙力学性能及热性能的影响。结果表明,异辛酸稀土改性后,提高了冲击强度、弯曲强度、耐热性、耐磨性及尺寸稳定性,同时降低了成型收缩率及吸水率;其中,弯曲强度提高了44%,耐热性提高了37℃,而吸水率降低了72%。林轩等^[11]用原位分散聚合法制备了一系列稀土氧化物/铸型尼龙纳米复合材料,结果表明,稀土氧化物可显著改善铸型尼龙的力学性能,同时具有增强和增韧的双重效果。

晶须是以单晶形式生长而成的短纤维,具有强度高、韧性好、耐磨、耐高温及相容性好等特点,主要用作复合材料的增强体。李长生等^[12]采用单体浇铸工艺制备了铸型尼龙/钛酸钾晶须复合材料,发现与纯铸型尼龙相比,材料磨损由粘着磨损为主变为磨粒磨损为主,且水浴处理铸型尼龙/钛

酸钾晶须复合材料能明显改善吸水率对摩擦学性能的影响。黄伯芬等^[13]采用阴离子聚合法制备了铸型尼龙/硅灰石晶须复合材料,当硅灰石晶须质量分数为5%时,复合材料性能最好,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别提高了55.3%,71.5%和58.5%,吸水率降低36%。

分子筛改性铸型尼龙在文献中很少提到。分子筛不仅可以作为刚性无机粒子提高制品的刚性和硬度,同时,其还可以通过电场-偶极作用及氢键作用与铸型尼龙形成较强界面结合力,从而起到综合改性的效果。杨柳青等^[14]研究了分子筛增韧增强铸型尼龙的机理后认为:分子筛可以在不降低甚至提高韧性的前提下提高铸型尼龙的硬度、耐热性、耐磨性及耐老化等性能,与其它无机填料相比,分子筛改性铸型尼龙具有明显的优越性。

3 纳米材料改性铸型尼龙

采用无机填料改性铸型尼龙可显著降低成本,但填料粒子在提高材料刚性的同时,通常会降低韧性。相比于一般普通材料,纳米材料具有独特的小尺寸效应,可以更有效地提高基体树脂的性能^[15-18]。用纳米材料改性,可在提高复合材料强度的同时提高韧性,并且赋予材料良好的综合性能。

Zheng Liyun等^[19]通过原位聚合法在铸型尼龙中添加纳米羟磷灰石制备了共聚物。通过研究共聚物的力学性能后发现,纳米羟磷灰石提高了铸型尼龙的拉伸强度,当羟磷灰石的质量分数达到4%时,铸型尼龙拉伸强度最大,可达到95 MPa左右。而且用超声波处理后的复合材料与未处理的相比,拉伸强度最大值可提高15 MPa左右。

周莉等^[20]采用原位聚合反应制备铸型尼龙/纳米 CaSO_4 复合材料并对其性能、形貌和结晶形态进行了分析。分析结果表明:复合材料中纳米 CaSO_4 达到了纳米级分散,起到同时增强增韧的作用,当其加入质量分数为1%时复合材料拉伸强度比铸型尼龙提高了17.4%;弯曲弹性模量提高了26.9%;冲击强度提高了16.7%。纳米 CaSO_4 的引入没有改变尼龙的结晶形态;修饰后的纳米 CaSO_4 有利于在铸型尼龙中均匀分散。

林轩等^[21]用原位聚合法制备了铸型尼龙/纳米 Gd_2O_3 复合材料,并研究了纳米复合材料的力学性能。研究发现:纳米 Gd_2O_3 可有效改善铸型尼龙的力学性能,可达到既增强又增韧的良好效果。随着纳米 Gd_2O_3 添加量的增加,复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度呈现出先升高后降低的趋势。复合材料的综合性能在添加0.5%纳米 Gd_2O_3 时达到最佳,其缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度分别比MC尼龙基体提高了19.7%,19.6%,9.3%。

方秀苇等^[22]采用原位聚合法制备了铸型尼龙/纳米 SiO_2 复合材料,纳米 SiO_2 分别采用RNS(可反应性表面原

位修饰)和DNS(可分散性表面原位修饰)进行表面修饰,力学性能测试表明:两种不同修饰的纳米 SiO_2 均能提高铸型尼龙的力学性能,在一定范围内可同时增强和增韧复合材料;同时考查了纳米 SiO_2 对复合材料热稳定性的影响,结果表明:RNS和DNS两种表面修饰的纳米 SiO_2 的添加均显著提高了复合材料热稳定性,当添加量为0.3%时分别使铸型尼龙的起始降解温度提高了 21°C 和 10°C 。

4 合金法改性铸型尼龙

所谓高分子合金,是指两种或两种以上的聚合物组成的物理共混体系。聚合物合金化的目的是用较简单的方式得到融合通用塑料和特种塑料各自特点的聚合物体系,取长补短,以实现某种聚合物的改性。由于尼龙合金具有工艺比较简单、成本相对较低、使用性能良好及适用性强等特点,所以成为尼龙改性研究中最常用的一种手段,而且在所有工程塑料合金中发展最快,日益受到各大公司的重视。在合金改性尼龙方面,主要是其与聚烯烃、弹性体、烯烃共聚物及高性能工程塑料方面。

杨光耀等^[23]用阴离子原位聚合法制备了铸型尼龙6(MCPA6)/聚酯型热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)复合材料,考察了其性能及结构。力学性能测试表明,少量PUR-T就可以显著提高MCPA6的韧性和延展性,当PUR-T质量分数为1.1%时,MCPA6/PUR-T复合材料的缺口冲击强度达到 28.3 kJ/m^2 ,断裂伸长率达到214.5%。

林现水等^[24]采用阴离子聚合法制备了铸型尼龙6(MCPA6)/聚砜(PSU)原位复合材料,研究了不同PSU含量对MCPA6/PSU原位复合材料的摩擦磨损性能的影响。结果表明,当PSU质量分数为2%时,MCPA6主要以粘着磨损为主,PSU能够起到很好的支撑作用,复合材料的摩擦系数和磨损达到最小,为纯MCPA6的68.6%。

钱浩等^[25]用原位聚合法制备了聚醚砜/铸型尼龙复合材料,并研究了聚醚砜与铸型尼龙之间的相互作用。结果表明,聚醚砜与铸型尼龙之间存在着强烈的氢键作用力,促使了聚醚砜在铸型尼龙中具有非常好的分散性和相容性。并且,依靠这种氢键作用,抑制了铸型尼龙的分解过程,提高了聚醚砜/铸型尼龙复合材料的热稳定性,在添加2%聚醚砜时,分解温度可提高 79°C 。在力学性能方面,聚醚砜含量较小时,对复合材料影响较小;但若含量超过4%,可以显著提高复合材料的韧性。

5 共聚改性铸型尼龙

共聚改性属化学改性范畴,明显提高了改性剂与铸型尼龙的相容性和结合力,减少了多相体系共混产生的应力,因而可以更好地把改性剂的韧性同铸型尼龙的刚性结合起来,使改性铸型尼龙获得良好的力学性能^[26]。根据所得共

聚物结构的差异,铸型尼龙的共聚改性主要分为无规共聚改性和嵌段共聚改性,由于无规共聚改性工艺相对比较简单,更容易实现工业化生产。

无规共聚改性可降低铸型尼龙的结晶度,从而可以很好地提高其韧性。刘俊宁等^[27]以CF粉、二硫化钼(MoS_2)及炭黑作为协同改性剂,制备了环氧树脂(EP)改性铸型尼龙复合材料,并研究了EP、CF粉及 MoS_2 的用量对铸型尼龙复合材料性能的影响。结果表明,EP可有效破坏铸型尼龙的结晶及增加铸型尼龙与CF的相容性,从而减少其内部缺陷并提高冲击性能。当铸型尼龙用量为100份、EP为1.5份、CF粉为13份、 MoS_2 为6.5份、炭黑为3.5份时,复合材料具有较好的力学性能和摩擦性能。

铸型尼龙的嵌段共聚改性简单来讲就是采用端基被活化的软段材料与己内酰胺进行共聚反应,从而制得嵌段共聚物的过程。此种共聚物将尼龙硬链段的刚性和软段材料的韧性有机地结合起来,使改性铸型尼龙获得良好的冲击性能。常用的软段材料有聚醚、聚氨酯及液态聚丁二烯等。于丽丽等^[28]将聚醚型预聚体与己内酰胺单体共聚,制备了铸型尼龙/聚氨酯共聚物。研究了预聚体的异氰酸指数和预聚体质量分数对铸型尼龙/聚氨酯共聚物的力学性能、维卡软化温度和结晶度的影响。结果表明:聚氧化丙烯二醇(PPG)和聚四亚甲基醚二醇(PTMG)两种预聚体对铸型尼龙均有良好的增韧效果,且预聚体质量分数为10%时增韧效果最好,缺口冲击强度达到 23.1 kJ/m^2 。随聚氨酯预聚体质量分数的增加,铸型尼龙的维卡软化温度逐渐下降,结晶度和熔点均降低。李枫等^[29]以端羟基聚丁二烯与甲苯二异氰酸酯反应合成大分子活化剂,然后与己内酰胺共聚,制备了聚丁二烯改性铸型尼龙复合材料,并研究了大分子活化剂对复合材料力学性能的影响。结果表明,大分子活化剂可以明显改善铸型尼龙的冲击强度,并且大分子活化剂分子量相对较小时,改性铸型尼龙的韧性更好。赵伟等^[30]先用PTMG合成NCO质量分数为4%的聚氨酯预聚体,再用该预聚体增韧改性铸型尼龙,结果表明,聚氨酯预聚体增韧效果明显;随着预聚体用量的增加,改性铸型尼龙的冲击强度先增加后降低;当预聚体用量为共聚物质量分数的15%时,产品显示出最大的冲击强度。

6 结语

铸型尼龙由于成型工艺简单及设备投资少等优点备受关注。同时,国内外学者对尼龙改性进行了大量的研究,也获得了许多综合性能优良、加工性能好的产品。综合铸型尼龙各种改性方法的现状,笔者认为有两点值得注意:一是综合运用多种改性方法,以达到进一步优化产品性能的目的;二是与一些材料学热点研究技术相结合,如纳米技术、互穿

聚合物网络 (IPN) 技术、热致性液晶技术及石墨烯技术等, 开发出更多综合性能良好的产品。

参考文献

- [1] Han Zhenduo, et al. Advanced Materials Research, 2010(113-114):1930-1934.
- [2] 戴永燕. 铸型尼龙及其碳纤维复合材料的制备与研究 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2007.
Dai Yongyan. Study and preparation of MC nylon and carbon fiber composites[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2007.
- [3] Wang Shibo, et al. Original Paper, 2012, 45(3):445-453.
- [4] Zheng Liyun, et al. Letters to the Editor/Carbon, 2006, 44(1):161-164.
- [5] 雷雨, 等. 材料开发与应用, 2004, 19(1):1-4.
Lei Yu, et al. Development and Application of Materials, 2004, 19(1):1-4.
- [6] 张士华, 等. 材料科学与工艺, 2010, 18(4): 514-518.
Zhang Shihua, et al. Materials Science and Technology, 2010, 18(4): 514-518.
- [7] 毕大森. 天津冶金, 2003(6):8-9.
Bi Dasen. Tianjin Metallurgy, 2003(6):8-9.
- [8] Jian Lingqi, et al. Polymer Composites, 2010, 31(8):1367-1377.
- [9] Dae Won Chung, Chang Hoon Kim. Antistatic Monomer Cast Nylon: US 6265529 B1[P]. 2001-07-24.
- [10] 孙向东, 等. 工程塑料应用, 2004, 32(1):7-9.
Sun Xiangdong, et al. Engineering Plastics Application, 2004, 32(1): 7-9.
- [11] 林轩, 等. 材料导报, 2008, 22(6): 124-126.
Lin Xuan, et al. Materials Review, 2008, 22(6): 124-126.
- [12] 李长生, 等. 工程塑料应用, 2008, 36(1):4-7.
Li Changsheng, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(1):4-7.
- [13] 黄伯芬, 等. 塑料工业, 2011, 39(12):34-36.
Huang Bofen, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(12):34-36.
- [14] 杨柳青, 等. 高分子通报, 2005(2):81-87.
Yang Liuqing, et al. Polymer Bulletin, 2005(2):81-87.
- [15] Zhang Zhaozhu, et al. Materials Science and Engineering, 2005, 404(1-2):251-258.
- [16] Pan Yusong, et al. Wear, 2009, 266(7-8):699-703.
- [17] Su Fenghua, et al. Composites, 2006, 37(9):1351-1357.
- [18] Wang Qihua, et al. Materials and Design, 2010, 31(3):1403-1409.
- [19] Zheng Liyun, et al. Advanced Materials Research, 2010(87-88):228-232.
- [20] 周莉, 等. 辽宁化工, 2009, 38(5):292-294.
Zhou Li, et al. Liaoning Chemical Industry, 2009, 38(5):292-294.
- [21] 林轩, 等. 化工新型材料, 2009, 37(3):97-99.
Lin Xuan, et al. New Chemical Materials, 2009, 37(3):97-99.
- [22] 方秀苇, 等. 河南大学学报 (自然科学版), 2010, 40(1):13-17.
Fang Xiuwei, et al. Journal of Henan University(Natural Science), 2010, 40(1):13-17.
- [23] 杨光耀, 等. 工程塑料应用, 2011, 39(3):10-13.
Yang Guangyao, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(3):10-13.
- [24] 林现水, 等. 工程塑料应用, 2012, 40(2):8-11.
Lin Xianshui, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):8-11.
- [25] 钱浩, 等. 材料研究学报, 2008, 22(1):87-91.
Qian Hao, et al. Chinese Journal of Material Research, 2008, 22(1):87-91.
- [26] 李爱元, 等. MC 尼龙共聚增韧改性的研究进展 [C]. 2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集, 2010.
Li Aiyuan, et al. Research progress on the modification of copolymer toughening MC nylon[C]. The Proceedings on China Engineering Plastic Composite Materials Technology Conference in 2010, 2010.
- [27] 刘俊宁, 等. 工程塑料应用, 2012, 40(9):13-16.
Liu Junning, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):13-16.
- [28] 于丽丽, 等. 塑料工业, 2010, 38(3):40-42.
Yu Lili, et al. China Plastics Industry, 2010, 38(3):40-42.
- [29] 李枫, 等. 工程塑料应用, 2012, 40(6):17-20.
Li Feng, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):17-20.
- [30] 赵伟, 等. 河南科学, 2013, 31(8):1164-1167.
Zhao wei, et al. Hannan Science, 2013, 31(8):1164-1167.

汉高日本发布 FRP 用新基体树脂

德国汉高 (Henkel) 的日本法人汉高日本公司展出了使用新型聚氨酯类基体树脂 “LoctiteMAX3” 制作的碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP) 的成型品 (汽车车顶材料)。与目前常用的环氧树脂相比, 成型时间更短。

新型树脂的玻璃化转变温度达到了与环氧树脂相同的 125℃。力学特性中, 延展率和韧性超过环氧树脂, 拉伸弹性模量和拉伸强度与环氧树脂相同。而且, 这种材料在高温下的黏度低, 在树脂传递模塑工艺的注塑工序中更容易渗入强

化纤维。树脂本身的硬化时间也比较短, 从注入成型模具到脱模时间可以缩短到环氧树脂的 1/5 左右。CFRP 车顶材料所需的脱模时间为 5.5 min。 (中国聚合物网)

中复神鹰启动高性能碳纤维项目

不久前, 中复神鹰碳纤维公司举行年产 3500 t 高性能纤维项目剪彩仪式。据总经理刘芳介绍, 依据自身成熟的干喷湿纺工艺以及技术装备优势, 公司在原有碳纤维产能基础上, 继续扩大生产规模, 新建年产 3500 t 碳纤维生产线 3 条, 计划 3 年内在连云港完成项目建设并投产。 (中国聚合物网)