

MC 尼龙制备工艺中存在的问题及解决方案

孙向东 孙旭东 张慧波 叶邦格

(东北大学,沈阳 110004) (宁波职业技术学院,宁波 315800)

摘要 通过对铸型尼龙(MC尼龙)制备工艺中存在问题的分析,在减磨、增韧、减少气孔和耐热性的提高等方面提出了解决方案。用甲醇钠替代NaOH催化合成MC尼龙,可避免因反应条件波动引起的不聚合现象;使用催化剂、增塑剂可使MC尼龙冲击性能大幅度提高;液体润滑剂NZ-HA型矿物油等能进一步改进MC尼龙的耐磨性能;引入纳米蒙脱土、环烷酸稀土等填充物可使MC尼龙的强度、尺寸稳定性和耐热性能明显提高。

关键词 铸型尼龙 增韧 气孔 耐热性 改性

铸型尼龙(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特点,是铜、铝等有色金属较为理想的替代材料,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、省能减耗、保证产品质量、提高劳动生产率等方面做出了贡献^[1,2]。MC尼龙的突出作用和性能优点在应用中已充分体现,同时也要求对其某些性质予以适当的调整。

目前,由于MC尼龙生产过程短、工艺简单、成本较低,所以生产企业大多为中小型企业,这些企业普遍存在技术力量薄弱、缺乏检测手段、产品质量不稳定等问题。如国内最好的生产厂家,其产品的一等品率也只有70%,产品内存在气孔的现象较为严重^[3]。

笔者经调研发现,大部分企业生产的MC尼龙都存在韧性差、热稳定温度低等缺点,使产品应用受到较大限制。针对这些问题,结合国内外相关资料和经验,提出了一些解决方案。

1 阻聚问题

MC尼龙是以己内酰胺为原料,加入催化剂NaOH,经真空脱水反应产生阴离子,再加入助催化剂甲苯二异氰酸酯,注入恒温的模具中快速聚合而成。在生产中发现使用催化剂NaOH经常出现阻聚现象。解决阻聚问题要注意以下一些关键技术问题:

(1) 催化剂、助剂的影响

己内酰胺与NaOH作用时会产生水,加之NaOH本身易吸水,一旦水不能及时除去,就会出现不聚合现象。目前一些企业已改用甲醇钠催化剂^[4],避免了水的生成,实际生产效果较好。此外,助剂中有水等杂质也会阻聚,应对其进行烘干等处理。

(2) 真空度的影响

抽真空的目的是脱水,MC尼龙的化学反应是碱催化聚合反应,必须在无水的条件下才能进行,因此,脱水是否完全,决定着聚合反应是否能够进行。如果水不能及时除去,

反应会向反方向进行,这就使实际生产中出现不聚合现象。生产中出现不聚合现象的主要原因是真空度不够或假真空,前者表现为聚合速度缓慢,聚合不完全或局部不聚合;后者则表现为完全不聚合。故生产中一定要保证有足够真空度。

2 增韧问题

MC尼龙制品存在韧性较差、冲击强度偏低的缺点。在制作大型MC尼龙制品时,这一缺点愈加明显。MC尼龙的增韧是企业的一大难题,许多企业生产出来的产品韧性较差,铸件经常出现炸裂和龟裂,从而在很多领域应用都受到了限制。

解决韧性差的问题可从以下几个方面着手:

(1) 材料的改性

MC尼龙增韧改性的方法主要有三种^[5]:第一种是加入增塑剂,通过改变形态相结构进行物理改性;第二种是开发研制新的催化剂或选用多官能团助催化剂,通过改变分子结构进行化学改性;第三种是共聚改性,目前常采用嵌段共聚方法改性,即采用一种端基已被活化了了的“长链活性剂”,并以此引发己内酰胺的阴离子聚合,最终获得聚酰胺嵌段共聚物。第三种方法难度较大,中小型企业采用困难,笔者重点介绍前两种方法。

增塑剂改性 目前比较理想的增塑剂是六甲基磷酰三胺(HPT)^[6]。在己内酰胺的阴离子催化聚合反应中添加5%~30%的HPT,可使MC尼龙的冲击韧性成倍地提高。企业可根据其它性能需要确定加入的比例。

催化剂改性 含有三官能团的三苯甲烷三异氰酸酯因具有三维结构,较之其它含双官能团的异氰酸酯显示出更好的冲击韧性和低温韧性^[7]。因此,可选用三苯甲烷三异氰酸酯做助催化剂提高制品韧性。

(2) 热处理

水加热处理法 MC尼龙毛坯置于盛水的容器中,加热由常温逐渐升高到100℃,在沸水中煮后冷却取出(每1mm厚煮约15min),可提高韧性,但不能提高力学强度。

油加热处理法 先将机油或汽缸油等倒入油池, 在冷态时把 MC 尼龙毛坯投入油中, 逐渐将油加热至 160℃。经 1 ~ 2 h 热处理后缓慢降温, 至常温取出毛坯, 全过程约 4 ~ 5 h, 可提高 MC 尼龙的力学强度及耐磨性, 降低摩擦系数和吸水性。若用有机硅油热处理, 吸水性更小。

为提高热处理质量, 防止受热不均而使 MC 尼龙毛坯产生硬度不均匀的隐患, 应在油池底垫上木块, 将毛坯放在木块上, 使其加热均匀, 获得最佳质量。

(3) 加工

①钻孔要求特别注意, 钻床转速以不超过 100 r/min 为宜。孔径较大时, 应以小钻头钻孔再逐步扩大, 这样可避免龟裂。

②用刨床加工键槽时, 尽可能用人力转动阀盘, 驱动平刀刨削, 不宜用整刀一次成型。键槽深度要稍有余量, 否则安装使用过程中极易龟裂而脱落。

3 减摩耐磨问题

MC 尼龙产品虽有高于其它材料的耐磨性, 但是润滑性能还是不能满足实际工况要求, 特别在一些“死角”区表现出耐磨性能不够、磨损率偏大。目前, 企业改善耐磨性的方法主要是添加石墨、 MoS_2 粉末并结合油浴热处理等, 还有很多企业还没有掌握含油 MC 尼龙的制备方法。曲建俊等^[8]研究表明, 无油 MC 尼龙在负荷增大时其磨损迅速增大, 而含油后其磨损程度要小得多。据测定, 在同一负荷下, MC 尼龙不含油时的磨损量要比含油时高出 1.5 ~ 4 倍。文献[9]报道将合成过热气缸润滑油引入 MC 尼龙船尾轴套, 基体含润滑油量可高达 30%。文献[10]介绍一种油助剂 NZ-HA 型矿物油, 其主要成分为环烷烃油、聚 α -烯烃油、喹、咪唑、有机稀土、交联剂等, 将其引入 MC 尼龙轴承中其摩擦系数为普通尼龙轴承的 1/3。文献[11]介绍利用硅油和 MoS_2 作润滑剂, 使含油 MC 尼龙轴承寿命提高了 1 倍。所以, 选择合适的液体润滑剂并用于含油 MC 尼龙的制备是企业提高产品档次的必由之路。

4 气孔问题

MC 尼龙在浇铸时常常出现大或小的气孔, 解决气孔问题可从以下一些方面着手:

(1) 模具温度

模具温度过高时, 制品易产生缩孔; 过低时, 则由于瞬时分离出来的聚合物在单体中不完全溶解, 而易造成微孔。为了减少阻聚, 目前一些企业采用 180℃以上进行浇铸聚合, 此温度可能偏高, 对产生气泡有一定的影响, 所以应该考虑适当降低浇铸温度和模具温度。实际生产中还发现, 模具温度确定以后, 随着季节气温和湿度的变化还需不断调整, 如冬季模具温度以 155 ~ 160℃为宜, 而春夏季则应调整为 165 ~ 180℃, 当模具较大、热容量较大时, 模温还应当调高。

(2) 杂质及水分

在反应物料中混入易挥发物或易分解物, 浇铸时会产生挥发性产物, 使制品形成气泡和孔洞。应检查和分析污染原因, 避免杂质混入。此外, 物料中水分含量不能超标。

(3) 模具设计

模具设计不合理, 型腔死角处排气不良, 或模具外壁厚薄悬殊, 冷却速度不一致容易产生气泡和缩孔。应改进模具设计, 消除排气死角^[12]。对于形状复杂的异形管件, 浇口应设计成使液态活性料以细流方式流入型腔, 防止产生气泡和缩孔。在厚大截面处还应设置明冒口以利于排气。

5 耐热性问题

对于 MC 尼龙来说, 热变形是一个主要缺点。MC 尼龙的线胀系数为 $5 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, 其耐热性差, 对温度变化比较敏感, 温度升高后力学性能明显降低。对 MC 尼龙进行填充改性可以提高其耐热温度, 使用近年来兴起的稀土、纳米蒙脱土填充改性剂效果尤其突出。

张永翔等^[13]介绍了用环烷酸钕稀土改性剂制备稀土改性 MC 尼龙的方法。与 MC 尼龙相比, 改性 MC 尼龙的各项力学性能提高 20% 左右, 耐热性提高 30℃, 吸水率降低 50% 以上。

张琴等^[14]用改性蒙脱土改性 MC 尼龙, 制得 MC 尼龙/蒙脱土复合材料, 当蒙脱土的含量为 4% 左右时, MC 尼龙的耐热性和硬度都有较大提高。

6 结语

MC 尼龙是一种应用极为广泛的工程塑料, 通过对制备 MC 尼龙的配方、影响因素进行优化, 可以改善尺寸稳定性、提高热变形温度等, 使其具有更优异的综合性能, 具有良好的应用前景。

参考文献

- 1 焦斌, 等. 阻燃 MC 尼龙研究. 工程塑料应用, 1996, 24(5): 5
- 2 王有槐, 等. 铸型尼龙实用技术. 北京: 中国石化出版社, 1994. 1
- 3 赵志梅. 英国 Nylacast 公司铸型尼龙生产情况. 塑料加工, 1989 (4): 47
- 4 孙向东, 等. 甲醇钠催化制取 MC 尼龙. 工程塑料应用, 2002, 30 (12): 24
- 5 孙向东, 等. MC 尼龙改性研究的新进展. 工程塑料应用, 2002, 31 (2): 59
- 6 王新华, 等. 六甲基磷酰三胺增韧改性 MC 尼龙. 工程塑料应用, 1996, 24(3): 5
- 7 梁立勋, 等. 刮板输送机改性 MC 尼龙中部槽的研制. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 36
- 8 曲建俊, 等. 含油 MC 尼龙的摩擦磨损特性及应用. 工程塑料应用, 1994, 22(3): 11
- 9 王兴奎. CN 1070760C. 2001-09-12
- 10 张静霞. CN 1065173C. 2001-05-02
- 11 刘秉山. CN 1140130A. 1997-01-15
- 12 强信然. 塑料加工故障排除方法. 江苏: 江苏科学技术出版社, 2002. 486
- 13 张永翔. CN 1323848A. 2001-11-28
- 14 张琴, 等. MC 尼龙/蒙脱土复合材料的制备与性能. 工程塑料应用, 1999, 27(11): 9

PROBLEM EXISTING IN THE MANUFACTURE OF MC NYLON AND ITS SOLVING PROJECT

Sun Xiangdong, Sun Xudong

Zhang Huibo, Ye Bangge

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

ABSTRACT Based on the analysis of the existing drawback for MC nylon, a project of solution in anti-friction, toughening, pore-reducing and heat resistance was worked out. With sodium methylate being instead of the conventionally used catalyst-grain sodium hydroxide, the unpolymerized phenomenon that is caused by the fluctuation of the reaction condition is avoided. By using NZ-HA type mineral oil etc., the anti-friction of the MC nylon is further improved; by introducing the nano-montmorillonite or rare earth of naphthenic acid etc., the strength, the stability of size and the heat resistance of MC nylon are obviously reinforced. With the modification of MC nylon using catalyzer and plasticizer, the impact resistance can be greatly raised.

KEYWORDS MC nylon, toughening, pore, heat resistance, modification

我国改性聚苯醚消费猛增

由于我国改性聚苯醚(mPPO)需求猛增,日本及我国台湾省和亚洲其它国家纷纷把加工制造厂向中国内地转移。2001年亚洲mPPO的总需求量为11.8万t,其中日本5万t,中国3万t,泰国1万多t,新加坡0.7万t,韩国0.7万t,马来西亚0.6万t,我国台湾省0.5万t,亚洲其它国家0.3万t。目前我国已成为亚洲仅次于日本的第二大mPPO消费国,预测未来我国mPPO的需求将以年均5%~9%的速度增长,占亚洲mPPO市场的消费份额将进一步提高。(关伟)

我国塑料制品业发展重点确定

近期召开的全国轻工业工作会议上,有关各方提出了我国塑料制品行业今后发展的主要措施、建议及近期的发展重点。措施包括:扶持重点塑料企业和企业集团的发展,发挥规模效益,提高市场竞争力;加快提高塑料加工装备和模具水平,特别是要下大力气抓好模具、CAD/CAM软件及精密、大型复杂模具的开发;加强降解塑料的研制、废旧塑料的回收利用和CFC替代工作,保护环境;配合有关部门抓紧土工膜、土工格栅、塑编土工材料及其检测标准的制订工作,坚持高标准、高质量地组织生产和应用土工合成材料;建议实施农用塑料节水器材技术改造专项规划,以促进节水型农业的发展;采取有力措施加快塑料树脂原料的发展,石化企业应注重原料品种、规格牌号的研制开发,以适应塑料工业和国民经济相关行业的发展。我国塑料制品近期的发展重点是:化学建材和新型包装材料将是塑料工业快速增长的主要领域;农用塑料仍将占主导地位;随着国民经济的发展,高科技、高附加值的工程塑料及复合材料的生产和应用领域将不断扩展;重点大类制品如管材、建材、压延制品、薄膜、包装材料等的生产将逐步向规模经济方向发展;为减少环境污染,废弃塑料回收利用和降解塑料的研制开发,以及无氟技术的替代也是塑料工业的发展重点。(兴东)

塑料管材发展趋势

我国塑料管材市场方兴未艾,发展机遇十分难得。“十五”规划、西部开发、2008年北京奥运会、2010年上海世博会等,特别是我国2020年要实现惠及十几亿人口的小康社会,这些都会促进塑料管材的应用,在城镇化、城市新建住宅、旧

房改造等建筑、燃气、城乡供水、排污、农用等方面都会有非常大的需求。从产品技术角度分析,塑料管材的发展趋势为:(1)产品结构由单一的平壁管向波纹管、加强筋等结构性壁管的方向发展,既节省了原材料又提高了功能。产品设计由企业生产向用户需求发展,用户不同的要求会成为企业开发的方向。(2)材料品种方面,PE管材的发展速度要大于PVC管材的发展速度。尽管PVC材料仍占管材的主导地位,但具备新功能的新材料的出现速度将会更快。(3)塑料管材将由单一材料加工向复合材料应用发展,以发挥各自优异的特点,提高综合性能。(4)PVC管材用热稳定剂将由目前的低铅向无铅化发展。尽管目前给水用PVC管材还不会禁用含铅类的热稳定剂,但为争取主动,避免更大的压力,热稳定剂将向Ca/Zn等种类发展。(5)各种管材标准化及联接、管件、施工等方面的配套技术会更加受到重视,对应用者各方面的服务工作将得到加强。(6)除保持发展势头的需求领域外,燃气输送、城市排污、农村节水、建筑室内冷热水供应、超静音排水、医用及特种介质输送等领域的需求增长将更加明显。(钟华)

可降解塑料制品前景看好

目前,我国降解塑料使用最多的是包装用品和一次性生产用品。值得开发的市场是各种日用品、文具、玩具、土建工程用品和医疗塑料制品。由于目前市场需求大,附加值高,特别是国内已开始大力实施沙漠治理、荒山植树种草、城市规划以及各类护坡、固土工程等,一次性塑料制品的使用量将大增,这对降解塑料来说是个良好的机遇。因此发展可降解塑料产业是大势所趋。据悉,近年来我国包装用塑料已超过400万t。有关部门预测,到2005年我国塑料包装材料的需求量将达到500万t,其中30%为难以回收的一次性塑料包装材料和制品,届时产生的塑料废弃物将达350万t。今后,我国的包装垃圾将以年均3%~5%的速度递增,由此引发的环境问题将日益严重。若其中50%采用可降解塑料替代的话,则可降解塑料的需求量将达到175万t,因此可降解塑料在我国具有较大的市场潜力。目前我国政府及相关行业正在抓紧制定制止“白色污染”的政策法规。因此,可降解塑料产业的发展前景被业内人士看好。(秀平)