

己内酰胺与环硅氧烷阴离子开环共聚合的研究*

冯建荣 王有槐

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

采用己内酰胺 CL 和八甲基环四硅氧烷 D_4 两种环单体于阴离子催化体系中直接共聚制备了有机硅共聚尼龙 6. $^1\text{H-NMR}$ 、IR 谱表征了共聚产物. 在 D_4 : CL 为 15wt% 时, 有 76.3—83.5% 的环硅氧烷进入共聚链. 扫描电子显微镜图表明两种聚合物组分呈微观相分离状态. 性能测试表明, 共聚产物抗张强度略有下降, 而抗冲击强度则有增高趋势; 在适量有机硅配比时, 吸水率减低, 摩擦系数则显著下降.

关键词 己内酰胺、八甲基环四硅氧烷、共聚合

利用有机硅改进聚酰胺的某些性质, 如表面性质, 曾经引起有关学者的注意. Reznichenko^[1]采用硅氧烷热处理法使尼龙表面硬度提高、摩擦系数降低. Owen 与 Thompson^[2]曾将制备的有机硅与尼龙 6 共聚, 添加少量此共聚物与尼龙 6 共混成型, 其摩擦系数显著降低.

己内酰胺与其它物种组分间的共聚, 一般通过将这些组分的预聚物两端引入一些特殊的官能性基团, 制成活性大分子再以此引发己内酰胺的碱催化聚合, 得到嵌段型共聚酰胺, 工艺过程比较复杂. 业已报道的有机硅共聚尼龙 6 的制备方法亦不例外^[2-4].

我们考虑到己内酰胺和八甲基环四硅氧烷均可在阴离子条件下进行开环聚合的特性, 将此两种结构与性质很不相同的环单体直接于同一体系中进行开环共聚. 过程只采用一次聚合并成型, 方法简捷易行^[5]. 本文并对这种聚合物的表征、结构和形态以及聚合产物的抗冲、摩擦和吸水等性能进行了探讨.

实 验 部 分

1. 试剂及原料

己内酰胺(以 CL 表示), 聚合级, 熔点: 69—70℃, 真空加热干燥;

八甲基环四硅氧烷(以 D_4 表示), 聚合级, 减压重蒸;

2,4-甲苯二异氰酸酯(以 TDI 表示), A. R., 上海试剂一厂;

氢氧化钾, A. R., 北京化工厂.

2. 聚合过程

* 1988 年 10 月 31 日收到; 国家自然科学基金资助项目.

称量己内酰胺于三口烧瓶中在约 $120^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$ 减压熔化。加入一定量氢氧化钾, 进行反应并继续于 140°C 以下减压除水。加入一定量甲苯二异氰酸酯, 并同时快速加入所需量八甲基环四硅氧烷于反应瓶中摇匀。迅速将上述混合液注入事先预热至 160°C 温度的模具内进行聚合反应, 一定时间后自炉中取出, 自然冷却后脱模, 得白色固体制品。样品切削成条状, 以水为溶剂抽提出己内酰胺单体及低聚体, 由称重法可得己内酰胺聚合转化率。再以苯为溶剂抽提出硅氧烷单体和均聚物, 真空干燥后用于分析测试。

3. 聚合物表征及测试

$^1\text{H-NMR}$ 谱采用日本 JNM-FX100 仪器, 样品经化学处理后溶于 CHCl_3 溶剂中; IR 吸收光谱采用东德 Specord 75 IR 仪, 样品在甲酸中溶胀快速制成薄膜; 扫描电子显微镜采用日本 S-530 型; DSC 测定采用美国 Perkin-Elmer DSC-4 仪, N_2 气氛、扫描速率 $20.00^{\circ}/\text{min}$; 动态力学粘弹谱采用日本 N-VES 型粘弹谱仪。

应力应变测试采用英国 Instron 1122, 拉伸速度 $100\text{mm}/\text{min}$; 缺口冲击强度用德国 Lowis Schopper 摆锤式简支梁型冲击试验机; 摩擦系数测定于 MHK-500 型环块磨损试验机上进行, 负荷 1.77kg , 转速 $800\text{转}/\text{min}$, 温度 25°C , 时间 10min ; 吸水性能测试按 GB1034-70 要求, 将板状试样加工成 $(50 \pm 1) \times (50 \pm 1)\text{mm}^2$ 尺寸浸入恒温蒸馏水中, 一定时间后称重测试吸水率, 同种样品需测三个, 取平均值。

结 果 与 讨 论

1. 共聚物表征

聚合产物依次用水、苯为溶剂抽提出己内酰胺单体、低聚体和环硅氧烷均聚物。抽提

后聚合物的 IR 谱与相同聚合条件下的均聚己内酰胺相对照, 除了聚己内酰胺的吸收以外, 还存在 Si-O 在 $1000-1100\text{cm}^{-1}$ 处的伸缩振动, Si-CH_3 在 800cm^{-1} 处的伸缩振动和 Si-CH_3 的 CH_3 在 1260cm^{-1} 处的变角振动, 见图 1。核磁共振氢谱示出在 0.1ppm 处有 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 的甲基特征吸收峰和 $1.0-4.0\text{ppm}$ 间的大量

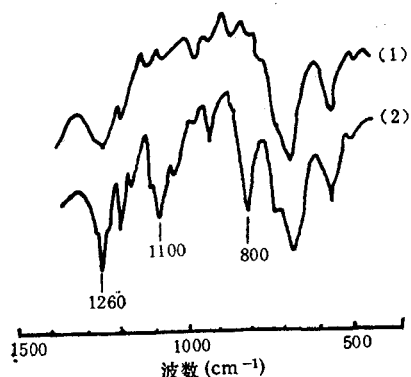


图 1 聚合产物的红外光谱图
(1) CL 均聚体; (2) CL 和 D_4 共聚体

$-\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{N}-$ 亚甲基峰, 见图 2。

由此, 证明两者以化学结合发生了共聚。共

聚物分子的链节单元为 $-\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{N}-$ 和 $-\text{Si} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 。

2. 聚合反应程度

从水抽提分析可得己内酰胺的聚合转化率, 从 $^1\text{H-NMR}$ 积分分析可计算共聚体中的硅氧烷含量, 可由此计算进入共聚链的环硅氧烷占投入环硅氧烷单体量的百分比(或称 D_4 共聚合率)。表 1 示出当 $\text{D}_4:\text{CL} = 15\text{wt}\%$, 在聚合反应时间为 15、20min 时 CL 的转

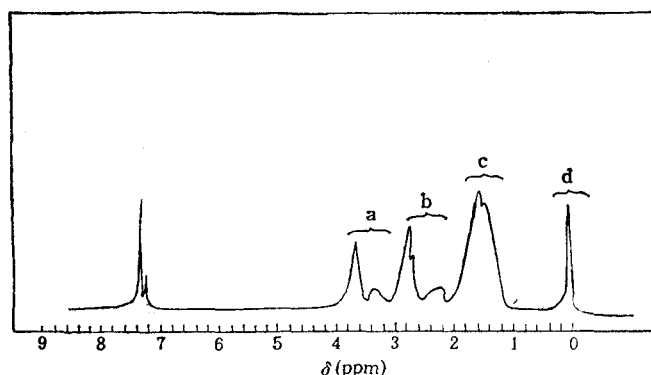


图2 聚合产物的核磁共振氢谱
 $\text{-(COCH}_2\text{(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_2\text{N)-[Si(CH}_2\text{)}_2\text{O-]}$
 b c a d

表1 D₄和CL的共聚合

聚合时间 (min)	D ₄ :CL (wt%)	共聚物中硅氧烷含 量 (wt%)	CL 转化率 (%)	D ₄ 共聚合率 (%)
15	15	13.2	86.7	76.3
20	15	14.3	87.6	83.5

化率和D₄共聚合率,可见CL达到高于85%转化率,D₄共聚合率可达76.3—83.5%。

Lebvre 等^[3]曾指出硅氧烷链在碳氢溶剂中的内酰胺阴离子聚合条件下会发生降解,表现为具有低的共聚合转化率和宽的分子量分布。但最近 Policastro 等^[4]的工作证明在内酰胺碱聚合条件下聚硅氧烷没有降解现象。我们的结果表明CL、D₄达到较高的转化率和共聚合率,再次证明在CL本体阴离子聚合条件下其中的硅氧烷没有降解现象。

3. 结构和形态

图3a—3d是不同单体配比所得共聚体的断层扫描电子显微镜照片,可以看到两种组分以比较典型的微观两相形式共存,有机硅组分以海岛微区结构均匀地分布于尼龙6连续相中。随着有机硅单体投入量从3→10→15%增加,海岛微区尺寸从1.5→5→10μm增大。即使在15wt%单体配比时,两种聚合物组分亦没有出现明显的宏观分相,显然这是由于两种组分之间化学结合之结果。DSC测定示出不同D₄投料量时聚合物的结晶熔融焓和熔点(见表2)。聚己内酰胺组分的熔点没有明显变化,而ΔH_m和ΔH_m/W_A则有明显变化。ΔH_m和ΔH_m/W_A对于同一聚酰胺6组分来说是衡量其在共聚体中结晶程度大小的重要参数^[6]。从表2可推测在D₄3—5%投料时聚酰胺组分结晶度较高。这种在一定量其它组分存在下,聚己内酰胺组分的熔融焓反而高于其纯组分值的现象,在聚醚共聚酰胺6中亦曾见到^[6],原因有待于进一步探讨。

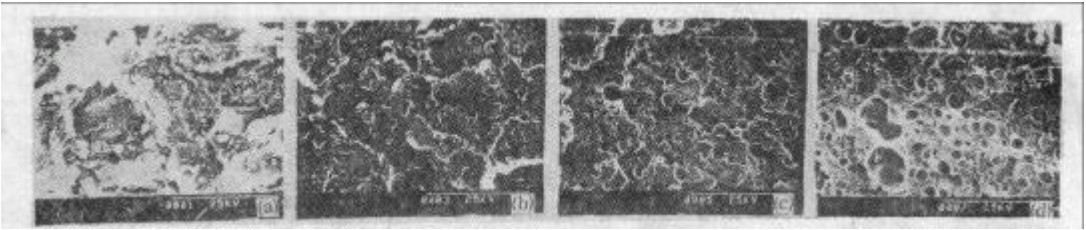


图3 有机硅共聚尼龙6的断层扫描电子显微镜图
D₄:CL = (a) 0; (b) 3%; (c) 10%; (d) 15%

表2 聚合物的熔点 (T_m) 和熔融焓 (ΔH_m)

No.	A-III-0	A-III-3	A-III-5	A-III-10
D ₄ :CL (%)	0	3	5	10
T_m (°C)	214.55	214.17	214.23	212.85
ΔH_m (cal/g)	10.5	12.71	12.69	11.56
$\Delta H_m/W_A^*$ (cal/g)	10.5	13.1	13.3	12.7

* W_A : 共聚物中酰胺组分所占重量分数。

动态力学模量-温度谱表明硅氧烷的 T_g 峰没有出现,只在 30—50°C 间聚酰胺 6 的玻

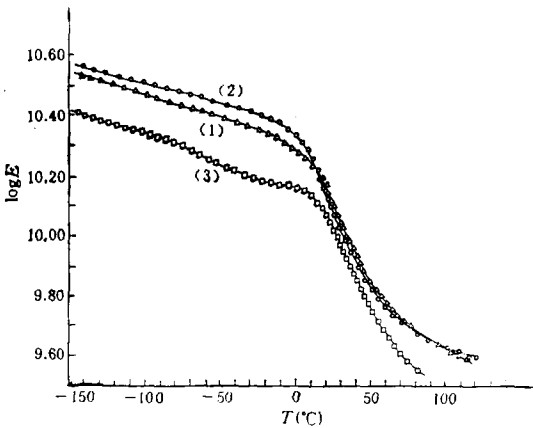


图4 聚合物的动态力学模量-温度谱
D₄:CL = (1)0;(2)3%;(3)15%

璃化转变温度区域聚合体模量出现明显转折,表明两种组分相分离不明显。在不同有机硅投量下,模量随温度的变化有相似的行为,但是在 3% D₄ 投入量时动态模量略高于纯组分尼龙6,进一步证明在适量单体配比时所得聚合体反而具有较高的结晶度。而在 D₄ 量大(如 15%)时,结果与我们预期相一致,即有机硅的加入会降低聚合物的模量。

4. 性能

应力应变测定表明,随着硅氧烷含量的增加,聚合体的抗张强度下降,

断裂伸长有增高的趋势。冲击强度亦随硅氧烷成分的增加而变大,见表 3。从表中还看到,少量有机硅(如 3%)的引入对综合力学性能影响不大。不同有机硅投量时聚合样品的动摩擦系数见表 4,可以看到有机硅的加入使聚酰胺塑料的动摩擦系数显著降低,在 D₄ 3% 时其值接近同样测试条件下的聚四氟乙烯测定值。但随 D₄ 量进一步增加,摩擦系数不再降低,可见对摩擦性能起作用的不仅仅是有机硅成分的低表面能润滑作用,还有共聚物的表面硬度、结晶度等因素,硅氧烷同时会使聚合体的结晶度和表面硬度降低、

表 3 有机硅共聚尼龙 6 的力学性能 (25℃)

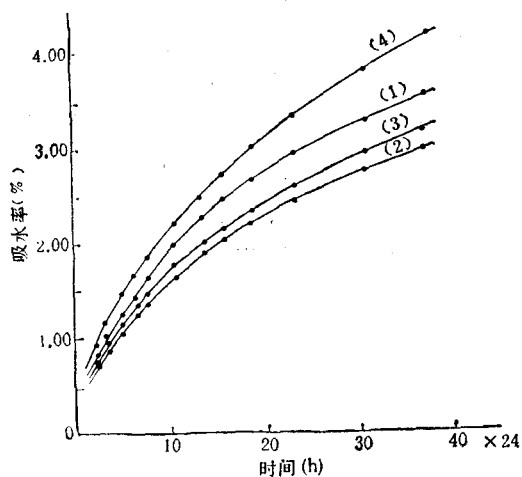
No.		A-0	A-3	A-5	A-8	A-10
D ₄ :CL	(wt%)	0	3	5	8	10
抗张强度	(kg/cm ²)	803	705	535	375	276
断裂伸长	(%)	41.0	48.9	54.6	65.9	94.2
冲击强度 (缺口)	(kg · cm/cm ²)	12.7	24.6	26.7	30.0	33.0

表 4 有机硅共聚尼龙 6 的动摩擦系数

No.	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	PTFE
D ₄ :CL (wt%)	0	1	2	3	4	5	—
动摩擦系数 μ	0.49	0.45	0.28	0.25	0.28	0.41	0.22

表 5 共聚体的吸水率 (24h, 20±1℃)

No.	A-III-0	A-III-3	A-III-5	A-III-8
D ₄ :CL (wt%)	0	3	5	8
吸水率 (%)	0.62	0.50	0.52	0.63

图 5 共聚体的吸水率随时间的变化
D₄:CL(%) = (1)0;(2)3;(3)5;(4)8.

摩擦系数提高。

不同 D_4 配比下共聚体的吸水情况示于图 5, 24 小时的吸水率示于表 5。

可以看到在 3—5% D_4 配比时, 共聚体吸水率略低于尼龙 6。在 8% D_4 后, 可能由于聚酰胺的凝聚态、结晶结构已变得松散, 水分子易扩散进入聚合物结构中, 吸水率反而变大。

由于有机硅共聚酰胺在适量配比时基本保持了聚酰胺的强度, 而其冲击韧性有所增加, 吸水率略有下降, 摩擦系数显著下降, 且制备方法大为简便, 将使它在作为耐冲击、形状相对稳定、耐磨减摩工程材料上具有一定应用前景。另外, 关于内酰胺和环硅氧烷两种单体的共聚行为、过程、结构等的研究是很有意义的课题, 这方面的工作将另文发表。

参 考 文 献

- [1] Reznichenko, T. I., Vestn. Khar'k Politekhn. Inst., **1982**, 195, 48.
- [2] Owen, M. J., Thompson, J., *Brit. Polym. J.*, **1972**, 4, 297.
- [3] Lefebvre, P. M., Jerome, R. and Teyssie, P., *Makromol. Chem.*, **1982**, 183, 2453.
- [4] Policastro, P. P., Hernandez, P. K., *Polym. Bulletin*, **1986**, 16, 43.
- [5] 冯建荣、李容、孙录应、王有槐, 全国高分子学术论文报告会预印集(中国, 武汉), **1987**, p. 296.
- [6] Kurz, J. E., *Polym. Process Engineering*, **1985**, 3, 7.

STUDY ON THE COPOLYMERIZATION OF CAPROLACTAM WITH CYCLIC SILOXANE

FENG Jianrong and WANG Yuhuai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The copolymer of caprolactam (CL) and octamethyl cyclotetrasiloxane (D_4) has been obtained successfully by ring-opening copolymerization under the same anionic catalytic condition, and characterized by H-NMR and IR spectra. When the monomer ratio D_4 : CL was 15 wt%, the percentage of monomer D_4 entered into the copolymer chain may reach 76.3—83.5. The microphase separation of two components was observed by SEM. At appropriate proportion of monomer reactants, the copolymerized product had lower water sorption, lower coefficient of kinetic friction, and higher impact strength than that of polycaprolactam.

Key words Caprolactam, Octamethyl cyclotetrasiloxane, Copolymerization