

无活化剂存在时己内酰胺碱催化聚合 及高延伸铸型尼龙的制备*

王有槐 孙录应

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

研究了在无活化剂存在时己内酰胺的碱性催化聚合反应。实验结果表明当聚合温度在190—220℃范围时制备的铸型尼龙其断裂伸长率在200%以上,最高达363%。并具有高耐冲击性能。与一般铸型尼龙相比较,该高延伸铸型尼龙具有较低的抗张强度、弹性模量、熔点、玻璃化转变温度、密度和结晶度。

关键词 聚己内酰胺、碱催化聚合、活化剂、高延伸铸型尼龙

早在尼龙6开发初期,曾对以碱金属、碱土金属为催化剂在高温250℃左右引发己内酰胺聚合进行了研究。当时称之为催化聚合^[1,2]。五十年代以来,通过对己内酰胺碱性催化聚合机理的研究并发现了酰基己内酰胺、异氰酸酯等作为活化剂可以大幅度降低反应活化能,加快聚合速度。从而发展出当有催化剂及活化剂存在时,在聚己内酰胺熔点温度(220℃)以下加热于模具内迅速聚合并同时凝固成型的单体浇铸尼龙技术^[3]。产品称为铸型尼龙,简称MC尼龙,作为一种优良的工程材料应用于各个机械工业领域^[4]。在有活化剂存在时,聚合反应极快,制品常会出现缩孔。而且结晶度较高、刚性较大,亦会呈现脆性。本工作试图不加活化剂使己内酰胺碱聚合。得到的铸型尼龙具有很高的延伸,简称它为HE-MC尼龙。

实 验 部 分

1. 试剂及原料

己内酰胺(聚合级,熔点69℃);氢氧化钠(优级纯,北京化工厂);2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI,大连染化厂,重蒸馏);乙酰基己内酰胺(AC,自制,沸点134—6℃/26mmHg);N,N-对苯二甲酰双己内酰胺(TPBC,自制,熔点197—199℃)。

2. 聚合过程

于装有氮气导管、温度计的三口烧瓶内加入称量的己内酰胺。控制体系压力在6 mmHg,温度为115—120℃条件下己内酰胺沸腾约15分钟,以除去原料中的水份。加入定量的氢氧化钠,于减压下继续反应脱水,30分钟后得到钠代己内酰胺(即催化剂)和己内酰胺的混合熔体,用于聚合。

将上述熔体浇注入予热至一定温度的模具内。模具温度控制在±1℃范围内。观察

* 1987年4月30日收到。

并记录反应液由液态变为不流动状态时所需的时间为聚合反应的始聚合时间。再经 25 分钟后取出模具,待自然冷却后脱模。样品进行分析测试。

3. 聚合物的表征

聚合物溶液粘度: 聚合物粉碎后除去单体及低分子物,干燥。以 96% 硫酸为溶剂,配制 1% 重量浓度的聚合物溶液。在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 温度下用奥氏粘度计测得相对粘度 (η_r)。

单体及低分子物含量的测定: 于索氏抽提器内用蒸馏水萃取样品 4 个小时。干燥,称重法测得。

聚合物力学性能测试: 试样放置于相对湿度为 65% 的容器内经 24 小时后进行测试。由拉伸试验机 (Instron 1122 英国) 测得抗张强度、断裂伸长率和初始弹性模量;缺口冲击强度 (σ_{ia}) 由摆锤式冲击试验机 (Lewis Schopper 10/40 kg-cm, 德国) 测得;拉伸速度为 500 毫米/分,由高速拉伸冲击试验法测得无缺口冲击强度 (σ_{it})。

聚合物物理性能测定: 熔点由差热分析仪 (Mettler 2000, 瑞士) 测定;动态力学性能由微机化动态力学粘弹谱仪 (KH-8402 型, 中国科学院化学所) 测试,选用频率为 3 赫。聚合物形态由偏光显微镜 (XPA-1 型, 国营 267 厂) 观测。结晶度由密度法测得。

结果与讨论

1. 高延伸铸型尼龙的制备

文献报道^[2],己内酰胺碱催化聚合反应当无活化剂存在时,一般在 220°C 以上才能发生聚合得到高聚物。本实验表明,即使在无活化剂时聚合反应温度在 220°C 以下甚至低至 160°C 时,仍能发生聚合得到聚合物。

图 1 示出在无活化剂存在时,聚合温度对己内酰胺碱聚合的影响。升高温度使聚合反应速度加快,始聚合时间缩短。但得到的聚合物粘度相应降低。图 2 为催化剂用量与己内酰胺碱催化聚合的关系。可以看出随着催化剂用量比例的增加,同样也加速反应而聚合物粘度亦见降低。

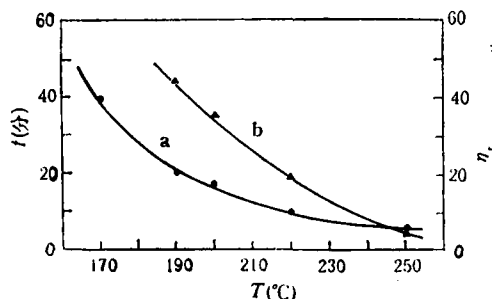


图 1 聚合温度与始聚合时间(a)及聚合物粘度(b)的关系

催化剂与单体用量的摩尔比为 1/300

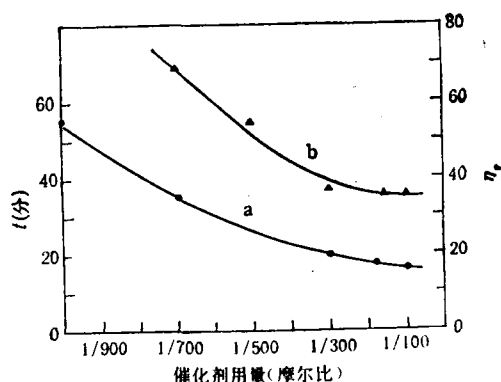


图 2 催化剂用量与始聚合时间(a)及聚合物粘度(b)的关系

聚合温度: 200°C

己内酰胺碱聚合反应当聚合温度较低时,反应速度很慢;而在温度高时得到的聚合体则易存在缩孔、气泡。实验研究发现,当聚合温度在 190—220℃ 范围,催化剂与单体用量的摩尔比为 1/500—1/300 时聚合反应能在半小时内完成。可以得到无缩孔、柔韧的铸型尼龙成型品。它具有很高的延伸。对己内酰胺碱聚合过程在这一中间温度区域还没有专门的研究报道。这也是长期以来在铸型尼龙聚合成型时常易发生的现象。为此,本文对不同温度条件下制得的铸型尼龙试样进行了表征。

2. 聚合物的表征

表 1 列出分别以甲苯二异氰酸酯 (TDI)、乙酰基己内酰胺 (AC) 和对苯二甲酰双己内酰胺 (TPBC) 为活化剂,以及无活化剂存在时制得铸型尼龙试样的力学性能。与一般铸型尼龙相比较,无活化剂时,在 200—250℃ 聚合得到的铸型尼龙其抗张强度较低,为 479.6—538.3 kg/cm²。初始弹性模量也低很多,而断裂伸长率很高,为 222.8—340%。测定缺口冲击强度时,不能断裂。由高速拉伸法测得的无缺口冲击强度是一般铸型尼龙的 5 倍多。

表 1 几种 MC 尼龙力学性能

样品号	抗张强度 (kg/cm ²)	断裂伸长率 (%)	冲击强度 (kg-cm/cm ²)		弹性模量 (kg/cm ²)
			缺口(σ_{1a})	无缺口(σ_{1i})	
01	873.1	5.4	13.0		41.0×10 ³
02	680.5	5.0	9.0	246.6	40.0×10 ³
03	685.6	71.4	19.4	436.8	39.0×10 ³
HE-01	538.3	283.4	不断裂	2708.3	2.7×10 ³
HE-02	524.9	273.1	不断裂	2543.0	2.5×10 ³
HE-03	484.2	340.0	不断裂	2378.8	3.8×10 ³
HE-04	479.6	222.8	不断裂	2260.3	3.2×10 ³

σ_{1a} 由摆锤式冲击试验机测得; σ_{1i} 是由高速拉伸法测得; 01、02、03 分别以 TDI、AC、TPBC 为活化剂, 聚合温度为 160℃; HE-01、02、03、04 为无活化剂, 聚合温度分别为 200、210、230、250℃。

由表 2 可见,随着聚合温度的提高,得到的聚合物中低分子物含量有所增加, 聚合物

表 2 聚合温度对聚合物性能的影响

样品号	聚合温度 (℃)	η_r	低分子物 含量(%)
HE-01	200	35.7	5.78
HE-02	210	27.3	6.51
HE-03	230	13.9	7.65
HE-04	250	4.2	8.48

催化剂与单体用量的摩尔比为 1/300。

粘度相应降低。聚合温度升高也使所得聚合物的抗张强度及冲击强度略有降低, 见表 1。

表 3 示出当聚合温度为 200℃ 时, 随着催化剂用量的增加, 得到的聚合物其粘度下降, 冲击强度亦降低, 而抗张强度则无明显影响。

图 3 为各种聚己内酰胺的应力-应变曲线。由图可见,一般 MC 尼龙拉伸时未经过屈服即已断裂。而 HE-MC 尼龙在拉伸过程中,经过屈服点后便出现细颈。直至细颈扩展完毕才发生断裂。前者属脆性断裂,后者则为韧性断裂。

表 3 催化剂用量对聚合物性能的影响

样品号	催化剂量 (摩尔比)	η_r	低分子物含量 (%)	抗张强度 (kg/cm^2)	冲击强度, σ_{11} ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$)
HE-11	1/700	68.4	5.85	549.0	3792.6
HE-12	1/500	54.6	5.97	555.5	3350.4
HE-13	1/400	45.0	5.82	520.8	2976.4
HE-01	1/300	35.7	5.78	538.3	2708.3
HE-14	1/150	35.6		539.1	

聚合温度: 200°C; σ_{11} ——无缺口冲击强度,由高速拉伸法测得

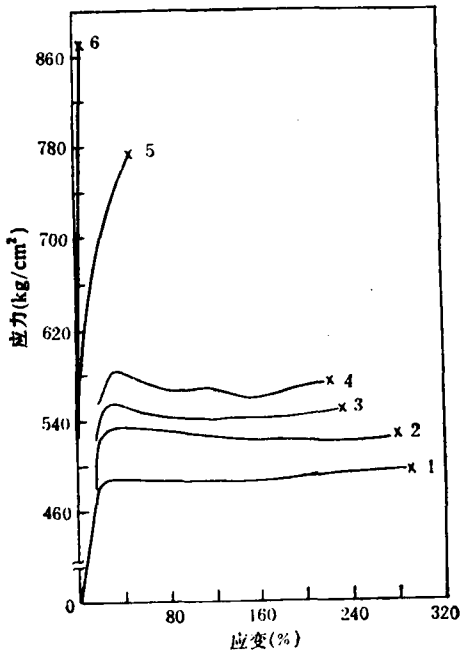


图 3 聚己内酰胺应力-应变曲线

1,2,3,4 为 HE-MC 尼龙,拉伸速度分别为 5、10、100、500mm/min.; 5,6 为 MC 尼龙,活化剂分别为 TPBC, TDI, 拉伸速度为 10mm/min

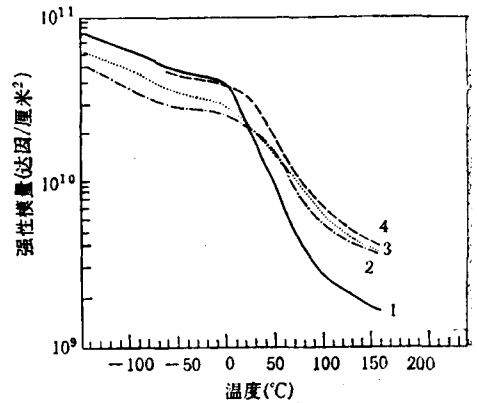


图 4 几种聚酰胺的模量-温度谱

1 为 HE-MC 尼龙; 2,3,4 为 MC 尼龙,活化剂分别为 TPBC, TDI, AC

表 4 列出几种聚己内酰胺的动态力学性能。HE-MC 尼龙的熔点和 α 、 β 、 γ 三种转变温度均比 MC 尼龙低。其中尤以玻璃化转变温度显著降低 18°C 以上。图 4 为几种聚己内酰胺的模量-温度谱。在玻璃态时 HE-MC 尼龙具有较高的模量,而在玻璃化转变区及以后模量对温度的依赖性很大。模量随温度的升高而很快降低且远低于 MC 尼龙。

表 4 聚己内酰胺动态力学性能

聚己内酰胺	样品号	α (°C)	β (°C)	γ (°C)	δ_{max}	$\tan\delta_{max}$
普通尼龙 6 ^[4]		60	-42	-103		0.132
MC-尼龙	01	64	-67	-136	5.33	0.0933
	02	66	-67	-136	5.02	0.0878
	03	72	-67	-136	5.18	0.0906
HE-MC-尼龙	HE-01	46	-68	-138	7.22	0.1266
	HE-03	47	-68	-138	5.02	0.0878
	HE-04	48	-68	-138	3.92	0.0685

由表 5 可见 HE-MC 尼龙具有较低的熔点, 密度和结晶度也比 MC 尼龙为低。反映出与其高延伸性和耐冲击性能相一致。但从图 5 显微镜观测其球晶形态来看, 则球晶的尺寸显然要比 MC 尼龙大得多。这可能与成型结晶条件有关。对于这一方面形态学的问题还有待于进一步研究。

表 5 聚己内酰胺材料的物理及机械性能比较

性能	普通尼龙 6 ^[4]	MC-尼龙 ^[4]	MC-尼龙	HE-MC-尼龙
抗张强度 (kg/cm ²)	500—600	750—1000	656—873	479—556
弹性模量 (kg/cm ²)	25×10 ³	40×10 ³	39—41×10 ³	2.5—3.8×10 ³
断裂伸长率 (%)	100—200	10—30	5.4—71.4	223—340
冲击强度 (kg-cm/cm ²)	σ_{ia}	5—9	13—19.6	不断裂
	σ_{it}		436.8—511	2708—3792
熔点(°C)	215—220	223—225	223—227	217.1—219
T_g (°C)	60		64—72	46—48
密度 (g/cm ³)		1.154—1.16		1.151—1.154
结晶度(%)		54—64		50.7—63.6
吸水率 (24 小时)(%)		0.7—1.2		0.8—1.1
单体含量(%)		4.5—7.5		5.7—8.4
球晶半径 (μ)			4.0—6.6	14.6—52.9

σ_{ia} 为缺口冲击强度; σ_{it} 为无缺口冲击强度, 由高速拉伸法测得

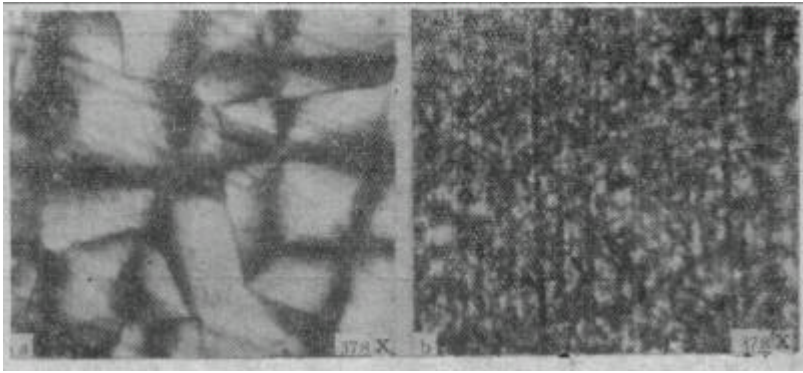


图 5 聚己内酰胺偏光显微镜图

a. HE-MC 尼龙 b. MC 尼龙

参 考 文 献

- [1] Schlack, P., Fasern aus Polyamiden, "Chemie Textilfasern, Filme und Folien, Grundlagen und Technologie", herausgegeben von T. Pummerer, 644, 1952.
- [2] Sebenda, J., *Prog. Polym. Sci.*, 1978, 6(3), 123.
- [3] Wichterle, O., *Makromol. Chem.*, 1959, 35, 174.
- [4] 中国科学院化学研究所《铸型尼龙》编写组, 《铸型尼龙》, 1973年7月, 科学出版社.
- [5] 钱人元、漆宗能、吴林生, 高分子通讯, 1965, 7(5), 291.

THE ALKALINE POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM IN THE ABSENCE OF ACTIVATOR AND PREPARATION OF HIGH ELONGATION MC NYLON-6

WANG Yuhuai, SUN Lying

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Caprolactam can be polymerized to a high elongation nylon-6 by alkaline catalyst, without the use of activator. The polymerization can take place even when the temperature is lower than 220°C or as low as 160°C. The effect of the polymerization temperature on the properties of the formed polymer has been investigated. The optimum condition of polymerization temperature is around 200°C. The polycaprolactam thus prepared has high impact strength and high elongation which is all over 200% and as high as 363%. Comparing with the conventional MC nylon-6, it has lower melting point, glass transition temperature, specific gravity and percent crystallinity.

Key words Polycaprolactam, Alkaline polymerization, Activator, High elongation MC nylon