

铸型尼龙实用技术

王有槐 王新华 朱 培 编著



中国石化出版社

铸型尼龙实用技术

王有槐 王新华 朱 培 编著

中国石化出版社

(京) 新登字048号

内 容 提 要

铸型尼龙是一种采用新工艺制造出来的新型尼龙工程塑料。它是在常压下用原料单体直接浇铸入模具中聚合成型制件。这种聚合成型方法设备简单,工艺操作迅捷,制品性能比一般尼龙优越。作为耐磨、减摩、耐油、防腐蚀材料,代替有色金属铜和合金钢材并省能减耗,已普遍应用于石油化工、铁路交通、矿山冶金、建工和纺织轻工各种机械关键部件,取得良好效果。

本书从实用出发,对铸型尼龙的聚合反应原理、制造工艺、设计加工和性能应用等方面,分别加以介绍,并对回转成型等新技术和反应加工成型的发展前景亦作了一些探讨。可供各行业工程技术和科研教学人员研究参考应用。

铸型尼龙实用技术

王有槐 王新华 朱 培 编著

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米32开本 8¹/₈印张 181千字 印1—1500

1994年10月北京第1版 1994年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-517-2/TQ·344 定价:10.00元

前 言

铸型尼龙是60年代初发展起来的一种新技术和新材料。它类似于铜铁浇铸制造那样的工艺，可以直接将己内酰胺单体注入预热的模具内迅速进行聚合反应并凝固成型，制成尼龙6大型铸件。国内从1966年起，铸型尼龙作为高强度、耐磨自润滑工程塑料先后在石油化工、铁路交通、轻工纺织、建工建材、矿山冶金等工业机械传动和结构部件推广应用，对节约代铜、省能减耗、保证产品质量、提高劳动生产率等方面作出一定的贡献。在具体实践中，各个研究和应用单位和广大从业人员更涌现出不少创造性的成果。

历年来，这项铸型尼龙工程材料亦不断得到国家有关科学技术、工业建设部门的各级领导、学会、协会和研究应用部门的重视和支持。每次交流应用技术会议时都迫切地提出希望能有比较系统地介绍铸型尼龙工艺技术和应用经验以及设计标准的参考书籍技术资料，以适应国家经济建设发展的需要。当前，我国正值改革开放时期，大量的引进技术和装备，各项重点工程建设的不断开创以及出口外贸经济的发展，都需要具有高性能、轻质、耐用、节能的工程机械结构部件。而且最近在国内尼龙单体己内酰胺已大量投产，更为这项铸型尼龙材料的发展应用提供了原料基础。

作者在总结多年来铸型尼龙的研究和应用基础上编写成《铸型尼龙实用技术》。目的是想从实用角度出发，对其聚合反应原理、制造工艺、设计加工和性能应用等分别加以介绍，

以供研究技术和应用部门参考。其中并对例如回转成型等新技术和反应加工成型发展前景亦作了一些探讨。由于这项铸型尼龙材料内容涉及很多个学科界面领域,应用范围相当广,工作条件和力量有限,其中难免有舛误不足和遗漏之处,尚请读者指正。希望本书的出版,能对今后铸型尼龙工程塑料的技术发展和应用开拓有所促进,在各行各业的协同下努力提高到一个新的水平。

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1-1 铸型尼龙	1
§ 1-2 铸型尼龙与普通尼龙6的区别	3
§ 1-3 铸型尼龙的特性	4
§ 1-4 铸型尼龙的研究简史和国内概况	5
第二章 铸型尼龙的单体原料和聚合成型	15
§ 2-1 单体原料	15
§ 2-2 聚合成型原理	20
一、聚合原理	20
二、催化剂	25
三、助催化剂	26
§ 2-3 影响聚合成型的因素	27
一、单体纯度及杂质的影响	27
二、各种助剂纯度及杂质的影响	29
三、催化剂、助催化剂的用量及配比	31
四、温度条件的影响	33
五、环境条件的影响	36
第三章 铸型尼龙的性能和改性	39
§ 3-1 机械性能	40
§ 3-2 吸水性能	50
§ 3-3 蠕变特性和疲劳特性	54
§ 3-4 摩擦、磨损特性	57

§ 3-5 热性能	64
§ 3-6 电性能	66
§ 3-7 化学性能	69
§ 3-8 改 性	69
一、物理改性	69
二、化学改性	79
第四章 铸型尼龙成型工艺	85
§ 4-1 聚合活性料的制备	86
一、实验室制备聚合活性料的装置	87
二、间歇式真空蒸馏除水制备聚合活性料	88
三、连续式真空薄膜蒸馏除水制备聚合活性料	91
§ 4-2 静态浇铸成型	92
一、静态浇铸成型对模具的要求	95
二、关于薄壁管、套等制品的表面缩孔问题	98
三、模具中铸件的收缩率	101
§ 4-3 离心浇铸成型	102
一、离心速度的确定	104
二、模具温度的确定	105
三、多层复合结构	106
§ 4-4 双向回转成型	107
一、回转成型的原理和特点	107
二、回转成型的原料和适用范围	109
三、双向回转成型设备	110
四、回转成型模具	115
五、铸型尼龙回转成型实例	118

六、双向回转成型铸型尼龙制品的主 要工艺参数分析	119
第五章 铸型尼龙制品的设计和加工	123
§ 5-1 铸型尼龙轴套的设计	123
一、轴套的设计和 pV 值的计算	123
二、 pV 值的使用	124
三、轴套的摩擦情况、给油和间隙	128
四、滑动摩擦轴套的温度	136
五、轴套的壁厚	142
§ 5-2 铸型尼龙传动齿轮的设计	145
一、平齿轮的设计	149
二、斜齿轮的设计	152
三、伞齿轮的设计	153
四、齿轮键槽强度设计	154
五、齿轮的装配	155
§ 5-3 铸型尼龙轮的设计	155
一、铸型尼龙轮	155
二、铸型尼龙滑轮	159
§ 5-4 铸型尼龙垫块的设计	163
一、垫块的强度设计	163
二、垫块的固定	166
§ 5-5 铸型尼龙滑块的设计	168
一、扭矩的计算	168
二、加于滑块上的压力	169
三、许用压力	169
§ 5-6 铸型尼龙的加工	170
一、机械切削加工	170

二、铸型尼龙轮、环的装配	173
第六章 铸型尼龙的应用实例	176
§ 6-1 铸型尼龙轴套、轴瓦	176
§ 6-2 铸型尼龙齿轮、蜗轮	179
§ 6-3 铸型尼龙车轮、滑轮	180
§ 6-4 铸型尼龙制梅花形弹性元件	186
§ 6-5 铸型尼龙中空制品	189
§ 6-6 铸型尼龙/金属复层结构滤泥板	192
§ 6-7 其 它	193
第七章 聚合工艺技术的发展	197
§ 7-1 己内酰胺碱性催化连续聚合制聚酰胺6 的研究开发过程	197
§ 7-2 尼龙反应注射成型	202
§ 7-3 反应加工成型技术	209
一、连续聚合挤出成型	212
二、连续聚合吹塑成型	213
三、玻纤增强材料冲压成型	214
附录	222
一、国外有关铸型尼龙产品性能表	222
二、铸型尼龙下脚废料的回收利用	236
三、塑料专业常用法定计量单位与其他单位的 换算表	240
四、尼龙树脂的耐化学药品性质	247

第一章 绪 论

§ 1-1 铸 型 尼 龙

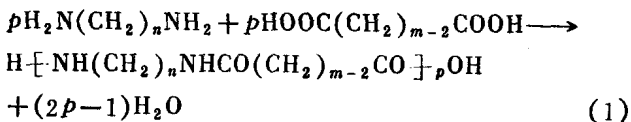
凡主链上含有酰胺基 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—NH—}$) 重复单元的高聚物

统称为聚酰胺。这类高聚物的商品名称叫尼龙,是英文Nylon的音译,国内也有称耐纶或锦纶。

聚酰胺可分为脂肪族聚酰胺和芳香族聚酰胺及脂环族聚酰胺三大类。本书介绍的主要是脂肪族聚酰胺。

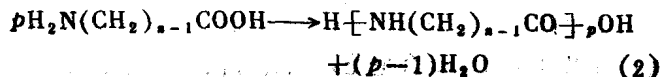
合成脂肪族聚酰胺可通过多种反应进行,但工业上常用的是通过单体中氨基与羧基的缩聚反应制得。有下列几种形式。

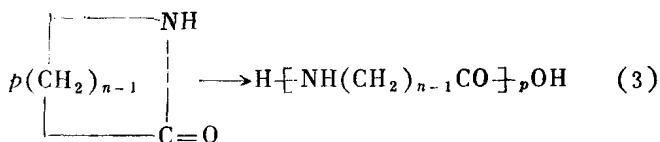
1. 通过二元胺和二元酸的线型缩聚



由上述反应生成的聚酰胺称为聚酰胺 nm , n 代表二元胺中的碳原子数, m 代表二元羧酸中的碳原子数。例如,由己二胺和己二酸缩聚而成的聚酰胺,称为聚酰胺66或尼龙66。

2. 通过氨基酸或内酰胺的线型缩聚或开环聚合





反应(2)是由氨基酸缩聚而成的,称为聚酰胺 n 。例如由11-氨基十一酸缩聚成的聚酰胺称为聚酰胺11,或叫尼龙11。反应(3)是由内酰胺开环,然后加成和缩聚,也称为聚酰胺 n 或尼龙 n 。例如由 ϵ -己内酰胺合成的聚酰胺称为尼龙6。

脂肪族聚酰胺的品种很多,已经工业生产的例如尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙11、尼龙12、尼龙1010及尼龙612、尼龙46等。

聚酰胺从其缩聚产物加工成型的形状和用途,有纤维、薄膜、塑料树脂等之分。1938年,美国杜邦公司首次合成出聚酰胺66,纺成光泽强力纤维,最初用作织造丝袜;后来用聚酰胺610制成鬃丝和牙刷。作为工程塑料出现,大体上是在50年代初期。我国市场上出现的聚酰胺工程塑料制品,大部分是尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙1010等塑料。

铸型尼龙和尼龙6塑料是由同一种原料-己内酰胺聚合而成,但由于它们的聚合方法不同,所得的制品性能相差很大。所谓铸型尼龙,就是在常压下将熔融的原料己内酰胺单体用强碱性的物质作催化剂,与活化剂等助剂一起,直接注入预热到一定温度的模具中,物料在模具内很快地进行聚合反应,凝结成白色坚韧的固体坯件。用这种方法成型的尼龙,称为单体浇铸尼龙,又称铸型尼龙,简称MC尼龙(系英文Monomer Casting Nylon的缩写)。

由于铸型尼龙是用强碱做催化剂,而且反应速度非常快,所以也叫做碱聚合尼龙,或者称快速聚合尼龙。

§ 1-2 铸型尼龙与普通尼龙6的区别

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，只需要几分钟反应即可完成。

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7~10万左右，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，在常压下直接浇注入模具内成型，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. 成型制品的尺寸不受限制

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。

§ 1-3 铸型尼龙的特性

铸型尼龙作为一种工程塑料，它具有很多优点。

1. 质量轻

铸型尼龙的密度一般在1.15~1.16，仅是钢(7.8)的1/7，铜(8.9)的1/8，合金铝(2.7)的1/2.5。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. 不产生噪音

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噪音10~15分贝。

3. 机械性能好

铸型尼龙制品机械强度大，韧性好，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，因而机械强度比普通尼龙6和尼龙66制品大得多，尤其是有较好的抗蠕变特性，所以能长期承受轴承的重负荷。

4. 良好的回弹性

铸型尼龙制品可使弯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。

5. 具有耐磨性和自润滑性。

铸型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时稍有磨损，以后就很少磨损，不象金属材料那样，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 $0.98 \sim 6.87 \text{ MPa}$ 范围内，摩擦系数为 $0.3 \sim 0.4$ 。并且，由于铸型尼龙的硬度比金属小得多，所以它不易损伤对摩件，这对用于做辊筒、轴承、轴套、车轮、轮衬等制品是非常有利的。

6. 非粘附性

铸型尼龙具有与其他材料不易粘接的性质可用作提升槽斗等用途，但因此也有难以找到合适粘结剂的缺点。

§ 1-4 铸型尼龙的研究简史和国内概况

铸型尼龙的研究发展历史，就是己内酰胺碱性聚合的研究过程。1938年，美国杜邦公司首先开发了聚酰胺合成纤维，命名为尼龙，当初以尼龙66为主。以后德国成功地合成了尼龙6。目前挤出成型加工方面以尼龙6较多。

早在尼龙6研究开发初期，P.Schlack 于1938年间在用6-氨基己酸盐等试剂引发己内酰胺聚合的同时，亦曾用氨基钠作为聚合催化剂。1941年，Joyce、Ritter等发表了以碱金属和碱土金属为催化剂，在 $240 \sim 250^\circ\text{C}$ 下经0.5小时即完成聚合的专利。1942年，Leo、Hubert及Hamann等人亦报道了在己内酰胺沸腾状态下加入氢氧化钠，反应仅需几分钟即得到高粘度的聚合物。当时称这种己内酰胺碱聚合为快速聚合，也称催化聚合，以便与工业上的己内酰胺水解聚合相区别。

这种碱催化聚合反应的特点是：

①己内酰胺在强碱性试剂存在下加热聚合，反应必须在

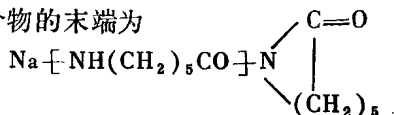
无水条件下进行。反应时即使有副产物如水、醇等的生成，必须借助于沸腾、惰性气体或减压等方法除去。

②聚合反应速度极快，反应时间很短，在250℃时仅几分钟即聚合，半小时至2小时已完成。

③聚合产物分子量极高，可以达到10万以上，但极不稳定，在继续加热的过程中分子量迅速下降，需要很长的时间才趋于平衡。

因此，当时对于这种快速聚合，未能得到实际应用。在以后的十余年时间内，仅停留在探索研究阶段。

Hanford和Joyce研究了钠和锂对己内酰胺的催化聚合，认为聚合物的末端为



Mighton研究了碱金属氢化物催化己内酰胺聚合，指出聚合物可以抽丝成取向的纤维和制成薄膜。

Chrzczonowicz应用氢氧化钠制备己内酰胺聚合的催化剂，后来他又进行了在非极性溶剂中用己内酰胺钠盐与二氧化碳催化的己内酰胺聚合研究。Wichterle等人研究了碳酸钠存在下聚己内酰胺的解聚过程，并进一步对碳酸钠催化己内酰胺的聚合反应作了探讨。

原民主德国的Griehl研究了己内酰胺碱聚合过程中聚合体的分子量及其分布的变化，如图1-1(a)、1-1(b)所示，认为难以找出与催化剂关系的规律性。

对能否应用于纺丝，Griehl认为：①由于反应太快，放热反应难以控制，大量制造时是很困难的；②切片萃取后重新熔化时粘度有所增高，且不稳定，虽可用于直接纺丝，但质量不好；③聚合时间延长，聚合体粘度降低，还不能达到

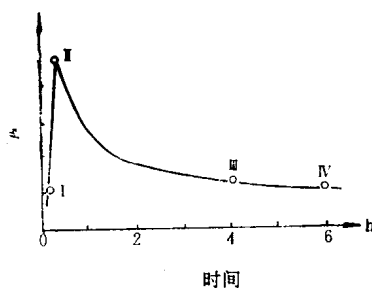


图 1-1(a) 己内酰胺碱聚合过程中聚合体分子量的变化(Na_2CO_3 催化)

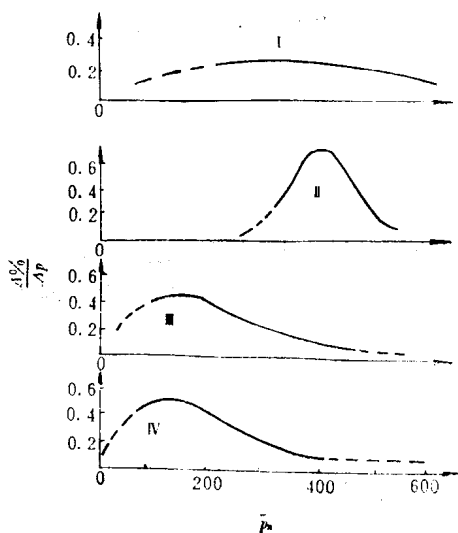
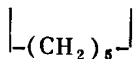


图 1-1(b) 己内酰胺碱聚合过程中聚合体分子量分布的变化

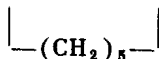
稳定的分子量，分子量分布重新改变得很慢，对聚合技术不经济。

1957年Saunders提出用二段法，前一段为碱性催化的快速聚合，后一段加入水蒸气、66盐、6-氨基己酸、醋酸、丁醇等作为分子链重新分布的调节剂，使之达到平衡。这样，整个聚合及平衡时间可以缩短到只有2~3个小时，而且可以得到高分子量的聚合物。

Kraliček和Šebenda 仔细研究了实验条件后，认为以前之所以找不出反应的规律性及催化剂与聚合度之间的关系，其主要原因是由于反应系统中水分及其他杂质的影响。他们认为，在诱导期中所形成的中间产物为N-烷基酰亚胺，这是通过钠代己内酰胺与己内酰胺的歧化反应而生成，对链的增长起主导作用。从专利介绍，丁内酰胺碱聚合制尼龙4的过程中，添加酰化剂或酰代化合物，能加快聚合速度，提高聚合物得率。发现在反应体系中添加N-乙酰基己内酰胺 $\text{CH}_3\text{CON} \text{---} \text{CO}$ 时，聚合反应会成百倍地加速。



Griehl和Schaaf 亦对己内酰胺碱聚合的机理进行了系统的研究，并对聚合产物末端基团加以分析，证明末端基团为 NH_2 —和酰亚胺基团 $\text{---CO---N} \text{---} \text{C=O}$ 。Schaaf以



及Wichterle等的研究都认为链生长中心并非通过 NH^- 阴离子的作用，而是通过酰亚胺末端与内酰胺阴离子间的酰化反应，使分子链迅速增长。由此，得出了一般公认的内酰胺碱催化阴离子聚合反应的机理。Champier, Sekiguchi 则提出了类似的内酰胺解的反应机理。

在这段期间，Heikens亦研究了己内酰胺的碱性聚合，示出低分子与聚合体间的环链平衡很快达到，并且从端基测定