

尼龙—6 自润滑复合材料研究

潘宝柱 余乃梅

(厦门大学化学系)

摘要 本文采用烧结成型方法,在较好烧结工艺条件下研究了尼龙—6自润滑复合材料的物理、机械性能与组成间的关系;并得到了最好的自润滑复合材料的组成为:72%尼龙—6加20%Ekonol加5%玻纤加3%石墨。

关键词 烧结 尼龙—6 自润滑复合物

1 前言 在现代的机械工业部门中,特别在高温、低温情况中,自润滑材料越来越显得重要。跟尼龙—66一样,尼龙—6也具有许多优良物理、机械性能,特别是自润滑性好、摩擦系数小,是一种较理想的自润滑耐磨材料。但也存在一些缺点,如易蠕变、耐热性差、吸水性大、尺寸稳定性差等缺点。所以如何加以改性,克服这些缺点,以拓宽其用途,显然具有很大实际意义。国外在开展尼龙—6物理改性研究^[1],大多用无机物填充,很少用高聚物来共混改性的,特别是未看到用聚芳酯与之共混改性的报道。本文选用的耐高温工程塑料聚对—羟基苯甲酸酯与之共混,经烧结成型后获得一种改性尼龙—6复合自润滑新材料,较好地克服了上述一些缺点。并曾用于氮氢气压缩机的高压段活塞环上,取得了初步效果。

2 改性方法及理论依据

针对尼龙—6的缺点,我们选择了耐高温、低吸湿性、膨胀系数小与导热性好的Ekonol与之共混。这是因为它具有能够弥补尼龙—6一些缺点的优良性能外,还考虑到Ekonol分子中的羰基可与尼龙分子中的胺基可望大大加强二者之间的分子作用力,从而更好提高复合材料的力学性能。只是质脆的Ekonol共混改性后,虽能改善尼龙—6耐热等性能,却也使其韧性下降。为了克服此缺

点,在混合物中又添加了少量经过高温处理的玻纤(2~5mm长)。这样,可使制件在受外力作用时,能把外力传递到强度高的玻纤上,以提高其机械强度。改性尼龙—6作为自润滑耐磨材料,多用在摩擦场合,因此又加入少量导热性与自润滑性皆好的石墨。尼龙—6在热作用下易被氧化,故又加入0.05% CuCl₂^[2],作为其热防老剂。此外,结晶度大小对结晶性高聚物的物理机械性能影响很大。通常,注塑尼龙的结晶度约只30~40%,而烧结尼龙则可达70%左右。为了使改性尼龙—6有较好的尺寸稳定性与耐热性,我们便选择了烧结成型方法。

3 实验

3.1 原料 尼龙—6:粉末过180目,m.p. 210~217℃,上海长虹塑料厂产。Ekonol:粉末过180目,厦门大学化学系实验室合成。石墨:粉末过180目。玻纤:长2~5mm,在350℃灼烧36小时。CuCl₂:化学纯,过180目。丙酮:化学纯,作混合介质用。

3.2 性能测定 拉伸性能按标准方法GB1040—79进行。磨损量用自制磨损试验机测定,负荷17.225kg,滑速46.2cm/sec,室温下干磨80,5min。维卡软化点用维卡软化点仪测定,升温速度50℃/h,负荷5kg。

3.3 烧结工艺流程

尼龙—6 树脂 }
 填充料 } → 高速搅拌混合 →
 (在丙酮中) →
 真空 → 冷压成型 (2000 × 10⁵Pa) → 烧结 (N₂干燥
 气保护) → 制品。

3.4 烧结温度与速度的确定 烧结也是塑料改性的一种方法。烧结过程各个阶段的控制对制件性能影响很大,因此选择合适的烧结温度及速度显得很重要。

3.4.1 升温速度 从室温至 100℃,采用 1.5—2℃/min。此阶段升温应慢些,目的是进一步干燥样品。100℃至烧结温度上限,采用 6—8℃/min。为更好避免尼龙—6 的热氧化,此阶段升温可适当快些。但也不宜过快,以避免制品表里温差过大,产生内应力,导致制品龟裂。

3.4.2 烧结上限温度与保温时间 要使该复合材料充分烧结而熔成一个整体,温度应

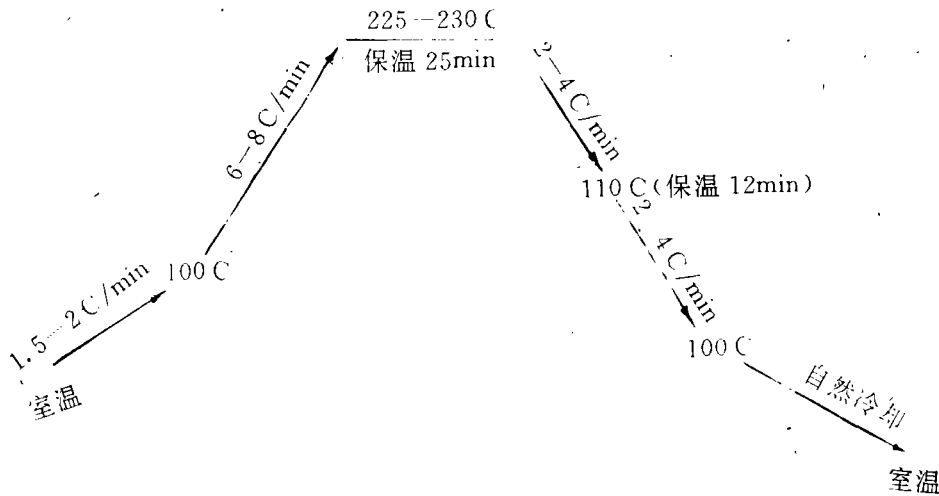


图 1 尼龙—6 复合物烧结的温度与时间

3.4.5 组分配方对性能的影响

在所确定的上述较好烧结温度与时间以及固定成型压强 (2000 × 10⁵Pa) 等条件下,我们采用不同量的 EKonol 与定量的玻纤、石墨等为填料,来改性尼龙—6,并测定各个样品的维卡软化点、拉伸强度、断裂伸长率、磨耗量、吸水性与尺寸稳定性等性能。这些性能与组成的关系见图 2 至图 6。

控制在尼龙—6 的熔点以上。温度过高会导致较严重氧化。通过多次试验知,80%尼龙—6 加 20%EKonol 复合物的烧结上限温度与保温时间分别以 225℃~230℃与 25min 为宜。

3.4.3 降温速度 降温过程也是晶态高聚物的结晶过程。降温快慢会显著影响晶粒生长尺寸。我们做了 2~4℃/min、6~8℃/min 与 10~12℃/min 三种降温速度试验,发现复合尼龙—6 以 2~4℃/min 较好。

3.4.4 结晶速度最快区的保温时间 尼龙—6 结晶最快时的温度理论估算为 110℃。在这个温度附近保温时间的长短,也会影响结晶度,从而也影响其性能。从保温 3.5min 至 20min 的系列试验结果,以保温 12min 为好。

综上所述所得结果知,改性尼龙—6 烧结的较佳条件如图 1 所示。

4. 结果与讨论

4.1 耐热性 从图 2 中可知,在尼龙—6 中加有 EKonol、玻纤、石墨跟只加 EKonol、石墨的两种复合物的维卡软化点都大大提高了。其中最高达到 225℃,不但超过了尼龙—6 的熔点,且比纯尼龙—6 的维卡软化点 (206℃) 高出 19℃。此外,两种复合物的软化点都在 EKonol15% 以前迅速提高;之后,变动就不

大了。还可看出,加有玻纤的软化点比不加玻纤的都大些。这本是意料之中的现象。

4.2 机械强度 从图3与图4可知,两种复合材料的抗拉强度与断裂伸长率都随E_{KONOL}含量增加而减少。这是符合填充改性的一般规律的。其中加有玻纤的复合物,在E_{KONOL} 20%以前,其抗拉强度下降不多,而其断裂伸长率虽然剧烈下降,但在此之后,便基本上不再减少了。

4.3 吸水性 从图5可知,两种复合物的吸水性随填料含量变化较大。其吸水量在E_{KONOL} 20%附近与大于40%时都较小。其中添加玻纤的吸水量比不含玻纤的相应物的吸水量要大些。这与玻纤为亲水性的有关。在试验中,我们发现复合尼龙-6的吸水性随烧结温度变化很大。例如,我们曾用同一样品分别在225℃烧结25min,其吸水量高达13×10⁵Pa;在228℃烧结25min,其吸水量则为6×10⁵Pa;在230℃烧结25min,其吸水量竟低到1.1×10⁵Pa。这可能与烧结温度不同,烧结体中孔隙度不同有关。

4.4 耐磨性 从图6可知,两种复合尼龙-6材料的磨耗量在E_{KONOL} 20%左右都达到很小值。其中添加玻纤的,其磨耗量(0.180g/cm²)只有纯尼龙-6的(0.381g/cm²)一半。

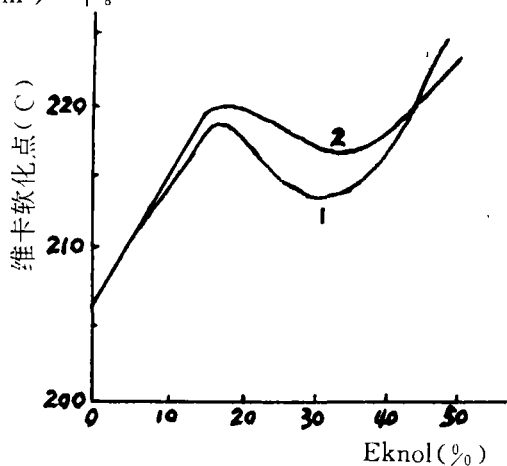


图2 尼龙-6复合材料的维卡软化点与组成关系

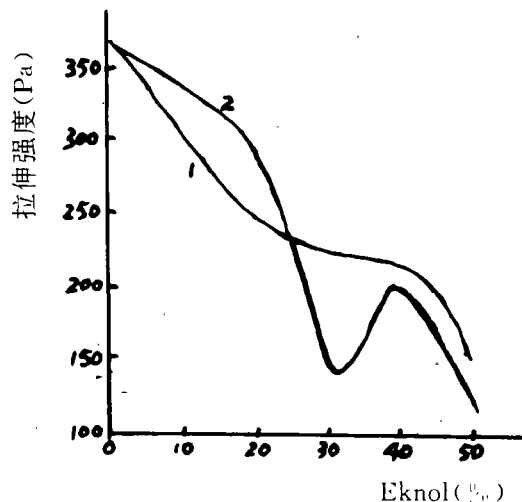


图3 尼龙-6复合材料的拉伸强度与组成关系

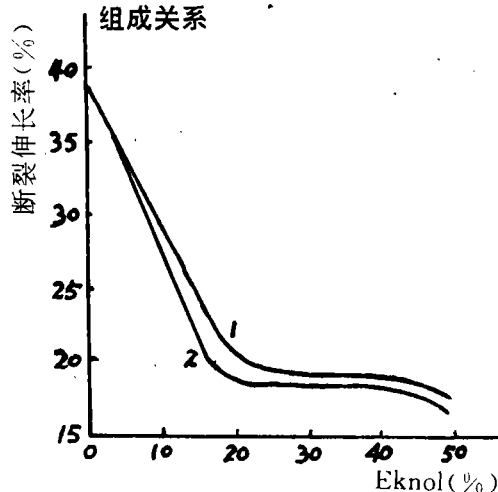


图4 尼龙-6复合材料的断裂伸长率与组成关系

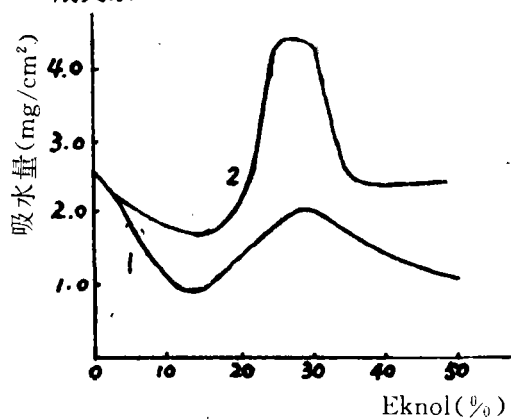


图5 尼龙-6复合物的吸水量与组成关系

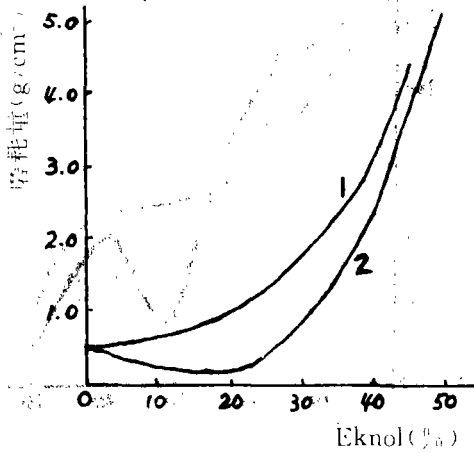


图6 尼龙-6复合材料的磨耗量与组成关系

注:从图2至图6中,曲线1为尼龙-6与Eknol、石墨的复合物。曲线2为尼龙-6与Eknol、石墨及玻纤的复合物

4.5 尺寸稳定性 我们曾把复合尼龙-6

配方为“72%尼龙-6加20%Eknol加5%玻纤加3%石墨”的烧结体(取名为PAC),作了试验,测定其烧结前后的体积收缩率为1.1%;这较之纯尼龙-6的(3.2%),降低了约三倍,所以可望用它来制造较精密的机械零部件。

4.6 最佳配方的确定 根据以上结果,作为自润滑抗磨材料,我们在综合分析考虑后认为,PAC材料具有最好的耐磨性,又有较好的耐热性、尺寸稳定性与机械强度以及适当的韧性。将是高温场合下的一种较理想的自润滑耐磨材料。为了验证,我们曾把PAC材料制成氮氢气压缩机中高压段活塞环,在福建长泰合成氨厂装机试验,运转了近二个月,尚未发现有明显气密性下降现象。

参考文献

- 1 晨光化工研究院第八研究室.塑料,1,(1975)75
- 2 [日]栗原涌次著,吴三颂译.塑料的老化,国防出版社,(1977)P260

1995年福建省最低工资标准规定

福州市各区	225元/月
厦门市各区	280元/月
三明市 泉州市	210元/月
莆田市 漳州市等地级市	210元/月
惠安市等一些县级市	190元/月
经济发展水平较低的一些县市	170元/月