

催化剂用量对MC尼龙合成、形态与性能的影响*

杨桂生 卢凤才

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

本文通过改变催化剂用量合成了三个系列 MC 尼龙, 对其球晶形态及部分性能进行了表征。引发剂和活化剂用量对聚合速度, 单体转化率和产物熔融指数都有很大影响。为保证 MC 尼龙有优良的综合性能, 催化剂用量须控制在一定的范围内, 减少催化剂用量是提高其抗冲击强度的有效途径。

关键词 MC 尼龙、引发剂、活化剂、球晶形态、抗冲击强度

MC 尼龙的制备是典型的本体聚合过程, 又因为它边聚合边成型, 所以合成过程中各种反应条件的变化对制品的形态与性能将产生很大的影响。而催化剂即引发剂 (Initiator) 和活化剂 (Activator) 用量变化则是主要影响因素之一。

文献中曾报道催化剂用量对己内酰胺开环聚合的影响, 研究发现, 引发剂用量主要影响聚合反应速度, 而活化剂用量控制了制品的分子量^[1,2,3], 但催化剂用量与制品形态、性能之间关系的研究仍未见报道。

事实上, 催化剂用量对 MC 尼龙形态及性能影响的研究不仅是确定 MC 尼龙及 RIM 尼龙最佳合成条件的前提, 而且还有助于指导 MC 尼龙的改性。因为改性组分的酸碱性以及含有活泼基团的改性添加剂会改变引发剂的有效浓度^[4], 从而使改性作用复杂化, 即难以区分改性的效果到底是改性组分自身特性的物理影响, 还是其参与 CL (Caprolactam) 开环聚合所产生的影响。

本文对三个系列 MC 尼龙合成、形态与性能关系进行了探讨, 这三个系列分别是: (1) 保持活化剂用量不变, 改变引发剂用量制备的 MC 尼龙; (2) 保持引发剂用量不变, 改变活化剂用量制备的 MC 尼龙; (3) 保持活化剂用量与引发剂用量等摩尔比, 改变催化剂用量制备的 MC 尼龙。

实 验 部 分

1. MC 尼龙的合成

合成步骤详见文献[4]。

引发剂用量及活化剂用量变化详见表 1, 4, 7。引发剂为 33.3% 的 NaOH 水溶液。本文中 C_i 和 C_a 分别为引发剂和活化剂用量。

2. 单体转化率的测定

* 1990 年 3 月 11 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

将 MC 尼龙碎片置于称量瓶中, 在 150℃ 恒温干燥至恒重 G_0 , 再置于索式抽提器中, 以蒸馏水为溶剂抽提 7 小时, 取出样品再在 150℃ 下恒温干燥至恒重 G_1 , 计算转化率:

$$\frac{G_1}{G_0} \times 100(\%)$$

3. SEM 法研究 MC 尼龙球晶形态

取棒状料表面部分, 用丙酮棉擦去油污, 再以 15% 三氯乙酸溶液进行刻蚀, 然后用溶剂(水或无水乙醇)洗涤, 晾干。将试样镀金膜后, 再用日本 HITACHI S-450 SEM 观察其球晶形态, 并拍照。

4. 密度和结晶度的测定

密度测定按 GB1033-86A 法执行, 所用介质为煤油。煤油密度用比重瓶法标定, 煤油和蒸馏水中的气泡用抽真空法排除, 25℃ 时测得煤油密度为 0.7905 g/cm³。

结晶度由密度法计算而得, 取尼龙-6 结晶部分密度 $\rho_c = 1.230 \text{ g/cm}^3$ ^[2], 尼龙-6 非晶部分密度 $\rho_a = 1.084 \text{ g/cm}^3$ ^[2]。

5. 熔融温度测定

取碎片状试样, 用 Du Pont 1090 DSC 仪测定 MC 尼龙的熔融温度 (T_m), 升温速度为 20℃/min。

6. 吸水性的测定

试样尺寸: 原样直径不变, 取长 50.0mm, 操作步骤按 GB1034-86 执行, 测试温度为 23℃, 浸入水中以前未作干燥处理。

7. Charpy 抗冲击强度测试

试样尺寸: 55 × 6.0 × 4.0mm³, 缺口在试样中间, 尺寸为 6.0 × 1.3 × 0.8mm³。

按 GB1043-79 执行, 所用仪器为 XJ-40A 塑料冲击试验机 (吴忠材料试验机厂生产), 测试温度为 20℃。

8. 熔融指数的测定

按 ASTM D-1238 执行, 所用仪器为吉林大学 XRZ-400 型熔融指数仪, 温度为 260℃, 荷重 2.16Kg。

结 果 与 讨 论

1. 不同引发剂用量合成的 MC 尼龙

维持活化剂用量为 0.20mol/100mol CL 不变, 改变引发剂 NaOH 用量, 变化范围为 0.10—0.80mol/100mol CL, 合成了五种 MC 尼龙, 见表 1。

随着 NaOH 用量减少, 聚合时间明显延长。在 0.80—0.13mol/100mol CL 之间, 用最小二乘法, 得到如下关系:

$$1/t_p = k_1(C_1)^{0.68} \quad (A)$$

当 NaOH 浓度低于 0.20 mol/100 mol CL 时, 单体转化率明显下降, 尤其是 No.5, 其转化率仅为 94.6%。这是因为当 NaOH 浓度很低时, CL 开环聚合速度显著降低, 此时聚合体系由自动加速效应引起的温升曲线变得平缓^[3], 到反应后期, 由于大分子结晶

表 1 引发剂用量变化对 MC 尼龙合成的影响

样品	C_1 (mol/100mol CL)	聚合时间 (min)	转化率 (%)	熔融指数 (g/10min)	颜色
No. 1	0.80	4.07	98.5	9.45	乳黄
No. 2	0.40	5.38	98.2	2.75	乳黄
No. 3	0.20	9.76	99.7	1.90	白
No. 4	0.13	13.33	97.1	0.84	白
No. 5	0.10	27.38	94.6	1.55	乳白

注: 所有配方中 $C_A = 0.20\text{mol}/100\text{ mol CL}$

使体系中的活性中心冻结, 这样导致了部分未反应的单体不能继续聚合, 所以高聚物的总得率下降。

而当 NaOH 用量适当如 No.3, 其单体转化率高达 99.7%, 如此高的转化率为制品性能的提高尤其是尺寸稳定性等提供了保证。

对于同一聚合物, 熔融指数的大小可作为其分子量相对大小的度量。由表 1 可见, 随着引发剂用量的减少, 熔融指数显著减小, No.5 之所以比 No.4 高, 是因为 No.5 含有的低聚物成分较 No.4 多。

由图 1 可见, 这些样品都存在典型的球晶, 其球晶直径为 $11.0\text{—}14.4\mu\text{m}$, 说明 NaOH 用量变化对球晶大小几乎没有影响。

由表 2 可知, 随着 NaOH 用量减少, 结晶度先上升, 到 No.3 达最高值, 即 53.2%, 然后又下降, No.5 仅为 46.6%。

No.1 和 No.5 的熔点明显低于 No.3。No.1 是由于其结晶度低; 而 No.5 除结晶度低外, 样品中较多的低聚体的存在也是重要原因之一, 因为低聚物本身及其吸收的水分在制品中均起小分子杂质作用。

如表 3 所示, MC 尼龙吸水率及抗冲击强度的变化正反映了以上推测。No.5 的吸水率是其它样品的 2—3 倍, 而其缺口冲击强度则是 No.3 的 5 倍、其它样品的 8—9 倍, 这些变化正是由其低的结晶度和高的低聚物含量所决定的。结晶度越低, 说明其非晶部分含量越高; 而非晶部分分子之间堆积较结晶部分松散, 便于水分子的侵入, 所以结晶度越低, 吸水率越高。另一方面, 因制品中的低聚物吸湿性大, 所以 CL 转化率越低, 其吸水率就越高, 这两种作用在 No.5 上叠加, 所以 No.5 的吸水率比其它样品高出很多。

而当受到冲击力作用时, 样品中的非晶部分起增韧作用, 因此, 结晶度越低, 抗冲击强度越高。另一方面, 样品的低聚体及其吸收的水分起增塑作用, 因此, CL 转化率越低, 抗冲击强度越高。这两者协同作用的结果使得 No.5 抗冲击强度大幅度提高。

总之, 引发剂 NaOH 用量变化对 CL 聚合时间影响很大, 当其用量很高或很低时, 结晶度和 T_m 明显降低。特别是当 NaOH 用量为 $0.10\text{ mol}/100\text{mol CL}$ 时, 吸水率成倍上升, 同时抗冲击强度则大幅度提高。

综合形态及性能变化, 在一定范围内如 NaOH 用量在 0.13 到 $0.80\text{mol}/100\text{mol CL}$ 之间变化性能变化较小, 尤其用量为 $0.20\text{ mol}/100\text{mol CL}$ 时综合性能最好。

2. 不同活化剂用量合成的 MC 尼龙

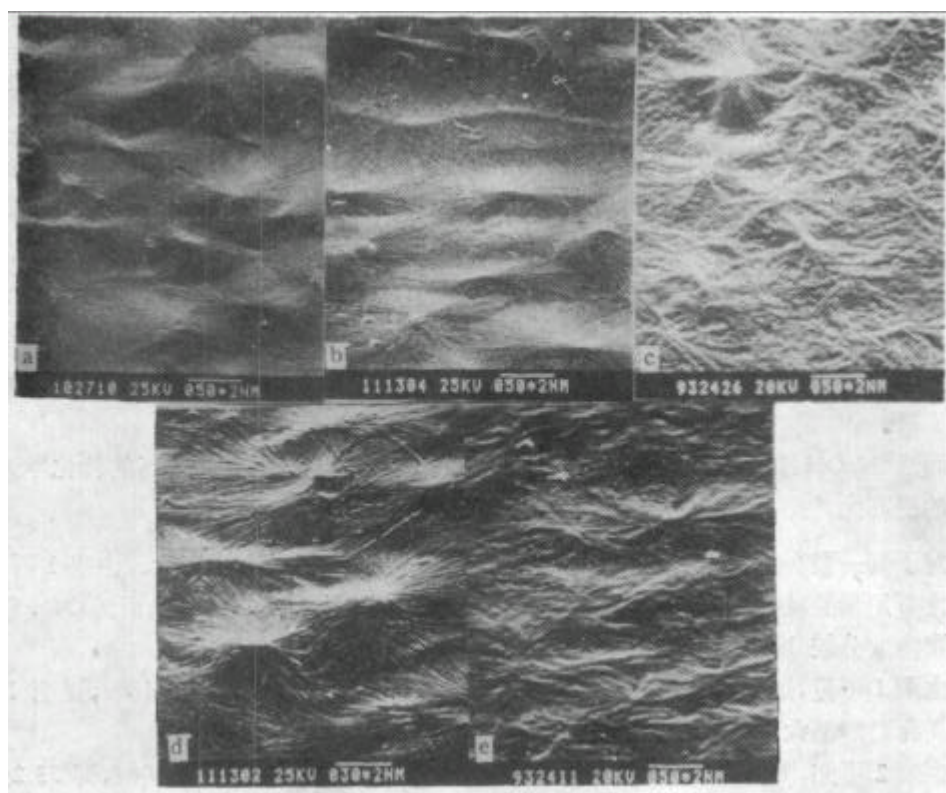


图1 引发剂用量变化对 MC 尼龙球晶形态的影响

a. No. 1, 三氯乙酸无水乙醇溶液浸泡 7 分钟; b. No. 2, 乙醇溶液 4 分钟; c. No. 3, 水溶液 4 分钟; d. No. 4, 乙醇溶液 4 分钟; e. No. 5, 水溶液 4 分钟

表2 不同引发剂用量合成 MC 尼龙的结构特征

样 品	结晶度 (%)	球晶直径 (μm)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
No. 1	49.9	13.0	214.8
No. 2	52.0	14.4	216.5
No. 3	53.2	11.0	218.4
No. 4	51.4	12.1	217.7
No. 5	46.6	14.0	211.8

表3 引发剂用量变化对 MC 尼龙性能的影响

样 品	密 度 (Kg/m^3)	吸 水 率 24 hrs (%)	抗冲击强度 (KJ/m^2)
No. 1	1152.2	0.390	5.85
No. 2	1155.4	0.312	6.60
No. 3	1157.1	0.334	10.82
No. 4	1154.4	0.433	16.97
No. 5	1147.5	0.904	55.22

维持引发剂用量为 0.20mol/100mol CL 不变, 改变活化剂乙酰基己内酰胺用量, 其变化范围为 0.10—0.80mol/100mol CL 合成了五种 MC 尼龙, 见表 4。

表 4 活化剂用量对 MC 尼龙合成的影响

样品	C_A (mol/100mol CL)	聚合时间 (min)	转化率(%)	熔融指数 (g/10min)	颜色
No. 6	0.80	6.19	89.1	>40	淡绿
No. 7	0.40	6.45	96.0	5.65	淡绿
No. 3	0.20	9.76	99.7	1.90	白
No. 8	0.13	11.93	97.9	1.25	白
No. 9	0.10	14.67	98.0	0.55	乳白

注: 所有配方中 $C_1 = 0.20\text{mol}/100\text{mol CL}$

由表可见, 随着活化剂用量减少, 所得尼龙熔融指数降低, 聚合时间明显延长。排除 No.6, 运用最小二乘法, 得到聚合时间与活化剂用量之间的定量关系:

$$1/t_p = k_A(C_A)^{0.56} \quad (\text{B})$$

比较式 (A) 与 (B), 以及表 1 与表 4, 可以看出, 与引发剂相比, 活化剂对聚合时间的影响要小得多。No.6 是例外, 其熔融指数很大, 在模温 165℃ 时粘度减少, 聚合时间(凝固点)相对延长。

活化剂用量还明显地影响 MC 尼龙的外观, 随着活化剂浓度减少, 制品由淡绿变成乳白色, No.6 有明显的滑腻感, 这是由于其低分子量成分含量高, 从而易吸潮的缘故。

从表中可见, 活化剂浓度高时 (No.6 和 No.7), CL 转化率明显降低。

从图 2 可知, 它们都有典型的球晶, 与前面讨论的第一系列不同的是, 活化剂用量对 MC 尼龙球晶尺寸影响很大, 当活化剂浓度很高如 0.80mol/100 mol CL 时, 球晶直径为 25.8 μm 。而当活化剂浓度低于 0.13mol/100mol CL 时, 球晶也变大。

影响 T_m 的因素很多, 但就 No.6、No.7 尤其是 No.6 而言, CL 转化率低及结晶度很小是制约因素, 所以 No.6 的 T_m 较 No.3 等低 18℃ 左右。

表 5 不同活化剂用量合成 MC 尼龙的结构特性

样 品	结 晶 度 (%)	球晶直径 (μm)	T_m (℃)
No. 6	33.6	25.8	199.8
No. 7	49.8	10.1	214.5
No. 3	53.2	11.0	218.4
No. 8	49.9	17.8	218.1
No. 9	50.2	18.5	219.4

如表 6, No.6 和 No.7 的吸水率分别是其它样品的 2.5 倍和 1.5 倍, 这主要是由于它们低聚合物含量高及结晶度小引起的。事实上, No.6 的吸水率远比这高, 因为在做吸水性试验时, 部分未反应的单体会溶解至水中, 而在计算时未做水溶性校正。

值得注意的是, 除 No.6 外, 其余样品的缺口冲击强度很接近, 而 No.6 仅为其它样品 (如 No.3) 的 1/7, 之所以如此低, 可能是由于其分子量太低 (熔融指数很高), 尽管样

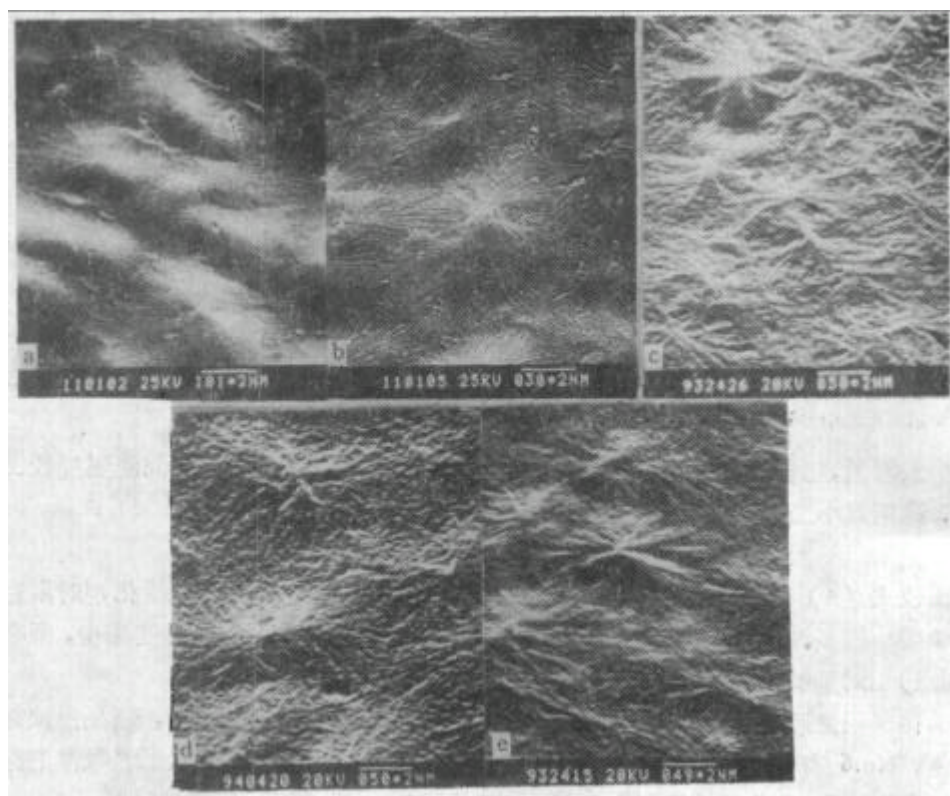


图 2 活化剂用量变化对 MC 尼龙球晶形态的影响

a. No. 6, 三氯乙酸无水乙醇溶液浸泡 7 分钟; b. No. 7, 乙醇溶液 5 分钟; c. No. 3, 水溶液 4 分钟; d. No. 8, 水溶液 4 分钟; e. No. 9, 水溶液 4 分钟

品中含有的低分子量部分能起增塑作用,但起支撑作用的尼龙-6 本身分子量低是主要矛盾。

总之,活化剂用量变化主要通过影响 MC 尼龙的熔融指数和 CL 转化率,从而对结构与性能产生很大的影响。尤其当活化剂用量大时,其性能很差,而当活化剂浓度低于 0.20mol/100 mol CL 时,则性能变化不大。综合考虑, No.3 最佳。

3. $C_1 - C_A$ 时不同催化剂量合成的 MC 尼龙

从前面的讨论中可见,引发剂用量的变化主要通过影响聚合反应速度影响 MC 尼龙性能,其用量不能低于 0.13%;活化剂用量变化则通过控制 MC 尼龙制品的分子量和转化率来影响其性能,其用量不能高于 0.20%。

维持 $C_1 - C_A$ 不变,合成了四种 MC 尼龙,催化剂浓度变化范围为 0.10—0.40%,见表 7,可见,随着催化剂用量减少,聚合时间明显延长,聚合时间与催化剂浓度遵从下列定量关系:

$$1/t_p = k(C)^{1.34} \quad (C)$$

随着催化剂用量减少,MC 尼龙颜色由淡绿色变成乳白色,CL 转化率变化较小。显然, $C_1 - C_A$ 时,催化剂用量对 MC 尼龙形态与性能的影响是由引发剂用量作用规律与活化剂用量作用规律两者叠加的结果。

表 6 活化剂用量变化对 MC 尼龙性能的影响

样 品	密 度 (Kg/m ³)	吸 水 率 24hrs (%)	抗冲击强度 (KJ/m ²)
No. 6	1129.1	0.849	1.52
No. 7	1152.0	0.553	11.60
No. 3	1157.1	0.334	10.82
No. 8	1152.2	0.361	8.05
No. 9	1152.7	0.428	11.10

表 7 引发剂与活化剂等摩尔比时合成的 MC 尼龙

样品	$C_i = C_A$ (mol/100mol CL)	聚合时间 (min)	转化率 (%)	熔融指数 (g/10min)	颜色
No. 10	0.40	4.03	97.7	7.20	淡绿
No. 3	0.20	9.76	99.7	1.90	白
No. 11	0.13	16.63	97.9	0.65	乳白
No. 12	0.10	26.35	95.8	0.95	乳白

当 $C = 0.10\%$ 时, 转化率仅为 95.8%, 结晶度较 No. 3 低 6%。而球晶直径却增至 $20.1\mu\text{m}$ 。

特别值得注意的是, 该系列性能变化规律性十分明显 (见表 9), 随着催化剂的减少, 吸水率上升, 而抗冲击强度则大幅度提高。

当催化剂用量由 0.4% 降至 0.2% 时, 抗冲击强度增加 2.7 倍, 而由 0.20% 降至 0.10% 时则上升 3.4 倍, 说明低聚物及其吸收的水分所起的增韧作用也对抗冲击性能增加做出贡献

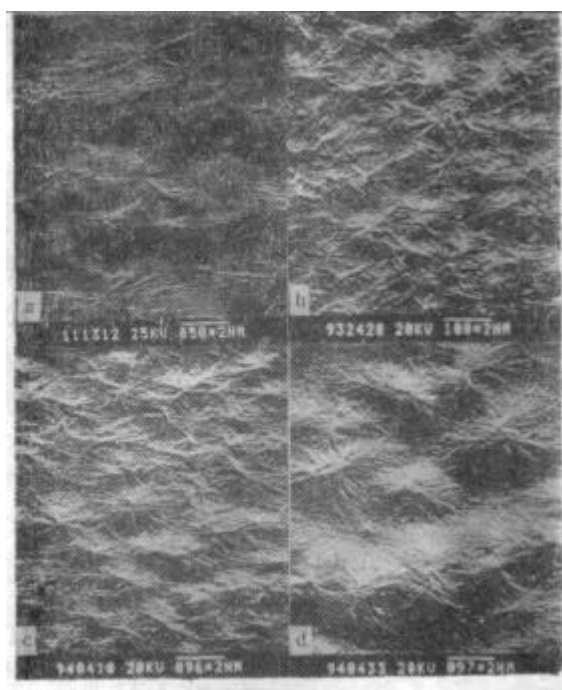


图 3 催化剂用量变化对 MC 尼龙球晶形态的影响

a. No. 10, 三氯乙酸 无水乙醇溶液 5 分钟; b. No. 3, 水溶液 4 分钟; c. No. 11, 水溶液 4 分钟; d. No. 12, 水溶液 5 分钟

献。

表 8 不同催化剂用量合成 MC 尼龙的结构特性

样 品	结晶度 (%)	球晶直径 (μm)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
No. 10	50.4	12.0	216.3
No. 3	53.2	11.0	218.4
No. 11	49.1	15.3	218.5
No. 12	47.2	20.1	215.6

表 9 催化剂用量变化对 MC 尼龙性能的影响

样 品	密 度 (Kg/m^3)	吸水率 24 hrs (%)	抗冲强度 (KJ/m^2)
No. 10	1153.0	0.283	2.93
No. 3	1157.1	0.334	10.82
No. 11	1151.1	0.403	18.80
No. 12	1148.3	0.705	47.59

参 考 文 献

- [1] 中国科学院化学研究所编, 铸型尼龙, 科学出版社, 1973.
- [2] 时浦昌平, 高分子(日), 1974, 23, 119.
- [3] Alfonso, G. C.; Chiappori, C.; Razore, S.; Russo, S., Reaction Injection Molding (ACS Symp. Series 270), Edited by Kresta, J.E., 1985, p.163.
- [4] YANG Guisheng, LU Fengcai, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 8, 79.
- [5] Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Accademic Press, New York, 1980, 3.

INFLUENCE OF THE AMOUNT OF CATALYSTS ON THE SYNTHESIS MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF MONOMER CASTING NYLON

YANG Guisheng, LU Fengcai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Three series MC nylons were prepared by changing the amount of catalysts. Their spherulitic morphologies and some properties were characterized. The amount of the initiator and the activator greatly affects the polymerization rate, the conversion rate of caprolactam and the melt flow rate of MC nylon. In order to obtain MC nylon possessing excellent properties, the amount of catalysts must be limited in the fixed range. The lowering of the amount of the activator is an effective route to improve the impact strength of MC nylon.

Key words MC nylon, Initiator, Activator, Spherulitic morphology, Impact strength