

# 十二内酰胺改性铸型尼龙的研究

程晓春<sup>1,2</sup>, 姚 成<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学 理学院, 江苏 南京 210009; 2. 淮阴工学院 化工系, 江苏 淮安 223001)

[摘要] 介绍了十二内酰胺改性铸型尼龙的制备方法, 在绝热条件下通过活化阴离子共聚制得己内酰胺与十二内酰胺共聚体. 通过扭摆的自由振动测定其动态剪切模量和力学损耗. 结果表明  $\alpha$  转变温度随共聚单体浓度而不同, 当共聚物中十二内酰胺与己内酰胺的物质的量之比为 1:9 时,  $T_g$  显著降低. 讨论了改性铸型尼龙结构变化对其性能的影响, 测试了制品性能与十二内酰胺用量的关系, 发现随十二内酰胺含量的增加, 共聚体缺口冲击强度增加, 形变能力得到改善.

[关键词] 铸型尼龙, 十二内酰胺, 共聚, 改性

[中图分类号] O633. 22, [文献标识码] A, [文章编号] 1672-1292-(2004) 04-0061-03

## 0 引言

铸型尼龙是在阴离子催化剂及活化剂存在下, 己内酰胺单体直接浇铸于模具中聚合成型制得的. 铸型尼龙制件拉伸强度高、弹性模量大、耐磨自润滑, 在取代有色金属铜、锡及合金钢用于制作机械部件方面取得了显著的效果. 但与普通水解聚合尼龙 6 相比, 铸型尼龙的韧性较差, 抗冲击强度较低, 易于脆性破坏. 如用其制作的铁道绝缘鱼尾板和轧钢轴瓦等使用寿命短, 更换频率高. 通过对铸型尼龙增韧改性可以克服这方面的弱点, 较好地满足承受冲击载荷的应用需要.

增韧改性的常见方法是在铸型尼龙聚合成型前添加一定量的增塑剂, 如六甲基磷酰三胺, 通过改变聚合物形态相结构进行物理改性<sup>[1]</sup>. 与物理改性不同, 化学改性从改变铸型尼龙化学结构出发以达到根本改变性能的目的. 日本山内橡胶工业公司福山泰夫认为通过聚合反应在己内酰胺单体链节中引入其他内酰胺单体链节将改变铸型尼龙的聚集态结构和性能指标<sup>[2]</sup>. 鉴于十二内酰胺的聚合物尼龙 12 低温韧性非常突出<sup>[3]</sup>, 本文将十二内酰胺和己内酰胺进行阴离子催化活化无规共聚, 研制了低温韧性改善和抗冲击性提高的改性铸型尼龙.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

己内酰胺(工业品, 聚合级, 岳阳石油化工总厂), 十二内酰胺(工业品, 聚合级, 淮阴化工研究所), 氢氧化钠(试剂, 分析纯, 蚌埠化学试剂厂),

N-乙酰基己内酰胺(自制, 重蒸馏).

### 1.2 聚合过程

准确称取一定比例量的己内酰胺单体与十二内酰胺单体混合均匀, 在  $N_2$  保护下加热熔融, 待熔体温度达到  $130\text{ }^\circ\text{C}$  时减压除去原料中水分和低沸点杂质, 要求减压至  $1\,333.2\sim 1\,999.8\text{ Pa}$ , 减压蒸馏持续  $5\text{ min}$  以上. 加入氢氧化钠, 反应生成内酰胺钠盐催化剂, 保持减压蒸馏状态以便迅速除去反应生成的水分, 至熔体出现暴沸现象, 蒸馏温度达到恒定时, 再蒸馏  $10\sim 15\text{ min}$  以确保反应完全, 在一定温度下加入 N-乙酰基己内酰胺活化剂迅速混匀, 浇铸进已预热的模具中聚合, 并在此温度下保持  $30\text{ min}$ , 以后逐渐冷却脱模, 得到光滑坚韧的改性铸型尼龙制品.

### 1.3 聚合物测试

力学性能测试执行 GB/T1043-93、GB/T1040-90 要求, 缺口冲击强度测试在 XJ-300A 型冲击试验机上进行, 测试温度为  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; 拉伸性质在 Instron 1122 型拉伸试验机上测试, 拉伸速度为  $50\text{ mm/min}$ , 测试温度为  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . 用扭摆的自由振动测定聚合物动态力学性质, 在 PE-DMA-7 动态力学分析仪上进行, 频率为  $1\text{ Hz}$ , 测试温度为  $-30\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$  范围.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合成型原理

N-乙酰基己内酰胺具有酰亚胺结构, 因此在碱催化内酰胺聚合体系中呈现出很大的反应活性, 它成为分子链引发的生长中心, 使聚合反应活化能大为降低, 内酰胺阴离子不断向其亲核进攻然后连接



冲击强度提高, 说明改性后的材料在高速冲击状态下的韧性和对断裂抵抗能力的改进, 同样地, 拉伸屈服应力下降和断裂伸长率提高反映出改性铸型尼龙材料的形变能力得到增强.

另外, 拉伸试验发现应变速率为  $0.4/s$ , 温度为  $20^{\circ}\text{C}$  时, 铸型尼龙断裂破坏处于脆性断裂和颈缩之间, 只有当温度充分高于其玻璃化温度时, 才出现冷拉和成颈现象. 但是, 对于改性铸型尼龙, 大约在  $20^{\circ}\text{C}$  时即有良好的变形能力, 冷拉伸并伴随着颈缩. 这表明十二内酰胺与己内酰胺共聚的结果使得铸型尼龙韧性-脆性转变位移到更为苛刻的条件, 即较低的温度或较高的应变速率条件.

### 3 结语

十二内酰胺共聚改性铸型尼龙的合成是在低

于共聚物熔点温度和绝热条件下进行的, 内酰胺钠盐被用作催化剂, N-乙酰基己内酰胺用作反应活化剂, 引发己内酰胺/十二内酰胺浇铸聚合反应.

十二内酰胺共聚改性铸型尼龙材料耐低温性能得到改善, 增韧效果明显, 这有助于开拓铸型尼龙工程塑料在铁路器材、机械部件等更需要承受冲击载荷的环境中的应用.

#### [参考文献]

- [1] 张吉林. MC 尼龙改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(1): 28-30.
- [2] 福山泰夫. トーロラクタムを再評価する[J]. 工業材料, 1974, 22(10): 53-57.
- [3] 彭治汉, 施祖培. 聚酰胺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 548-553.
- [4] 杨桂生, 卢凤才. 催化剂用量对 MC 尼龙合成, 形态与性能的影响[J]. 高分子学报, 1992, (1): 15-22.

## Studies on MC Nylon Modified with Laurolactam

CHENG Xiaochun<sup>1, 2</sup>, YAO Cheng<sup>1</sup>

(1. College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Department of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223001, China)

**Abstract:** In this paper the synthetic method for MC nylon modified with laurolactam is presented. The copolymer of caprolactam with laurolactam can be prepared by activated anionic copolymerization under the adiabatic condition. The dynamic modulus  $G'$  and mechanical damping  $\tan \delta$  of the copolymer can be measured by means of the free vibration on a torsion pendulum. It is evident that the  $\alpha$ -maximum temperature  $T_{\alpha}$  varies with the concentration of comonomers. A remarkable decrease in  $T_{\alpha}$  is shown with the ratio of 10 mole laurolactam to 90 mole caprolactam in the copolymer. The effect of modified MC nylon on its properties has been investigated, with the dependence of the properties on the amount of laurolactam examined. It is obvious that the notched impact strength and deformability will be increased with the increase in laurolactam content of the copolymer.

**Key words:** MC nylon, laurolactam, copolymerization, modification

[责任编辑: 严海琳]