

MC 尼龙及改性复合材料的研究

摘要

根据 MC 尼龙聚合原理和影响因数,改进实验装置,在静态浇铸条件下制备了 MC 尼龙,并对其一系列性能进行测试、表征,如吸水率、收缩率、邵氏硬度、拉伸强度、冲击强度等,得到试验的优化工艺条件:真空度要求达到 -0.099MP 以上;催化剂质量分数为 0.15% ,活化剂质量分数 0.36% ;催化剂加入温度应在 120°C 左右,活化剂加入温度在 $155^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$,模具温度 170°C ;加入催化剂后抽真空时间为 30min ,在烘箱中恒温加热时间为 30min 左右。

对改性剂的加入次序进行研究探讨,对制得的改性 MC 尼龙各项性能进行比较,实验结果表明:改性剂和单体己内酰胺一起加入制得的 MC 尼龙复合材料综合性能明显优于改性剂和催化剂一起加入制得的 MC 尼龙。

通过 La_2O_3 及硅烷偶联剂处理 La_2O_3 改性 MC 尼龙,考察了改性剂对复合材料物理、机械性能的影响,总结规律,并用 DSC 对 MC 尼龙进行表征。实验结果表明: La_2O_3 及硅烷偶联剂处理的 La_2O_3 对 MC 尼龙有增强、增韧的作用,吸水率、收缩率、硬度(邵氏)等性能都有不同程度的改善;硅烷偶联剂 KH-550 处理的 La_2O_3 作用效果优于 La_2O_3 。

对超细粉末橡胶 VP-401 改性 MC 尼龙进行了系列研究。结果表

明，超细全硫化粉末丁腈橡胶 VP-401 的加入对 MC 尼龙起到了很好的增韧作用，吸水率也降低了：加入量为 0.4w% 时，复合材料的综合性能最好，冲击强度、弯曲强度、断裂伸长率较纯 MC 尼龙提高了 71.5%、50%、55.5%，吸水率降低了 42.3%；而拉伸强度和硬度分别只下降了 7.2%、2%。

关键词：MC 尼龙，改性，复合材料， La_2O_3 ，KH-550, VP-401

Study on Monomer Casting Nylon and composites

ABSTRACT

Take principle and various factors relevant to the polymerization of MC Nylon into consideration, improve its experimental devices, MC nylon was prepared by static-casting. Properties of MC nylon were tested and presented, such as water absorption, shrinkage ratio, shore hardness, tensile strength, impact strength, ect. Then, the optimization of experimental parameters for the polymerization follows as: reach at less -0.099MPa on vacuum meter, 0.15w% CL of catalyst content, 0.36w% CL of activator content, add the catalyst at 120℃ and vacuum-pumping for 30 min, drip the activator at 155~160℃, pour them into the mold while heat up to 170℃ beforehand, hold on 30min in the constant temperature oven.

The composites of MC nylon were prepared by adding same modifiers at different places and their properties were also presented. The results show that, compared to others, the properties of MC nylon are better when modifier dropped with catalyst.

La_2O_3 and La_2O_3 modified by KH-550 were used as assistants in the polymerization of MC nylon. And the effect of additions on properties of the composites has been studied. The results show that La_2O_3 and La_2O_3 modified by KH-550 could contribute to reinforcing MC nylon's physical and mechanical properties, including water absorption, shrinkage ratio, shore hardness, tensile strength and impact strength. In addition, compared with La_2O_3 , La_2O_3 modified by KH-550 takes the advantage in modifying MC nylon.

Effect of the addition of VP-401 on properties of MC nylon composite was also researched. The conclusions indicate that ultra-fine full-vulcanized powdered rubber VP-401 can improve MC nylon's impact-strength and water absorption ratio. When the content is 0.4w%, the composite's notch-impact strength, the composites' over-all properties are excellent. Compared to pure MC nylon, flexural strength, and elongation at break of composites could increase 71.5%, 50%, 55.5%; the water absorption ratio decreases 42.3%, while tensile strength and hardness only lose 7.2% and 2% respectively.

KEY WORDS: MC nylon, modify, composite, La_2O_3 , KH-550, VP-401

北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 黄如文 日期： 2008.05.30

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

作者签名： 黄如文 日期： 2008.05.30
导师签名： 刘彬 日期： 2008.05.30

第一章 绪论

1.1 尼龙介绍

近年来,随着我国国民经济发展,工程塑料的应用领域与应用数量以较高的速度持续增长,1999年国内五大工程塑料消费量已达到了32万吨,比1998年增加6万吨,增长率为23%,比1994年的11.4万吨,增长280%,2000年的消费量超过了40万吨,接近世界总消费量的10%,到2005年消费量已达到59万吨,年均增长率15%。随着传统工业经济向知识经济的转变,新材料将成为推动传统产业技术进步和产业结构调整的催化剂,成为现代高新技术的重要组成部分,它也必将成为中国现代化工业,特别是高新技术产业必不可少的组成部分^[1]。

聚酰胺(Polyamide, PA)俗称尼龙(Nylon, 据说是New York、London组合而来的),它是含有许多重复的酰胺基团树脂的总称,是五大工程塑料之一。据统计,2003年全国五大工程塑料的市场需求已达到80万吨,其中尼龙16.5万吨,占总量的20.6%。根据统计数据,从1998年至2005年,国内工程塑料消费年均增长速率为26%,预计今后几年的增长率为15%~18%^[2]。统计结果显示,2007年国内工程塑料消费量为240万吨。工程塑料制品主要用于家电、电子、汽车、通信等行业的配套件。相关制造业的蓬勃发展,带动了工程塑料需求量的大幅度上升。

尼龙作为一种应用广泛的热塑性工程材料^[3],现有品种很多,但实际应用较广的有尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙1010、铸型尼龙(MC尼龙)和芳香尼龙等。尼龙名称后面的数字是表示组成这种高聚物中的链节所含的碳原子数。制造尼龙的方法有两种:由氨基酸脱水制成内酰胺,然后再聚合制得的尼龙称为尼龙X;由二元酸与二元胺反应,成为兼含酰基和氨基的线型高分子化合物,称为尼龙XY。其中X为氨基酸中的碳原子数,XY分别为二元胺和二元酸中的碳原子数。尼龙的命名就是以这些碳原子数为依据的。由于所具有的碳原子数目的不同,因而得到了不同品种的聚酰胺。例如,尼龙6是由含有6个碳原子的己内酰胺本体聚合而成。尼龙66是由含有6个碳原子的己二胺和6个碳原子的己二酸缩聚而成。这些品种的尼龙在结构上、性能上有它们的共同点,也有它们的不同点,总的来说,尼龙具有良好的综合性能。不管哪种尼龙,其大分子链段中都重复出现有酰胺基团,这是一个极性的基团,这个基团上的氢能够与另一个酰胺基团的链段上的给出电子的羰基结合形成相当强力的氢键,这样,大分子链之间作用力很大,链的内旋转受阻,使结构发生结晶化,导致熔点升高,使成型产品有良好的韧性、耐

油和耐溶剂性，优良的机械性能，有一定的吸水性和耐热性。但形成这种氢键的多少与分子链中两极性基团之间的碳原子数有关。碳原子数越少，相对来说氢键较多，使其熔点、机械强度都较高；而吸水性增加又会导致尺寸稳定性较差^[4]。

1.2 尼龙种类与特征

尼龙树脂的种类很多，下面就比较常见的几种做简单介绍^[5]：

1.2.1 尼龙6

尼龙6是日本最具代表性的树脂，由 ϵ -己内酰胺聚合制得，其熔点为215~225℃，比尼龙66低；另外，弹性模量亦低，吸湿性较大，但韧性好，是物美价廉的树脂。用玻璃纤维增强效果大，玻璃纤维增强使热变形温度和弹性模量显著提高，吸湿率下降。尼龙6主要作为注塑成型制品，用作汽车、机械和电器制品的功能性部件。除注塑成型制品外，作为薄膜和单丝等挤出成型制品也被广泛应用。

1.2.2 尼龙66

在欧美，尤其在美国，所谓尼龙树脂，是指尼龙66，它由己二胺和己二酸缩聚而制得。它比尼龙6的熔点高，耐热性优良，弹性模量较高，吸水率较低，作为成型制品的特性优于尼龙6。特别是耐热性和耐油性好，它适合于制作汽车发动机周围的机能部件和容易受热的电子电气制品的部件。

1.2.3 尼龙610和尼龙612

与尼龙66相比，这两种尼龙的亚甲基链长，熔点低，柔软。尼龙610由己二胺和癸二酸制得，尼龙612由己二胺和十二碳二酸制得。它亦可以制成玻璃纤维增强制品，但与其作为工程塑料使用，还不如利用其柔软性和耐磨性，因而用作电线包覆或单丝、刚毛等居多。

1.2.4 尼龙11和尼龙12

尼龙11和尼龙12在尼龙树脂中属于低熔点和低吸水性树脂。这两种尼龙的柔

软性、耐摩擦磨损性和耐油性优良。亦可用于注塑成型，但以挤出成型、吹塑成型和粉末涂装等用途居多。

1.3 MC尼龙

1.3.1 MC尼龙的概念

1960年美国Monsanto公司首先发表了将熔融的己内酰胺单体连同碱性催化剂一起直接浇注入比较简单的模具内，在150~200℃，常压下，经10~15分钟后即得到成型制品的报道，该制品称为单体浇铸尼龙（Monomer Casting Nylon），亦即MC尼龙^[6]。

MC尼龙是尼龙塑料中的一个特殊品种，在分子结构上属于尼龙6，故性能上基本与尼龙6相似，但由于它是在较低的温度下快速聚合成型，具有较高的分子量和结晶度，因此各项物理性能、机械性能都比尼龙6要好^[7]。

1.3.2 MC尼龙的特点

不同的尼龙6生产工艺不同，性能也不一样，因而它们的适用场合也不相同，机械性能性能优良，可适用于要求较高的工程领域，替代有色金属，但是加工性能较差。单体浇铸尼龙6的方法可以在尼龙聚合体的熔点以下制造出上百公斤或是更大的大型尼龙制件。从原料开始到聚合成型，整个操作只需半小时到2小时。因为它用强碱做催化剂，而且反应速度很快，所以也叫做碱聚合尼龙，或者快速聚合尼龙。

单体浇铸成型的方法不仅能够制造出大型铸件，而且还有下列优点：

(1)生产工艺过程短。由于是单体直接浇铸在模具内聚合成型，这就不需要像一般的水解聚合方法制造尼龙6那样长时间的聚合过程，而且不需要经过造粒、水洗、干燥和后加工成型等一系列步骤。

(2)反应温度低(聚合体熔点以下)。

(3)因为聚合成型的温度比较低，产品中单体平衡含量比较少，聚合收率高，降低了产品成本。

(4)生产工艺简单，模具成本低，设备效率高。因为是在常压下成型，设备和模具都很简单。模具可以用薄壁材料，只要能承受粘度较低的溶液就可以。

(5)铸型尼龙产品的分子量比一般的尼龙大得多，普通尼龙6聚合体分子量一般在3万以下，结晶度不超过40%，而阴离子聚合尼龙6的分子量一般在7~10万

左右,有些甚至更高,结晶度可以超过50%,结晶程度很高,密度也较大。因而机械强度,刚度耐磨性能比一般尼龙大,耐化学性能好,吸水性较小,尺寸稳定性也较通常的尼龙好。成型的尺寸大小不受限制,而且由于聚合和成型都是在内部各部位同时进行的,因此产品的结构比较均匀。

MC尼龙属于工程塑料,而工程塑料(Engineering Plastics)这个词是杜邦公司于1956年推出聚甲醛(POM)时开始采用的^[5]。它是20世纪50年代随着电子电气、汽车工业、信息科技、航空航天及国防等高新技术产业的发展,在通用塑料基础上崛起的一类新型高分子材料。它没有准确的定义,但一般认为工程塑料是可代替金属,能在较宽温度范围及较长使用时间内保持优良性能,并能承受机械应力及作为结构材料使用的一类塑料^[8]。

MC尼龙作为一般的工程塑料,它有很多的优点^[9]:

(1) 质量轻,阴离子聚合铸型尼龙的密度在1.15~1.16,仅是钢(7.8)的1/7,铜(8.9)的1/8,铝合金(2.7)的2/5。由于质轻,作为机械材料使用时可以减少零部件不必要的强度和动力,并可减轻运动惯量,装卸和检修也极为轻便。

(2) 机械性能好。MC尼龙制品机械强度大,韧度好,抗冲击,耐疲劳。铸型尼龙是在其熔点(220℃)以下结晶成型的,分子量大(高达3.5~10万),因而机械强度比一般尼龙(分子量为2~3万)制品大得多,尤其是具有较好的抗蠕变特性,所以能长期承受轴承的重负荷。

(3) 噪音低。铸型尼龙的模量比金属小得多,对振动衰减率比钢要大几十倍,有吸音功能。因此,用铸型尼龙制作齿轮、车轮时,噪音小,是防止机械噪音的较为经济实用的途径。例如,铸型尼龙齿轮比钢质齿轮可降低10~15分贝。

(4) 具有耐磨性和自润滑性。MC尼龙制品在一般轻负荷、低速度的情况下使用时可以不另加润滑剂。尼龙的磨损特点是在使用初期稍有磨损,以后很少磨损,不像金属材料那样,随着使用时间的增长,磨损也成比例的增加。此外,铸型尼龙的摩擦系数也很小,单位面积压力在0.98~6.87MPa范围内,摩擦系数为0.3~0.4。并且,由于铸型尼龙的硬度比金属小得多,所以它不易损伤磨件,这对于做辊筒、轴承、轴套、车轮、轮衬等制品是非常有利的。

(5) 良好的回弹性。铸型尼龙制品可使弯曲曲面不发生永久变形,这样能保持强韧度以抵抗由于反复冲击负荷所产生的断裂。这对用于承受高冲击负荷的制件是非常必要的。

(6) 非粘附性。MC尼龙具有与其它材料不易粘接的性质,可以作提升槽斗等用途,因此也有难以找到合适粘结剂的缺点。

(7) 电性质。铸型尼龙的电性能与普通尼龙相似,与其他工程塑料相比,没有特别的优越性,特别是吸水率的影响,所以并不适宜制作高级电气制品,然

而正因为铸型尼龙具有吸水性的特点,故而不易带静电,这一点在塑料中是属于较特殊的一类。

(8) 化学性质。铸型尼龙的化学性质大体上和普通尼龙6相似,对化学药品有较强的抵抗力,一般而言铸型尼龙耐有机溶剂性强而耐酸性弱。

铸型尼龙在常温下溶解于酚、饱和氯化钙溶液、浓蚁酸等。遇到浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸时,会产生部分溶解。热时溶解的有苯甲酸、乙二醇、冰醋酸、氯乙烷、三氯乙烷等。

铸型尼龙6在150℃以下,分子量很高,不易降解,而在此温度以上则开始急剧的降解,通过酸提取出聚合物中催化剂残渣,可以明显的减少尼龙6的降解。

1.3.3 MC尼龙与尼龙6的区别

阴离子聚合的特点是反应时间短,聚合物粘度高,平均分子量比水解聚合高得多,因而阴离子聚合的优点是反应快,设备利用率高,能耗低。阴离子聚合尼龙6的成型,可用单体直接浇铸,也可以用反应注射成型工艺(反应成型尼龙RIM尼龙),还可以用反应挤出生产(反应挤出尼龙REX尼龙)。不同的工艺,所得尼龙6的性能各不相同,如下表1-1所示。

铸型尼龙与尼龙6的区别正如前述,铸型尼龙是尼龙中的一种,但铸型尼龙又与普通尼龙6有明显的不同,其主要区别在于^[6]:

(1) 聚合方法途径不同。普通尼龙6是熔融的己内酰胺单体在酸性催化剂存在下进行水解开环聚合,反应时需要高压(高压釜或聚合管)、高温(250℃)和长时间(10~20小时以上),聚合设备较为复杂,工序多。铸型尼龙则是熔融的己内酰胺单体在碱性介质存在下进行阴离子开环聚合,在常压和170℃左右的温度下,只需要几分钟即可完成。

(2) 聚合产物性能的差别普通尼龙6聚合体的分子量一般在3万以下,结晶度不超过40%;而铸型尼龙的分子量在3.5~10万左右,结晶度可超过50%,密度也较大。因此,无论在强度、刚度、耐磨损性能和耐化学性能方面,铸型尼龙均比普通尼龙6优越得多,而且吸水性也比较小,尺寸稳定性较普通尼龙6好。

(3) 制品的成型方法不一样普通尼龙6聚合体需要经过铸带、造粒、萃取、干燥后,才能加工成型。成型方法通常是采用注射法。注塑机设备要承受很大的压力,模具复杂,加工精度要求很高,生产成本大。铸型尼龙是将熔融的单体连同碱性催化剂和其他助剂一起,在常压下直接注入模具内成型,聚合反应和制品成型同时在一个模具内进行,工艺过程简短,浇铸设备简单,模具成本低。

(4) 成型制品尺寸受限制的程度不同普通尼龙6制品是通过注射成型获得,

制品的尺寸受注塑机和模具的限制，成型2公斤以上的产品就很困难了，所以一般以小型制件为主。铸型尼龙制品在理论上只要模具允许制品的尺寸大小不受限制而且无方向性。通常制品为几公斤至几十公斤重量，国外曾经制造出1100公斤的大型制品，国内生产的最大制件也达200~500公斤规模。

表1-1 普通尼龙6与MC尼龙性能比较

Table 1-1 Properties of nylon 6 and MC nylon

项目	普通尼龙6	MC尼龙
熔点 (°C)	215~220	223~225
密度 (g/cm ³)	1.13~1.14	1.15~1.16
平均分子量 (10 ⁴)	2~3	5~10
吸水率 (24h, %)	1.9~3.3	0.7~1.2
吸水率 (饱和, %)	8~10	5.5~6.5
热变形温度 (1.82MPa, °C)	55~58	150~190
马丁耐热 (°C)	40~50	67~74
拉伸强度 (MPa)	50~70	75~100
断裂伸长率 (%)	100~200	10~30
冲击强度 (KJ/m ²)	>100 (缺口: 10)	520~624
弯曲强度 (MPa)	80~125	140~170
压缩强度 (MPa)	60~90	100~140
抗张强度 (MPa)	50~70	75~100
线膨胀系数 (α)	8~13	4~7
洛氏硬度	R103~118	R110~120
剪切强度 (MPa)	59	74~81
冲击强度 (Izod, kg · cm/2.54mm)	10~20	7~9.6

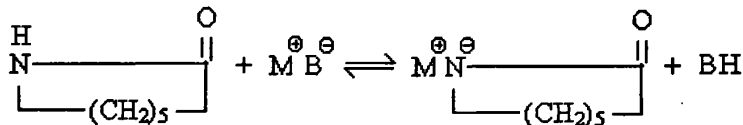
1.3.4 MC尼龙聚合反应原理

己内酰胺在水、酸、碱或其盐等的引发下发生不同形式的聚合，尼龙6的聚合从聚合机理上划分，可分为：水解聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、固相聚合；从工艺上划分，可分为：高压间隙聚合、常压水解聚合、二段连续聚合(又称高压前聚法)、单体浇铸反应、双螺杆挤出聚合、连续固相聚合和间隙固相聚合。

目前,工业上应用最多的是水解连续聚合,水解连续聚合的产品分子量易于调节,适合大规模生产。常压水解聚合适合生产中粘度、低粘度尼龙6;二段水解连续聚合以及固相聚合适合生产高粘度尼龙6;阴离子聚合反应快,聚合时间短,对反应体系水分含量及操作控制要求高;单体浇铸适合生产大型制件;双螺杆挤出聚合是在单体浇铸反应基础上发展起来的新工艺,其主要特征是聚合速度快、流程短。

己内酰胺在浇铸时的聚合过程是属于阴离子型的催化聚合反应。在碱催化剂存在的条件下,如果加入少量助催化剂时,能大大降低反应活化能,使反应速度成百倍的提高。这样,原本在200℃以下反应极其缓慢,一般要在200℃以上经过一段诱导时间才能迅速聚合的过程,在加了助催化剂后,可在170℃(甚至低到120℃)下很快聚合,本文研究以碱作引发剂进行阴离子开环聚合反应制得单体浇铸尼龙^[6,10]。其机理如下:

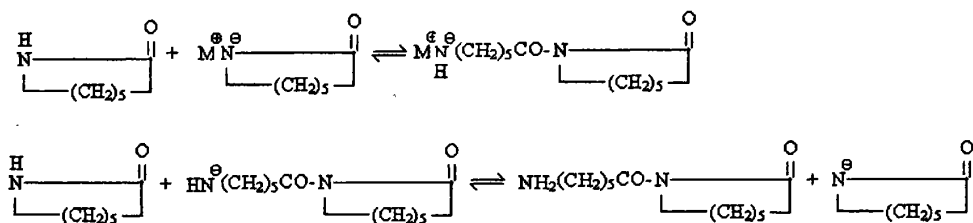
己内酰胺在氢氧化钠等碱性催化剂作用下,发生如下引发反应:



(1-1)

式(1-1) $\text{M}^{\oplus} \text{B}^{\ominus}$ 中为碱金属化合物, BH为水或其它副产物。

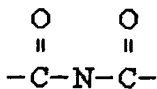
在高温下,己内酰胺阴离子进攻另一个己内酰胺分子上的羰基,两个分子连接起来生成氨基己内酰胺。这一步所生成的胺阴离子,与内酰胺阴离子相比,由于无共扼稳定作用,比较活泼。很快夺取单体上一个质子生成二聚体,同时再生出己内酰胺阴离子,如式(1-2)所示。



(1-2)

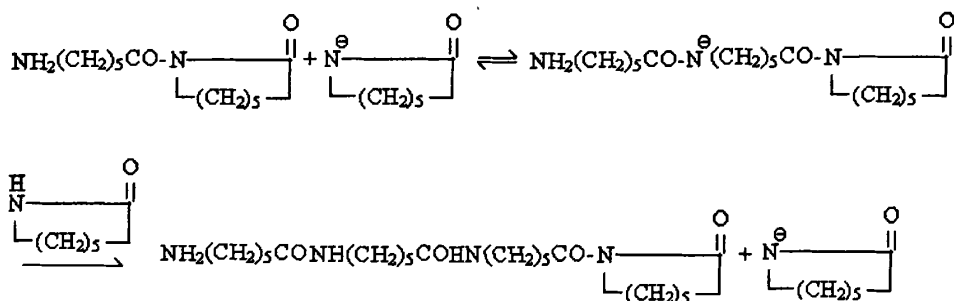
酰化二聚体为聚合必须的引发活性种。由于酰胺键上的碳原子活性不够,不容易与内酰胺阴离子作用,使得反应很慢。但是,在N-酰化内酰胺二聚体中,环酰胺的氮原子上连接有羰基后,增加了酰胺键的缺电子性,因而增加了环酰胺结构被内酰胺阴离子亲核进攻的活性。

生成的酰化二聚体——氨基己酰己内酰胺具有



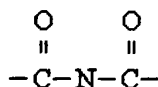
酰亚胺结构，有很强的亲电性质，成为链引发的活性中心。能与酰胺阴离子进行反应，进行链增长反应。

增长反应首先为再生的环内酰胺阴离子与活性较高的N-酰化内酰胺二聚体发生亲核加成反应,使N-酰化内酰胺环开环,形成活性N-酰化内酰胺三聚体,如式(1-3)所示,活化的三聚体又很快与单体发生质子交换反应,生成N-酰化内酰胺三聚体及环内酰胺阴离子,如此反应,不断再生出内酰胺阴离子和活泼的N-酰化内酰胺,导致链分子不断增长。



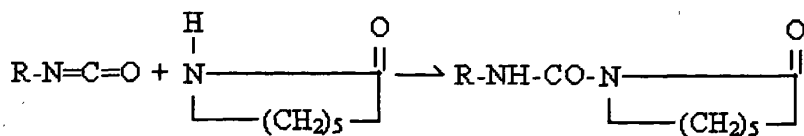
(1-3)

己内酰胺阴离子聚合开始有一诱导期,使得己内酰胺阴离子引发链增长的反应较慢,当加入酰氯、酸酐或异氰酸酯类物质作为活化剂,如乙酰基己内酰胺、TDI等,将大大缩短反应的诱导期。这样,如果在己内酰胺碱催化聚合时,直接加入N-酰代内酰胺类化合物时,则会大大降低反应需要的活化能,可以在150℃甚至低至120℃也能够很快进行聚合增长。根据这一现象,将催化剂分为引发剂和活化剂两种。与己内酰胺作用生成己内酰胺活性阴离子的称为引发剂,加入后能够形成酰亚胺



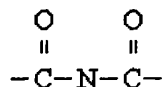
结构的称为活化剂。MC尼龙的聚合反应在聚合物熔点以下进行,聚合后期的特征是分子量迅速增长的同时,伴随聚合物结晶和凝固。反应中直接加入带酰亚胺结构的活化剂后,使整个聚合反应可以低温(120~150℃)下快速完成^[11]。避免因继续加热而导致分子量下降的现象。

采用TDI作为活化剂时, 和己内酰胺发生如下反应

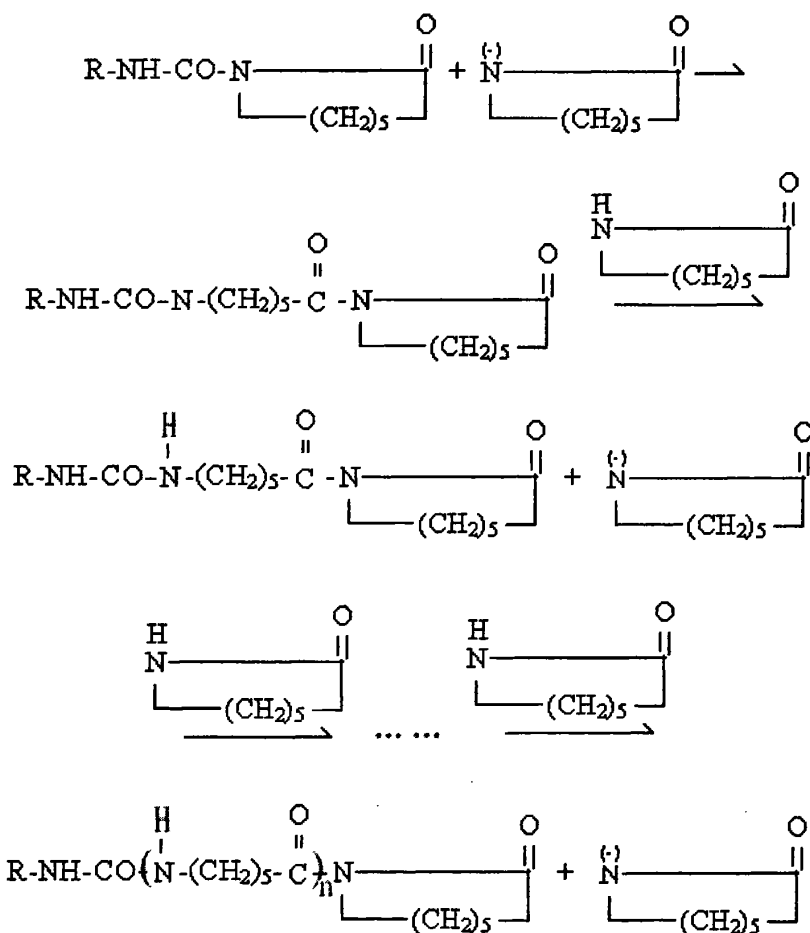


(1-4)

R-N=C=O表示TDI，生成物中也有



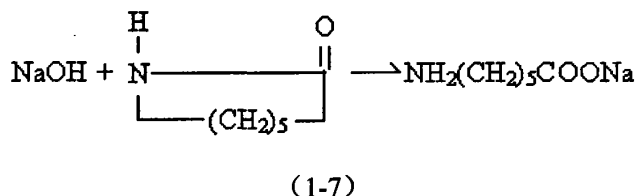
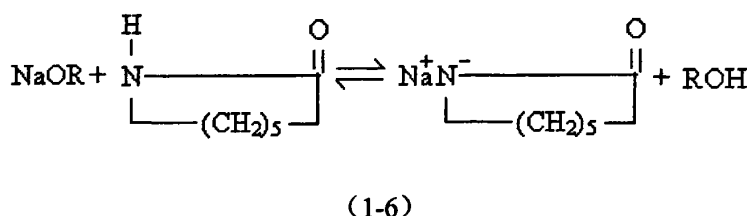
酰亚胺结构，成为链引发的活性中心，能以很快的速度与酰胺阴离子进行反应，进行链增长反应：



(1-5)

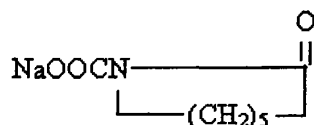
己内酰胺阴离子聚合反应需要催化剂和助催化剂引发生成活性阴离子。常用的己内酰胺阴离子催化剂是金属钠或其氢化物、醇钠、氢氧化钠、碳酸钠等。直

接用纯的碱金属如钠、钾、锂溶解在干燥的己内酰胺体中来制备碱金属盐，效率比较高。但是产品容易发黄，而且由于取代过程中有氢的产生，在较高的温度下易生成还原性物质，故一般温度须控制在100℃以下。用氢氧化钠或甲醇钠、乙醇钠与己内酰胺作用时反应比较和缓，但是必须迅速除去生成的水或醇。与醇钠的作用如反应式(1-6)，在氢氧化钠的情况下，如果不及时除水会引起己内酰胺的水解，如反应式(1-7)所示。



如此就不能产生活泼的强碱性阴离子，失去催化活性。

此外，碳酸钠与己内酰胺作用时加热会脱去二氧化碳带走微量的水分，而所生成的己内酰胺N-羧酸盐



也能引发聚合。

内酰胺阴离子聚合有两个显著特点：一、活性中心是N-酰化了的环酰胺键；二、不是单体加到活性链上，而是单体阴离子加到活性链上。由于活性种和活化单体的浓度是由引发剂浓度决定的，因而反应速率取决于碱的浓度。同时由于质子交换反应很快，增长速率完全与单体无关，仅取决于活化单体的浓度即碱的浓度。

从反应机理可以看出，要浇出合格产品，必须要控制好两个因素：一是反应温度，由模具温度和原料在反应器中的温度决定；二是引发剂和催化剂的浓度。在实际生产中，必须根据产品结构的不同，制定出适合的浇铸方法和浇铸工艺。

1.3.5 铸型尼龙的加工方法

聚合物浇铸成形亦称铸塑成形,早期的聚合物铸塑成形是由金属的浇铸工艺移植而来,故传统的聚合物铸塑工艺是指在常压下将树脂的液态单体或预聚物灌入大口模腔、经聚合固化定形为制品的成形方法,这种铸塑方法现在称为静态铸塑。随着聚合物成型技术的发展,在静态铸塑的基础上已发展了嵌铸、离心铸塑和流涎铸塑等多种用于聚合物的铸塑新方法^[12]。

(1) 静态浇铸

所谓静态浇铸,是指模具静止地放置在烘箱(加热炉)中,然后把活性单体料浇铸到已预热的模具内,继续加热使其聚合成型。静态浇铸有常压浇铸和压力浇铸两种,前者是常压下在敞口模具内物料依靠自身的重力充满模具各个部位,常压浇铸时模具内空气排出较困难,因而制品容易出现气泡。压力浇铸则是物料借助于压力由模具底部进入模腔,当熔料充填模具并逐步上升时,模具内的空气可以被充分排出,这样制得的产品可避免气泡或空穴的存在。但用压力浇铸时,由于物料聚合时的收缩,所以要不断的补充进料和补缩冒口。静态浇铸是铸塑成形中较简便、使用较广泛和实用性最强的成型工艺。可以采用该方法生产制品的聚合物品种有:聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等。

(2) 离心浇铸

离心浇铸是指将液态成形物灌入高速旋转并可加热的模具型腔内,使其在离心力的作用下充满模腔或均匀分布在模腔壁上,而后随之固化定形为制品的工艺方法。与静态浇铸的区别在于成形过程中模具是高速旋转的。离心浇铸大多采用熔融粘度低、热稳定性高的热塑性熔体。离心浇铸是借助模具的旋转而使成形物料成形,故离心浇铸大多数为圆柱形或近似圆柱形,如管材、轴承、齿轮、滑轮等。离心浇铸成形时离心作用有利于液态物料的粘性流动,与静态浇铸相比较,离心浇铸的优点是适宜生产薄壁或厚壁的大型制品,制品无内应力或内应力很小,同时由于成形时存在离心力的压缩作用,制品密度、强度和粘度都较高,机械加工量少。但缺点是成形设备较为复杂,生产周期长,难以成形外形和结构较为复杂的制品。

(3) 双向回转成型

双向回转成型又称为旋转模塑、滚塑成型,是模具同时具备有两个互相垂直方向上的旋转,简单的表述为即有模具绕自身主轴线作自转,又有绕与主轴垂直的副轴的公转。公、自转的转速都不太高,大多低于30r/min。一般来说,制品小,则转速高些。根据制品的形状,有时仅需自转,有时公转只作一定角度的摆动。适宜于回转成型工艺的原料,大致可分为热塑性树脂的粉状或糊状料、液态的热固性树脂、内酰胺类单体等。

1.3.6 MC尼龙的应用

铸型尼龙用途很广泛，主要用于代替铜、巴氏合金等有色金属及钢材，用作机械设备的耐磨、传动、密封等零件。在冶金、国防、地质、矿山、食品、纺织、化工、造纸、印刷、造船、汽车、机车、医疗器械等各轻、重工业部门都获得广泛应用。可以根据需要制成各类大、小零件，从数百公斤重的涡轮到仅0.15g重的缝纫机零件等等，制品种类很多，在当前发展中起着越来越重要的作用。近年来，铸型尼龙得到十分广泛的实际应用，并收到很好的效果^[13]。

(1) 铸型尼龙在机械上的应用

从铸型尼龙各项物理特性指标可看出，铸型尼龙作为一类特种工程塑料，可以在许多恶劣的工作环境中使用，特别是矿山机械和农业机械。在农业机械运用方面，我国工程塑料制品厂开发出大类多种产品，主要有轴套类、连轴器弹性减震块类和密封环类，主导产品有链式拖拉机台车及各种农业机械上的耐磨轴套，特别是联合收割机上的各类易损件、联轴器。密封环类产品有各种油缸密封环和防尘套，大型水泵密封环等。在制造过程中，对应用于不同的工作环境下的制品进行改性处理，如轴套类产品，通过改性，增加其自润滑性能和耐磨性能，大力提高使用寿命，为用户节约维修成本和保养时间。对于减震块类产品，着重提高其韧性和抗冲击性能，能在恶劣的工作环境中保持很高的稳定性和较长的使用寿命，在某些使用条件下，可使机件结构简化^[14]。

目前我国不少中小船舶的艉轴系机构形式为开式润滑结构，其艉轴承的材料也多数为巴氏合金或木质。前者需增设一青铜轴承，故而制造复杂，成本高，特别在修换时工序多、时间长，使用寿命一般在以年左右。后者又分为铁梨木等多种木质轴承。由于近年来国内市场铁梨木短缺且价格昂贵，一般用的较少，而其他的木材虽可就地取材，但其含水量难以严格测定。有人就采用铸型改性尼龙做艉轴承材料，经过改装和应用取得了良好的使用效果和经济效益，使用含油尼龙做材料，比其他材料有更好的抗腐蚀、耐磨损、易切削加工、成本低等优点^[15]。

(2) 铸型尼龙在汽车工业上的应用

我国汽车工业经过五十年的发展，现已经形成了年产超过万辆的生产能力，2002年汽车产量达到333万辆，居世界第六位。汽车工业在我国国民经济中的重要性日益凸现。当前，汽车工业的主体技术正步入转型换代的新时期，以机械技术为主的传统汽车技术将被微电子信息技术、新材料技术、新工艺技术和新能源技术等高新技术所取代，轻量化、智能化、节能、安全和环保是当今汽车技术的重要发展方向。减轻汽车自身质量是降低汽车排放、提高燃油经济性的最有效措

施之一。世界铝业协会的报告指出,汽车的自身质量每减少10%,燃油的消耗可降低6%~8%。塑料及其复合材料是一类重要的汽车轻质材料,从表一可以看出,塑料的应用比例越来越多,它不仅可以减轻零部件约40%质量,而且还可使采购成本降40%左右。近年来塑料在汽车中的用量迅速上升。据统计,世界汽车平均每辆塑料用量在2000年就已达105kg,约占汽车总质量的8%~12%^[12],而在这些塑料中,铸型尼龙占有一定比例。

(3) 铸型尼龙在其他方面的应用

利用铸型尼龙作升降吊斗,与铁斗相比,耐腐蚀性和耐磨耗性能好,噪音小,质轻而不生锈。实践证明,不仅提高寿命2倍,减少噪音50%,而且降低了驱动马达的功率。王志勇^[16]通过对架空索道中钢质托绳轮在运行中的一些缺陷的讨论,提出了采用尼龙制作的托绳轮代替钢质托绳轮方法,经过实验证明可收到很好的效果,由于铸型尼龙特有的性质,使整个索道线路的噪声大大降低,给周边群众创造了一个好的环境。同时,索道钢丝绳的跳槽率也大大降低(<60db),由以前的20多次/年,降低为1~2次/年。实践表明,在同等条件下,当载荷为钢丝绳强度11%、24%、34%时,尼龙绳轮上钢丝绳寿命分别是钢制绳轮上钢丝绳寿命的11倍、5倍、3倍,由此可见MC尼龙能有效的减少对钢丝绳的磨损,大大提高钢丝绳的使用寿命在食品包装方面,由于铸型尼龙无毒,可用于封瓶流水线中的定时螺纹、星形轮、轴套齿轮、传动带等许多方面。在钢铁工业和金属加工中,可作各种冷轧辊,用铸型尼龙包覆辊质轻而具有粘弹性,可以缓和碰撞时的冲击,防止两种材料之间的损伤,特别是在防止噪音方面,效果尤其显著。利用铸型尼龙制件的耐磨耗性能,在旋风除尘装置中,可以代替过去沿用的金属除尘器,与不锈钢比,具有较好的耐磨性,与陶瓷相比则具有弹性,不必担心破损问题,又容易进行保管与操作。另外,铸型尼龙在生物医学材料的研究中也有应用^[17]。

1.4 MC尼龙的改性研究

与其它的工程塑料相比,MC尼龙具有力学强度高、韧性好、电性能良好、耐磨、抗震吸音、耐油、耐弱酸弱碱及一些有机溶剂、易于成型加工等优良的综合性能。例如,MC尼龙的抗拉强度达90MPa以上;摩擦系数约是巴氏合金的1/3;介电常数为 3.4×10^6 赫兹。但MC尼龙也存在着耐强酸强碱性差、干态和低温冲击强度低、吸水率大,从而影响制品尺寸的稳定性和电性能,容易燃烧等缺陷,这就限制了它的应用范围。为此,国内外通过共聚、共混、填充、增强、阻燃、分子复合等方法对MC尼龙进行了改性研究,从而使某些原来的通用型品种向高性能化和高功能化改性新品种方向发展。例如,MC尼龙回转成型大型中空器和

连续聚合生产高分子量尼龙6粒料技术,就使它的应用范围扩大了^[18]。总的来说,改性后的MC尼龙在交通运输,机械工业,电子电器,家电,仪器仪表和办公机器,娱乐用品,医疗器具,体育用品等^[19]领域得到了广泛应用。

MC尼龙的改性可分为物理改性和化学改性两种^[20]: MC尼龙的物理改性就是对MC尼龙制品进行处理或在体系中加入无机填料、增塑剂、抗静电剂、阻燃剂、成核剂等助剂,以期改善MC尼龙的某些性能; MC尼龙的化学改性是指从MC尼龙的分子链出发改变化学结构,从而达到改性的目的; MC尼龙的化学改性又可从改变单体结构和改变活化剂结构这两方面考虑。

MC尼龙的改性还可以按改性目的不同分为: 共聚合改性、增强和填充改性、增韧改性、阻燃改性、抗静电改性等。本文按对聚合物性能的改善分述如下:

1.4.1 减少摩擦, 增加耐磨性和自润滑性

在MC尼龙的减摩、耐磨和自润滑研究方面主要是引入各种润滑剂的方法^[21]。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(MoS_2)等。刘学禄^[22]等使用胶体石墨作减摩剂,所制得的材料摩擦系数和磨损量明显下降;文献^[23,24]分别介绍了含二硫化钼、石墨和氮化硼的固体润滑剂和含二硫化钼、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^[25]报道将合成的热气缸润滑油引入铸型尼龙船尾轴套,基体含润滑油量可高达30%。文献^[26]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、喹啉、咪唑、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^[27]介绍了利用硅油和二硫化钼作润滑剂,使MC尼龙含油树脂轴承寿命提高了一倍。

1.4.2 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合成型的方法。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、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、高岭土、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等。但无论添加何种填料首先应满足下列4项基本要求^[6]: 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 $10\mu\text{m}$ 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,不出现相分离的现象。

窦志成^[28]等研究了用瓷土作填充剂改性MC尼龙。用3%~5% $75\mu\text{m}$ 以下的瓷土作MC尼龙的填充剂明显提高了MC尼龙的硬度和耐热性能,同时降低了吸水率、摩擦系数和磨耗量,其力学性能与MC尼龙基本相同。王新华^[29]研究了冰滑粉对MC尼龙的影响: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^[30]研究制备了碳化硅微粒填充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。吕瑶姣^[31]制备的活性炭增强铸型尼龙,其吸水性、收缩率、热稳定性和尺寸稳定性都得到较大的改善。Petmvp^[32]等通过MC尼龙/PE共聚改性得到的材料能较好地满足承受冲击载荷和低温室外使用的实际需要。贾明君^[33]在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系数,使制品性能更加优良。曲桂杰、唐功本等^[34,35]用DSC法研究了 La_2O_3 和 Y_2O_3 对MC尼龙结晶与熔融的影响以及III型改性剂对铸型尼龙等温结晶行为的影响。 La_2O_3 、 Y_2O_3 使铸型尼龙熔体等速降温的结晶温度 T_c 升高,等速升温的熔点 T_m 降低,结晶度 X_c 降低,拉伸过程的断裂能密度及断裂伸长率提高; La_2O_3 使铸型尼龙平衡熔点 T_m^0 降低,结晶速率增加,结晶完善程度变差; Y_2O_3 使铸型尼龙的平衡熔点 T_m^0 升高,可改善铸型尼龙的耐热性。

(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^[36]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^[37]利用树脂传递模塑成型原理,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^[38]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^[39]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 $10\mu\text{m}$ 左右,长度 $100\sim 200\mu\text{m}$ 。刘俊宁^[40]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、异辛酸稀土等。张永祥^[41]介绍了环烷酸钕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°C ,吸水率降低50%多。孙向东等^[42]采用异辛酸稀土改性MC尼龙。结果表明,加入异辛酸稀土后复合材料的力学性能普遍提高,其中弯曲强度提高44%,耐热性提高 37°C ,吸水率降低72%,MC尼龙的尺寸稳定性和耐磨性得到改善。

(4) 纳米材料

纳米改性剂有纳米蒙脱土、纳米 Si_3N_4 、纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 、纳米碳酸钙、纳米 Al_2O_3 等。

张琴,盛兆碧等^[43]用季胺盐处理的蒙脱土来改性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的提高。

李国禄^[44]等研究了纳米 Si_3N_4 颗粒填充MC尼龙的摩擦磨损性能,在干磨擦条件下纳米 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,复合材料的摩擦磨损性能比纯尼龙小,其磨损机理主要是磨粒磨损和粘着磨损;当载荷较高时,复合材料的磨损性能不如纯尼龙,其磨损机理主要是疲劳剥落,并伴有磨粒磨损和粘着磨损。

陈婉吟、黄丽丹等^[45-47]对MC尼龙/纳米 TiO_2 复合材料熔融行为、等温结晶动力学、性能等进行一系列的研究,表明纳米 TiO_2 对MC尼龙有一定的成核作用,其熔点提高了;在纳米 TiO_2 质量分数低于2%时,纳米 TiO_2 能较均匀地分散在复合材料中,对复合材料同时具有增强和增韧的作用;纳米 TiO_2 的加入提高了复合材料热稳定性,使MC尼龙的起始降解温度提高 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$,最大失重速率温度大幅度提高,并随纳米 TiO_2 用量的增加而升高。

臧树良等^[48,49]聚合法制备了MC尼龙/ SiO_2 纳米复合材料,结果表明 SiO_2 的加入对MC尼龙的拉伸强度、弯曲模量、结晶度等都有影响,性能得到了改善。

郑立允等^[50]采用原位聚合技术制备了纳米 Al_2O_3 增强MC尼龙复合材料,用扫描电子显微镜观察其断口形貌及纳米粒子分布状况,并测试、分析了纳米 Al_2O_3

含量对材料力学性能的影响。结果表明,采用原位聚合技术可获得纳米粒子分布均匀、综合性能优良的纳米复合材料,当纳米 Al_2O_3 质量分数为4%时,MC尼龙纳米 Al_2O_3 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均达到最大值,分别比纯MC尼龙提高了19%、33%和11%。

林轩等^[51]用均匀设计法和人工神经网络法等技术对MC 尼龙/ 纳米碳酸钙复合材料的制备工艺条件进行了深入的探讨,确定并验证了最优工艺条件。MC 尼龙/ 纳米碳酸钙复合材料的最优制备工艺条件为:纳米碳酸钙的质量分数为1.0%,催化剂的质量分数为0.15%,活化剂的质量分数0.36%,模具温度为170℃。

1.4.3 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^[52]: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。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^[53]:

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50MPa、拉伸弹性模量1100MPa),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110.6kJ/m²)。程晓春^[54]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。高建国等^[55]用丙二醇和四氢呋喃共聚醚制备出不同分子量的大分子活化剂,引发己内酰胺聚合,合成出不同软硬段比例的聚醚型MC尼龙。

1.4.4 抗静电改性、阻燃改性

随着MC尼龙在煤矿井下、电子等领域应用的不断扩大,以及在回转成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^[56]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 1×10^7 欧姆数量级,同时保持力学性能不变。

文献^[57]对多种阻燃剂进行试验考察后认为,红磷-MgO、PL-10(含磷和苯环的化合物)和 Sb_2O_3 -溴化物三种阻燃剂适合作MC尼龙的阻燃剂。

1.5 本文的研究目的和内容

显然,MC尼龙独特成型工艺和综合力学性能使其成为一种应用很重要的工程塑料,用以取代有色金属和合金钢,在众多领域有很好的应用前景。但其极性较强,吸水率较大,尺寸稳定性差,韧性较差,抗冲击强度较低,易于脆性破坏,不宜在高温、潮湿及高负荷下长期使用。从上述大量的文献中可以看出,为使MC尼龙的应用范围进一步地扩大,国内外对MC尼龙进行了不同的改性研究及开发工作。不过,对于采用(偶联剂表面处理)稀土氧化物及超细粉末橡胶改善MC尼龙综合性能的报道较少。

本课题的研究目的就是为探索提高MC尼龙韧性以及降低其吸水率的新途径,改善MC尼龙制品的抗冲击性能和吸水率,扩大MC尼龙的应用领域。因此,本文研究不同改性剂(La_2O_3 、VP-401等)对MC尼龙制品的性能影响规律,希望摸索出合适的工艺,并尽量降低能耗、成本。本文主要从以下几个方面进行探讨和研究:

(1) 根据MC尼龙聚合原理和影响因数,改进实验装置,在静态浇铸条件下制备了MC尼龙,并对其一系列性能进行测试、表征,如吸水率、收缩率、邵氏硬度、拉伸强度、冲击强度等,得到制备纯MC尼龙的优化工艺条件,并确定加入改性剂的次序。

(2) 通过La₂O₃及硅烷偶联剂处理La₂O₃改性MC尼龙, 考察了改性剂用量对MC尼龙复合材料吸水率、收缩率、硬度(邵氏)、冲击强度、拉伸强度、弯曲强度的影响规律, 并用DSC对MC尼龙进行分析表征。

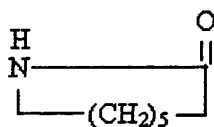
(3) 对超细粉末丁腈橡胶VP-401改性MC尼龙进行了系列研究, 考察VP-401用量对MC尼龙复合材料吸水率、收缩率、硬度(邵氏)、冲击强度、拉伸强度、弯曲强度等的影响规律。

第二章 实验部分

2.1 实验原料

(1) 基体：己内酰胺，石家庄化纤有限责任公司，工业级

己内酰胺为白色片状晶体和粉状固体物质，分子式为 $C_6H_{11}NO$ ，相对分子量为 113.16，熔点为 $68^{\circ}\text{C}\sim 69^{\circ}\text{C}$ ，0.1MPa 下沸点为 270°C ，密度为 $1.023\text{g}/\text{cm}^3$ ，手触有润滑感，有特殊的气味，具有吸湿性，易溶于水及乙醇、乙醚、丙酮、氯仿及苯等有机溶剂，受热起聚合反应，遇火能燃烧。其分子式如下：



(2) 催化剂：氢氧化钠 (NaOH)，北京华腾化工有限公司，分析纯

(3) 助催化剂：甲苯二异氰酸酯 (TDI)，北京汉丰聚酯有限责任公司，分析纯

TDI 是化学物质甲苯二异氰酸酯 (TOLUENE DIISOCYANATE，有 2, 4 和 2, 6 异构体) 的英文缩写，无色或淡黄色的液体，沸点 251°C ，蒸汽压 0.00399KPa (25°C)，嗅阈 $0.36\text{mg}/\text{m}^3$ 。TDI 是新型高分子材料聚氨酯工业的一种主要原料，2002 年全世界产量 130 万吨，我国 2002 年产量不到 4 万吨，而消耗约 22 万吨，绝大部分靠进口。其主要用于制造聚氨酯软质泡沫（用于沙发，床垫，汽车坐垫，服装衬垫等），聚氨酯铺装材料（主要为塑胶跑道），防水材料，涂料，胶粘剂，弹性体等。

游离的（即单体）TDI 确实是有很大毒性的化学物质，吸入超过一定浓度的 TDI 蒸汽则会引起呼吸道过敏和损害症状，如咳嗽，胸闷，甚至哮喘。世界各国对 TDI 生产和使用现场车间散发到空气中的 TDI 浓度都有严格的限定标准。我国从 1996 年起也颁布了国家标准，即 GB1619-1996。该标准规定工人操作时车间空气中 TDI 浓度不得超过 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。

TDI 虽然有很大毒性，但因其分子结构中所含的异氰酸酯基团 (NCO 基团) 是极为活泼的反应性基团，极易和包括空气中水蒸汽在内的含活泼氢化合物反应，很快转化为无毒物质。在空气中即使仅由于和羟基自由基作用，其半衰期也只有几个小时到 1 天。

(4) 氧化镧 (La_2O_3)，有研稀土新材料股份有限公司，含量 99.99%

(5) 超细（纳米级）全硫化粉末橡胶，VP-401，中国石化北京化工研究院，

约 100nm

(6) 硅烷偶联剂 (KH-550)，北京富龙凯商贸中心，分析纯

2.2 实验仪器与设备

表 2-1 实验仪器与设备
Table 2-1 Experimental equipments

真空泵	2XZ-8	北京仪器厂
差示扫描量热仪	DSC-2 型	美国珀金埃尔默公司
模具		自制
电热鼓风烘箱	DF204	北京医疗设备二厂
台式离心机	TDL-40C	上海安亭科学仪器厂制造
万能制样机	HY-W	河北承德实验机厂
邵氏硬度计	XHS 型	新兴试验机械厂
简支梁冲击实验机	XCJ-4	河北承德实验机厂
万能材料实验机	WDW-I	深圳市凯强利试验仪器有限公司

2.3 材料性能测试及表征

2.3.1 测试及表征样品的制备

制备的单体浇铸尼龙材料，呈薄板形状，采用机械加工的方式，根据测试的标准将其加工成各种测试样件。

2.3.2 材料力学性能测试^[56]

通过材料力学性能的测定，可以优化MC尼龙及其复合材料的制备工艺，评定各种改性剂对材料力学性能的影响规律。

2.3.2.1 拉伸强度

塑料的拉伸性能是塑料力学性能中最重要、最基本的性能之一。几乎所有的塑料都要考核拉伸性能的各项指标，这些指标的高低很大程度决定了该种塑料的

使用场合。

塑料的机械性能可以通过拉伸试验机进行检验。如拉伸强度、拉伸屈服应力、偏置屈服应力、拉伸弹性模量、断裂伸长率等。

拉伸实验是用标准形状的试样，在规定的标准化状态下测定塑料的拉伸性能。标准化状态包括：试样制备、状态调节、实验环境和试验条件等。这些因数都将直接影响实验结果。此外，试验机特性、试验者个人操作熟练程度、责任心等也会对测试结果产生影响。不过，在正常情况下，拉伸速度及温度对试样测试结果的影响是主要的。首先：塑料属粘弹性材料，它的应力松弛过程与变形速率紧密相关。当低速拉伸时，分子链来得及位移、重排，呈现韧性行为，表现为拉伸强度减小，而断裂伸长率增大。高速拉伸时，高分子链段的运动跟不上外力作用速度，呈现脆性行为，表现为拉伸强度增大，断裂伸长率减小。其次，高分子材料的力学性能表现对温度的依赖型，随着温度的升高，拉伸强度降低，而断裂伸长率随温度升高而升高。因此试验要在规定的温度下进行。

本实验拉伸强度参照GB/T1040-1992执行，拉伸性能采用深圳市凯强利试验仪器有限公司产的万能材料试验机，型号为WDW-I。试验条件：室温，拉伸速度20mm/min。拉伸强度按下：

$$\sigma_r = \frac{P}{bd} \dots\dots\dots (2-1)$$

式中： σ_r — 拉伸强度，MPa
P — 最大负荷或断裂负荷，N
b — 试样宽度，mm
h — 试样厚度，mm
断裂伸长率按下式计算：

$$\epsilon_t = \frac{G-G_0}{G_0} \times 100 \dots\dots\dots (2-2)$$

式中： ϵ_t —断裂伸长率，%
G₀—试样原始标距，mm
G—试样断裂是标线间距离，mm

2.3.2.2 弯曲强度

弯曲试验主要用来检验材料在经受弯曲负荷作用时的性能，生产中常用弯曲试验来评定材料的弯曲强度和塑性变形的大小，是质量控制和应用设计的重要参考指标。所以弯曲性能也是力学性能的一项重要指标。

弯曲实验有两种加载方法，一种是三点式加载法，试验时将一规定形状和尺寸的试样置于两支座上，并在两支座的中点加一集中负荷，使试样产生弯曲应力和变形。此方法是使试样在最大弯矩处及其附近破坏，这种加载法由于弯矩分布不均匀，某些部位的缺陷不易显示出来，且存在剪力的影响，但由于加载方法简单，目前在工厂的试验室中最常用的还是此种方法，因此，塑料弯曲性能测试方法中也规定了对试样施加静态三点式弯曲负荷。另一种加载法为四点式加载法，这种方法是使弯矩均衡地分布在试样上，试验时试样会在该长度上的任何薄弱处破坏，试样的中间部分为纯弯曲，且没有剪力的影响。

弯曲试验的影响因数很多，大致可以分为以下几个方面：操作影响、跨厚比的影响、应变速率的影响、上压头的影响、温度的影响等。在试验中，为保证试验的准确度和精度，应严格按照要求及相应的标准执行，明确试验条件。

本实验的弯曲强度参照GB/T1042-1992执行，对弯曲试样进行三点弯曲试验，试验采用深圳市凯强利试验仪器有限公司产的万能材料试验机，型号为WDW-I。试验条件：室温，加载速度20mm/min。弯曲强度按下式计算：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \dots\dots\dots (2-3)$$

式中： σ_f —弯曲应力或弯曲强度，MPa

P—试样承受的弯曲负荷，MN

L—跨度，mm

b—试样宽度，mm

h—试样厚度，mm

2.3.2.3 冲击强度

冲击性能试验是在冲击负荷作用下测定材料的冲击强度。冲击强度用于评价材料抵抗冲击的能力或判断材料的脆性或韧性程度，因此，冲击强度也称冲击韧性。塑料材料的冲击韧性在工程上是一项重要的性能指标，它反映不同材料抵抗高速冲击而致破坏的能力。

通常，冲击性能试验对工程材料的缺陷特别敏感，而且影响因素也很多，特别是对高分子材料，其抗冲击性能常常受到温度、湿度、冲击速度、试样的几何形状以及应力方式等影响。

冲击试样的方法很多，下面简单介绍几种常用的试验方法：

(1) 简支梁冲击试验

简支梁摆锤冲击弯曲试验方法规定用简支梁冲击试验机，对硬质塑料试样施加一次冲击弯曲负荷使之破坏，并用试样破坏时单位面积所吸收的能量表征该材

料的冲击韧性。使用已知能量的摆锤经一次支承成水平梁的试样并使之破坏，冲击线应位于两支座的正中间，被测试样若为缺口试样，则冲击线应正对缺口，以冲击前后摆锤的能量差确定试样在破坏时吸收的能力，并用试样的单位横截面积所吸收的冲击能表示冲击强度。

无缺口试样在冲击负荷作用下，试样破坏时吸收的冲击能量与试样原始横截面积之比，并以 KJ/m^2 表示，即为无缺口试样简支梁冲击强度；缺口试样在冲击负荷作用下，试样破坏时吸收的冲击能量与试样缺口处的横截面积之比，并以 KJ/m^2 表示，就是缺口试样简支梁冲击强度。

(2) 悬臂梁冲击试验

悬臂梁冲击试验是对材料脆性（或韧性）进行测量的另一种实验方法，对使用简支梁冲击试样中冲不断的材料，使用悬臂梁冲击试验就显得特别重要。其是用已知能量的摆锤一次冲击垂直固定成悬臂梁的试样，测量试样破坏时吸收的能量。摆锤的冲击线与试样的夹具和试样缺口的中心线相隔一定距离。

(3) 落球、落锤冲击试验

如前所述，简支梁或悬臂梁冲击试验，是通过对固定形状尺寸的试样进行冲击，因此所反映的是材料本身的抗冲性能。对于某些塑料制品，如管材、片材及膜等，人们更关心的是制品本身的抗冲性能。落锤、落球冲击试验正是为满足这一要求而制订的试验方法。

试样方法原理：在规定的条件下，用一特定形状及一定质量的重锤，在某一高度上自由落下而对试样进行冲击，通过改变重锤的质量或落下的高度，对一定量的试样进行试验，从而可测出制品冲击破坏所需的能量。

本实验冲击强度参照GB/T1043-1993执行，试验采用河北承德实验机厂的X CJ-4简支梁冲击实验机。试验条件在室温下进行。缺口冲击强度按下式计算：

$$\sigma_k = \frac{A_k}{bd_k} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (2-4)$$

式中： σ_k —缺口试样的冲击强度， KJ/m^2

A_k —缺口试样吸收的能力，J

b —试样宽度，mm

d_k —缺口试样的缺口处剩余厚度，mm

2.3.2.4 硬度

硬度是指材料抵抗其他较硬物体压入其表面的能力。硬度值得大小是表示材料软硬程度的有条件性的定量反映，它本身不是一个单纯确定的物理量，而是由

材料的弹性、塑性、韧性等一系列力学性能组成的综合性能指标。硬度值的大小不仅取决于该材料本身，也取决于测量条件和测量方法。

测量硬度的方法很多，可分为一下三类：

(1) 测量材料耐顶针（球形顶针）压入能力的硬度试验，例如布氏（Brinell）硬度、维氏（Vickers）硬度、努普（Knoop）硬度、巴科尔（Barcol）硬度、邵氏（Shore）硬度和塑料球压痕硬度等。

(2) 测量材料对尖头或另一种材料的抗划痕性硬度试验，例如比尔鲍姆（Bierbaum）硬度和莫斯（Mohs）硬度等。

(3) 测定材料回弹性的硬度试验，例如洛氏（Rockwell）硬度和邵氏反弹硬度等。

本实验采用新兴试验机械厂的 XHS 型橡塑用邵氏硬度计。邵氏压痕硬度计的工作原理是将规定形状的压针在标准弹簧压力下，并在严格的规定时间内，把压针压入试样的深度转换为硬度值，表示该试样材料的硬度等级，直接从硬度计的指示表上读取。指示表为 100 个分度，每一个分度即为一个邵氏硬度值。试验时，在试样上相隔 6mm 以上不同点测量硬度五次，取其算术平均值。

2.3.3 材料物理性能测试

2.3.3.1 吸水率

塑料吸水性是塑料物理性能之一，是指塑料浸泡在水中，对水吸收的程度。它对塑料制品的机械强度、电性能、热性能、化学稳定性都有很大影响。一般步骤如下：

①将试样在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥24h，移至干燥器中冷却至室温称重，精确到0.1mg，并测量试样尺寸。

②将试样置入 $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温蒸馏水中浸泡24小时，保证试样不互相接触，不沉在容器底，取出用滤纸或布擦干表面的水后称量，精确到0.1mg。

其吸水率计算如下：

$$W_p = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-5)$$

式中： W_p —试样重量吸水百分率，%

m_2 —试样浸水后的质量，g

m_1 —试样浸水前的质量，g

2.3.3.2 成型收缩率

常温下，塑料尺寸与模具尺寸之间存在着差值，这是成型收缩引起的，我们用成型收缩率来表示。影响塑料制品收缩的因素很多，如材料特性、模具设计和成型工艺条件等。它可用下式来表示：

$$MS = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

式中：MS—成型收缩率，%

L_0 —模具型腔的尺寸，mm

L_1 —试样的长度，mm

2.3.3.3 尺寸热稳定性

尺寸热稳定性是指塑料制品在使用或存放过程中尺寸稳定的性能，由于高分子材料在加工过程中，长链的分子被拉伸冻结，当分子的活化能提高后，使链段有某种程度的卷曲，从而使制品的尺寸发生某种程度的变化。通常用尺寸变化率表示（尺寸收缩率）。它是指规定尺寸的试样在规定的温度、以规定的方式放置在规定的支撑上、经过规定的时间，然后将试样冷却至室温，试样横向和纵向尺寸变化的百分率。一般测试方法是这样的：将测量好的标准试样放在规定的支撑物上，放入 $200 \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中，恒定 15min，取出放在恒温室中冷却至室温，精确测量试样尺寸。

试验结果按下列公式计算：

$$S_1(\%) = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-7)$$

$$S_2(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-8)$$

式中： S_1 —试样长度（纵向）变化率，%

S_2 —试样宽度变化率，%

L_1 —试样试验后的长度，mm

L_0 —试样试验前的长度，mm

W_1 —试样试验后的宽度，mm

W_0 —试样试验前的长度，mm

2.3.4 差示扫描量热 (DSC) 分析

采用美国珀金埃尔默公司, (DSC) 差示扫描量热仪测试材料的结晶行为。取真空干燥过的样品粉末 (小颗粒) 约10mg, 在N₂气氛中以10℃/min的升温速率从40℃升至280℃, 记录样品的DSC熔融曲线。

第三章 MC尼龙及复合材料的制备过程

3.1 MC尼龙成型装置设备的改进

由于 MC 尼龙的制备属于本体聚合过程,而且是边聚合边成型,所以己内酰胺碱性阴离子开环聚合反应过程和产品的性能与形态受其成型装置和聚合过程中各种反应条件的影响。根据 MC 尼龙的聚合原理和影响因数,对实验室的 MC 尼龙合成装置进行改进,确定优化工艺参数,制备 MC 尼龙,并对制品的物理—机械性能进行测试、表征。

3.1.1 影响MC尼龙聚合成型因素

己内酰胺碱催化聚合反应和聚合体制品的性能受许多工艺的影响^[59,60]。从单体纯度、催化剂和助催化剂种类、催化剂及助催化剂的用量配比、温度条件及环境条件等方面来说明如下。

①单体纯度及杂质的影响

在进行碱聚合反应时,有时结果不能重复,甚至不能聚合,最主要的原因就是微量水分或杂质没有除尽。己内酰胺纯度对碱性阴离子催化聚合比通常对水解聚合的影响更为敏感。在反应中,即使酰亚胺的浓度很低,聚合反应也进行得很快,因此,如果存在着消耗酰亚胺的微量杂质,就会产生很大的阻聚作用。单体不纯主要是含有水,微量的水不仅会使己内酰胺钠盐回复成己内酰胺与氢氧化钠,还会使己内酰胺水解,而且氢氧化钠也使增长链活化中心酰亚胺水解成羧酸胺。因此,无论是对于强碱性酰胺阴离子或是酰亚胺,微量的水都有破坏作用。这种破坏作用及其他杂质,如醇、碱、胺等的阻聚作用,都会使分子量下降,使铸型尼龙的机械性能劣化。

ϵ -己内酰胺中的碱性杂质,如挥发性胺,以及在长时间加热过程中分解产物如胺类化合物对反应都起阻聚作用。

下图3-1的a、b为聚合不完善(不聚或者有较多气泡)与聚合完善的MC尼龙对照图。

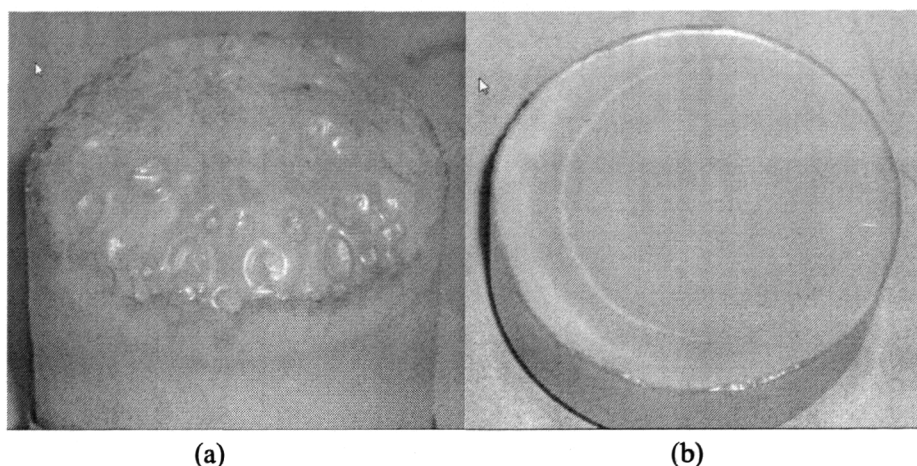


图 3-1 MC 尼龙

Fig.3-1 MC nylon

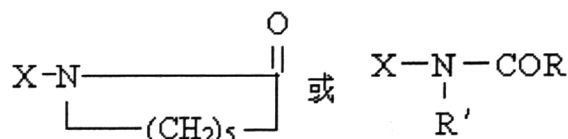
a、不聚、有较多气泡 b、充分聚合

因此，实验合原材料应保证足够的纯度，同时反应中要充分脱水，使体系的含水量控制在 300×10^{-6} （300ppm）以下。

②催化剂和助催化剂种类

催化剂作为 ϵ -己内酰胺阴离子聚合的催化剂有金属钠、醇钠、氢氧化钠、碳酸钠等。本实验采用NaOH作为反应催化剂，己内酰胺与NaOH作用时会产生水，加之NaOH本身易吸水，一旦水不能及时出去，就会出现不聚合现象。目前一些企业已改用甲醇钠作为催化剂，避免了水的生成，实际生产效果比较好。

助催化剂又称活化剂，它的分子结构为：



即在酰胺基团的叔碳原子上有极性取代基X，易于形成酰亚胺类似的结构，极易被内酰胺阴离子所攻击。助催化剂的种类有己酰基己内酰胺、各种异氰酸酯、氨基甲酸酯衍生物、碳酸酯、羧酸酯等。助催化剂中有水等杂质也会阻聚，应对其进行烘干等处理。本实验采用甲苯二异氰酸酯（TDI）作为助催化剂。

③催化剂、助催化剂的用量及配比

催化剂用量的选择要根据单体的纯度、设备的密封性、成型条件和聚合体要求的分子量大小和性能来确定。催化剂用量变化影响材料的聚合速度和结晶度即结晶速度和晶体大小，从而影响制品性能；而它对生成聚合物的分子量影响不大。催化剂用量增加，将加快聚合反应速度，导致材料的刚度和强度增大，但柔韧性迅速下降，脆性增加，而且，碱量过多，往往会使产品易于老化变黄。加入量与单体的摩尔比为0.002~0.003时有较好的综合力学性能。助催化剂用量变化影响材料的分子量，从而影响其力学性能。助催化剂用量增加，也能加快聚合反应速

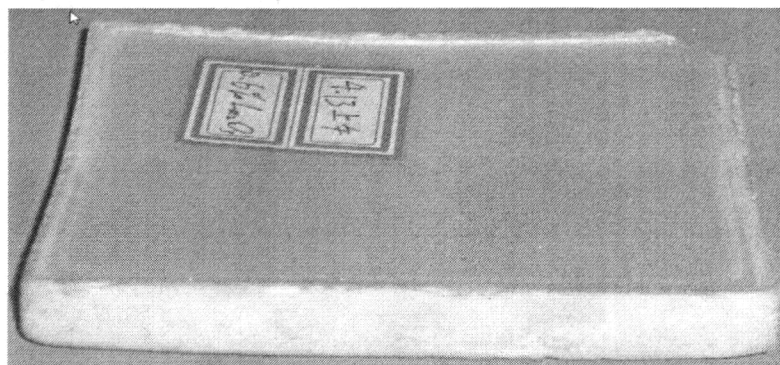
度,但会使聚合物分子量显著下降,影响制品的机械强度^[61]。同样,加入量与单体的摩尔比为0.002~0.003时有较好的综合力学性能。

通过实验,确定了催化剂用量为己内酰胺质量分数的0.15%,助催化剂的用量为单体质量的0.36%。

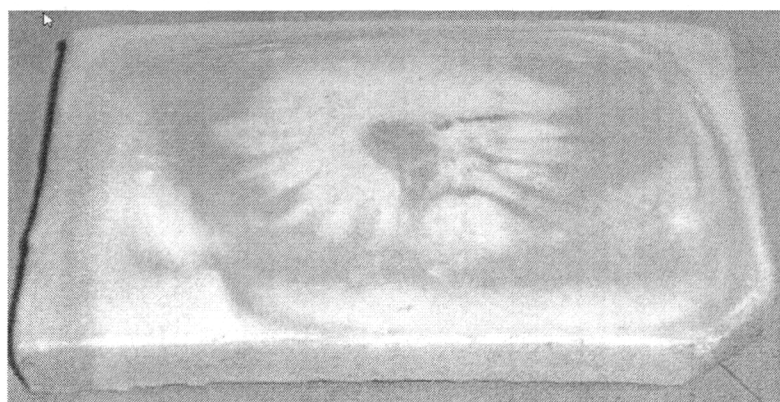
④ 温度条件的影响

用异氰酸酯类做助催化剂时,反应活化温度以130~140℃较为合适,这阶段主要是形成 ϵ -己内酰胺钠盐和除去水。聚合成型浇铸温度以145~155℃为宜,如果浇铸的物料温度(即起始温度)过高,则倾向于产生缩孔和孔道:起始温度过低,如120℃以下,则由于瞬时分离出来的聚合物在单体中的不完全溶解,结果造成微孔。模具的温度,由于聚合开始时需要吸热,一般都较高于注入的活性料温度。模具预热的温度一般都控制在160~180℃。模具壁厚较大,以下限为好;模具壁厚较小,则以接近上限温度为佳。

下图3-2为试验过程中聚合得到的MC尼龙。这是使用壁厚的模具时,制品与模具壁接触的面上有白色物质,而且制品发生了弯曲变形。



(a) 翘曲



(b) 泛白

图 3-2 MC 尼龙(翘曲、泛白)

Fig.3-2 MC nylons of distortion or whitening

a、翘曲 b、泛白

由于尼龙材料的热传导性能较差，铸件冷却过程的控制很重要。理论上，铸件应该冷却的越慢越好，而且要整个截面均匀冷却。

应该说，铸型尼龙的结晶度、球晶和分子量的大小，是决定其物理-机械性能的主要结构因素，而这些因素是受温度制约的。如果在浇铸过程中，适当的控制成型条件，对熔体进行缓慢冷却，生成均匀的小球晶，结晶度可达50%以上，这样不仅提高了韧性和耐热性质，也可提高极限屈服强度。

本实验的温度设置是这样的：催化剂加入温度应在120℃左右，活化剂加入温度在155℃~160℃，模具温度170℃。得到的制品如下图3-3所示：



图 3-3 纯 MC 尼龙

Fig.3-3 Pure MC nylon

⑤真空度的影响

本实验是在一定的真空状态下反应的，反应前抽真空的目的是防止有氧气的存在，因为当温度升高时，即使有少量的氧气也会使单体氧化。同时，氧气还有阻聚的作用。反应过程中抽真空的目的主要是为了排除体系中的水，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，这就是实际中出现的不聚合现象。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。生产中一定要保证有足够真空度。另外，真空时间不够，或真空度不够，导致体系内水分排除不完全，进入模具后，水分会受热变为水气，从而在产品内部形成气孔缺陷，如图3-4所示。



图 3-4 MC 尼龙（内部有气孔）

Fig.3-4 MC nylon with lots of gas holes

所以，实验前要检查实验装置的密封性，确保体系的真空度，本实验要求气压表读数要达到 -0.099MPa ，且停止抽真空后气压表读数不下降，说明装置气密性良好，实验才能进行。

⑥环境条件的影响

上文提到微量水的存在对强碱的己内酰胺阴离子和链的生长中心酰亚胺都有破坏作用，使碱聚合反应不能重复甚至不能聚合。因此，在空气湿度大的环境下，静态浇铸时面层出现较多的低聚物(俗称泛白)甚至不能聚合；动态浇铸时层间粘接不良。通常情况下，如果反应物料是敞口接触环境空气时，空气中相对湿度应控制在55~50%以下。

3.1.2 改进后的实验装置

根据本实验的聚合成型特点和影响因数，参考实验室原有的实验装置，对其进行改进；改进后的实验装置具有更好的稳定性，操作更加方便。下图即为 MC 尼龙合成装置图：

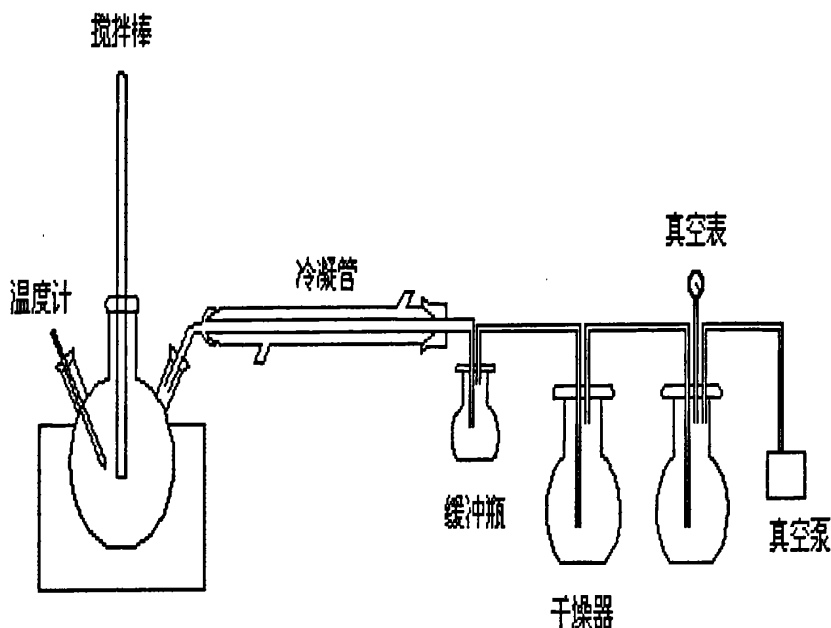


图 3-5 制备 MC 尼龙实验装置图

Fig.3-5 The settings for the polymerization of MC nylon

3.1.3 MC 尼龙制备工艺流程

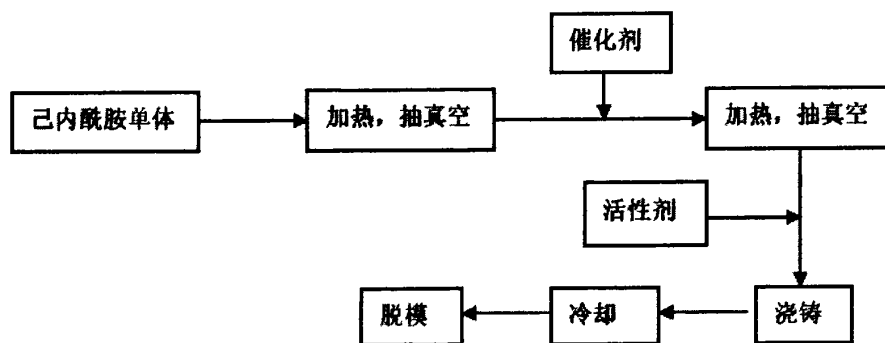


图 3-6 MC 尼龙制备的工艺流程

Fig.3-6 The progress of polymerization of MC nylon

实验前，将清理干净的实验用模具均匀地涂上脱模剂，涂好后放入170℃的恒温烘箱中预热。

按合成装置图连接仪器，并密封好，抽真空以检查装置气密性，当气压表度数达到-0.099MPa，且停止抽真空后气压表度数不下降，说明装置气密性良好。消除真空后，在反应瓶中加入150g己内酰胺，加热升温，当单体开始熔化时，开启真空泵，抽真空，调节真空度，使气压度数达到-0.099MPa，升温并维持120

℃左右。当三口烧瓶内的反应液由沸腾状态平静后停止抽真空，实验观察需要20分钟左右，加入催化剂氢氧化钠，催化剂的用量按己内酰胺质量的0.15%加入。继续加热并开启真空泵，抽真空，使气压表度数达到-0.099MPa以上。反应物沸腾，并逐渐脱水，瓶内呈现大气泡，反应温度保持在130~140℃。实验维持约30min，升温到155℃左右，停止抽真空，迅速加入助催化剂TDI（质量分数为己内酰胺的0.36%），用玻璃棒搅匀，立即倒入预热好的模具中，置于170℃的恒温烘箱中，保温聚合30min左右。试样随炉冷却至60℃以下，脱模，即得到乳黄色的坚韧固体MC尼龙。

3.1.4 MC尼龙的制备及性能

通过实验的摸索，确定了MC尼龙的制备工艺条件为：真空度要求达到-0.099MP以上；催化剂质量分数为0.15%，活化剂质量分数0.36%；催化剂加入温度应在120℃左右，活化剂加入温度在155℃~160℃，模具温度170℃。加入催化剂后的抽真空时间为30min，在烘箱中恒温加热时间为30min左右。下表3-1为实验制得MC尼龙的物理-机械性能：

表3-1 纯MC尼龙的物理-机械性能

Table 3-1 Properties of MC nylon

项目	MC尼龙
颜色	微黄
吸水率，%	1.23
热稳定性，%	0.47
成型收缩率，%	2.93
邵氏硬度	58
冲击强度，KJ/m ²	不断
缺口冲击强度，KJ/m ²	7.17
拉伸强度，MPa	54.46
断裂伸长率，%	35.75
弯曲强度，MPa	62.26

3.2 MC尼龙复合材料的制备工艺的确定

3.2.1 改性剂加入次序对复合材料性能的影响

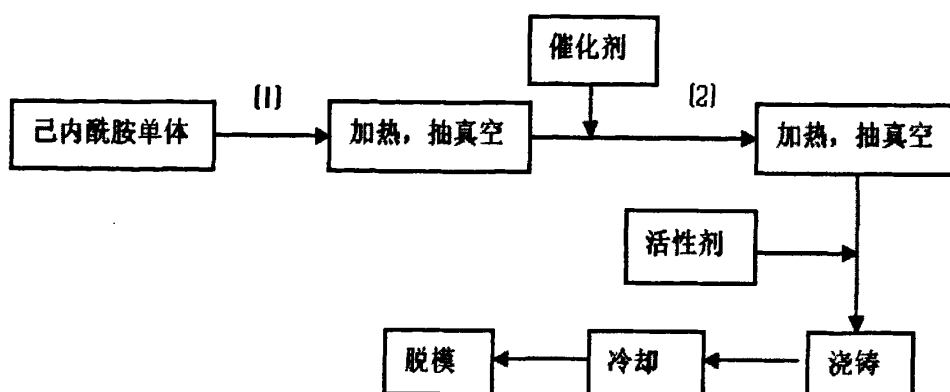


图 3-7 改性 MC 尼龙制备工艺的选择

Fig.3-7 Choose of polymerization of modifying MC nylon

改性剂的加入有两种方式：一种方式是改性剂与己内酰胺单体一起加入；另一种是在第一阶段抽完真空之后与催化剂一起加入。

表 3-2 为同种该性剂等量，但不同添加方式（按上图 3-7(1)或者(2)加入）制得的 MC 尼龙与纯 MC 尼龙的一些性能比较：

表 3-2 纯 MC 尼龙与改性 MC 尼龙性能比较

Table 3-2 Pure MC nylon and modifying MC nylon

项目	MC尼龙	MC尼龙(2)	MC尼龙(1)
团聚情况	-	较多	很少
气泡情况	较多	很少	没有或很少
吸水率, %	1.23	1	0.75
邵氏硬度	58	60	63
缺口冲击强度, KJ/m ²	7.17	8.6	9.56
拉伸强度, MPa	54.46	50.18	52.05
断裂伸长率, %	35.75	38.1	42
弯曲强度, MPa	62.26	63.55	66.76

对改性剂加入位置 1 位、2 位制得的 MC 尼龙复合材料的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、硬度（邵氏）分别与纯 MC 尼龙进行比较，如图 3-4~3-7 所示。

由图中可以看出，虽然 1、2 位制得的 MC 尼龙复合材料都能改善纯 MC 尼龙各项性能，但由 1 位加入改性剂制得的 MC 尼龙复合材料的各项性能明显更好。而且，从表 3-2 也可以看出，改性剂与单体一起加入，制得的改性 MC 尼龙较少出现团聚（或分散不均现象），制品明显没有气泡。

可见, 改性剂与单体一起加入, 能制取更完美的改性 MC 尼龙, 提高了复合材料的各项性能, 改性效果更好。因此, 改性剂选择 1 位加入。

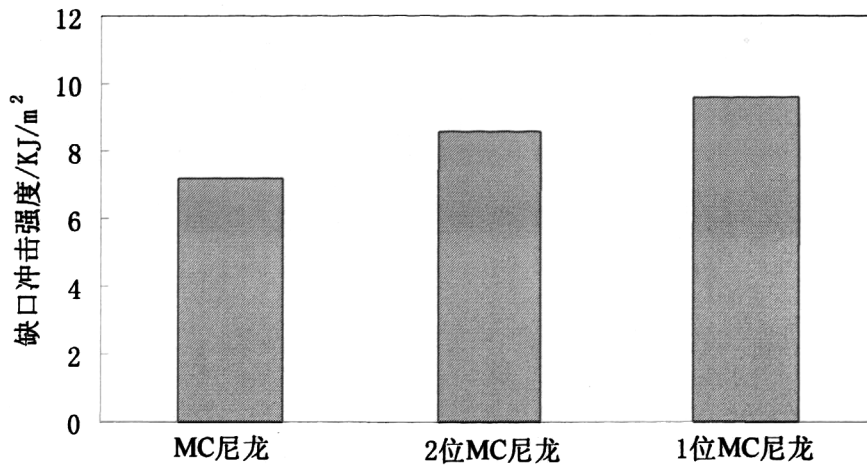


图3-8 纯MC尼龙和不同改性MC尼龙的缺口冲击强度

Fig.3-8 Notch-impact strength of pure MC nylon and modified MC nylon

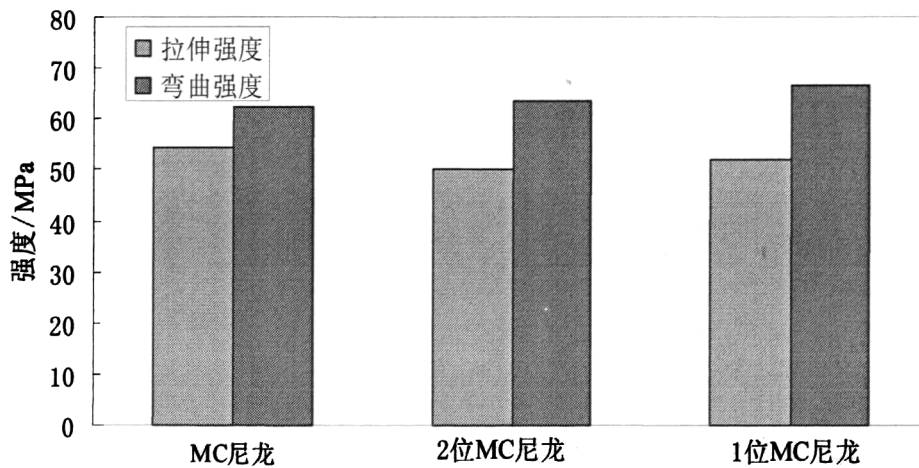


图3-9 纯MC尼龙与不同改性MC尼龙复合材料的拉伸强度、弯曲强度

Fig.3-9 Tensile and flexural strength of pure MC nylon and modified MC nylon

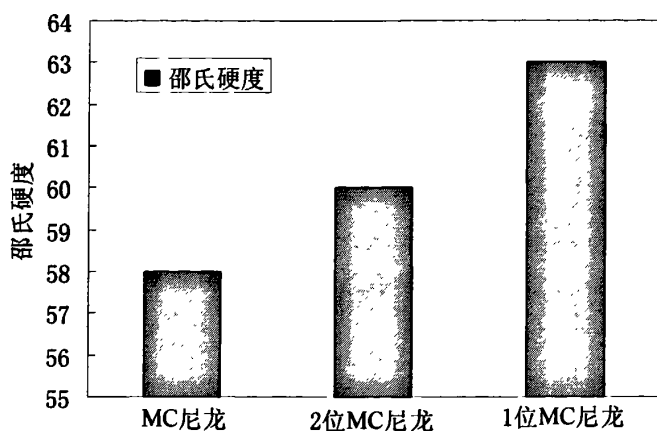


图3-10 纯MC尼龙和不同该性MC尼龙复合材料的邵氏硬度
Fig.3-10 Shore hardness of pure MC nylon and modified MC nylon

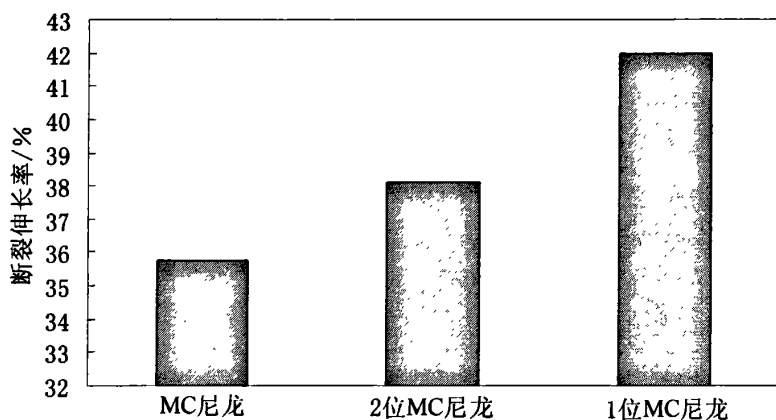


图3-11 纯MC尼龙和不同改性MC尼龙的断裂伸长率
Fig.3-11 Elongation at break of pure MC nylon and modified MC nylon

3.2.2 MC 尼龙复合材料的制备工艺

将己内酰胺和改性剂加入反应器中,开启真空泵减压加热熔融,待熔体温度达 120℃时,蒸馏 20min,加入氢氧化钠,真空下(真空度 $\geq -0.099\text{MPa}$)反应,熔体在 135~140℃下维持 30min,解除真空和加热。加入助催化剂 TDI,搅匀,迅速注入已预热至 170℃左右的模具中,在恒温干燥箱中聚合 30min,冷却后脱模,得到 MC 尼龙复合材料制品。其工艺流程如下:

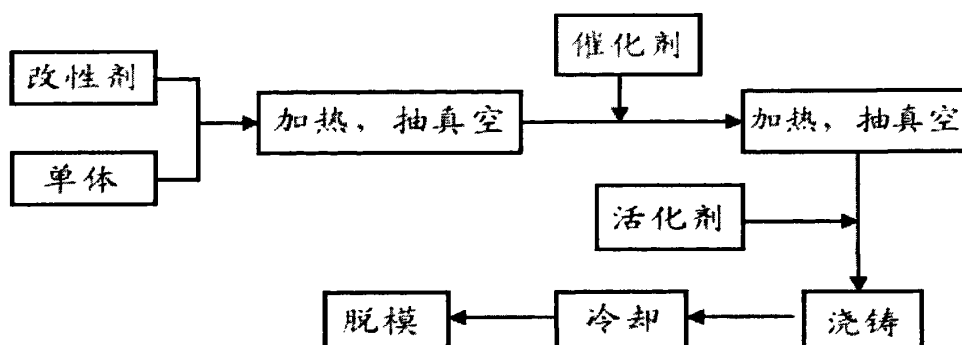


图 3-12 MC 尼龙复合材料的制备工艺流程图

Fig.3-12 The progress of polymerization of MC nylon composites

第四章 La_2O_3 改性 MC 尼龙复合材料的研究

4.1 前言

稀土元素(Rare Earth Elements)指位于元素周期表中第三副族原子序数从57至71的15个镧系元素(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Tu)及与其电子结构和化学性质相近的钪(Sc)和钇(Y)共17个元素。根据物理化学性质和地球化学性质的差异和分离工艺的要求,可把稀土元素分为轻稀土元素和重稀土元素。钪以前的镧、铈、镨、钕、钷、铽、铈、镱、镱等7个元素为轻稀土元素,钪及钪以后的铈、镨、钕、钷、铽、铈、镱、镱等9个元素为重稀土元素。

稀土元素的外层电子结构为 $4f^n 5d^m 6s^2$, 其中 $n=0\sim 14$, $m=0$ 或 1 。由此可见,镧系稀土元素的原子或离子都含有未充满的 $4f$ 轨道,这就决定了稀土及其化合物具有特殊的结构及性能。稀土在化工、冶金、陶瓷、电子和农业等领域有广泛的用途。稀土及其化合物在磁性材料,半导体,能源及超导材料中起着十分重要的作用。

稀土氧化物的结构相当复杂,类型也很多,但主要取决于氧化物中稀土元素的价态、离子半径及生成温度。稀土氧化物的制备可利用在空气中灼烧稀土元素的氢氧化物、碳酸盐、草酸盐等含氧酸的方法,也可由稀土金属与氧直接反应来制取。稀土氧化物的超微粉末可用醇盐法、热分解法、或沉淀法来制。稀土氧化物不溶于水和碱溶液,但能溶于无机酸(HF 和 H_3PO_4 除外)生成相应的盐。稀土氧化物具有不同颜色,其颜色变化规律与3价稀土离子的颜色基本一致,只是由于离子极化而导致颜色加深。稀土氧化物的熔点都比较高,它们的热稳定性和氧化钙、氧化镁相近。

稀土化合物在高分子材料(塑料、橡胶、合成纤维等)的制备和加工过程中作为助剂(稳定剂、填充剂及功能性添加剂等)使用,可改进高分子材料加工和应用性能以及赋予高分子材料新功能等方面具有独特的功效^[62-65]。

本章以稀土氧化物(La_2O_3)为主要原料,用硅烷偶联剂对其进行处理,探讨了它们对 MC 尼龙物理-机械性能的影响规律。

4.2 La_2O_3 /MC尼龙复合材料的制备

4.2.1 硅烷偶联剂

偶联剂也称表面处理剂或促粘剂,是一种能促进无机物与有机高聚物分子间的粘合性能的主机,它们好像是两者之间的“桥梁”。其特点是分子中具有两种亲和基团,一种能和无机物相亲和,另一种能与高聚物相亲和^[66, 67],即能使本来不相容的两组分发生一定形式的化学结合,以化学力将两组分结合起来,从根本上增进两者间的粘结力,从而提高复合材料的性能。用偶联剂对改性助剂进行处理时,其两类基团分别通过化学反应或物理化学作用,一端与改性剂表面结合,另一端与高分子树脂结合。

硅烷偶联剂最早是作为玻璃纤维增强塑料中玻璃纤维的处理剂而开发的,自20世纪中期开发至今,品种相当繁多。KH-550 分子结构式为 $\text{HN}_2(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 又名 A-1100。一般 KH-550 可预先对填料进行表面处理,也可直接加入树脂中,能改善填料在树脂中的分散性及粘结力,改善工艺性能和提高填充塑料(包括橡胶)的机械、电气和耐候等性能^[68]。

4.2.2 KH-550 处理 La_2O_3 的制备

取一定量的 La_2O_3 于三口烧瓶 1 中,加入 80ml 无水乙醇,搅拌 15min; 取一定量的 KH-550 于三口烧瓶 2 中,加入 10ml 去离子水后,将分散的 La_2O_3 转入三口烧瓶 2 中,调节电机转速为 1000 转/min,将体系升温,并维持一定的温度(55℃左右)一定时间。冷却后,将体系离心(3000 转/min, 5min)取出下层膏状物,放入烘箱干燥后入袋待用。

4.2.3 La_2O_3 改性 MC 尼龙制备工艺

将己内酰胺和 La_2O_3 加入反应器中,开启真空泵减压加热熔融,待熔体温度达 120℃ 时,蒸馏 20min,加入氢氧化钠,真空下(真空度达到 -0.099MPa)反应,熔体在 135~140℃ 下维持 30min,解除真空和加热。加入助催化剂 TDI,搅匀,迅速注入已预热至 170℃ 左右的模具中,在恒温干燥箱中聚合 30min,冷却后脱模,得到改性 MC 尼龙制品。其工艺流程如图所:

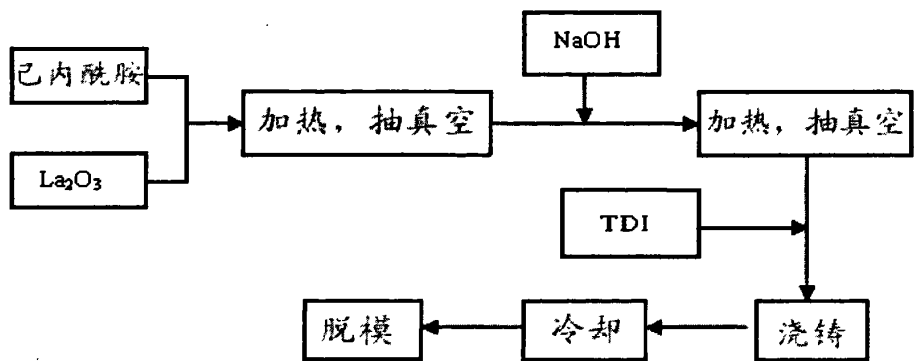


图4-1 La₂O₃改性MC尼龙制备工艺流程图

Fig.4-1 The progress of preparation of La₂O₃ modified MC nylon

4. 3 La₂O₃/MC尼龙复合材料的研究

说明：A-偶联剂 KH-550 处理 La₂O₃ 改性 MC 尼龙

B-未处理 La₂O₃ 改性 MC 尼龙

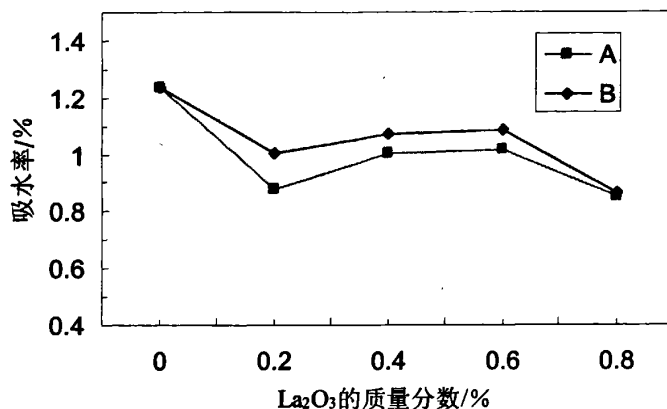
4. 3. 1 La₂O₃用量对 MC 尼龙物理性能的影响

4. 3. 1. 1 La₂O₃用量对 MC 尼龙吸水率的影响

表 4-1 La₂O₃添加量对 MC 尼龙吸水率的影响

Table 4-1 Effect of La₂O₃ content on water absorption of MC nylon

La ₂ O ₃ 添加量, %	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
A 的吸水率, %	1.23	0.98	0.86	0.71	0.62	0.57	0.5
B 的吸水率, %	1.23	1.01	0.92	0.83	0.75	0.69	0.58

图4-2 La_2O_3 的用量对MC尼龙吸水率的影响Fig.4-2 Effect of La_2O_3 content on water absorption of MC nylon

从图 4-2 可以看出,随着添加改性剂 La_2O_3 份量的增大,改性 MC 尼龙的吸水率有逐渐降低的趋势;当添加量为 0.8w% 时,其吸水率减少可达 59%。由于加入的 La_2O_3 ,使酰胺键减弱,与水分子形成氢键数变少,吸水率降低。而且,偶联剂 KH-550 处理过的 La_2O_3 改性 MC 尼龙对改善吸水率的效果好于未处理的 La_2O_3 改性的 MC 尼龙。这主要是因为偶联剂的媒介作用使 La_2O_3 更容易有效的接合 MC 尼龙大分子链,化学键互相结合较强。

4.3.1.2 La_2O_3 用量对 MC 尼龙成型收缩率的影响

表 4-2 La_2O_3 添加量对 MC 尼龙成型收缩率的影响Table 4-2 Effect of La_2O_3 content on molding shrinkage ratio of MC nylon

La_2O_3 添加量, %	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
A 的成型收缩率, %	2.93	2.71	2.67	2.62	2.55	2.51	2.47
B 的成型收缩率, %	2.93	2.79	2.73	2.70	2.65	2.60	2.52

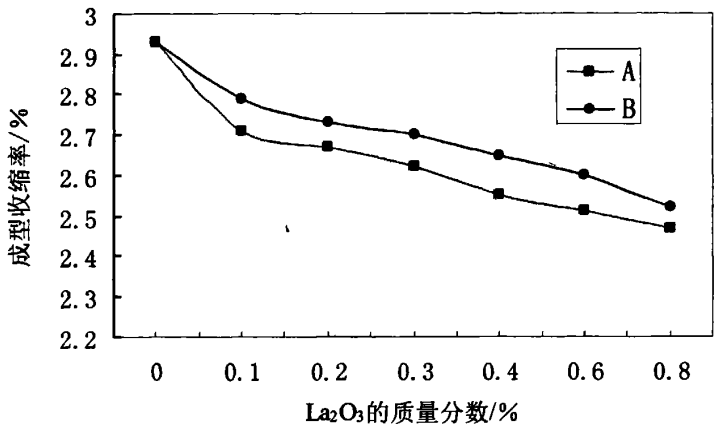


图4-3 La₂O₃的用量对MC尼龙成型收缩率的影响
Fig.4-3 Effect of La₂O₃ content on molding shrinkage ratio of MC nylon

图4-3显示了，改性MC尼龙的成型收缩率随加入La₂O₃比例的增加而缓慢下降；相比于纯MC尼龙，改性MC尼龙成型收缩率降低了约5%~16%，原因和改性剂用量较小有关系。此外，偶联剂处理La₂O₃改性的MC尼龙成型收缩率小于未处理的La₂O₃改性MC尼龙。因为高分子偶联剂KH-550的作用，La₂O₃起成核剂的作用优于未处理的La₂O₃，异相成核作用生成较小的球晶，聚合物结晶速率变快，收缩较大。

4.3.1.3 La₂O₃用量对 MC 尼龙尺寸热稳定性的影响

表 4-3 La₂O₃ 添加量对 MC 尼龙尺寸稳定性（横向）的影响
Table 4-3 Effect of La₂O₃ content on dimensional stability (cross) of MC nylon

La ₂ O ₃ 添加量，%	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
A 的尺寸变化率，%	0.47	0.15	0.13	0.11	0.10	0.07	0.05
B 的尺寸变化率，%	0.47	0.20	0.18	0.15	0.12	0.10	0.08

表 4-4 La₂O₃ 添加量对 MC 尼龙尺寸稳定性（纵向）的影响
Table 4-3 Effect of La₂O₃ content on dimensional stability (vertical) of MC nylon

La ₂ O ₃ 添加量，%	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
A 的尺寸变化率，%	0.52	0.31	0.19	0.1	0.06	0.02	0
B 的尺寸变化率，%	0.52	0.35	0.25	0.17	0.11	0.05	0.02

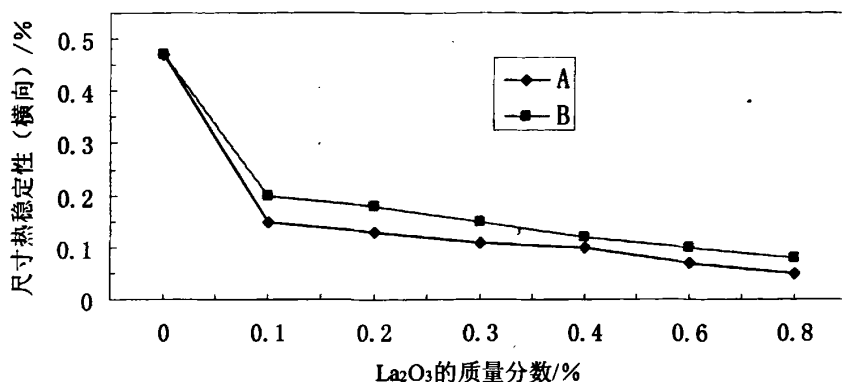
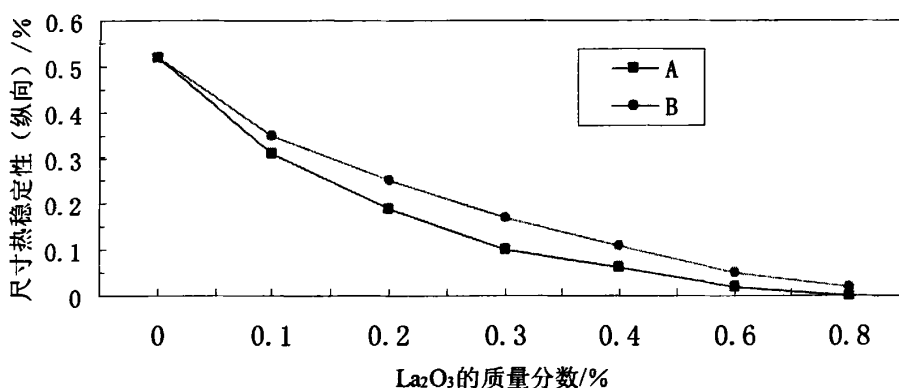
图4-4 La₂O₃的用量对MC尼龙尺寸热稳定性(横向)的影响Fig.4-4 Effect of La₂O₃ content on dimensional stability (cross) of MC nylon图4-5 La₂O₃的用量对MC尼龙尺寸热稳定性(纵向)的影响Fig.4-5 Effect of La₂O₃ content on dimensional stability (vertical) of MC nylon

图 4-4、4-5 是 La₂O₃ 用量对 MC 尼龙尺寸稳定性的影响规律。从中可以看出, La₂O₃ 原位聚合改性的 MC 尼龙的尺寸热稳定性较纯 MC 尼龙有明显的改善, 随 La₂O₃ 用量的增加尺寸变化有逐渐减小的趋势。而且, KH-550 处理过的 La₂O₃ 改性 MC 尼龙尺寸变化更微小。说明 La₂O₃ 对改善 MC 尼龙的尺寸热稳定性有较好的作用, 偶联剂处理过的 La₂O₃ 效果较佳。主要是因为 KH-550 处理过的 La₂O₃ 改性 MC 尼龙化学交联作用, 且随添加量的增加, 对提高尺寸稳定性的效果越来越明显, 因受热而发生重结晶或者结晶破坏的少。

4.3.2 La₂O₃ 用量对 MC 尼龙力学性能的影响

4.3.2.1 La₂O₃ 用量对 MC 尼龙硬度的影响

表 4-5 La₂O₃ 添加量对 MC 尼龙硬度(邵氏)的影响
Table 4-5 Effect of La₂O₃ content on shore hardness of MC nylon

La ₂ O ₃ 添加量, %	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
A 的邵氏硬度	57	60	62	65	68	70	64
B 的邵氏硬度	57	58	59	60	63	65	60

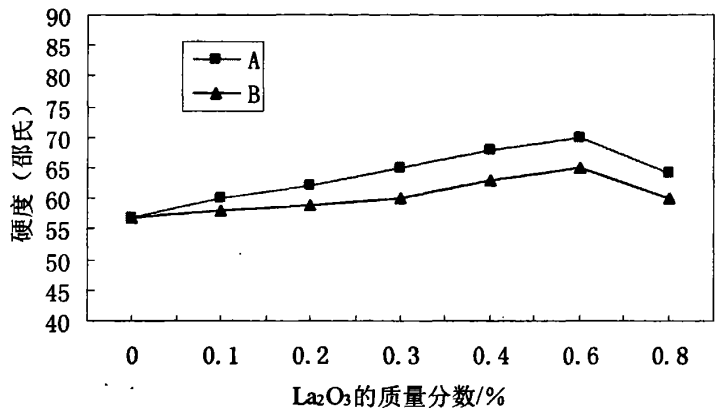
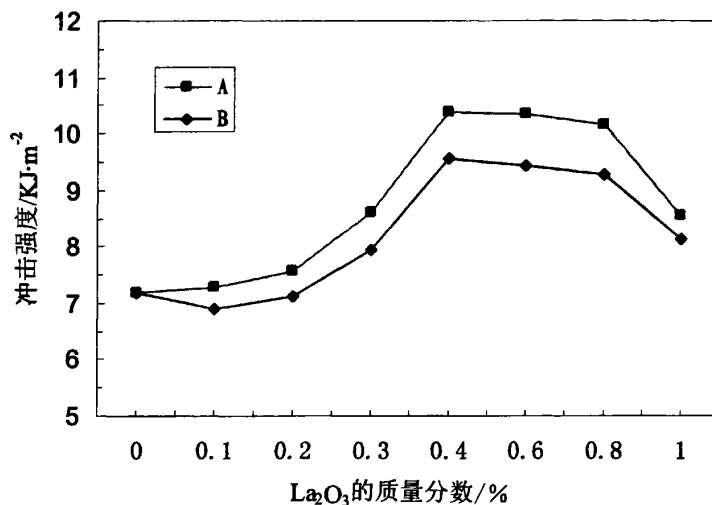


图 4-6 La₂O₃ 的用量对 MC 尼龙硬度(邵氏)的影响
Fig.4-6 Effect of La₂O₃ content on shore hardness of MC nylon

从上图可以看出,随着 La₂O₃ 添加量的增加,聚合物的邵氏硬度有不同程度的提高,而且用偶联剂处理过的 La₂O₃ 制得 MC 尼龙复合材料的硬度值较高些。由于邵氏硬度仪的压入区域较小,所以邵氏硬度能比较灵敏地反映聚合物中分子链排列的紧密程度。因此,从另一方面说明 La₂O₃ 对改善 MC 尼龙的结晶性,使分子间作用力加强有一定的作用。显然, KH-550 有助于提高 La₂O₃ 改善效果。虽然聚合物内部分子链排列规整,缺陷少,但相互之间的“连接链”减少,而“连接链”的多少是决定力学强度的重要因数,因此聚合物的硬度会有所降低。

4.3.2.2 La₂O₃ 用量对 MC 尼龙冲击强度(缺口)的影响

图4-7 La₂O₃的用量对MC尼龙冲击强度（缺口）的影响Fig.4-7 Effect of La₂O₃ content on notch-impact strength of MC nylon

从图4-7中可看出：加入稀土后改性得到的MC尼龙的冲击强度曲线呈现稍微下降而后上升，当La₂O₃用量为0.4%时其冲击强度达到最高，之后又下降的趋势；而且，添加经过KH-550偶联剂改性的La₂O₃制得的MC尼龙冲击强度较未处理的La₂O₃改性MC尼龙均略高些。显然，La₂O₃有改善MC尼龙韧性的作用，但加入量太少做作用效果不明显，甚至有一定的破坏因素；添加0.4%时，制品吸水率较大对其韧性也有一定的影响；而后韧性又有所下降是由于La₂O₃增加出现分散不均、团聚现象，使得物理交联点减少，当制品受到外力作用时吸收能量变小，因此冲击性能降低，使改性MC尼龙的增韧幅度变小。未做任何处理La₂O₃的加入，只是作为一般刚性粒子使应力集中来达到增韧效果；而用KH-550偶联剂处理后的La₂O₃相容性更好，化学交联作用、界面结合力较好因而对复合材料的增韧贡献较大。

4.3.2.3 La₂O₃用量对MC尼龙拉伸强度的影响

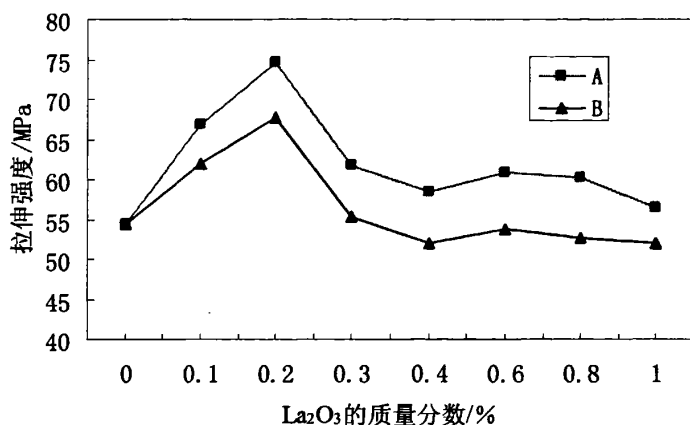
图4-8 La_2O_3 的用量对MC尼龙拉伸强度的影响Fig.4-8 Effect of La_2O_3 content on tensile strength of MC nylon

图4-8显示了 La_2O_3 用量对改性MC尼龙拉伸强度的作用效果：随 La_2O_3 用量的增加，其拉伸强度上升到0.2%时的最高点，而后逐渐下降。虽然，两条曲线的变化趋势大致相同，但KH-550偶联剂处理 La_2O_3 制得改性MC尼龙拉伸性能均优于未处理的改性 La_2O_3 /MC尼龙。分析其原因，主要是 La_2O_3 与MC尼龙分子链之间存在着较强的相互作用，这使得材料的拉伸强度有很大提高；高分子偶联剂KH-550的加入极大地改善了两相间的界面粘接，同时偶联剂的长端基还与MC尼龙发生缠结，发生化学交联反应形成很强的化学键，使体系的拉伸强度明显提高。但随着加入量的增加， La_2O_3 分散到MC尼龙体系中，并造成分散不均和部分团聚的现象发生使制品的拉伸强度下降。

4.3.2.4 La_2O_3 用量对MC尼龙断裂伸长率的影响

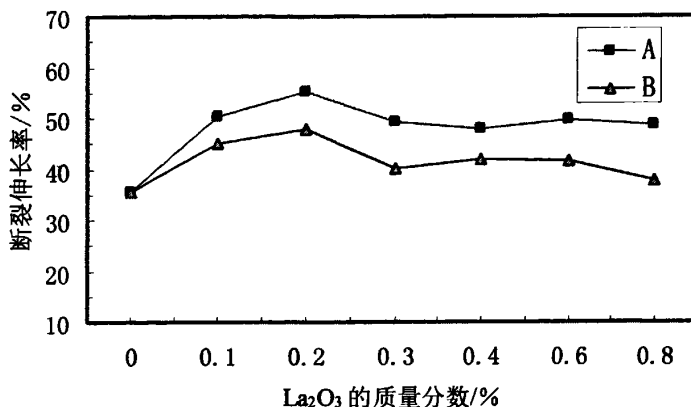
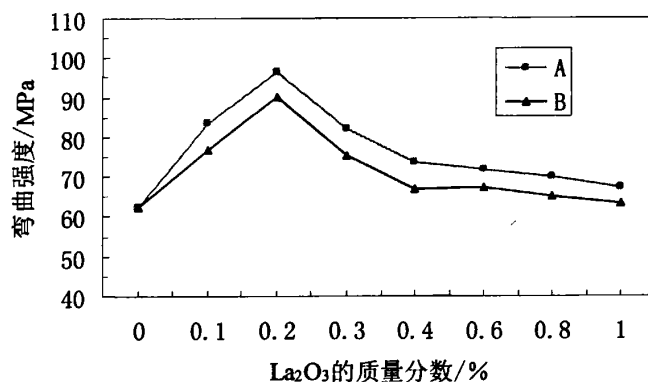
图4-9 La_2O_3 的用量对MC尼龙断裂伸长率的影响Fig.4-9 Effect of La_2O_3 content on elongation at break of MC nylon

图4-9是复合材料的断裂伸长率与 La_2O_3 用量的关系图。由图可见，复合材料的断裂伸长率随 La_2O_3 用量而提高，当其用量为0.2%时，出现一较大值，而后开始下降，趋势趋于平缓。

4.3.2.5 La_2O_3 用量对MC尼龙弯曲强度的影响

图4-10 La_2O_3 的用量对MC尼龙弯曲强度的影响Fig.4-10 Effect of La_2O_3 content on flexural strength of MC nylon

从图 4-10 知道， La_2O_3 用量对 MC 尼龙弯曲强度的影响变化趋势类似于拉伸强度：随 La_2O_3 用量的增加，其弯曲强度先上升而后逐渐下降；当改性剂的用量为 0.2w% 时，弯曲强度达到最高点。而且，KH-550 偶联剂改性的 La_2O_3 制得的 MC 尼龙弯曲强度均优于未处理的改性 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MC}$ 尼龙。原因是：一方面， La_2O_3 改性剂含量的增加，球晶很小，生成的晶体晶核数量增加，分散均匀，界面结合以及化学交联作用增强，有效提高样品的弯曲强度；另一方面，当添加量继续增

大后,造成整个体系分散不均和部分团聚的现象发生使制品的弯曲强度下降。而偶联剂处理的 La_2O_3 改性 MC 尼龙则受到大分子链及偶联剂的共同作用,所以才会呈现如图变化趋势。

4.4 La_2O_3 改性 MC 尼龙的 DSC 分析

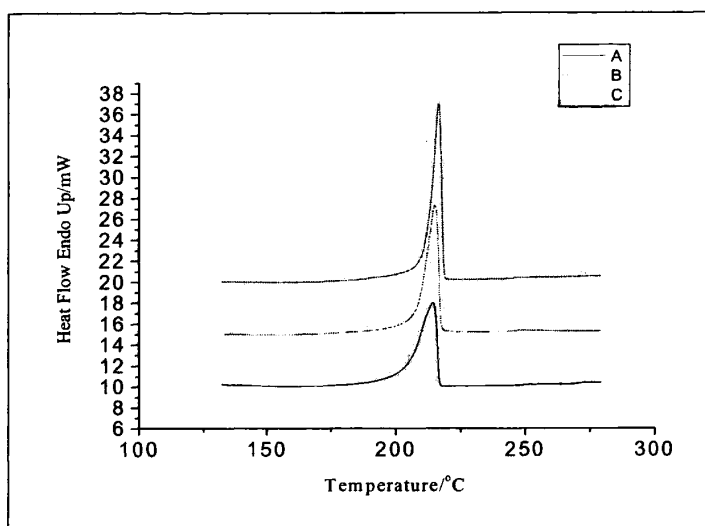


图 4-11 La_2O_3 改性 MC 尼龙的 DSC 曲线

Fig.4-11 The DSC graph of MC nylon modified by La_2O_3

A-MC 尼龙, B-MC 尼龙/未处理 La_2O_3 , C-MC 尼龙/KH-550 处理 La_2O_3

从上图 DSC 曲线可以看出, 熔融单峰且 La_2O_3 改性的 MC 尼龙熔融峰右移了 2°C 左右, 说明 La_2O_3 对提高 MC 尼龙有成核剂的作用, 结晶较完善, 熔点升高; 另一方面, 虽然熔点提高不大, 但使其融化所需的热量增加了, 耐热性增加, 表明了 La_2O_3 有助于改善 MC 尼龙的稳定性。

4.5 本章小结

通过实验制备了 La_2O_3 及硅烷偶联剂 KH-550 处理 La_2O_3 改性 MC 尼龙, 结果显示 La_2O_3 提高了 MC 尼龙韧性和强度, 降低了吸水率; 硅烷偶联剂 KH-550 处理 La_2O_3 改性 MC 尼龙效果更好:

1. La_2O_3 对 MC 尼龙复合材料起到了增强、增韧的作用: La_2O_3 用量为 $0.4\text{w}\%$ 时, 用硅烷偶联剂 KH-550 处理 La_2O_3 制备的改性 MC 尼龙的冲击强度较纯 MC 尼龙提高了 44.8% , 而 La_2O_3 制得的改性 MC 尼龙则提高了 33.3% 。

2. 用硅烷偶联剂 KH-550 处理 La_2O_3 制备的改性 MC 尼龙, 其吸水率、成型收缩

率、尺寸稳定性较纯MC尼龙都有改善：吸水率最多可降低59%，成型收缩率可减少16%； La_2O_3 改性MC尼龙物理性能也有一定的改善。

3.通过DSC曲线分析，说明 La_2O_3 起成核剂的作用，对改性MC尼龙的稳定性与熔点提高有一定的作用。

第五章 VP-401改性MC尼龙复合材料的研究

5.1 前言

超细全硫化粉末丁腈橡胶VP-401,是由北京化工研究院发明制备的,粒子粒径在100nm左右。此类超细全硫化粉末橡胶的制备方法是,在橡胶乳液中加入交联助剂,依次经 γ -射线或电子射线辐射交联和喷雾干燥,即可得到粒径与乳液粒子相同的全硫化粉末橡胶。

超细全硫化粉末橡胶具有适合橡塑共混加工的特点,如:粉末橡胶颗粒表面的交联度最高,橡胶粒子表面的硬度较大,从而保证了粒子间的独立分散性,橡胶粒子能够良好地分散在塑料基体中,不易凝聚成团。另外,超细全硫化粉末橡胶颗粒内部的低交联度依然能够保持橡胶的弹性。

由于超细全硫化粉末橡胶的粒径小,表面积小,容易形成“准网络”分布结构,因此用超细全硫化粉末橡胶增韧塑料时,不但可大幅度提高塑料的韧性,还可使增韧塑料保持较高的强度和耐热温度。当纳米级橡胶粒子在塑料中达到均匀分散时,还可使塑料的强度和耐热温度高于纯的空白塑料样品^[69-72]。

本文用超细全硫化粉末丁腈橡胶VP-401和单体己内酰胺一起加入制取改性MC尼龙复合材料,研究其对MC尼龙各项性能的影响规律。

5.2 VP-401/MC尼龙复合材料的制备

将己内酰胺和VP-401加入反应器中,开启真空泵减压加热熔融,待熔体温度达120℃时,蒸馏20min,加入氢氧化钠,真空下(真空度 $\geq 0.09\text{MPa}$)反应,熔体在135~140℃下维持30min,解除真空和加热。加入助催化剂TDI,搅匀,迅速注入已预热至170℃左右的模具中,在恒温干燥箱中聚合30min,冷却后脱模,得到改性MC尼龙制品。其工艺流程如图所:

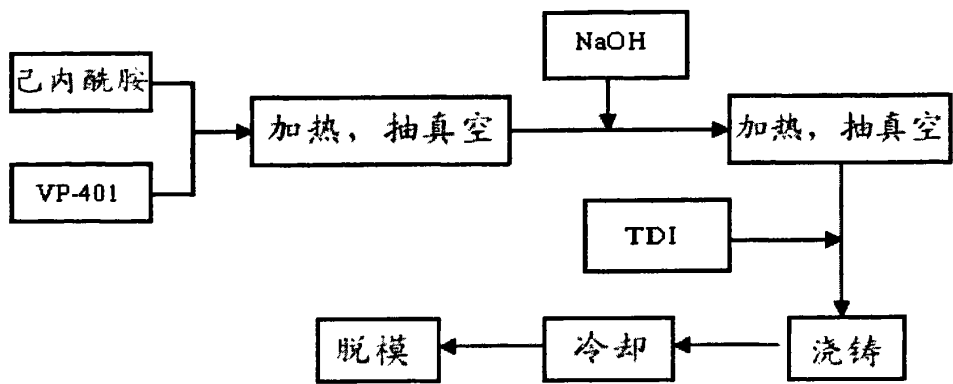


图 5-1 VP-401 改性 MC 尼龙复合材料的制备工艺流程图

Fig.5-1 The progress of preparation of VP-401 modified MC nylon composite

5.3 VP-401/MC尼龙复合材料的研究

5.3.1 VP-401 用量对 MC 尼龙物理性能的影响

5.3.1.1 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料吸水率的影响

表 5-1 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料吸水率的影响

Table 5-1 Effect of VP-401 content on water absorption of MC nylon

添加量, %	0	0.2	0.4	0.6	0.8
MC 尼龙吸水率, %	1.23	1.02	0.71	0.85	0.82

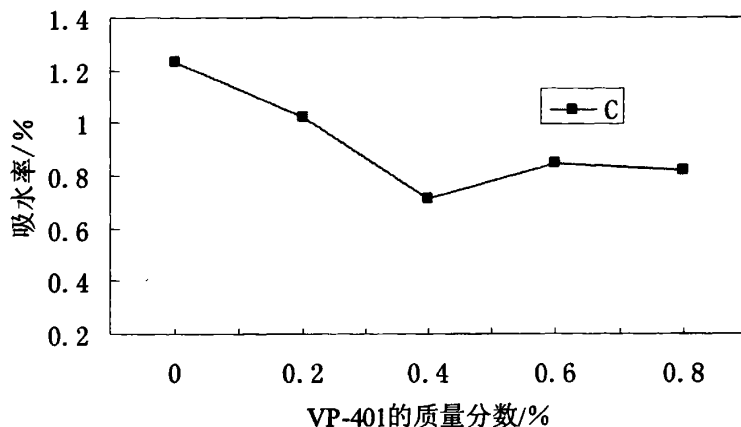


图5-2 VP-401的用量对MC尼龙吸水率的影响

Fig.5-2 Effect of VP-401 content on water absorption of MC nylon

从图 5-2 可以看出,随着 VP-401 添加量的增加,改性 MC 尼龙的吸水率呈现先下降而后稍微回升的趋势;当添加量为 0.4w% 时,吸水率降低程度最高。

5.3.1.2 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料成型收缩率的影响

表 5-2 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料成型收缩率的影响

Table 5-2 Effect of VP-401 content on molding shrinkage ratio of MC nylon

添加量, %	0	0.2	0.4	0.6	0.8
MC 尼龙成型收缩率, %	2.93	2.96	3.01	2.97	2.96

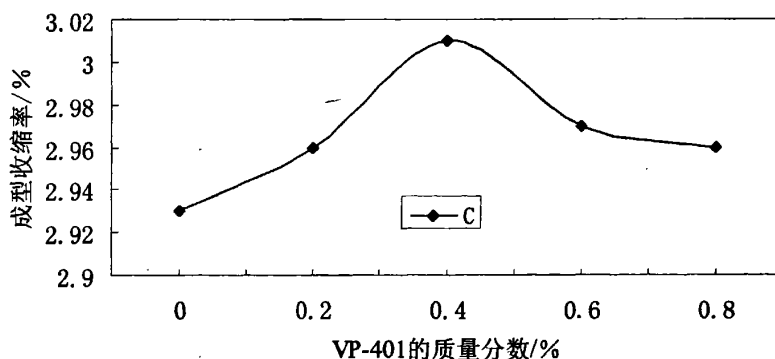


图5-3 VP-401的添加量对MC尼龙成型收缩率的影响

Fig.5-3 Effect of VP-401 content on molding shrinkage ratio of MC nylon

上图为 VP-401 改性 MC 尼龙复合材料成型收缩率与 VP-401 的关系图。曲

线图显示了，随着超细全硫化粉末橡胶 VP-401 用量的增加，MC 尼龙的成型收缩率先有所增大然后降低。这说明了超细全硫化粉末橡胶的加入，与 MC 尼龙大分子链作用紧密，发生了某种反应；而且在超细全硫化粉末橡胶 VP-401 用量为 0.4% 时，结合作用最强，聚合成型后产生的收缩也就较大。

5.3.1.3 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料热稳定性的影响

表 5-3 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料热稳定性的影响

Table 5-3 Effect of VP-401 content on dimensional stability of MC nylon

添加量，%	0	0.2	0.4	0.6	0.8
MC 尼龙热稳定性（横向），%	0.47	0.5	0.33	0.41	0.46
MC 尼龙热稳定性（纵向），%	0.52	0.5	0.36	0.39	0.42

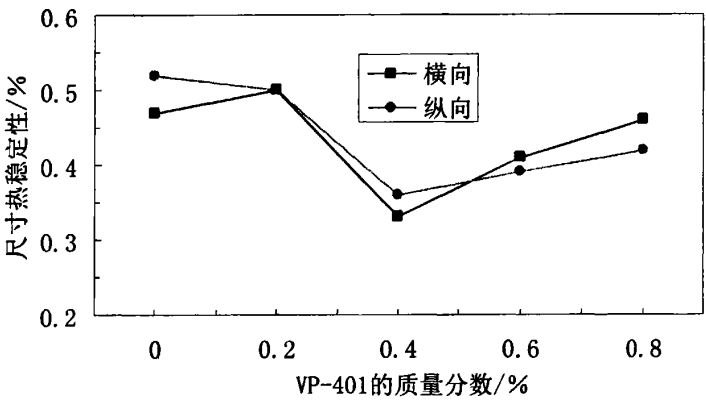


图 5-4 VP-401 的用量对 MC 尼龙尺寸热稳定性的影响

Fig.5-4 Effect of VP-401 content on dimensional stability of MC nylon

上图为 VP-401 改性 MC 尼龙复合材料热稳定性与 VP-401 的关系图。不管是横向还是纵向的变形，其变化规律相似：在 VP-401 用量为已内酰胺质量的 0.4 % 时，制品的热稳定性最好，热致变形最小。说明，此时 VP-401 对于提高聚合物热稳定性效果明显。这与文献^[70]中说明的超细粉末橡胶能提高聚合物的耐热性是一致的。

5.3.2 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料力学性能的影响

5.3.2.1 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料硬度的影响

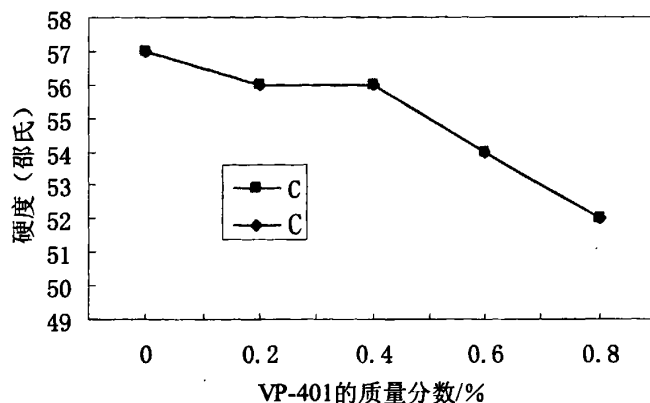


图5-5 VP-401的用量对MC尼龙复合材料硬度的影响
Fig.5-5 Effect of VP-401 content on shore hardness of MC nylon

从图 5-5 可以看出，随着 VP-401 加入量的增加，MC 尼龙复合材料的硬度有降低的趋势。在室温下，橡胶处于高弹态，呈现良好的弹性。但是由于超细全硫化粉末橡胶的粒径小，相界面大，在 MC 尼龙基体中分散良好，界面结合作用完善，加上 MC 尼龙本身具有很高的刚性，所以 VP-401 的加入虽然降低了 MC 尼龙的硬度，但是下降的幅度不大。

5.3.2.2 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料冲击强度的影响

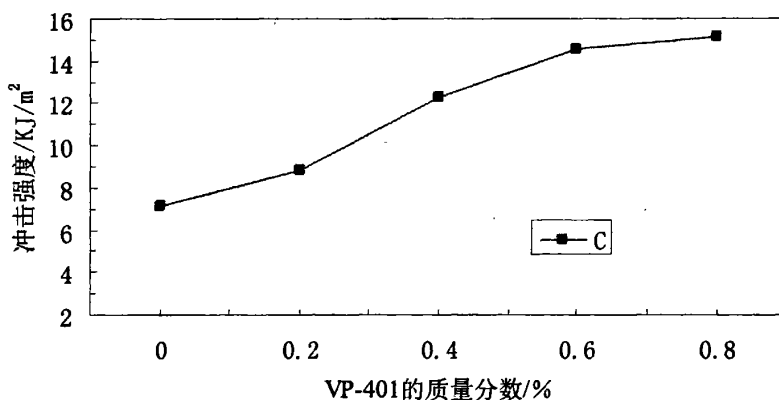


图5-6 VP-401的用量对MC尼龙冲击强度的影响
Fig.5-6 Effect of VP-401 content on notch-impact strength of MC nylon

上图为 VP-401 用量与 MC 尼龙复合材料冲击强度的曲线关系图。从图中可以看出，VP-401 用量增加，MC 尼龙的冲击强度提高；超细全硫化粉末橡胶的加入，较大程度的提高了 MC 尼龙的韧性。超细全硫化粉末橡胶粒子越小，橡胶

粒子之间的距离越小，即 MC 尼龙基体层的厚度越小，连续相越易发生脆-韧转变；而且，粉末橡胶在基体中分散均匀，相界面大，且与基体之间的界面相互作用力强从而导致改性 MC 尼龙的冲击强度（韧性）提高。

5.3.2.3 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料拉伸强度的影响

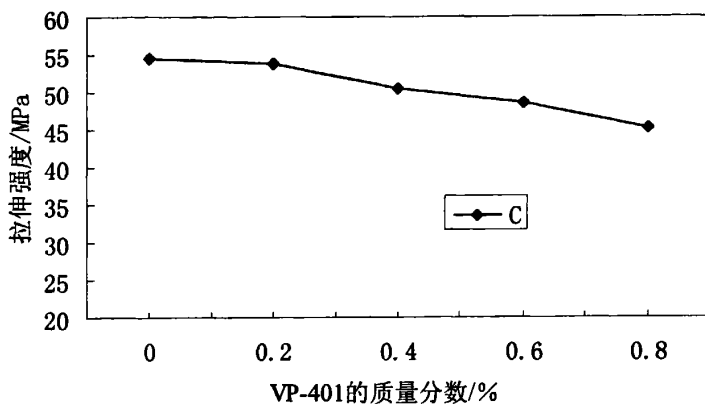


图5-7 VP-401的用量对MC尼龙拉伸强度的影响

Fig.5-7 Effect of VP-401 content on tensile strength of MC nylon

上图为 VP-401 用量与 MC 尼龙复合材料拉伸强度的关系曲线图。随超细粉末橡胶 VP-401 用量的增加，MC 尼龙的拉伸强度逐渐下降。超细全硫化粉末丁腈橡胶颗粒为球形，尺寸在 100nm 左右，具有特殊的交联结构，即橡胶颗粒表面的交联密度大于橡胶颗粒内部的交联密度，能够很好地分散于基体中。VP-401 用量较少时，MC 尼龙复合材料的拉伸强度以基体为主，性能接近于纯 MC 尼龙。随着用量的增加，结晶受到破坏，基体原有的优势性能受到破坏。

5.3.2.4 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料断裂伸长率的影响

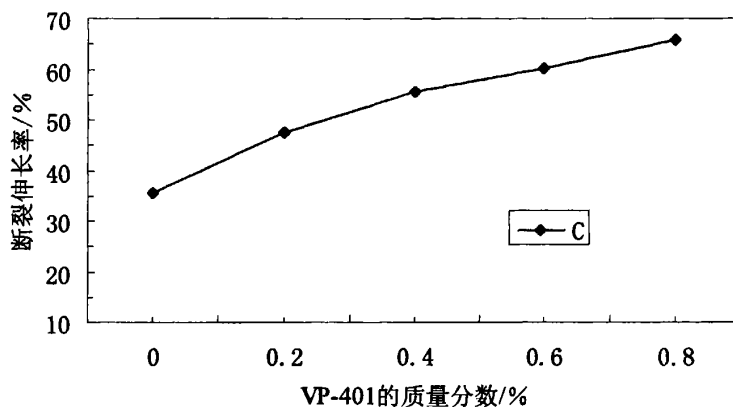


图5-8 VP-401的用量MC尼龙断裂伸长率的影响

Fig.5-8 Effect of VP-401 content on elongation at break of MC nylon

上图为 VP-401 用量与 MC 尼龙复合材料断裂伸长率的关系曲线图。随超细粉末橡胶 VP-401 用量增加，断裂伸长率逐渐上升。很显然，VP-401 的加入提高了 MC 尼龙复合材料的断裂伸长率。

5.3.2.5 VP-401 用量对 MC 尼龙复合材料弯曲强度的影响

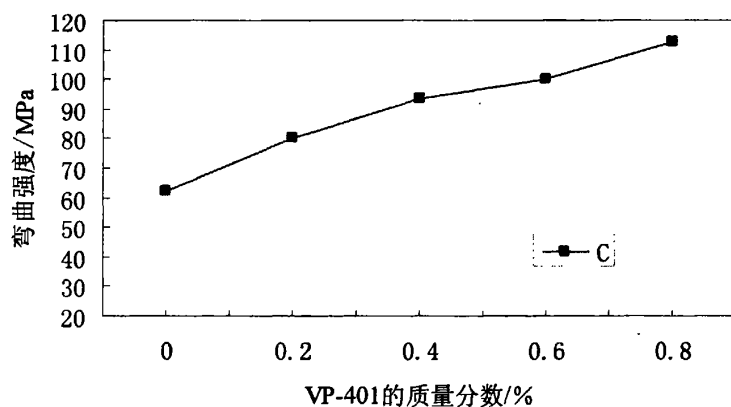


图5-9 VP-401的用量对MC尼龙弯曲强度的影响

Fig.5-9 Effect of VP-401 content on flexural strength of MC nylon

上图为 VP-401 用量与 MC 尼龙复合材料弯曲强度的关系曲线图。从图可以看出，该性 MC 尼龙的弯曲强度提高了。随着 VP-401 用量增加，MC 尼龙的弯曲强度逐渐上升。超细全硫化粉末橡胶本身具有的特性，以及其在基体中均匀分散，较大的相界面，且与基体之间强的界面相互作用力是 MC 尼龙弯曲强度提高的主要原因。

5.4 VP-401改性MC尼龙的DSC分析

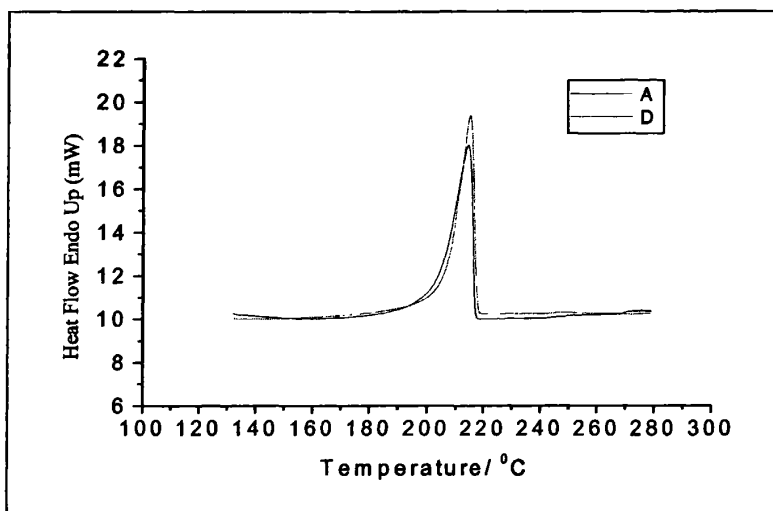


图 5-10 VP-401 改性 MC 尼龙的 DSC 曲线

Fig.5-10 The DSC graph of MC nylon modified by VP-401

A-MC 尼龙, D-MC 尼龙/VP-401

从图 5-10 可以看出, DSC 曲线都呈现熔融单峰, VP-401 改性的 MC 尼龙熔融峰位置与纯 MC 尼龙非常接近, 说明 VP-401 的加入对 MC 尼龙的结晶影响不大; 不过, 虽然改性 MC 尼龙的熔点变化不明显, 但熔融峰值升高了, 使其融化所需的热量增加了, 复合材料的耐热性增加, 表明 VP-401 对改善 MC 尼龙的稳定性有一定的效果。

5.5 本章小结

对实验制备的VP-401改性MC尼龙复合材料进行测试表征, 结果表明VP-401显著提高了MC尼龙的韧性, 降低了吸水率, 对拉伸强度降低不明显:

1.VP-401对改性MC尼龙起到了良好的增韧作用: 加入量为0.4w%时, 复合材料的冲击强度、弯曲强度、断裂伸长率较纯MC尼龙分别提高了71.5%、50%、55.5%, 而拉伸强度只降低了7.2%。

2.当VP-401添加量为0.4w%时, 吸水率降低了42.3%, 成型收缩率提高了2.7%, 邵氏硬度有所降低。

第六章 结论

1.以己内酰胺为单体,氢氧化钠为催化剂,甲苯二异氰酸酯(TDI)为助催化
剂,采用阴离子开环聚合的方法,确定了制备性能优良 MC 尼龙的工艺条件:

真空度要求达到-0.099MP 以上,催化剂质量分数为 0.15%,活化剂质量分
数 0.36%;催化剂加入温度应在 120℃左右,活化剂加入温度在 155℃~160℃,
模具温度 170℃。加入催化剂后的抽真空时间为 30min,在烘箱中恒温加热时间
为 30min 左右。

2.在确定纯 MC 尼龙制备工艺的基础上,分析比较改性剂的加入次序对改性
MC 尼龙复合材料的影响,明确 MC 尼龙复合材料的制备工艺:采用原位聚合
法,即改性剂与单体一块加入的方式制备改性 MC 尼龙。

3.La₂O₃ 改性 MC 尼龙复合材料的研究

对La₂O₃及硅烷偶联剂KH-550处理La₂O₃改性MC尼龙进行研究,结果表明
La₂O₃提高了MC尼龙韧性和强度,降低了吸水率;硅烷偶联剂KH-550处理La₂O₃
改性MC尼龙效果更好:

a、La₂O₃ 对 MC 尼龙复合材料起到了增强、增韧的作用:用量为 0.2w%时,
KH-550 表面处理 La₂O₃ 制备 MC 尼龙的拉伸强度、断裂伸长率较纯 MC 尼龙提
高了 37.2%、54.4%,而 La₂O₃ 制得的改性 MC 尼龙则提高了 24.5%、34.2%;
La₂O₃ 用量为 0.4w%时,硅烷偶联剂 KH-550 表面处理 La₂O₃ 制备的改性 MC 尼
龙的冲击强度较纯 MC 尼龙提高了 44.8%,而 La₂O₃ 制得的改性 MC 尼龙则提高
了 33.3%。

b、硅烷偶联剂 KH-550 表面处理 La₂O₃ 制取的 MC 尼龙复合材料,其吸水
率、成型收缩率、尺寸稳定性较纯 MC 尼龙都有改善:吸水率最多可降低 59%,
成型收缩率可减少 16%;而 La₂O₃ 制备的改性 MC 尼龙复合材料的物理性能也
有一定的改善。

c、通过 DSC 曲线分析,说明 La₂O₃ 能起成核剂的作用,对改性 MC 尼龙的
稳定性与熔点提高有一定的作用。

4.VP-401 改性 MC 尼龙复合材料的研究

研究分析制备的 VP-401 改性 MC 尼龙复合材料,结果显示 VP-401 显著提
高了 MC 尼龙的韧性,降低了吸水率,而对拉伸强度的降低不明显;添加量为
0.4w%时,改性 MC 尼龙的综合性能较好:

a、当 VP-401 添加量为 0.4w%时,改性 MC 尼龙吸水率降低 42.3%,此时
制品的尺寸热稳定性最佳。

b、VP-401 的加入对 MC 尼龙起到了良好的增韧作用:加入量为 0.4w%时,

复合材料的冲击强度、弯曲强度、断裂伸长率较纯 MC 尼龙提高了 71.5%、50%、55.5%，拉伸强度只降低了 7.2%；而且改性 MC 尼龙的邵氏硬度只有小幅度的下降。

参考文献

- [1] Ji Yue-Ping, Li Pu-Rui. A review of recent advances of energetic plasticizers. Chinese[J]. Journal of Explosives and Propellants. 2005, 28(4): 47-51
- [2] 郑凯. 工程塑料在电子、家电行业的应用[J]. 电器供应商情, 2006, 2: 8-9
- [3] Siddharth Dasgupta, Wills B. Hammond William A. Goddard. Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory[J]. Am.Chem.Soc, 1996, 118: 12291-12301
- [4] 吴培熙, 沈健. 特种性能树脂基复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 29-30
- [5] (日)福本 修编, 施祖培, 等译. 聚酰胺树脂手册[M]. 第一版. 北京: 中国石化出版社, 1994
- [6] 王有槐, 王新华, 朱培. 铸型尼龙实用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994: 1-200
- [7] Suck-choon Kang, Dae-won Chung. The synthesis and frictional properties of lubricant-impregnated cast nylons[J]. Wear, 2000, 239: 244-250
- [8] 樊新民, 车剑飞. 工程塑料及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006
- [9] 杨柳青. 沸石分子筛改性尼龙的研究[D]. 山西: 太原理工大学, 2004
- [10] 美JR·S·戴夫, A·C·卢斯, W·E·贝克等. 高分子复合材料加工工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 7-15
- [11] 谭寿再, 王玫瑰, 孙永红. MC 尼龙的改性研究[J]. 广东轻工职业技术学院学报, 2006, 5 (2) : 1-4
- [12] 石力开主编, 国家新材料行业生产力促进中心等编. 中国新材料发展报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 158-160
- [13] 薛斌. MC 尼龙产品在矿山的应用[J]. 江西铜业工程, 1997: 43-45
- [14] 张金刚. MC 尼龙在农业机械上的应用[J]. 兵团农机化, 2003, 6: 20-21
- [15] 张长波. 铸型改性尼龙在船舶尾轴承上的应用及其装配工艺[J]. 江苏船舶, 1997, 14(2): 35-37
- [16] 王志勇. MC 尼龙在架空索道中的运用装备技术[J]. 装备技术, 2005,
- [17] Y.L.WANG, Y.Z.WAN. Preparation and properties of three-dimensionally braided carbon fiber-MC nylon composites[J]. Journal of Materials Science Letters. 2003, 22: 1797-1800
- [18] 孙向东, 孙旭东, 张惠波. MC 尼龙改性研究的新进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 59-61
- [19] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [20] 刘维城, 邵佳敏, 陈建定, 等. 阴离子聚合高粘度尼龙的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(4): 56-58
- [21] 张吉林. MC 尼龙改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 1998, 26 (1) : 28-30
- [22] 刘学禄, 傅世昭, 王青思, 等. 改性 MC 尼龙管道的制备与应用[J]. 工程塑料应用, 1998, 26 (5) : 14-16
- [23] 华洪良. 增强自润滑铸型尼龙[P]. CN 1017641B. 1992-07-29
- [24] 白玉泉. MC 尼龙改性共聚物[P]. CN 1134431A. 1996-10-30
- [25] 王兴奎. 含油铸型尼龙船尾轴套制造工艺[P]. CN 1070760C. 2001-09-12
- [26] 张静霞. 自润滑浇铸油尼龙轴承的加工工艺[P]. CN 1065173C. 2001-05-02
- [27] 刘承山. 尼龙含油树脂轴承[P]. CN 1140130A. 1997-01-15
- [28] 窦志成. 瓷土在 MC 尼龙中的应用研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 1998, 19(6): 83-87

- [29] 王新华, 应特志, 王文敏, 等. 超细冰滑粉在 MC 尼龙中的应用[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 4-7
- [30] Li Guolu, Wang Kunlin, Cui Zhouping, Liu Jiajun. Technological properties of SiC particle filled in monomer cast nylon[J]. *Qinghua Daxue Xuebao/Journal of Tsinghua University*, 2000, 29(6): 69-73
- [31] 吕瑶姣, 张季爽. 用活性粉煤灰增强铸型尼龙的研究[J]. 塑料科技, 1991, (3): 15-18
- [32] Petmv P, Mateva R, Dimitroy R. Structure and thermol behavior of nylon 6 / polytetrahydrofuran triblock copolymers obtained via anionic polymerization[J]. *Appl Polym Sci*, 2002, 84(3): 1448-1456
- [33] 贾明君. 氧化铝填充 MC 尼龙的研究[J]. 塑料工业, 1999, 27(6): 9-11
- [34] 曲桂杰, 唐功本, 杨玉华, 等. 浇铸尼龙-6 的结晶与熔融[J]. 应用化学, 1995, 12(2): 76-79
- [35] 曲桂杰, 唐功本. 改性剂对 MC 尼龙-6 等温结晶动力学的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(5), 74-78
- [36] 李小宁, 董墨林. MC 尼龙/碳纤维复合材料的制备[J]. 合成纤维工业, 1998, 21(5): 22-23
- [37] 任紫菊, 宁荣昌. 碳纤维增强 MC 尼龙的研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17 (2) : 16-19
- [38] 崔周平. 玻璃纤维微粒填充铸型尼龙复合材料的研究[J]. 北京机械工业学院学报. 1999, 14(1): 11-13
- [39] 李国禄, 崔周平. 玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料的力学性能[J]. 塑料工业, 1998, 26(5): 29-31
- [40] 刘俊宁. 环氧树脂改性 MC 尼龙的研制[J]. 工程塑料应用, 1999, 27 (5) : 5-6
- [41] 张永祥. 环烷稀土改性 MC 尼龙的研究[P]. CN 1323848A. 2001-11-28
- [42] 孙向东, 孙旭东, 王庆, 等. 异辛酸稀土改性 MC 尼龙的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 7-9
- [43] 张琴, 盛兆碧, 傅小龙, 等. PA6/纳米蒙脱土复合材料的制备和性能[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 2-4
- [44] 李国禄, 王昆林. 铸型尼龙及其复合材料的摩擦学性能和晶体形变[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 146-149
- [45] 黄丽丹, 林志勇, 钱浩, 等. MC 尼龙 6 / 纳米 TiO_2 原位复合材料性能研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 16-18
- [46] 陈婉吟, 林志勇. MC 尼龙 6 / TiO_2 原位纳米复合材料等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(5): 142-145
- [47] 陈婉吟, 林志勇, 钱浩, 等. PA6/纳米 TiO_2 原位复合材料的熔融行为[J]. 塑料工业, 2005, 33(2), 42-44
- [48] 臧树良, 张建中, 周莉. MC 尼龙 6 / SiO_2 纳米 复合材料的制备与表征[J]. 塑料工业, 2005, 30(9), 11-13
- [49] 张建中, 臧树良, 周莉. MC 尼龙 6 / 纳米 SiO_2 复合材料的合成[J]. 塑料工业, 2005, 8(4): 246-248
- [50] 郑立允, 赵立新, 牛兰芹. MC 尼龙 / 纳米 Al_2O_3 复合材料力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2005, 32(8): 12-14
- [51] 林轩, 张平民. MC 尼龙/纳米碳酸钙复合材料最优制备工艺的研究[J]. 塑料工业, 2003, 12(12): 31-65
- [52] 王有槐, 孙录应. 无活化剂存在时己内酰胺催化聚合高延伸 MC 尼龙的制备[J]. 高分

- 子学报, 1987, (5): 393-398
- [53] 王新华, 翁志学, 朱培, 等. MC 尼龙用长链活化剂[J]. 工程塑料应用, 2000, 28 (11): 4-7
- [54] 程晓春. 聚醚改性铸型尼龙的研究[J]. 江苏化工, 1997, 25 (8): 20-22
- [55] 高建国, 陈雨萍, 尹小林, 等. 聚醚型 MC 尼龙的合成与制备[J]. 化学世界, 1996, (1): 34-37
- [56] 焦斌. 抗静电本色铸型尼龙[J]. 塑料工业, 1998, 26 (3): 130-131
- [57] 焦斌, 邹宇知, 齐秋云, 等. 阻燃 MC 尼龙研究[J]. 工程塑料应用, 1999, 24 (5): 5-7
- [58] 周维祥. 塑料测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997
- [59] 强信然. 塑料加工故障排除方法[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002
- [60] 马希晨, 杜世明, 邵建军, 等. MC 尼龙的性能与应用[J]. 大连轻工业学院学报, 1994, 13(3): 30-34
- [61] 杨桂生, 卢风才. 催化剂用量对 MC 尼龙合成、形态与性能的影响[J]. 高分子学报, 1992, (1): 15-22
- [62] 刘光华. 稀土材料与应用技术[M]. 北京: 化工出版社, 2005
- [63] 于莲, 郭敏怡, 刘红波, 等. 稀土化合物在高聚物中的应用[J]. 广东化工, 2004, (9,10): 20-33
- [64] 魏延志, 陈彦模, 张瑜, 等. 稀土在高聚物改性中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (1): 52-56
- [65] 叶春民. 稀土化合物填充高聚物的研究进展[J]. 高分子通报, 1997, (3): 173-189
- [66] 田水. 钛酸酯偶联剂[J]. 现在塑料, 1989, 11: 33-34
- [67] 史孝群, 肖久梅, 马文江, 等. 硅烷偶联剂在聚合物基复合材料增容改性中的应用[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(7): 54-56
- [68] 李瑞琦. 氨基硅烷偶联剂[J]. 辽宁化工, 2002, 31(4): 158-160
- [69] 王庆国. 超细全硫化粉末橡胶及其纳米无机填料复合材料对硬质聚氯乙烯的改性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006
- [70] 贾立蓉. 超细全硫化粉末橡胶对硬质聚氯乙烯的改性研究[D]. 四川: 四川大学, 2004
- [71] 任立鹏. 粉末橡胶的开发研究与进展[J]. 内蒙古石油化工, 2007, 10: 1-4
- [72] 刘善元, 石胜鹏, 蔡涛, 等. 超细全硫化粉末丁腈橡胶在聚氯乙烯改性塑料中的应用[J]. 聚氯乙烯, 2007, 9(9): 1-4

致谢

本文是在刘长维老师的悉心指导下完成的。从论文的选题、实验、测试表征到撰写每个过程，刘老师倾注了大量的时间和精力。刘老师渊博的学识，严谨的治学态度，忘我的科研精神，平易近人和宽厚待人的品格都是我学习的楷模。在研究生学习期间，我的每一点成长和进步都是和他的教诲分不开的。研究生三年的学习和生活使我受益匪浅，是我一生的财富。在此，谨向刘老师致以最真诚的谢意。

在实验和论文过程中，得到了刘世基、陈煌、胡生祥、黄慧同学和实验室的师兄宋加金、陈红军同学等的大力协助，在此表示衷心的感谢。本科生韦加崇也参与了课题的部分工作，在此也对他给予的密切合作及帮助表示感谢。另外，感谢同寝室的蒋小强、焦龙以及兄弟寝室的黄超群、谷丰等同学，他们都在学习和生活上给了我很大帮助。

感谢我的父母、家人对我这三年研究生学习生活的支持。

感谢所有关心和帮助过我的人。

研究成果及发表的学术论文

发表及已接受的论文

黄虹文, 刘长维, 韦加崇, 原位聚合 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MC}$ 尼龙复合材料的制备与性能, 塑料, 已接收

作者简介

黄虹文：男，生于 1982 年 12 月 12 日，硕士研究生
主要从事塑料加工和改性方面的工作

联系方式：E-mail: wen.3415@163.com
电话：13466717431

导师简介

刘长维：男，生于 1949 年，高级工程师
主要从事高分子材料加工、改性及成型模具设计的研究

联系方式：E-mail: liu64445892@sina.com
电话：010-64445892