

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.014

MCPA6 制备条件优化研究

李跃,王艳红,朱德振,刘鹏,肖茹

(纤维材料改性国家重点实验室,东华大学材料科学与工程学院,上海 201620)

摘要:以 NaOH 为催化剂、N-乙酰己内酰胺为活化剂,经阴离子开环聚合法制备铸型聚酰胺 6(MCPA6),运用正交实验法以分子量为比较对象考察制备条件。结果表明,影响 MCPA6 分子量最主要的因素是活化剂 N-乙酰己内酰胺用量,其余依次为催化剂 NaOH 用量、聚合温度、脱水温度及模具保温时间。并在上述优化反应条件时讨论 N-乙酰己内酰胺用量对 MCPA6 性能的影响,获得实验范围内最优化条件:聚合温度为 180℃,模具保温时间为 30 min,两步脱水温度分别为 120℃和 130℃,N-乙酰己内酰胺用量为 0.2%,NaOH 用量为 0.6%。

关键词:铸型聚酰胺 6;正交实验;阴离子聚合

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)08-0060-05

Optimization of Preparation Process of Monomer Casting Polyamide 6

Li Yue, Wang Yanhong, Zhu Dezhen, Liu Peng, Xiao Ru

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering,
DongHua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : MC polyamide 6(MCPA6) were prepared via anionic ring-opening polymerization with sodium hydroxide as catalyst and N-acetylcaprolactam as activator. Preparation condition was optimized under orthogonal experiments with molecular weight comparison. The results indicate that the dosage of N-acetylcaprolactam is the main factor to affect the molecular weight of MCPA6, followed by dosage of sodium hydroxide, polymerization temperature, dehydration temperature and heat preservation time of mold. The effect of N-acetylcaprolactam dosage on properties of MCPA6 was discussed on basis of optimized condition, getting eventually the best preparing condition within the experiment range as follows: polymerization temperature 180℃, heat preservation time of mold 30 min, two steps of dehydration temperature 120℃ and 130℃ respectively, N-acetylcaprolactam dosage 0.2%, sodium hydroxide dosage 0.6%.

Keywords : MCPA6; orthogonal test; anionic polymerization

铸型聚酰胺 6(MCPA6)是在充分脱水的条件下将己内酰胺单体、催化剂和活化剂混合均匀并注入到模具中,反应固化成型得到的一种聚酰胺(PA)材料。与传统水解方法制备 PA6 相比,制备 MCPA6 反应温度低、反应速度快,其制品相对分子量大、结晶度高、力学性能优异,但也存在抗冲性、尺寸稳定性、耐热性不足等缺点^[1-2]。通过在己内酰胺阴离子聚合过程中,引入纳米无机填料、性能互补的聚合物或高性能纤维等以提高 MCPA6 的性能,可进一步拓宽其工程应用范围^[3-8]。

MCPA6 聚合过程中不同的制备条件对聚合过程和产物性能有着较大影响,其中催化剂、活化剂和聚合温度是主要影响因素。催化剂浓度决定活化单体浓度,主要影响聚合速率和转化率;活化剂浓度决定活性中心浓度,直接影响聚合物相对分子量,进

而影响力学性能;不同聚合温度下发生支化、交联及酰胺交换等副反应的情况不同,同时结晶性也有所差异。此外,体系中应尽量减少水分和杂质,微量的水分就能使活化剂失活,阻碍聚合甚至完全不聚合^[9-10]。基于此,笔者选用 NaOH 作催化剂,N-乙酰己内酰胺作活化剂,对己内酰胺阴离子聚合条件进行优化,首先以分子量作为评价 MCPA6 性能的参数,通过正交实验得出优化的制备条件,再采用单因素变量法探究首要影响因素对 MCPA6 性能的影响,获得最优化制备条件。

1 实验部分

1.1 原材料

己内酰胺:南京帝斯曼东方化工有限公司;

联系人:肖茹,教授,研究方向为纤维材料的功能化和高性能化
收稿日期:2015-05-22

NaOH: 平湖化工试剂厂;

N-乙酰己内酰胺: 梯希爱化成工业发展有限公司;

甲酸: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

集热式搅拌器: DF-101S 型, 金坛市科析仪器有限公司;

强力粉碎机: EM25 型, 上海得堡塑胶科技有限公司;

万能材料试验机: WDW2 型, 长春科新实验仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司。

1.3 实验方案

(1) 正交实验。

MCPA6 制备过程中主要有以下几个因素: 聚合温度 (*A*)、模具保温时间 (*B*)、两步脱水温度 (*C*)、催化剂 NaOH 用量 (*D*, 相对己内酰胺的物质的量分数) 及活化剂 *N*-乙酰己内酰胺用量 (*E*, 相对己内酰胺的物质的量分数)。选定的因素及水平如表 1 所示。

表 1 正交因素及水平试验表

水平	<i>A</i> / °C	<i>B</i> / min	<i>C</i> / °C	<i>D</i> / %	<i>E</i> / %
1	190	0	110 / 120	1.2	1.2
2	180	10	120 / 130	0.9	0.9
3	170	20	130 / 140	0.6	0.6
4	160	30	140 / 150	0.3	0.3

称取一定量干燥的己内酰胺于三口烧瓶并加热熔融, 将烧瓶内真空度抽至 -0.1 MPa, 于一定温度脱水 0.5 h; 加入适量的催化剂 NaOH, 提高温度使 NaOH 与己内酰胺更易反应, 继续抽真空至 -0.1 MPa, 反应 0.5 h 以尽可能除去反应中形成的水; 解除真空, 在氮气保护下加入一定量 *N*-乙酰基己内酰胺作为活化剂, 待搅拌均匀, 将活性料导入预热好的模具中, 置于烘箱中保温一段时间后取出, 待其冷却至室温即可开模取样。

(2) 优化 *N*-乙酰己内酰胺用量的实验。

以正交实验得到的优化聚合条件为基础, 上下微调 *N*-乙酰己内酰胺用量 (分别为 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%), 聚合实验操作步骤同上。

1.4 测试与表征

分子量测试^[11]: 选用 85% 的甲酸将干燥后的 MCPA6 配成 0.001 g/mL 的溶液; 待试样完全溶解后, 选用毛细管内径为 0.6~0.7 mm 的乌氏黏度计, 于 20℃ 恒温水槽中测试溶液流过乌氏黏度计的时

间。根据 M-H 方程计算黏均分子量 (M_η), 公式如下:

$$[\eta] = 0.075 \times M_\eta^{0.7} \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ ——特性黏度。

转化率测试: 将破碎后的 MCPA6 (粒径约为 2~3 mm) 于 80℃ 真空干燥 24 h, 称取约 10 g 的试样 (记为 G_0), 置于索氏抽提器中, 以去离子水为溶剂抽提 36 h, 所得样品再于 80℃ 真空干燥 24 h (记为 G_1), 由式 (2) 计算转化率 P :

$$P = \frac{G_1}{G_0} \times 100\% \quad (2)$$

结晶性测试: 采用 DSC 测试干燥后试样的结晶行为, 以 40℃ /min 升温速率升温至 250℃, 恒温 5 min 消除热历史; 再以 10℃ /min 速率降温至 130℃; 最后以 10℃ /min 速率升温至 250℃。MCPA6 的结晶度 (X_c) 计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔH_m ——熔融焓;

ΔH_m^* ——完全结晶试样熔融焓, 190 J/g^[12]。

吸水率按 GB/T 1034-2008 测试。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

表 2 为制备 MCPA6 正交实验的黏均分子量测试结果, 图 1 为正交实验结果的直观效果图。由表 2 及图 1 可知, 影响 MCPA6 分子量最主要的因素为活化剂 *N*-乙酰己内酰胺用量, 其次是催化剂 NaOH 用量、聚合温度、脱水温度, 影响最小的是保温时间。以上正交实验得到的优化聚合条件为 $A_2B_4C_2D_3E_4$, 即将己内酰胺于 120℃ 真空脱水 30 min, 加入 0.6% 的 NaOH, 升温至 130℃ 抽真空 30 min 脱除反应水和吸收水, 再加入 0.3% 的 *N*-乙酰己内酰胺, 待搅拌均匀, 迅速倒入预热为 180℃ 的模具中, 放入烘箱中保温 30 min, 取出自然冷却至室温即可开模。

(1) *N*-乙酰己内酰胺用量的影响。

活化剂的用量不仅影响聚合速率, 而且影响聚合物的分子量。*N*-乙酰己内酰胺的用量直接决定引发活性中心浓度, 尽管活性中心增多有利于聚合速率的提高, 但过量会降低 MCPA6 分子链的长度。由图 1 可看出, MCPA6 分子量受 *N*-乙酰己内酰胺用量的影响最为显著, 随 *N*-乙酰己内酰胺用量的减小而明显增大, 符合阴离子聚合机理。正交实验

表 2 正交实验结果表¹⁾

试验号	A/℃	B/min	C/℃	D/%	E/%	$M_n(\times 10^4)$
1	190	0	110/120	1.2	1.2	1.29
2	190	10	120/130	0.9	0.9	9.31
3	190	20	130/140	0.6	0.6	13.24
4	190	30	140/150	0.3	0.3	15.42
5	180	0	120/130	0.6	0.3	18.20
6	180	10	110/120	0.3	0.6	10.34
7	180	20	140/150	1.2	0.9	2.99
8	180	30	130/140	0.9	1.2	7.94
9	170	0	130/140	0.3	0.9	5.76
10	170	10	140/150	0.6	1.2	4.31
11	170	20	110/120	0.9	0.3	17.13
12	170	30	120/130	1.2	0.6	9.41
13	160	0	140/150	0.9	0.6	3.07
14	160	10	130/140	1.2	0.3	10.81
15	160	20	120/130	0.3	1.2	3.26
16	160	30	110/120	0.6	0.9	5.96
K_1	9.82	6.58	8.68	6.13	4.20	
K_2	9.87	8.69	10.04	9.36	5.50	
K_3	8.65	9.16	8.94	10.43	9.02	
K_4	5.78	9.68	6.45	8.20	15.39	
极差	4.09	3.10	3.61	4.30	11.19	
主次顺序			$E>D>A>C>B$			
优水平	A_2	B_4	C_2	D_3	E_4	
优组合	$A_2B_4C_2D_3E_4$					

注: 1) K_i 为 i 水平下的均值。

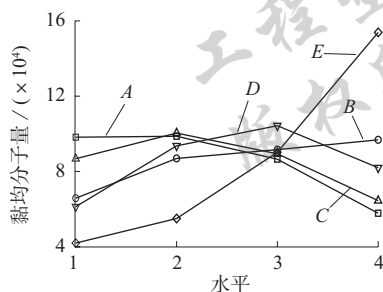


图 1 正交实验直观效果图

结果表明,在 MCPA6 的聚合反应过程中 N -乙酰己内酰胺的用量选 0.3% 为佳。

(2) NaOH 用量的影响。

己内酰胺阴离子聚合过程中,首先是己内酰胺和催化剂反应生成己内酰胺阴离子,己内酰胺阴离子再进攻活性中心进行链增长,因此,催化剂用量是影响聚合反应速率的主要因素,而催化剂本身对于分子量的影响并不大^[13],改变催化剂的用量会影响聚合物的结构和性能。从图 1 可以看出,MCPA6 的分子量随着催化剂用量的增大而先增后减,NaOH 最佳用量为 0.6%,这是由于低的 NaOH 浓度下生成的己内酰胺阴离子太少,反应速率慢,部分单体未能参与聚合或形成低聚物,而 NaOH 浓度过大又会使得反应速率过快,聚合产生的热量不能及时传导出

去,导致单体转化率降低,进而影响分子量^[14]。

(3) 聚合温度的影响。

由图 1 可知, MCPA6 的分子量随聚合温度的升高而先增后减,当聚合温度为 180℃ 时, MCPA6 的分子量达最大,这是由于较高的聚合温度下结晶速率慢,链增长速率快,而且聚合物分子链的扩散越容易,聚合反应进行更加完全,转化率高,但过高的聚合温度会加快分子链间的酰胺交换反应,使分子量分布变宽,严重甚至伴随支化和交联等副反应的发生^[15]。因此,在 NaOH/ N -乙酰己内酰胺的催化/活化体系制备 MCPA6 过程中选用 180℃ 的聚合温度最佳。

(4) 脱水温度的影响。

己内酰胺与 NaOH 反应生成己内酰胺阴离子过程中会伴随水分子产生,而且 NaOH 本身容易吸水,一旦水不能及时除去,就会出现聚合不完全或不聚合的现象。从图 1 可以看出,脱水温度对 MCPA6 分子量的影响不大,当第一、二步的脱水温度分别为 120,130℃ 时,最有利于聚合反应的进行。

(5) 模具保温时间的影响。

模具保温时间越长,意味着聚合体系在该温度下反应的时间越长。从图 1 可以看出, MCPA6 的分子量随着模具保温时间的增大基本呈递增趋势,这可能是由于模具保温时间延长,可以推迟 MCPA6 非晶区从黏流态或高弹态向玻璃态的转变,聚合反应更完全,但总体与 MCPA6 分子量关联不大。

2.2 N -乙酰己内酰胺用量对 MCPA6 结构性能的影响

(1) 分子量和转化率。

图 2 为不同 N -乙酰己内酰胺用量时 MCPA6 的分子量和单体转化率曲线。图中 N -乙酰己内酰胺用量为 0.3% 时的聚合条件是正交实验的优化结果 $A_2B_4C_2D_3E_4$,其分子量为 1.95×10^5 ,大于表中任一试样的分子量,这符合正交实验的规律。从图 2 可以看出,随着活化剂用量增加, MCPA6 的分子量和转化率都先增大后减小,当 N -乙酰己内酰胺用量为 0.2% 时,聚合物的转化率和分子量分别达到最大值 97.7% 和 2.60×10^5 。当 N -乙酰己内酰胺用量较小时,随着聚合反应的进行,反应速率的大小由动力学控制变化为扩散控制,聚合体系在较短的时间内进入玻璃态,聚合物的分子量和转化率反而降低。但当 N -乙酰己内酰胺用量较大时会形成较多的引发活性中心,使得分子量下降,各活性中心受

周围环境影响不同,其链增长速率存在差异,出现竞争而造成少量低聚物增加,降低了聚合物的转化率[9,16]。

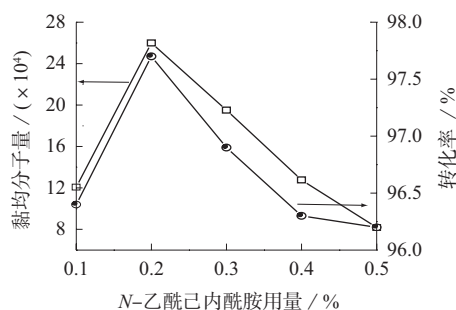


图2 N-乙基己内酰胺用量与 MCPA6 的分子量及转化率的关系

(2) 热性能分析。

图3为MCPA6的降温结晶曲线,相关参数列于表3。从表3可以看出,随着活化剂用量的增加,聚合物的结晶温度略有升高后趋于稳定,结晶度得到提高。这是由于活化剂用量的增大使得聚合物分子量减小,较短的分子链更易形成有序排列而进入晶格,结晶也更加完善,MCPA6的结晶度就更高。当N-乙基己内酰胺用量为0.1%时,结晶度较低可能是由于活化剂量过少导致部分单体未参加反应,残留的单体会破坏聚合物分子链的规整性并降低其结晶度。

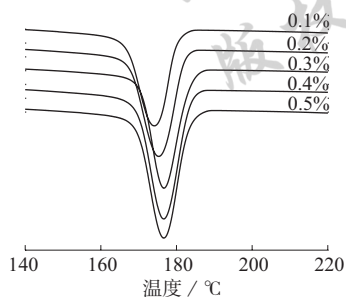


图3 MCPA6 的降温结晶曲线

表3 MCPA6 的 DSC 数据

项目	N-乙基己内酰胺用量 / %				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
结晶温度 / °C	174.1	175.3	176.6	176.6	176.6
结晶度 / %	22.2	23.6	25.7	25.7	26.3

(3) 吸水性。

MCPA6 分子链中含有强极性的酰胺键,使得链段具有较强的亲水性,分子链的长短、相互作用以及排列等均会对其吸水率造成影响。图4为不同N-乙基己内酰胺用量时MCPA6吸水率的变化曲线。由图4可以看出,MCPA6的吸水率随活化剂用量增大而先降后增,当N-乙基己内酰胺用量为0.3%时,吸水率达最小值3.2%,这主要是由于其分子量

较大,分子链间的相互作用强,同时具有较高的结晶度,晶区内紧密堆砌的分子链间易形成氢键而减少与水分子相互作用,使得吸水率最低。

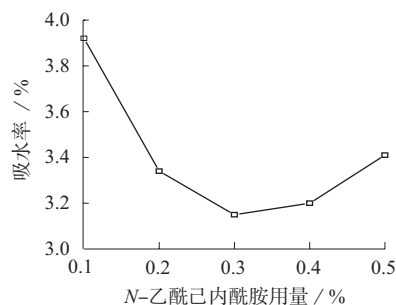


图4 MCPA6 的吸水率曲线

(4) 力学性能。

表4为MCPA6的力学性能测试结果。由表4可知,MCPA6的拉伸强度、断裂伸长率及冲击强度均随活化剂用量的增大而先增后减,当N-乙基己内酰胺用量为0.2%时,拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别达最大值,为71.5 MPa,232.9%和8.4 kJ/m²。这是由于此时其分子量最大,较长的分子链通过酰胺基团可在链间形成更多的氢键作用,还可通过分子链的缠结出现更多的构象而增加柔性,在受到应力时柔性链段易于运动,在形变过程中吸收能量,从而提高材料的冲击强度和断裂伸长率[17];较高的结晶度也使得晶区规整排列的分子链间作用力大,可阻碍分子链滑移;此外,在单体转化率高的情况下,避免了少量未反应单体在MCPA6基体内部形成严重缺陷,因而表现出优异的力学性能。

表4 MCPA6 的拉伸和冲击性能

N-乙基己内酰胺用量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0.1	67.6	183.0	7.8
0.2	71.5	232.9	8.4
0.3	71.0	209.4	7.6
0.4	65.3	201.7	7.2
0.5	63.7	197.3	6.9

3 结论

(1) 结合正交实验和单因素变量法得到的实验范围内己内酰胺阴离子聚合优化条件:聚合温度为180℃,模具保温时间为30 min,两步脱水温度分别为120℃和130℃,N-乙基己内酰胺用量为0.2%,NaOH用量为0.6%。

(2) 活化剂N-乙基己内酰胺用量是影响MCPA6分子量的主要因素。在实验范围内,当N-乙基己内酰胺用量为0.2%时,MCPA6综合性能最佳,此时聚合物的转化率、分子量及力学性能分别达

最大值。

参考文献

- [1] 陈绮虹,林轩,周红军.超韧耐磨 MC 尼龙的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2011,39(7):15-17.
Chen Qihong, Lin Xuan, Zhou Hongjun. Synthesis and properties of ultra-tough and wear-resistant MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7):15-17.
- [2] Farias-Aguilar J C, Ramirez-Moreno M J, Téllez-Jurado L, et al. Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na⁰ as catalyst[J]. Materials Letters, 2014, 136:388-392.
- [3] Pan Bingli, Li Ning, Chu Guangcheng, et al. Tribological investigation of MCPA6 reinforced by boron nitride of single layer[J]. Tribology Letters, 2014, 54(2):161-170.
- [4] Dencheva N, Denchev Z. Clay distribution and crystalline structure evolution in polyamide 6 / montmorillonite composites prepared by activated anionic polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):1 228-1 238.
- [5] 黄明越,王静,宦重阳,等.反应挤出 PA6 / SEBS 原位合金的制备与表征[J].塑料工业,2013(3):30-34.
Huang Mingyue, Wang Jing, Huan Chongyang, et al. Preparation and characterization of PA6 / SEBS in-situ blends prepared[J]. China Plastic Industry, 2013(3):30-34.
- [6] Yan Dongguang, Li Guang, Huang Mingyue, et al. Tough polyamide 6 / core-shell blends prepared via in situ anionic polymerization of ϵ -caprolactam by reactive extrusion[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(12):2 705-2 710.
- [7] Dencheva N, Denchev Z, Pouzada A S, et al. Structure-properties relationship in single polymer composites based on polyamide 6 prepared by in-mold anionic polymerization[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(20):7 260-7 273.
- [8] Yan Chun, Li Hongzhou, Zhang Xiaoqing, et al. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites[J]. Materials & Design, 2013, 46:688-695.
- [9] Ueda K, Nakai M, Hosoda M, et al. Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -caprolactam. mechanism and kinetics[J]. Polymer Journal, 1997, 29(7):568-573.
- [10] 周凤娟,张琳琪,王依民. MC 尼龙的合成研究[J].合成技术及应用,2012,27(2):1-6.
Zhou Fengjuan, Zhang Linqi, Wang Yimin. Synthesis of MC nylon[J]. Synthetic Technology & Application, 2012, 27(2):1-6.
- [11] 冯德才. MC 尼龙, MC 尼龙 / CaCO₃ 纳米复合材料的制备和性能研究[D].成都:四川大学,2006.
Feng Decai. Study on synthesize and properties of MC nylon and MC nylon / CaCO₃ nanocomposites[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [12] Cartledge H C Y, Baillie C A. Studies of microstructural and mechanical properties of nylon / glass composite Part I. The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(20):5 099-5 111.
- [13] Van Rijswijk K, Bersee H E N, Jager W F, et al. Optimisation of anionic polyamide-6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(6):949-956.
- [14] 刘耀驰.刚性大分子活化剂阴离子接枝 PA6 的制备与性能[D].长沙:湖南大学,2008.
Liu Yaochi. Preparation and properties of graft copolymers of rigid macroactivators and polyamide 6 by anionic polymerization[D]. Changsha: Hunan University, 2008.
- [15] Ueda K, Yamada K, Nakai M, et al. Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -caprolactam [J]. Polymer Journal, 1996, 28(5):446-451.
- [16] Ueda K, Hosoda M, Matsuda T, et al. Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -caprolactam. formation of cyclic oligomers[J]. Polymer Journal, 1998, 30(3):186-191.
- [17] 林轩,周红军,尹国强,等.单体浇铸聚酰胺 6-聚醚嵌段共聚物 / 纳米炭黑复合材料的制备及其非等温结晶行为的研究[J].中国塑料,2010,24(7):19-23.
Lin Xuan, Zhou Hongjun, Yin Guoqiang, et al. Preparation of monomer casting polyamide 6-polyether block copolymer nano-carbon black composites and their non-isothermal crystallization behavior[J]. China Plastics, 2010, 24(7):19-23.

卫星能源拟建年产 45 万 t 丙烯二期项目

卫星石化 7 月 18 日发布定增预案,非公开发行股票募集资金总额不超过 30 亿元,扣除发行费用后将用于卫星能源年产 45 万 t 丙烯二期项目、卫星石化年产 12 万 t 高吸水性树脂 (SAP) 扩建项目以及补充流动资金、偿还银行贷款。

卫星能源年产 45 万 t 丙烯二期项目总投资金额约为 21.98 亿元,拟在平湖市独山港区石化工业园建设,该项目拟采用美国 UOP 丙烷脱氢制丙烯技术,。目前,卫星石化已拥有一套年 45 万 t 丙烯装置,并于 2014 年 8 月一次性投产成功,运行效益良好。

卫星石化 SAP 扩建项目总投资金额为 7.92 亿元,拟在嘉兴市南湖区功能性高分子材料产业发展规划地块建设。项目采用水溶液法制备高吸水性树脂,建成后主要生产 12 万 t/a SAP 产品及 1 920 t/a 甲醇副产品。

公司表示,本次募投项目顺利实施后,将进一步扩大上游丙烯和下游高吸水性树脂的生产能力。上游丙烯和下游高吸水性树脂与公司原有业务相比,具有技术含量高、业务附加值高、市场前景广阔等特点。募投项目的建成将丰富下游高成长性产品体系,有助于公司产业链一体化构建。

(中化新网)