

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.004

聚丁二烯嵌段共聚改性 MC 尼龙的研究

李枫¹, 张家山², 邱桂学¹

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042; 2. 淄博蓄电池厂火炬工贸总公司, 淄博 255056)

摘要:以聚丁二烯和异氰酸酯为原料合成大分子预聚体活化剂,在该活化剂存在下引发己内酰胺阴离子开环聚合,合成了聚丁二烯改性铸型(MC)尼龙,探讨了大分子活化剂分子量及用量对改性后 MC 尼龙分子量、结晶度和力学性能的影响。结果表明,大分子活化剂用量对材料的结晶度有明显的影响;引入大分子活化剂对 MC 尼龙材料的冲击强度有明显的改善。

关键词: MC 尼龙; 聚丁二烯; 嵌段共聚物; 改性

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0017-04

Study on the Properties of Monomer Cast Nylon Modified by Block Copolymerized Polybutadiene

Li Feng¹, Zhang Jiashan², Qiu Guixue¹

(1. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Storage Battery Factory in Zibo Torch Industry Corporation, Zibo 255056, China)

Abstract: Polybutadiene and isocyanate were used as raw materials to synthesize macromolecule prepolymer activator, then the ring opening polymerization of caprolactam anion was initiated in the presence of the activator and MC nylon modified by polybutadiene was synthesized. The effects of the activator molecular weight and content on the molecular weight, crystallinity degree and mechanical properties of modified MC nylon materials were studied. The results showed the content of macromolecular activator had a significant impact on the crystallinity degree of MC nylon materials, the impact strength of MC nylon was dramatically improved when the macromolecular activator was added.

Keywords: MC nylon; polybutadiene; block copolymer; modification

铸型(MC)尼龙是通过阴离子催化己内酰胺(CL)开环聚合合成的一种大型工程塑料^[1]。它具有拉伸强度和弯曲强度等力学性能好、耐磨自润滑、耐化学腐蚀性等优点^[2],但普通 MC 尼龙的冲击性能不理想,使材料呈现较大的脆性,尤其是在低温条件下易脆裂,从而使其应用领域受到一定的限制。所以,对 MC 尼龙进行改性,提高其综合性能是重要的研究方向^[3-6]。

MC 尼龙通过阴离子聚合制备,合成过程中各种反应条件对制品的形态和性能会产生很大的影响,其中引发剂和活化剂的用量对材料性能有极为重要的影响。引发剂主要影响聚合反应速度,活化剂主要影响材料的分子量^[1]。

笔者利用含有双端羟基的聚丁二烯(PB)预聚体,与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应生成大分子活化剂,然后在碱性阴离子催化条件下与 CL 进行共聚,研究了活化剂分子量的大小及用量对 PB 嵌段共聚改性 MC 尼龙材料综合性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

CL: 化学纯,北京化工厂;
TDI: 分析纯,上海试剂一厂;
氢氧化钠: 分析纯,北京化工厂;
端羟基 PB: $M_n=500 \sim 10\,000$, 北京化工厂;
甲苯: 分析纯,北京化工厂;
其它配合剂均为市售工业产品。

1.2 主要仪器及设备

双辊筒塑炼机: SK-160B 型,上海橡胶机械厂;
平板硫化机: XLZ-25T 型,青岛第三橡胶机械厂;

气压自动切片机: GT-7016-AR 型,高铁检测仪器有限公司;

橡胶硬度计(邵氏 A): CYX-A 型,上海险峰电影机械厂;

联系人: 邱桂学,工学博士,从事聚合物改性研究工作

收稿日期: 2012-03-13

差示扫描量热(DSC)仪:DSC204F1型,德国耐驰公司;

拉力试验机:AI-7000M型,高铁科技股份有限公司。

1.3 PB嵌段共聚改性MC尼龙的制备

(1)大分子活化剂的合成

将一定量TDI与已脱水的端羟基PB混合、搅拌,反应温度保持在90℃左右,反应时间以产物中异氰酸酯(—NCO)含量达到设定值为准。

(2)嵌段共聚物的合成

称取一定量的CL于250 mL的三口烧瓶中,温度约为120℃,抽真空约10 min,然后将2/3体积的CL与定量的大分子活化剂混合;剩余的CL与定量的催化剂氢氧化钠混合,待氢氧化钠反应完毕后,两个反应瓶同时抽真空脱水,温度约为120℃,约10 min。最后将催化剂瓶中的产物转入另一反应瓶,搅匀,浇铸到预热至170℃的模具内聚合20 min,冷却后脱模,得到聚丁二烯嵌段共聚改性MC尼龙材料。

1.4 性能测试

(1)大分子活化剂分子量确定

取一定量的大分子活化剂向其中加入定量的二正戊胺甲苯溶液,使其溶解,滴入1~2滴溴酚兰乙醇溶液约为1 g/L,用0.1 mol/L盐酸滴定,溶液由兰变黄,即为滴定终点,同时做空白实验。用下式计算—NCO的质量分数:

$$\text{—NCO}\% = \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times M_{\text{—NCO}}}{W} \times 100\%$$

大分子活化剂的分子量 M_n 为:

$$M_n = \frac{n \times M_{\text{—NCO}}}{\text{—NCO}\%}$$

式中: V_{HCl} ——滴定二正戊胺和空白滴定时盐酸用量的差值;

N_{HCl} ——盐酸浓度;

$M_{\text{—NCO}}$ ——NCO单元的摩尔质量;

W ——预聚体的质量;

n ——预聚体分子所带的—NCO数量,此处为2。

(2)拉伸强度及断裂伸长率按GB/T 1040.1-2006测试,拉伸速率50 mm/min;

(3)冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试;

(4)硬度按GB 11204-1989测试;

(5)DSC测试,试样50℃真空干燥48 h,再进

行测试。升温、降温扫描速度20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 大分子活化剂对MC尼龙分子量的影响

为确定大分子活化剂对MC尼龙分子量的影响,首先对大分子活化剂的分子量进行了测定,采用上述的滴定方法,测定出不同—NCO/—OH比例的大分子活化剂分子量,如表1所示。

表1 不同—NCO/—OH比例的大分子活化剂分子量

—NCO/—OH比例	—NCO/%	M_n
1.3	0.73	11 500
1.5	2.12	3 900

在确定大分子活化剂的分子量大小之后,需进一步确定加入大分子活化剂后的MC尼龙体系的分子量的大小。分子量对聚合物的物理性能有很大的影响,因此确定共聚物分子量十分必要,按照高分子理论中,当结晶聚合物的单体与另一单体进行共聚时,如果这个共聚单体本身不能结晶,或者本身虽能结晶,但不能进入原结晶聚合物的晶格,与其形成共晶,则生成共聚物的结晶行为将发生变化。如果将另一单体当作杂质处理,共聚物的分子量对熔点的影响可以表示为^[7]:

$$\frac{1}{T'_m} - \frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H_u} \times \frac{2}{X_n}$$

式中: T'_m , T_m 分别为共聚物、原聚合物的熔点, ΔH_u 为每摩尔重复单元的熔融热, X_n 为共聚物中聚己内酰胺段的数均聚合度;

对于PB-尼龙共聚体系, $T_m = 495.4 \text{ K}$, $\Delta H_u = 17999.8 \text{ J/mol}$, $R = 8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ 。

通过测定嵌段共聚物体系的熔点,再根据上述公式,可大致计算得到嵌段共聚物中尼龙的分子量及体系中共聚物的分子量,如图1所示。

从图1可知,随着大分子活化剂含量的增加,共聚物中PA段的分子量下降。这可能是由于随着大分子活化剂用量的增加,活性中心增加,导致共聚物中PA的分子量下降。当用量相同时,不同的活化剂分子量对共聚物中PA的分子量影响程度是不一样的。当分子量为3900的大分子活化剂嵌段共聚物的质量分数从0增至10%时,尼龙的分子量从14200降到2400,下降5.9倍;而当分子量为11500的大分子活化剂的质量分数从0增加至10%时,尼龙的分子量从14200下降到5800,下降2.4倍。可能是因为大分子活化剂分子量小,其摩尔质量也小,单位质量中所含—NCO末端基浓度增加,即活性中心增加,使共聚物中尼龙段的分子量降低

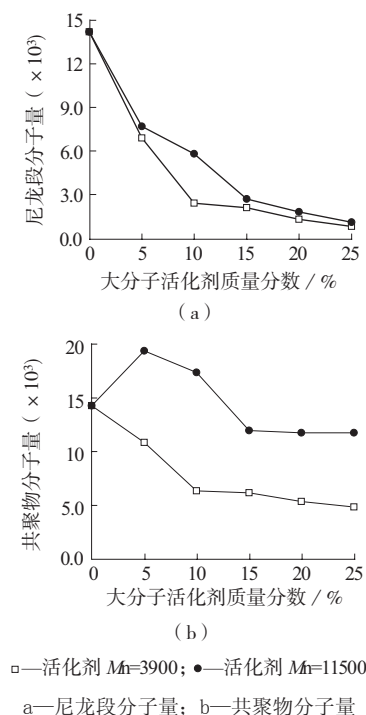


图1 大分子活化剂用量对共聚物中尼龙段、共聚物分子量的影响

更多。由图 1b 看出,大分子活化剂对共聚物的分子量也有较明显的影响:对于分子量为 3900 的大分子活化剂,随其用量的增加,共聚物分子量下降;而对于分子量为 11500 的大分子活化剂,共聚物的分子量随其用量的增加呈现先升高后下降的趋势。

由此可见,大分子活化剂的分子量大小、用量多少对共聚物中 PA 及共聚物的分子量有较大影响,并将最终影响共聚物聚集态及其性能。

2.2 大分子活化剂对 MC 尼龙结晶度的影响

结晶度提高,有利于提高材料的部分力学性能及耐热性、耐溶剂侵蚀性等,但高结晶度使高分子材料呈现出较大的脆性,从而使其应用受到一定限制。因此,利用 PB 嵌段共聚改性 MC 尼龙以改善 MC 尼龙的冲击强度,采用 DSC 研究了大分子活化剂对 MC 尼龙结晶度的影响,如图 2 所示。

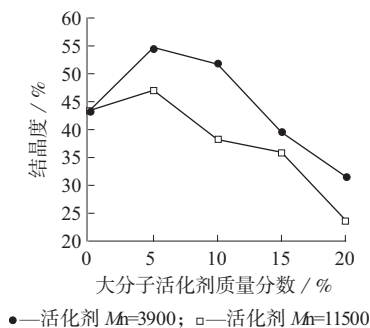


图2 大分子活化剂用量对 MC 尼龙结晶度的影响

从图 2 可以看出,无论是选用分子量为 3900,还是选用分子量为 11500 的大分子活化剂改性 MC 尼龙,随着大分子活化剂用量的增加, PB 嵌段改性 MC 尼龙材料的结晶度先增加后减小。

当大分子活化剂质量分数为 20% 时,其分子量分别为 3900,11500 时改性 MC 尼龙的结晶度分别比未改性 MC 尼龙的结晶度下降 45.2%,27.2%。显然,分子量小的大分子活化剂对 MC 尼龙结晶度影响更大。

根据图 2 还发现,使用少量的大分子活化剂可以使改性的 MC 尼龙材料的结晶度增加。选用分子量为 3900 的大分子活化剂,在其质量分数为 5% 时,改性 MC 尼龙结晶度高于未改性 MC 尼龙,增加幅度为 8.3%;选用分子量为 11500 的大分子活化剂,当活化剂的质量分数为 5%,10% 时,改性 MC 尼龙结晶度均高于未改性 MC 尼龙,增加幅度分别为 26.0%,19.1%。

MC 尼龙材料的 T_m 、熔融焓 (ΔH_m) 分别如表 2、表 3 所示。

表2 分子量为 3900 的大分子活化剂对 MC 尼龙结晶度的影响

活化剂质量分数 / %	0	5	10	15	20	25
$T_m / ^\circ\text{C}$	220.6	218.1	211.8	210.6	203.3	193.1
$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	89.0	96.2	78.3	73.5	48.8	59.4
结晶度 / %	43.4	47.0	38.2	35.9	23.8	29.0

表3 分子量为 11500 的大分子活化剂对 MC 尼龙结晶度的影响

活化剂质量分数 / %	0	5	10	15	20	25
$T_m / ^\circ\text{C}$	220.6	219.1	218.7	213.1	208.5	201.0
$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	89.0	88.3	112.0	72.8	64.7	51.4
结晶度 / %	43.4	54.7	51.7	36.5	31.6	25.1

由表 2、表 3 可看出,无论选用分子量为 3900 时,还是选用分子量为 11500 的大分子引发剂时,当其质量分数为 5%~10% 时,改性 MC 尼龙结晶度虽然增加,但是其熔点没有超过未改性的熔点。

这种由于少量大分子活化剂的填充引起的结晶度提高的现象主要是由 PB 与 MC 尼龙的嵌段共聚物生成量较少,大分子活化剂与 MC 尼龙相容性差造成。少量大分子活化剂在聚合过程中有可能起到“成核剂”作用,诱发了 MC 尼龙的高结晶度;同时,由于 PB 分子运动,又使整个共聚物的熔点下降。因而,当较多的大分子活化剂与 MC 尼龙反应,生成大量的嵌段共聚物时,改善了相容性,大分子活化剂起不到“成核剂”作用,故 PB 嵌段共聚改性 MC 尼龙材料的结晶度和共聚物熔点均呈下降趋势。

2.3 大分子活化剂对 MC 尼龙力学性能的影响

图 3 为不同分子量的大分子活化剂含量对 MC

尼龙冲击强度、拉伸强度的影响。从图4可以看出,无论使用分子量多大的大分子活化剂,MC尼龙的冲击强度都随着大分子活化剂用量的增加而提高。当使用分子量为3900的大分子活化剂时,冲击强度远远高于使用分子量为11500时的MC尼龙。并且在实验中发现,当大分子活化剂的质量分数达20%时,MC尼龙材料不会被冲断。而MC尼龙的拉伸强度从93.6 MPa下降到22.8 MPa,下降4.1倍。可见,PB的加入对MC尼龙材料的冲击性能、韧性有明显的提高。

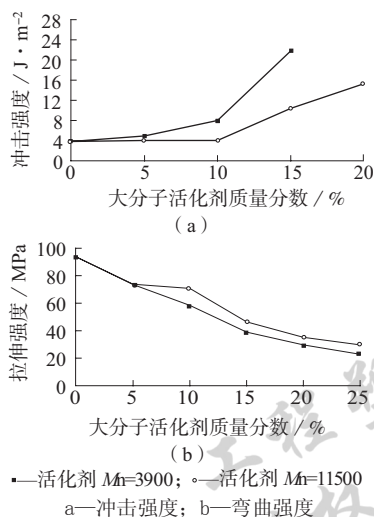


图3 不同分子量大大分子活化剂含量对MC尼龙冲击强度、拉伸强度的影响

图4为不同分子量大大分子活化剂含量对MC尼龙的断裂伸长率、硬度的影响。由图4可以看出,无论活化剂分子量的大小,随着大分子活化剂用量的增加,材料的断裂伸长率也不断增加,且小分子量的活化剂与大分子量的活化剂相比,相应材料断裂伸长率增加的更为明显。硬度随着大分子活化剂用量的增加先变大后变小,与结晶度的变化基本一致。

由图3、图4可以得出结论,大分子活化剂的引入对MC尼龙材料的冲击强度有了明显的改善,并且分子量相对小的大分子活化剂更有利于改善MC尼龙材料的韧性。

3 结论

(1) 端羟基PB改性MC尼龙材料的合成过程中,大分子活化剂的分子量大小、用量多少,决定着

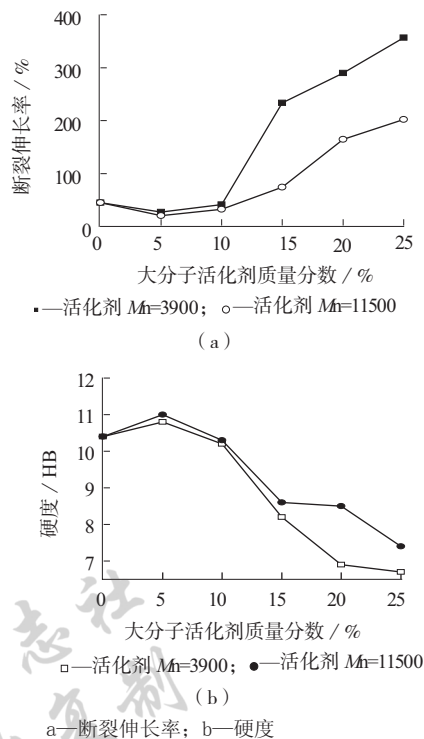


图4 断裂伸长率、硬度随不同分子量大大分子活化剂含量的变化
共聚物中尼龙段及共聚物的分子量的大小。

(2) 随着大分子活化剂用量的增加,PB嵌段改性MC尼龙材料的结晶度先增加后减小。

(3) 引入大分子活化剂对MC尼龙材料的冲击强度有明显的改善,并且分子量相对小的大分子活化剂更有利于改善MC尼龙材料的韧性。

参考文献

- [1] 王有槐,王新华,朱培. 铸型尼龙实用技术[M]. 北京: 中国石油化工出版社,1994.
- [2] 孙向东,孙旭东,张慧波.MC尼龙研究新进展[J]. 工程塑料应用,2003,31(2): 59-61.
- [3] 李晰,黄利强,邱庆文. 尼龙改性的研究进展[J]. 中国塑料,2001,15(1): 16-18.
- [4] 赵永红,张发饶. 尼龙6增韧改性进展[J]. 塑料工业,2003,31(8): 1-3.
- [5] 黄俊辉,刘建伟,田国峰,等. 新型增韧剂在尼龙6上的应用[J]. 塑料工业,2003,31(8): 49-50.
- [6] 周莉,田彦文,臧树良,等. 纳米ZnO对MC尼龙结构和性能的影响[J]. 复合材料学报,2007,24(2): 68-72.
- [7] 何曼君. 高分子物理(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社,2003.

国内最大的光学膜产业集群项目开工

据张家港市科技局披露,4月26日,国内光学膜行业最大、总投资45亿元康得新年产2亿m²光学膜产业集群项目在张家港奠基。

康得新2亿m²光学膜产业集群项目,包括年产2亿m²

的光学膜、年产6000t的UV树脂、1万t的光学保护膜和5万t的光学PET。项目计划于2013年二季度投产,建成后将成为全球规模最大、集中度最高、产业链最完整的光学膜产业集群。(工塑网)