

阴离子开环原位聚合法制备 MC 尼龙/累托石复合材料^{*}

孙向东 陈亚东 张慧波

(宁波职业技术学院, 宁波 315800)

摘要 研究了己内酰胺在甲醇钠催化剂和异氰酸酯助催化剂的存在下, 采用季铵盐改性累托石由阴离子开环原位聚合法制备 MC 尼龙/累托石复合材料的工艺, 并讨论了各种反应条件的影响。结果表明, 有机累托石改性 MC 尼龙复合材料的物理性能和力学性能优良, 当加入的有机累托石质量分数为 5% 时, 制品的收缩率下降, 热变形温度提高 27℃, 制品具有填料分布均匀、外观光泽优良等优点; 制品的冲击强度和拉伸强度都有所提高, 其中拉伸强度提高 4.9%, 冲击强度提高 56.8%。综合考虑添加 5% 的有机累托石改性 MC 尼龙的力学性能比较理想。

关键词 浇铸尼龙 累托石 改性 己内酰胺 阴离子开环原位聚合

累托石是晶体结构特殊的铝硅酸盐矿物, 由类云母单元层和蒙脱石单元层在特殊自然条件下构成有序的混层结构, 二者的比值常为 1:1, 但又不是二者的简单组合, 尤其是条带状的微观结构颇为罕见。累托石常为叶片状, 白色, 一组完全解离, 解离片富有挠性, 硬度小于滑石, 有滑感^[1]。将天然累托石与 C₁₂~C₁₈ 烷烃的季铵盐复合可制成有机累托石。其制备原理是利用季铵盐的阳离子与累托石结构中蒙脱石层间的可交换阳离子发生离子交换反应。由于蒙脱石层间表面被有机基团覆盖, 使累托石由原来的亲水性变为憎水亲油性, 极易分散于有机溶剂中, 并有极好的膨胀悬浮性能, 类似于有机膨润土。但有机累托石与有机膨润土相比, 生产同类产品可少用 30% 左右的季铵盐覆盖剂, 从而降低了成本, 且耐高温性能好。由于累托石易于分散成纳米粒子, 美国及国内有关专家正在用累托石制备纳米粘土材料添加于塑料中, 制成高强度和高耐热的新型复合材料并正取得了可喜的进展^[2~9]。

浇铸尼龙 (MC 尼龙) 以其生产工艺过程短、工艺简单、且有优异的力学性能、良好的冲击韧性和耐磨性及自润滑性好等特点正在逐步替代铜、铝、钢铁等金属材料而得到广泛应用, 但是 MC 尼龙的强度和模量比金属材料低, 难以承受重载荷, 所以限制了其应用范围。为此国内外都在对 MC 尼龙进行改性研究^[10~12], 但尚未见到有关累托石在 MC 尼龙中应用的报道。笔者利用有机化累托石对 MC 尼龙进行了改性研究, 考察了 MC 尼龙/累托石复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、断裂伸长率等性能。

1 实验部分

1.1 原材料

累托石: 纯度 90%, 粒径小于等于 0.25 mm, 湖

北名流累托石科技有限公司;

季铵盐: 二甲基十八烷基羟乙基氯化铵、三甲基十八烷基氯化铵、三甲基十六烷基溴化铵, 市售;

己内酰胺: 工业级, 德国道默有限公司;

甲苯二异氰酸酯 (TDI): 上海试剂一厂;

甲醇钠: 上海试剂一厂。

1.2 主要设备

己内酰胺真空脱水装置: 自制;

真空泵: ZY7124 型, 浙江奉化立新机电厂;

恒温鼓风干燥箱: ZJ1013 型, 浙江诸暨市实验仪器厂;

箱式电阻炉: SX2-4-10 型, 浙江省嘉兴市新塍东成仪器厂;

1.3 试样制备

(1) 累托石的有机化处理

称取 50 g 提纯累托石放入 3000 mL 烧杯中, 加水 2000 mL, 用搅拌器搅拌 1.5 h, 加入适量的碱溶液, 调节至 pH=9~10, 再搅拌 5 h。将该悬浊液加热至 40~50℃, 加入 150 mL 10% 季铵盐有机复合剂, 搅拌并保温 1 h, 放置过夜, 沉淀、过滤、洗涤, 并于 60℃ 干燥, 磨细, 即得有机累托石。其工艺流程见图 1。

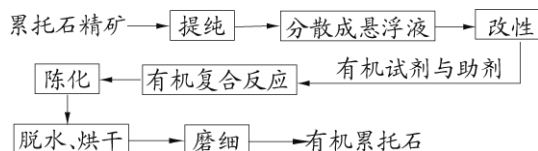


图 1 有机累托石制备工艺流程图

(2) 改性 MC 尼龙及其试样制备

将一定量的己内酰胺和有机化的累托石 (以下

^{*} 浙江省教育厅科研项目 (20041305)

简称“累托石”)加入反应器中,开启真空泵减压搅拌加热熔融,在 120 ~130℃下脱水 10 ~15 min;然后解除真空,加入催化剂甲醇钠,在真空下反应,待熔体温度加热至 140℃左右维持 20 ~25 min;解除真空后,迅速加入配比量的助催化剂 TDI,搅匀,浇注入已预热至 170 ~180℃的模具中,在 170 ~180℃恒温干燥箱中聚合 25 ~30 min,冷却后脱模,制得 MC 尼龙/累托石复合材料,其制备工艺流程见图 2。经后加工制成各种试样。

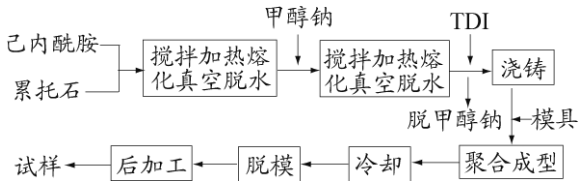


图 2 MC 尼龙/累托石复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试

- 吸水性按 GB/T 1034 - 1998 测试;
- 密度按 GB/T 1033 - 1986 测试;
- 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 弯曲强度按 GB/T 9341 - 1988 测试;
- 冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;
- 热变形温度按 GB/T 1634 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 累托石的组成及形态

表 1、表 2 列出累托石的化学组成和物理性质。

表 1 累托石的化学组成

项 目	化学组成				
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
质量分数/%	37 ~43	2.0 ~2.5	28 ~30	0.5 ~1.0	2.7 ~2.9
项 目	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O ⁺	
质量分数/%	0.1 ~0.2	0.5 ~0.8	1.2 ~1.6	11 ~12	

表 2 累托石的主要物理性质

项 目	性能数据	项 目	性能数据
颜色	浅灰色	层间距/nm	2.9 ~3.3
厚度/nm	2.4 ~2.5	密度/g·cm ⁻³	2.1 ~2.2
长度/μm	1 ~40	表观密度/g·cm ⁻³	0.6 ~0.75
宽度/nm	300 ~1 000		

从表 1、表 2 可知,累托石的长径比远比蒙脱石大,晶层厚度也比蒙脱石大 1 nm,这对聚合物的增强效果和阻隔性来说,更是长径比小、呈片状结构的蒙脱石所无法比拟的。这种较厚的片层还可在加工纳米片层中减少破碎,赋予材料更高的强度。另外,由于累托石含有不膨胀的云母层,它的热稳定性和耐高温性能也优于蒙脱石。

2.2 反应条件选择

己内酰胺的聚合是以甲醇钠为催化剂、TDI 为助催化剂进行开环聚合的。实验过程中发现加入累托石后,在相同的原料配比下,当催化剂用量少、聚合温度低时,无法进行己内酰胺的聚合反应,可考虑到的唯一因素是累托石的阻聚作用,使反应不能正常进行。在 TDI 用量不变的情况下,逐渐增加催化剂用量时,聚合反应能够发生,并且聚合时间(指加入 TDI 到全部固化所经过的时间)随催化剂用量的增加而缩短。另外,适当提高聚合温度有利于聚合反应。

搅拌在反应过程中尤为重要,在己内酰胺熔融时,搅拌要快,以使更多的单体进入到累托石晶层间,使累托石尽可能地被溶胀分散,此后只要保持搅拌均匀即可。在 150℃加入助催化剂 TDI 后要强力搅拌 15 s 以使 TDI 尽快分散到体系中。此后应停止搅拌并继续升温聚合,否则,由于体系粘度升高会有大量气泡残留在 MC 尼龙中,影响 MC 尼龙的性能。

在反应前抽真空主要是为了防止反应气氛中有氧气的存在,因为在温度高时,即使只有少量的氧气也会发生氧化反应,同时氧气也有阻聚作用。在反应中抽真空的主要作用是排除水分子及甲醇,使平衡向右移动,反应才能进行下去。

2.3 MC 尼龙/累托石复合材料的微观形貌

图 3 为添加质量分数 5% 累托石的 MC 尼龙/累托石复合材料的 SEM 照片。由图 3 可见,宏观上累托石十分均匀地分布在 MC 尼龙中,通过局部放大可见累托石有结团现象,因此累托石在 MC 尼龙中的分散情况为宏观均匀、微观有团聚现象,但很大部分是以非常微细的粒子分散于 MC 尼龙中。由于累托石晶层在基体中实现纳米级分散,不仅材料的拉伸强度得到提高,而且用累托石制备的 MC 尼龙复合材料的冲击强度也有提高。

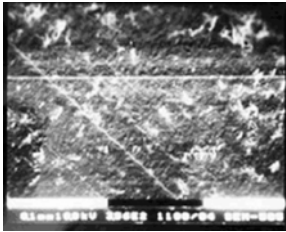


图 3 添加 5% 累托石的 MC 尼龙复合材料的 SEM 照片

2.4 累托石在 MC 尼龙中垂直分布状况

累托石的均匀性对其增强的 MC 尼龙复合材料

的质量影响较大。如果其分布不均匀, 则会出现复合材料内应力不均, 不仅使材料容易变形, 尺寸稳定性差, 而且还会导致复合材料各部分的性能差异等不良现象。为此, 笔者先采用静态浇铸工艺分别制得了累托石质量分数为 3%、4% 和 5% 的 20 mm × 220 mm 的 MC 尼龙棒材, 而后自上而下在 50、130、210 mm 附近取样, 测定了这 3 种含量不同的累托石在 MC 尼龙中垂直分布状况, 其结果如表 3 所示。

表 3 累托石在 MC 尼龙中不同垂直距离的含量 %

垂直距离/mm	累托石质量分数/%		
	5	4	3
50	4.48	3.50	2.67
130	4.62	3.64	2.75
210	4.86	3.78	2.89

从表 3 可见, 添加质量分数为 3%、4%、5% 的累托石在 MC 尼龙棒材中的垂直分布状况良好, 其分布曲线几乎为一平直线, 因此选用 3% ~5% 的累托石用量较适合于选定的加工工艺。

2.5 累托石改性 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的性能对比

为了使 MC 尼龙/累托石复合材料的性能具有可比性, 采用相同的工艺制作了累托石不同用量的 MC 尼龙/累托石复合材料试样。表 4 列出 MC 尼龙/累托石复合材料与普通 MC 尼龙的力学性能比较。

表 4 累托石改性 MC 尼龙与普通 MC 尼龙的性能比较

项 目	累托石质量分数/%			MC 尼龙
	5	4	3	
拉伸强度/MPa	64.8	66.7	60.4	61.8
弯曲强度/MPa	84.0	84.8	66.2	134.9
弯曲弹性模量/MPa	1670.0	1639.0	1097.0	1196.0
断裂伸长率/%	3.7	2.9	4.1	17.8
冲击强度/kJ·m ⁻²	149.0	143.8	177.7	95.0
拉伸弹性模量/MPa	3073.0	2916.0	1924.0	

由表 4 可知, 加入不同用量的累托石均可使复合材料的冲击强度得到很大提高, 加入质量分数为 5% 的累托石时其拉伸强度比 MC 尼龙提高 4.9%, 冲击强度比 MC 尼龙提高 56.8%。试验中发现, 若继续提高累托石用量时, 低聚物急剧增多, 使材料的力学性能急剧下降, 故选用质量分数 5% 的累托石为宜。

2.6 MC 尼龙/累托石复合材料的物理性能

表 5 列出质量分数为 5% 的累托石改性 MC 尼龙复合材料的主要物理性能。从表 5 可知, MC 尼龙/累托石复合材料的热变形温度比普通 MC 尼龙

表 5 MC 尼龙/累托石复合材料的主要物理性能

项 目	MC 尼龙/累托石复合材料	普通 MC 尼龙
产品颜色	黑色	淡黄
密度/kg·m ⁻³	1.14	1.15
吸水率/%	0.49	0.63
尺寸稳定性	较好	较差
成型收缩率	较小	较大
热变形温度/℃(1.82 MPa)	177	150

明显提高(高 27℃), 吸水率降低 22%, 同时其尺寸稳定性较好。这些特性有利于制件使用精度、使用寿命的改善。

3 结论

(1) 通过工艺条件的选择, 解决了累托石的团聚作用, 制备了 MC 尼龙/累托石复合材料。

(2) 对比不同用量累托石改性 MC 尼龙的性能发现, 累托石的用量以质量分数 5% 效果最好。

(3) MC 尼龙/累托石复合材料的吸水性、成型收缩率和尺寸稳定性较之普通 MC 尼龙都得到较大改善。

(4) MC 尼龙/累托石复合材料的力学性能与普通 MC 尼龙相比, 其拉伸强度、冲击强度有一定提高, 拉伸强度提高 4.9%, 冲击强度提高 56.8%。

参 考 文 献

1 陈静. 一种颇具开发价值的世界稀有矿物——累托石. 化工矿产地质, 2001, 23(5): 189

2 韩丽, 彭勇, 侯书恩. 累托石的开发利用. 矿产综合利用, 2003(4): 20

3 梁景晖, 毛艳. 高纯纳米累托石制备方法研究. 非金属矿, 2003(1): 34, 39

4 陈济美, 汪昌秀, 姚琦, 等. 用于合成纳米复合材料的累托石/有机复合物及其制备方法. CN 1385474. 2002-12-18

5 方鹏飞, 王少阶, 张明, 等. 有机复合累托石及其制备方法. CN 1385470. 2002-12-18

6 王益庆, 张惠峰, 张立群, 等. 一种新型的累托石/SBR 纳米复合材料的结构与性能. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 52

7 马晓燕, 吕美丽, 梁国正, 等. 累托石粘土/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的研究. 高分子学报, 2003(1): 62

8 马晓燕, 鹿海军, 朱光明, 等. 熔融共混法制备粘土/聚氨酯弹性体纳米复合材料的研究. 西北工业大学学报, 2003(1): 118

9 鹿海军, 马晓燕, 梁国正, 等. 累托石/热塑性聚氨酯弹性体纳米复合材料的制备与性能. 复合材料学报, 2003, 20(5): 57

10 王新华, 张清, 应特志, 等. 六甲基磷酰三胺增韧改性 MC 尼龙. 工程塑料应用, 1996, 24(3): 5, 14

11 孙向东, 孙旭东, 张慧波, 等. MC 尼龙改性研究的新进展. 工程塑料应用, 2002, 31(2): 59

12 张琴, 盛兆碧, 傅小龙, 等. MC 尼龙/蒙脱土复合材料的制备与性能. 工程塑料应用, 1999, 27(11): 9

STUDY ON PREPARATION OF MC NYLON/RECTORITE COMPOSITES BY IN-SITU POLYMERIZATION VIA ANIONIC RING-OPENING PATH

Sun Xiangdong, Chen Yadong, Zhang Huibo

(Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT The process of preparing MC nylon/ rectorite composites by in-situ polymerization via anionic ring-opening path using rectorite modified with quaternary ammonium salts in the presence of CH_3ONa catalyst and isocyanate co-catalyst was studied, and the effects of various reaction condition were discussed. The results showed that organic rectorite (OREC) reinforced MC nylon composite had good physical and mechanical properties. After being reinforced by 5 % of OREC , the shrinkage of MC nylon products was reduced , and their heat distortion temperature was increased by 27 $^{\circ}\text{C}$. The filler distributed uniformly in the composite and products prepared from the composite exhibited excellent outlook brightness. The tensile strength and impact toughness of composite products were 104.9% and 151.3% higher separately than those of common MC nylon products. MC nylon composite containing 5% of OREC had perfect mechanical properties.

KEYWORDS MC nylon, rectorite, modification, caprolactam, in-situ polymerization via anionic ring-opening path

世界聚丙烯需求势头强劲

最近据陶氏化学公司的有关负责人称,今年以来全球聚丙烯 (PP) 市场需求强劲,这种势头将在年内得以延续,未来12个月全球PP市场需求有望增长5%~6%。据介绍,全球一些裂解装置和炼油厂的非计划停工,使得丙烯市场供应量减少,同时汽油生产毛利的增加也挫伤了炼油商生产丙烯的积极性,导致PP生产原料供应的缺乏。截止目前全球拥有的PP生产能力为3 838万t/a,主要分布在北美、南美、西欧、中东、非洲和亚太地区。美国化学品市场协会(CMAI)指出,过去3年间全球PP装置的开工率均高于90%,预计未来几年仍将维持这种较高的开工率,不过到2009~2010年随着全球新一轮新增PP生产能力的投产,开工率将会有所降低。未来几年全球PP市场需求有望以年均5.5%的速度增长。其中印度次大陆的增速将达年均10%,东北亚的增速为年均6%,北美增速为年均4.5%,西欧增速为年均3.3%。CMAI称,未来几年全球新增PP生产能力的速度将超过需求的增速,2010年前预计约有1900万t/a的新增PP生产能力投产。其中中东和非洲将占新增生产能力40%的份额,亚太地区约占35%,而北美仅有一个新建PP项目是在墨西哥建立的一套35万t/a的装置。(绍红)

中国引领全球PC市场增长

目前供应紧张的聚碳酸酯(PC)树脂市场在未来一段时间内仍将保持这一态势。业内人士指出,亚洲已成为PC树脂消费市场的中心,而中国已成为推动这一市场发展的主力。全球2005年PC树脂的生产能力达到326万t/a,同比增长6%;而同期全球需求量增长更快,增幅达14%,市场供应仍很紧张。今后3年内东亚PC树脂市场的年均增长率仍保持全球最高,约为8.7%;中国市场的年增长率将达到15%。日本帝人化学公司为保持其亚洲第一的供应商地位,正在以中国和新加坡为中心强力推进业务发展。2005年帝人化学公司在浙江省嘉兴建设的第1套5万t/a PC树脂装置投产,现正在该处建设第2套5万t/a装置,计划于年底竣工投产。据悉,该公司计划在中国建4套PC树脂装置。拜

耳公司也看好中国市场,目前正在上海漕泾建设10万t/a PC树脂生产装置,预计今年第三季度投产。根据计划,该公司还将在该处另建一套10万t/a的装置,拟于2008年建成投产。(林文)

万吨级邻甲酚醛环氧树脂工艺包问世

当前我国电子工业的快速发展对邻甲酚醛环氧树脂的需求量越来越大,为摆脱依赖进口的局面,亟须建设大规模工业化装置。从巴陵石化公司得知,国内首创的1万t/a邻甲酚醛环氧树脂成套技术工艺包设计已通过中国石化集团公司的技术审查。专家认为,据此成套技术进行工程设计与建设,可满足国内市场对邻甲酚醛环氧树脂的需求。该工艺流程和工艺参数合理可行,技术先进、可靠,操作灵活,切换方便。用该技术生产的产品质量稳定可靠,特别是产品中有氧含量低,能满足在电子密封料方面的应用需求。

邻甲酚醛环氧树脂以其固化产物优良的热稳定性、力学强度、绝缘性、耐热性等优点而在电子、通讯、信息等领域广泛应用。而我国多年来一直依赖进口。随着我国电子工业的发展,邻甲酚醛环氧树脂的需求量越来越大。该产品的研制开发填补了国内空白,打破了国外企业长期以来对此产品的垄断地位,使国外公司同类产品的价格大幅下降,降低了我国塑料料厂家的原料成本。(彭谢)

Nycoa 公司推出尼龙纳米复合材料

世界领先的特种工程塑料尼龙树脂生产商、具有50多年历史的美国Nycoa公司最近推出了一种创新性的尼龙纳米复合材料。这种新材料在设计时具有很大的自由度。与传统的玻纤填充尼龙和超强尼龙相比,新材料可以设计成更薄壁的制品,同时能提高产品的表面性能,使制品变得更轻。

这种新的尼龙纳米复合材料的性能特点为:能缩短加工周期,减少充模时间,具有很好的加工性能、表面性能和耐低温性能,粘度较高,可采用吹塑、挤出等方法成型,可以进行重复的弯曲而不致于造成制品的损坏。该材料的应用领域包括异型材的挤出、医用试管、电缆外壳、软管、体育用品等。(加工中心)