

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.007

阴离子原位聚合橡胶改性尼龙6的形态结构^{*}

赵洪凯,王洪里

(吉林建筑大学材料科学与工程学院,长春 130118)

摘要:采用HDI脲二酮接枝端羟基聚丁二烯液体橡胶(HTPB),再用己内酰胺封端异氰酸酯基团,制得橡胶改性剂,通过阴离子聚合制得液体橡胶改性尼龙(PA6)树脂。分析表明,HDI脲二酮接枝到HTPB的羟基上后被己内酰胺成功封端,进而阴离子聚合生成橡胶改性PA6共聚物。冲击断面分析,当橡胶质量分数高于15%以后,改性PA6树脂表现出明显的韧性断裂,脆断后甲苯刻蚀表明,随着橡胶活化剂含量增加,未参与聚合橡胶含量增加,导致橡胶微相尺寸变大且均匀性下降。在180℃条件下,聚合生成橡胶改性PA6树脂表现为 α 晶型,橡胶的加入并没有改变PA6的晶型;树脂熔融再速冷结晶后,PA6以亚稳定 γ 晶型为主,随着橡胶含量的增加, α 晶型明显增强,说明橡胶相的存在有助于形成较稳定的 α 晶型。

关键词:己内酰胺;尼龙6;阴离子;原位聚合;液体橡胶;形态结构

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0027-04

Morphological Structure of Rubber-Modified Nylon-6 Prepared by Anionic In-situ Polymerization

Zhao Hongkai, Wang Hongli

(College of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118, China)

Abstract: The rubber modifier was prepared by grafting on hydroxyl-terminated liquid polybutadiene rubber(HTPB) with HDI urea diketone and blocking the isocyanate group with caprolactam, and the liquid rubber-modified nylon-6 resin was prepared by the anionic polymerization. The infrared analysis shows that HDI urea diketone is successfully blocked by caprolactam after grafting on hydroxyl of HTPB, and then, the rubber-modified nylon copolymer is generated by the anionic polymerization. After the impact section analysis, when the rubber content is higher than 15%, the modified nylon resin shows the obvious ductile fracture, the toluene etching after the brittle failure shows that the rubber which does not participate in the polymerization is increased when the content of the rubber activator is increased, which causes that the micro-phase size of the rubber is increased and the uniformity is reduced. At 180℃, the rubber-modified nylon 6 resin generated by the polymerization shows α crystal form, and the addition of the rubber does not changed the crystal form of the nylon 6; after the resin is molten and subjected to the cold crystallization rapidly, the crystal form of nylon 6 is mainly metastable γ crystal form, and as the rubber content is increased, α crystal form is obviously enhanced, which shows that the existence of the rubber phase is beneficial to form the stable α crystal form.

Keywords: caprolactam; nylon 6; anionic; in situ polymerization; liquid rubber; morphological structure

尼龙(PA)6存在干态和低温下冲击强度偏低等缺点,采用橡胶等聚合物接枝活性官能团,再与PA6共混改性^[1-4],随着改性成分增加相分离也越来越严重,力学性能一般。此外,常采用弹性体或橡胶改性阴离子聚合PA6,改性树脂具有综合性能优异、价格低、加工性能优良等特点。弹性体一般为聚氧丙烯、聚乙二醇(PEG)、四氢呋喃等不同类型的聚醚^[5-7];或者采用橡胶预聚物改性PA6树脂,如丁腈橡胶(ATBN)^[8]、聚丁二烯(HTPB)^[9]等。笔者采用端羟基聚丁二烯液体橡胶接枝异氰酸酯,采用己内酰胺封端制备具有端酰基己内酰胺的聚丁二烯橡胶大分子活化剂,将大分子活化剂溶入己内酰胺单体中制备

橡胶改性PA6,之后分析橡胶改性PA6树脂的形态学。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:工业级,保定市满城昌盛塑料厂;

NaOH、异丙醇:试剂级,吉林省昊迪化学试剂经销有限责任公司;

HDI脲二酮(Desmodur N 3400):NCO含量 $(21.8 \pm 0.7)\%$,德国拜耳公司;

^{*} 住房和城乡建设部科学技术计划项目(2014-K4-026)

联系人:赵洪凯,教授,硕士生导师,从事复合材料研究

收稿日期:2016-02-25

端羟基聚丁二烯橡胶 (HTPB): 工业级, HTPB- I 型, 羟值为 1.31 mmol/g , 数均分子量 M_n 为 $1600 \sim 2300$, 淄博齐龙化工有限公司;

甲苯、丙酮、异丙醇: 分析纯, 吉林省昊迪化学试剂经销有限责任公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum One 型, 美国 PE 公司;

傅立叶变换衰减全反射红外光谱 (ATR-IR) 仪: Vertex 70 FTIR 型, 德国 BRUKER 公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D8 ADVANCE 型, 德国 BRUKER 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): 1450 型, 德国 LEO 公司。

1.3 试样制备

(1) 原料处理。

将甲苯用前经 4A 的分子筛干燥, 蒸馏提纯;

在丙酮中加入 KMnO_4 直至液体呈粉红色, 放置 3~4 d, 之后加入无水硫酸钙进行脱水, 蒸馏提纯;

溴甲酚绿指示剂: 0.1 g 溴甲酚绿溶于 100 mL 体积分数为 20% 乙醇中; 0.1 mol/L 丙酮/二正丁胺溶液: 将 2.60 g 二正丁胺溶于丙酮中, 移入 200 mL 容量瓶中, 采用丙酮稀释到刻度, 摇匀, 避光保存, 现配现用。

(2) 酰基己内酰胺封端的聚丁二烯橡胶活化剂制备。

称取 HDI 脲二酮 310 g 溶于甲苯溶剂, 并注入三口烧瓶中, 缓慢加入 HTPB- I 橡胶预聚物 80 g, 之后升温 80°C 反应 3 h, 直至羟基反应完全。称取己内酰胺 113 g, 熔融抽真空除去少量的水分后, 加入到上述体系中, 温度控制在 100°C 反应 2 h, 升温至 130°C 反应, 采用丙酮-二正丁胺滴定法测定异氰酸酯反应完全, 结束反应。加入异丙醇溶剂使接枝酰基己内酰胺的橡胶大分子沉淀出来, 放置过夜, 用异丙醇冲洗数次, 除去小分子物质。将得到的产物置入反应瓶真空除去甲苯、异丙醇以及少量的水分, 最终得到酰基己内酰胺封端的 HTPB- I 型活化剂。

(3) 橡胶共聚改性 PA6 的制备。

准确计量己内酰胺 (占总单体质量的 80%) 和橡胶活化剂 (占总单体质量的 10%~20%), 混合均匀后, 于 130°C 真空去除微量水分; 剩余己内酰胺单

体 (占总单体质量的 20%) 中加入 NaOH (占总单体质量的 0.3%) 催化剂, 于 130°C 反应生成活性阴离子; 之后混合均匀、常压浇铸, 180°C 绝热保温条件下维持聚合反应 30 min, 然后逐渐冷却脱模得制品。

1.4 分析表征

FTIR 分析: 将聚丁二烯橡胶及酰基己内酰胺封端的聚丁二烯橡胶液体分别涂于 KBr 压片上, 采用 FTIR 仪分析。

ATR-IR 分析: 将 PA6 及橡胶改性 PA6 热压制成薄膜, 进行 ATR-IR 分析, 扫描 256 次, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

WAXD 分析: 将 PA6 及橡胶改性 PA6 树脂在 N_2 保护下, 于 250°C 熔融 5 min 后压片, 迅速冷却至室温, 样品尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 射线 (40 kV , 200 mA), $\lambda=0.154 \text{ nm}$, 角度范围为 $5^\circ \sim 40^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

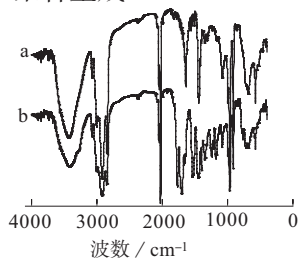
SEM 分析: 将 PA6 及改性 PA6 试样浸在液氮中脆断, 断口用丙酮清洗, 置于 120°C 甲苯溶剂中刻蚀 2 h, 断面喷金后采用 SEM 观察基体中的橡胶分散状态; 将试样制备成缺口试样, 冲断后喷金, 采用 SEM 观察断面断裂情况并拍照。

2 结果与讨论

2.1 橡胶活化剂预聚物表征及橡胶改性 PA6 分析

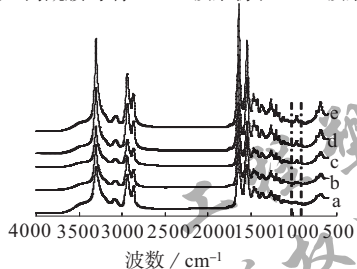
HTPB 活性高, 无需催化剂就能够与异氰酸酯反应, 用己内酰胺封端处理, 之后进行 FTIR 分析, 如图 1 所示。图 1 的 a 曲线谱图中, $3080, 3020, 1830, 1641, 1424, 1000, 912, 690 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰较强, 说明实验所使用的 HTPB 含有较多 1,2 加成结构; $3020, 970 \text{ cm}^{-1}$ (反式烯碳上质子的面外摇摆振动) 吸收峰较强, 说明 HTPB 亦含有较多反式 1,4 加成结构; 顺式 1,4 加成结构的吸收峰位于 $3020, 1660, 1410, 730 \text{ cm}^{-1}$, 但吸收峰比较弱, 说明 HTPB 含有较少顺式 1,4 加成结构; 3356 cm^{-1} 为 HTPB 的 $-\text{OH}$ 的特征谱带。图 1 的 b 曲线谱图中 $3365, 1701 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{NH}$ 基团的伸缩振动、 1539 cm^{-1} 处为 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动所引起; NHCO 的羰基伸展振动吸收一般在 1768 cm^{-1} , 为 NHCO 伸缩振动特征谱带, 1658 cm^{-1} 为叔酰胺上 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 说明己内酰胺已与预聚物中的 $-\text{NCO}$ 发生反应, 在 2270 cm^{-1} 没有 $-\text{NCO}$ 的吸收峰, 说明 $-\text{NCO}$ 已被封闭起来。以上分析说明 HTPB 与 HDI 脲二酮发生反应, 同时采用己内酰胺封端成功。

图2是阴离子合成PA6及HTPB共聚改性PA6的ATR-IR谱图,PA6的酰胺基团特征吸收谱带(如 3300 cm^{-1} 的N—H伸缩振动, 1631 cm^{-1} 的酰胺吸收带Ⅰ, 1536 cm^{-1} 的酰胺吸收带Ⅱ, 1259 cm^{-1} 的酰胺吸收带Ⅲ, 2931 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的亚甲基伸缩振动峰)位置非常明显;同时可以看出,在 966 cm^{-1} 多了一个聚丁二烯橡胶的反射峰,且随着HTPB用量的增加,峰逐渐变强,可以证明活性预聚体通过阴离子聚合生成PA6-HTPB-PA6的共聚物。



a—HTPB; b—N-酰基己内酰胺封端 HTPB 预聚物

图1 N-酰基己内酰胺封端 HTPB 预聚物、HTPB 预聚物 FTIR 谱图



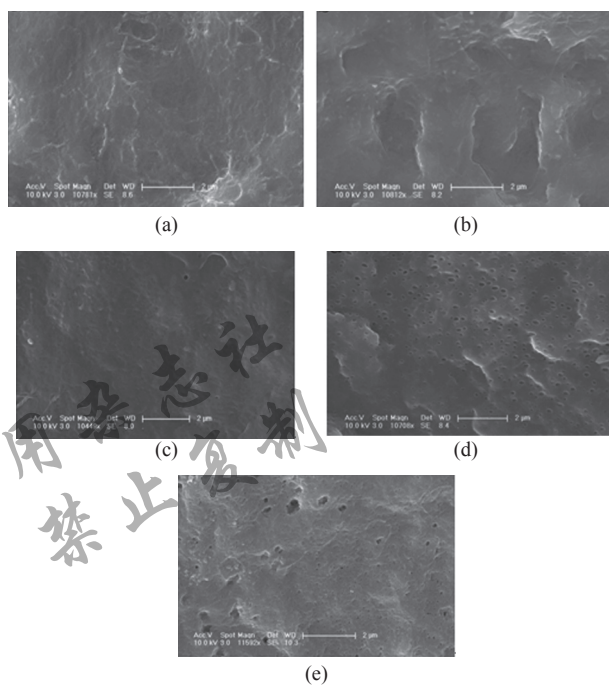
a—PA6; b—PA6/HTPB=100/5; c—PA6/HTPB=100/10;
d—PA6/HTPB=100/15; e—PA6/HTPB=100/20

图2 PA6及橡胶改性PA6的ATR-IR谱图

2.2 橡胶改性PA6分散形态及冲击断面分析

在聚合反应过程中,随PA6分子链的生成,橡胶相与PA6溶解度参数相差较大导致发生微相分离,橡胶相将原位均匀分布在PA基体中,类似于SBS两相分布。图3为PA6及橡胶改性PA6刻蚀形态SEM照片。图3a为纯PA6树脂的断面形态,经过甲苯溶剂刻蚀,表面并没有任何变化;图3b为橡胶质量分数为5%的改性PA断面形态,发现断面很难看到橡胶相刻蚀痕迹,分析橡胶通过共价键结合,非常均匀地分散于基体中,同时因为橡胶相含量过低,不足以形成微相;图3c为橡胶质量分数为10%的改性PA断面形态,发现极其轻微断面橡胶相刻蚀痕迹,橡胶相含量增加,阴离子快速聚合时部分橡胶来不及反应或者是部分橡胶未能接枝上活性基团导致形成微相,甲苯刻蚀后产生微孔;图3d为橡胶质量分数为15%的改性PA6断面形态,明显发现断面橡胶相刻蚀痕迹,橡胶相含量的增加使

微相尺寸进一步变大,甲苯刻蚀后产生较多刻蚀坑,但尺寸非常细小均匀,说明橡胶能够形成微相均匀分散于基体中;图3e为橡胶质量分数为20%的改性PA6的断面形态,断面橡胶相刻蚀痕迹愈发明显,尺寸变大且不均匀,说明未参与聚合橡胶含量进一步增加,且形成较大微相、并不能均匀地分散于基体中。



a—PA6; b—PA6/HTPB=100/5; c—PA6/HTPB=100/10;
d—PA6/HTPB=100/15; e—PA6/HTPB=100/20

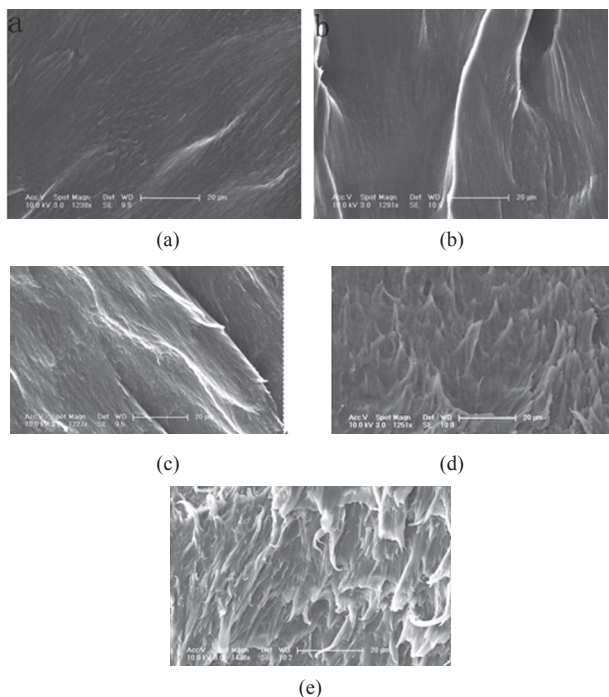
图3 PA6及橡胶改性PA6刻蚀形态SEM照片

冲击断面粗糙的程度可以反映PA6及改性PA6树脂在冲击作用下,其裂纹扩展的状况。图4为PA6及橡胶改性PA6断面形态SEM照片。由图4可知,纯PA6分子链排布比较规整,具有相对较高的结晶度,外力冲击下无法及时耗散能量,产生银纹并迅速扩展变成大裂纹,进而树脂很快发生断裂,表现出脆性,冲击断面相对光滑;而当树脂中橡胶含量增加时,其冲击断面与纯PA6相比要粗糙许多,尤其是当橡胶质量分数高于15%以后,树脂表现出明显的韧性断裂。分析认为橡胶的加入,在外力作用下分子链能够松弛并发生剪切屈服,使冲击能量得以耗散。

2.3 橡胶改性PA6结晶形态及球晶形态分析

PA6为多晶型结晶聚合物,根据结晶条件不同呈现出 α 和 γ 晶体结构。图5为不同含量的液体橡胶原位聚合改性PA6切片的WAXD谱图。

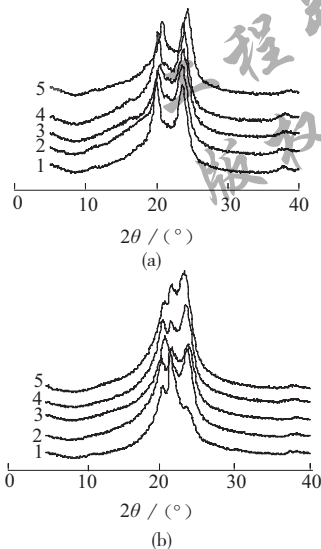
由图5a可知,在 20.5° 、 23.6° 附近出现 α 晶型



a—PA6 ; b—PA6 / HTPB=100 / 5 ; c—PA6 / HTPB=100 / 10 ;

d—PA6 / HTPB=100 / 15 ; e—PA6 / HTPB=100 / 20

图4 PA6及橡胶改性PA6断面形态SEM照片



1—PA6 ; 2—PA6 / HTPB=100 / 5 ; 3—PA6 / HTPB=100 / 10 ;

4—PA6 / HTPB=100 / 15 ; 5—PA6 / HTPB=100 / 20

a—阴离子聚合后切片分析 ; b—速冷压片分析

图5 不同含量的液体橡胶原位聚合改性PA6切片的WAXD谱图
双峰,没有发现新的衍射峰,这说明橡胶预聚体的引入,并没有改变PA6高温聚合后结晶形态;同时可以看出液体橡胶质量分数在0%~15%范围内,基本上没有改变PA6的 α 晶型的衍射角位置,橡胶质量分数达20%时,晶面(002+202与200)谱峰向高角度位移,可能是橡胶使PA6分子链晶面间距减

小,发生了取向性收缩;橡胶体的混入,使 α 晶型衍射峰的强度降低,说明橡胶体的加入影响了 α 晶型的形成。图5b为不同含量的液体橡胶原位聚合改性PA6切片后,高温熔融再速冷的WAXD谱图。可以看出PA6分子链在速冷时存在更多的 γ 晶型,说明分子链在冷却过程中来不及规整排列,形成亚稳定晶型;随着橡胶含量的增加, α 晶型衍射峰明显增强,使PA6的晶型由较强的 γ 晶型转变为 γ 晶型和 α 晶型两种结晶混合并存,进而转变为较强的 α 晶型,说明橡胶柔性链段的存在,使分子链活动能力变强,能够在较短时间内规整排列,形成较稳定的 α 晶型。

3 结论

(1) 断面形态分析表明,橡胶质量分数小于5%时,PA6树脂表现出脆性断裂,冲击断面相对光滑;橡胶质量分数大于15%时,在外力作用下分子链能够松弛并发生剪切屈服,PA6树脂表现出明显的韧性断裂。

(2) 在聚合反应过程中,橡胶活化剂质量分数小于10%时,断面橡胶相刻蚀极其轻微,说明橡胶活化剂几乎全部能够参与聚合,微相分离不明显;橡胶活化剂质量分数大于15%时,部分橡胶活化剂在快速聚合时并不能参与聚合,以游离态分散于橡胶相中,且随橡胶量增加而尺寸变大且不均匀。

(3) 高温聚合时,液体橡胶并没有改变PA6树脂的 α 晶型结构,当改性树脂熔融再速冷结晶时,因为橡胶分子链活动能力强,有利于PA分子链形成较稳定的 α 晶型。

参考文献

- [1] Oommen Z, Zachariah S R, Thomas S, et al. Melt rheology and morphology of uncompatibilized and in situ compatibilized nylon-6 / ethylene propylene rubber blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(1): 252-264.
- [2] 谭天义,施德安. 低分子量马来酸酐化聚丁二烯橡胶改性聚丙烯增韧尼龙6的性能[J]. 胶体与聚合物, 2013, 31(1): 29-32.
Tan Tianyi, Shi Dean. Property of maleated low molecular weight polybutadiene functionalized PP toughening PA6[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2013, 31(1): 29-32.
- [3] 张世甲,伍社毛,邢立华,等. 动态硫化丁腈橡胶/尼龙6热塑性弹性体的制备及性能[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(2): 137-142.
Zhang Shijia, Wu Shemao, Xing Lihua, et al. Preparation and properties of nitrile rubber / nylon 6 thermoplastic elastomers by dynamic vulcanization[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(2): 137-142.

(下转第34页)

厚度比常规管道包覆玻璃棉厚度减少 20%,比常规管道包覆岩棉厚度减少 25.8%。

3 结论

(1) 新型中空 PP-R 管表面温度和热损 (热流量) 均低于常规管道包覆玻璃棉和岩棉的表面温度和热损,新型中空结构相较于常规管道包覆玻璃棉、岩棉,具有良好的保温绝热性能,能够用于管道工质保温。

(2) 无论是在常年运行工况还是季节运行工况下,管道极大允许热损时,新型中空无规共聚聚丙烯管中空保温结构厚度都远小于同工况下的常规管道包覆玻璃棉、岩棉的厚度,理论上表现出良好的应用前景。

参考文献

- [1] 徐龙. 新型热力管道保温结构效果研究 [J]. 上海节能, 2015, 34(10):552-554.
Xu Long. Study on the effect of new type heat pipe insulation structure[J]. Shanghai Energy Conservation, 2015, 34(10):552-554.
- [2] 章劲文, 万超举. 新型中空围护结构供热管道的保温性能 [J]. 建筑热能通风空调, 2000, 19(1):41-42.
Zhang Jinwen, Wan Chaoju. Characteristic of a new type of hollow thermal insulation used for heat-supply piping[J]. Building Energy & Environment, 2000, 19(1):41-42.
- [3] 邹华生, 钟理, 伍钦. 流体力学与传热 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2004.
Zou Huasheng, Zhong Li, Wu Qin. Fluid mechanics and heat transfer[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2004.
- [4] 邓月超, 赵耀华, 全贞花, 等. 微热管阵列平板太阳能集热器中空保温层优化 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(5):268-274.
Deng Yuechao, Zhao Yaohua, Quan Zhenhua, et al. Optimization of hollow insulation layer for flat plate solar collector based on micro heat pipe array[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(5):268-274.
- [5] 郑大宇, 陈鑫. 中空玻璃的保温方法和实验研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2011 (6):739-742.
Zheng Dayu, Chen Xin. Study on energy-saving method of insulating glass[J]. Journal of Harbin University of Commerce: Natural Sciences Edition, 2011(6):739-742.
- [6] 王厚华, 黄春勇. 中空玻璃空气夹层内的自然对流换热 [J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2009, 32(7):809-814.
Wang Houhua, Huang Chunyong. Natural convection heat transfer in the air-layer of insulating glass[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2009, 32(7):809-814.
- [7] 吴国忠, 曲娜, 顾晓东, 等. 中空玻璃多场耦合传热过程数值模拟 [J]. 大庆石油学院学报, 2009, 33(2):84-87.
Wu Guozhong, Qu Na, Gu Xiaodong, et al. Numerical simulation of heat transfer to insulating glass in multiple coupled fields[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2009, 33(2):84-87.

中国林科院研发出高性能重组木制造技术

中国林业科学研究院自主研发的高性能重组木制造技术成果已通过专家鉴定。高性能重组木是以人工林木材为原料,以细胞为基本单元,通过定向重组与树脂复合而成的一种新型高性能天然高分子复合材料,可克服人工林木材径级小、材质软、强度低和材质不均等缺陷,具有性能可控、结构可设计、规格可调等特点,是小材大用、劣材优用的有效途径之一,是目前天然高分子材料领域研究的前沿和热点之一。

一。该院研发的高性能重组木制造技术,突破了传统以小径木为单元的疏解技术,利用木材加工后剩余的边角料,进行定向分离疏解,实现单板定向线裂纤维化分离,优化重组木结构。研发了负压逆向导入、真空加压导入、胶粘剂可控导入技术,解决了木束浸胶不均问题。高性能重组木具有强度高、耐腐蚀性强和耐候性好等优点,在建筑材料、园林景观材料、包装材料和家具等高性能结构材料领域具有广泛的应用前景。
(工程塑料网)

(上接第 30 页)

- [4] 刘典新, 王彩红, 李诚, 等. PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料的结构与性能 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(4):1-4.
Liu Dianxin, Wang Caihong, Li Cheng, et al. Structure and properties of PA6 / EP / LiCl / SiO₂ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4):1-4.
- [5] Kim K J, Hong D S, Tripathy A R, et al. Toughening and phase separation behavior of nylon 6-PEG block copolymers and in situ nylon 6-PEG blend via in situ anionic polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(7):1 285-1 303.
- [6] Petrov P, Gancheva V, Philipova T, et al. Synthesis of nylon-6 triblock copolymers with bifunctional polymeric activators[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38(22):4 154-4 164.
- [7] Tsui S W, Johnson A F. Thermal behaviour of nylon 6-poly(ether-esteramide) block copolymers[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30 (23):5 967-5 972.
- [8] Meng-Song Yn, Chen-Chi M Ma. Poly(caprolactam)-poly(butadiene-co-acrylonitrile) block copolymers: I. Synthesis, characterization, mechanical properties, and morphology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53(2):213-224.
- [9] Petrov P, Jankova K, Mateva R. Polyamide-6-b-polybutadiene block copolymers: Synthesis and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89 (3):711-717.