

MC 尼龙改性研究的新进展

孙向东 孙旭东 张慧波

(东北大学, 沈阳 110004) (宁波职业技术学院, 宁波 315800)

摘要 综述近年来铸型(MC) 尼龙在减磨、增强、增韧和抗静电四个方面改性研究的新进展。使用固体润滑剂复配及液体润滑剂 NZ-HA 型矿物油等使 MC 尼龙耐磨性能有进一步的改进; 引入纳米蒙脱土、环烷酸稀土等填充物使 MC 尼龙强度、尺寸稳定性和耐热性能明显提高; 通过嵌段共聚方法获得了冲击性能大幅度提高的 MC 尼龙嵌段共聚物; 将透明的抗静电剂磺酸盐 A 和辅助抗静电剂 HPT 配合改善了抗静电剂在 MC 尼龙中的分散效果。

关键词 铸型尼龙 改性 进展 纳米蒙脱土 嵌段共聚物

铸型(MC) 尼龙除了具有一般尼龙产品的性能外, 还具有聚合温度低、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。但普通 MC 尼龙存在弹性模量较高、低温韧性较差、尺寸稳定性不好等缺点; 在高负荷条件下使用的零件, 其耐磨性、自润滑性欠佳, 磨损率较大; 而在要求高冲击性或抗静电或阻燃等的场合, MC 尼龙制品的使用也常常受到限制。为此, 国内外在减磨、增强、增韧、抗静电等方面对 MC 尼龙改性的研究比较活跃, 从而使 MC 尼龙性能改进取得了新进展。

1 减少摩擦、增加耐磨性和自润滑性

在 MC 尼龙的减磨、耐磨和自润滑研究方面主要是引入各种润滑剂的方法^[1]。所使用的润滑剂主要有两类。一类是固体润滑剂, 如石墨、聚四氟乙烯(PTFE) 粉末、二硫化钼(MoS₂) 等。刘学禄等^[2]使用胶体石墨作减磨剂, 所制得的材料摩擦系数和磨损量明显下降。近年来, 也有文献报道将几种固体润滑剂混合使用。如文献[3]、[4] 分别介绍了含 MoS₂、石墨和氮化硼的固体润滑剂和含 MoS₂、石墨的固体润滑剂。另一类是液体润滑剂, 主要是油类、油脂类、碳氢化合物或硅酯, 如白油、工业润滑油等。文献[5] 报道将合成的热气缸润滑油引入铸型尼龙船尾轴承, 基体含润滑油量可高达 30%。文献[6] 介绍了一种 NZ-HA 型矿物油, 其主要成分为环烷烃油、聚 α 烯烃油、 喹、呋唑、有机稀土、交联剂等, 将其引入浇铸尼龙轴承中后材料的摩擦系数为普通尼龙轴承的 1/3。文献[7] 介绍了利用硅油和 MoS₂ 作润滑剂, 使 MC 尼龙含油树脂轴承寿命提高了一倍。

2 增加强度、改进尺寸稳定性和耐热性

MC 尼龙增强改性主要采用将填充物掺入到己内酰胺单体中聚成型的方法。所用的填充物主要有 4 类。

(1) 粉末填料 通常为提高 MC 尼龙制品的刚性、尺寸稳定性、耐磨性、绝缘性及降低成本等需添加各种填料, 常用的填料有 PTFE、滑石粉、粉煤灰、稀土、云母、Al₂O₃ · 3H₂O、高岭土、Mg(OH) ₂ 等。但无论添加何种填料首先应满足下列 4 项基本要求^[8]:

- ①无阻聚(含有自由水、羟基、羧基等) 的组分, 在 220℃ 下不分解;
- ②粒径在 10 μm 以下, 且有较均匀的分布;
- ③密度尽量与己内酰胺的熔体密度接近;
- ④与熔体的亲和力较强, 不出现相分离现象。

表 1 给出了填充剂对 MC 尼龙性能的影响^[9]。用 3% ~ 5% 75 μm 以下的瓷土作 MC 尼龙填充剂明显提高了 MC 尼龙的硬度和耐热性能, 同时降低了吸水率、摩擦系数和磨损量, 其它力学性能与纯 MC 尼龙、MoS₂ 做填充剂的 MC 尼龙基本相同。

表 1 填充剂对 MC 尼龙性能的影响

项 目	MC 尼龙	MoS ₂ 填充 MC 尼龙	瓷土填充 MC 尼龙
相对密度	1. 10 ~1. 14	1. 162	1. 262
拉伸强度/MPa ≥	76	74	74
弯曲强度/MPa ≥	132 ~135	132	130
压缩强度/MPa ≥	98	100	119
缺口冲击强度/ kJ · m ⁻² ≥	6. 5	5. 5	5. 1
布氏硬度/MPa ≥	198	223	258
吸水率/%	1. 0	0. 38	0. 32
马丁耐热/℃ ≥	55	56	59
摩擦系数 ≤	0. 17	0. 12	0. 12
磨损量/g · cm ⁻² ≤	0. 17 ×10 ⁻²	0. 16 ×10 ⁻²	0. 15 ×10 ⁻²

王新华等^[10]研究了冰滑粉对 MC 尼龙性能的影响。在 MC 尼龙中添加 20% 的冰滑粉, 其拉伸强度保留率为 85%, 而压缩强度和压缩弹性模量均提高, 且制品具有填料分布均匀、色浅如白玉、外观光泽等优点。李国禄等^[11]制备了 SiC 微粒填充 MC 尼龙复合材料, 发现制备工艺流程对复合材料的力学性能有明显的影 响, 使用钛酸酯偶联剂对颗粒进行表面处理比硅烷偶联剂(KH-550) 更有效; 填料质量分数大约在 5% 时拉伸强度和弯曲强度出现峰值, 材料具有最好的综合性能。贾明君等^[12]在船用改性增韧尼龙浇铸件中加入钛粉、锰粉增强浇铸件的硬度和摩擦性能, 使制品性能更加优

良。

(2) 纤维材料及环氧树脂 纤维材料主要是碳纤维和玻璃纤维等。李小宁等^[13]在单体浇铸尼龙中添加 10% 沥青基短切碳纤维,显著提高了材料的导热性能,而且材料的弯曲强度、压缩强度、弹性模量、硬度、耐磨性、自润滑性均得到提高。任紫菊等^[14]利用树脂传递模塑成型的原理,将中长碳纤维分散成乱纤维状,均匀地铺于模具中,再注入己内酰胺活性料,通过阴离子聚合,制得了一种新型热塑性复合材料——碳纤维增强 MC 尼龙。用这种方法制得的碳纤维增强 MC 尼龙的力学性能较普通 MC 尼龙有较大幅度的提高,纤维在基体中具有良好的分散性,同基体的粘接性也相当好。当纤维体积分数为 8.2% 时,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 48% 和 169%,磨耗量降低了 43%。崔周平等^[15]考察了玻璃纤维增强 MC 尼龙中玻璃纤维的表面处理及加入量对力学性能的影响,发现使用 KH-550 作偶联剂对玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料是很有效的;当加入 40% 玻纤时,拉伸强度比基体提高 32.2%,拉伸弹性模量提高 152%,弯曲强度提高 74.3%,弯曲弹性模量提高了 117%,而缺口冲击强度提高了 162%。根据材料的制备工艺特点,玻纤的加入量以 30%~40% 为宜,既保证有良好的综合力学性能,又具有很好的工艺操作性。李国禄等^[16]研究了高含量玻璃纤维增强 MC 尼龙的制备方法,偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷或钛酸酯,玻璃纤维单丝直径 10 μm 左右,长度 100~200 μm 。刘俊宁^[17]研究了 E-51 环氧树脂改性 MC 尼龙的方法和改性 MC 尼龙的性能。改性 MC 尼龙的缺口冲击强度提高了 6 倍,其耐磨性能也有明显提高。

(3) 液体材料 主要是环烷酸稀土等。张永翔^[18]介绍了环烷酸铈稀土改性剂制备稀土改性 MC 尼龙的方法,合成材料的各项力学性能均提高 20% 左右,耐热性提高 30℃,吸水率降低 50% 多。

(4) 纳米材料 主要是纳米蒙脱土等。张琴^[19]用改性的蒙脱土来改性 MC 尼龙,制得 MC 尼龙/蒙脱土复合材料,当蒙脱土含量为 4% 左右时,复合材料的耐热性和硬度都有较大提高。余鼎声等^[20]采用季胺盐改性的蒙脱土通过阴离子开环原位聚合法制备单体浇铸尼龙 6/蒙脱土复合材料,通过结构表征和分析,发现复合材料中单体已嵌入蒙脱土层间形成聚合物并达到纳米水平的分散方式。李国禄等^[21]研究了纳米 Si_3N_4 颗粒填充 MC 尼龙的摩擦磨损性能。在干摩擦条件下, Si_3N_4 颗粒填充 MC 尼龙与钢环对磨的摩擦系数随载荷的升高而降低,在相同载荷时均高于纯尼龙。在一定的滑动速度下, Si_3N_4 颗粒填充 MC 尼龙的摩擦性能与载荷大小有关,当载荷较低时,复合材料的摩擦性能比纯尼龙好,其磨损机理主要是磨粒磨损和粘着磨损;当载荷较高时,复合材料的摩擦性能不如纯尼龙,其磨损机理主要是疲劳剥落,并伴有磨粒磨损和粘着磨损。

3 增加韧性,提高冲击性能

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,这个缺点愈加明显。改进的方法有 3 种: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进行 MC 尼龙的改性,即采用一种端基已被活化的“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。从理论上讲,只要选择柔韧性、冲击性俱佳的软段,并使其端基活化,然后与己内酰胺进行阴离子嵌段共聚反应,即可获得冲击性大幅度提高的嵌段共聚物。按添加量的不同,改性范围不一。要与己内酰胺进行阴离子共聚合反应,软段组分应满足以下条件^[22]:

① 软段组分的一端或两端要接有己内酰胺阴离子聚合的增长中心;

② 软段组分及软、硬段间的接合键在共聚反应及成型过程中应能保持稳定。

在软段中,应含有能与所使用的引发剂起反应的官能团,而且软段的 T_g 要比较低。通常多采用含有活性官能团的聚酯、聚氨酯、聚醚、液态聚丁二烯等。这种嵌段共聚物是由聚酰胺硬段提供材料的强度、刚度、模量、耐热性、耐磨性等,而由软段提供材料的冲击性、柔韧性和耐低温性等。如按 20% 的配比添加 B 长链活性剂,制得的嵌段共聚尼龙既具有聚酰胺的刚性(硬度 76、拉伸强度 50 MPa、拉伸弹性模量 1100 MPa),又具有软段的柔韧、高冲击性(断裂伸长率为 284%、缺口冲击强度 110.6 kJ/m^2)^[22]。程晓春^[23]以聚醚和异氰酸酯为原料合成预聚体活化剂,在该活化剂存在下引发己内酰胺阴离子聚合。聚醚改性铸型尼龙的缺口冲击强度比未经改性的普通铸型尼龙要高出 1~4 倍,而拉伸强度仅降低 19%~38%。当预聚体用量为聚合体质量的 8% 时,材料缺口冲击强度最高。董丙祥等^[24]研究了阴离子引发己内酰胺与聚合物活性剂的嵌段共聚。将聚丁二烯或聚醚作为预聚体软段引入到聚酰胺主链上,以改善铸型尼龙产品冲击性能及低温韧性,并探讨了预聚体的长短及用量对嵌段共聚物性能的影响。

4 抗静电改性

随着 MC 尼龙在煤矿井下、电子等领域应用的不断扩大,以及在回转型中空容器中的应用,特别是贮油中空容器的开发应用,人们对 MC 尼龙抗静电性能的要求日益提高。适合 MC 尼龙的抗静电剂是磺酸盐和烷基磷酸酯类(阴离子型)、磺酸基甜菜碱类(两性型)和烷基醇酰胺类(非离子型)炭黑、石墨、金属粉末等。通常添加炭黑、石墨及金属粉末等可赋予 MC 尼龙一定的抗静电性能,但由于添加量较大,不仅影响材料的力学性能,而且带有较深的色泽,限制了其应用。目前主要是通过添加无色抗静电剂和辅助剂对 MC 尼龙进行无色抗静电改性。抗静电辅助剂通常为高沸点、强极性的有机惰性溶剂,如六甲基磷酰三胺(HPT)、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基苯酰胺等。焦斌等^[25]采用透明的

抗静电剂磺酸盐 A 和辅助抗静电剂 HPT 配合作 MC 尼龙的抗静电改性助剂,改善了抗静电剂的分散性,使材料表面电阻率长期稳定在 $1 \times 10^7 \Omega$ 数量级,同时保持力学性能不变。

5 结语

MC 尼龙的改性研究正在不断深入,共聚改性、稀土改性、纳米改性及填充纤维改性等使产品性能不断改进,其中共聚和纳米改性领域非常活跃,给 MC 尼龙增添了新的活力,使其用途越来越广泛。因此,改性 MC 尼龙有着广阔的发展前景,其性能优越的产品将不断问世。

参考文献

- 1 张吉林.工程塑料应用,1998,26(1):28
- 2 刘学禄,等.工程塑料应用,1998,26(5):14
- 3 华洪良.CN 1017641B.1992-07-29
- 4 白玉泉.CN 1134431A.1996-10-30
- 5 王兴奎.CN 1070760C.2001-09-12
- 6 张静霞.CN 1065173C.2001-05-02
- 7 刘秉山.CN 1140130A.1997-01-15

- 8 王有槐,等.铸型尼龙实用技术.北京:中国石化出版社.1994.
- 9 窦志城.哈尔滨工程大学学报,1998,19(6):83
- 10 王新华,等.工程塑料应用,2001,29(10):4
- 11 李国禄,等.河北工业大学学报,2000,29(6):69
- 12 贾明君,等.CN 1297959A.2001-06-06
- 13 李小宁,等.合成纤维工业,1998,21(5):21
- 14 任紫菊,等.复合材料学报,2000,17(2):16
- 15 崔周平,等.北京机械工业学院学报,1999,14(1):11
- 16 李国禄,等.CN 1265400A.2000-09-06
- 17 刘俊宁.工程塑料应用,1999,27(5):5
- 18 张永翔.CN 1323848A.2001-11-28
- 19 张琴,等.工程塑料应用,1999,27(11):9
- 20 余鼎声,等.北京化工大学学报,2000,27(4):32
- 21 李国禄,等.河北工业大学学报,2002,31(1):92
- 22 王新华,等.工程塑料应用,2000,28(11):4
- 23 程晓春.江苏化工,1997,25(4):20
- 24 董丙祥,等.北京师范大学学报,2001,37(4):530
- 25 焦斌,等.塑料工业,1998,26(3):130

NEW ADVANCE IN THE MODIFICATION RESEARCH OF MC NYLON

Sun Xiangdong, Sun Xudong

Zhang Huibo

(North-Eastern University, Shenyang 110004, China) (Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT The new advance of the modification research of MC nylon in anti-friction, reinforcing, toughening and antistatic in recent years is introduced. By using multiple solid lubricant or 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 block copolymerization of MC nylon, the significant impact resistance is acquired; to match up transparent antistatic electricity salt of sulfonic acid with auxiliary antistatic HPT, the dispersion function of anti-static reagent in MC nylon is achieved.

KEYWORDS MC nylon, modification, advance, nano-montmorillonite, block polymer

从 IT 制造业看亟待发展的中国 ABS 工业

ABS 以冲击强度高,尺寸稳定性好,电性能、耐环境性及成型加工性优良而备受电子电气、汽车、摩托车等行业的青睐。

我国 ABS 主要用于电子电气行业,2000 年我国用于家用电气行业的 ABS 是 136.3 万 t,占整个 ABS 消费量的 77.4%;在电子电气中消费排名前 3 位的是:电视机(18 万 t,占 10.2%)、电冰箱(11 万 t,占 6.2%)、计算机(10.2 万 t,占 5.8%)。

在今后几年内,我国 ABS 树脂消费结构将发生较大变化。在电子电气领域,家用电器如电视机、电冰箱等的增长速度已经减慢,大型家用产品中增长较快的是电子计算机、空调和复印机等。预计 2005 年我国计算机为 1800 万台,用于计算机的 ABS 消费量是 21.3 万 t,占整个消费量的 9.2%,年均增长率 15.9%,而与之配套的办公设备如打印机、复印机等也会相应增长。

然而我国 ABS 树脂工业发展很慢,一直以来必须依靠进口来满足不断增长的需求,是世界 ABS 贸易中最为重要的国家,占据着超过 60% 的贸易量,而其它亚洲国家进口的

ABS 总和才约占世界贸易量的 10%。

2000 年我国 ABS 树脂进口量达到 146.94 万 t,2001 年累计进口 ABS 树脂 142.6 万 t,同比略有下降,下降的主要原因是国内装置开工率提高,产量增加。

我国电子电气产品对 ABS 树脂的需求量以年均 5.2% 的速率增长,预计 2005 年将达到 176 万 t。在我国目前情况下,现有的生产规模根本无法满足迅猛发展的 IT 制造业,大力发展 ABS 工业,降低对进口的依赖性已成为当务之急。

(中化)

PE 地埋电缆护线管在四川问世

四川省资阳市通远塑胶有限责任公司成功研制出 PE 地埋电缆护线管。经资阳市产品质量监督检验所对该产品拉伸强度、压扁试验、耐腐蚀等测试均为合格。四川电力试验研究院又对其绝缘电阻、工频耐压、泄漏电流、击穿电压等方面进行检测,均达优良。目前城市高压线输电大都是架空形式,形成“天上蜘蛛网”,对市容有严重的影响,也带来了安全隐患。为此,国家拟进行大规模改造,将架空线转埋入地。PE 地埋电缆护线管就是在这一背景下出炉的新产品。

(中化)