

阴离子开环原位聚合法制备 尼龙 6/ 蒙脱土混杂复合材料

余鼎声 张楠 徐日炜 王一中
(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 研究了己内酰胺在氢氧化钠催化剂和异氰酸酯助催化剂的存在下, 采用季铵盐改性的蒙脱土由阴离子开环原位聚合法制备尼龙 6/ 蒙脱土混杂复合材料的工艺, 并讨论了各种反应条件的影响。XRD 测试结果表明, 混杂材料中改性蒙脱土的晶层间距进一步扩大, 而未改性蒙脱土熔融反应产物中蒙脱土晶层几乎没有变化, 说明混杂材料中单体已嵌入蒙脱土层间形成聚合物, 并达到纳米水平的分散。混杂材料的 TEM 观察也支持这个结论。粘度测定结果指出, 随改性蒙脱土含量增加, 混杂材料分子量略有下降, 但仍然具有 4.0 以上的高相对粘度。

关键词: 尼龙 6; 蒙脱土; 混杂复合材料; 阴离子开环原位聚合

中图分类号: TQ 323.6; TQ 316.341

自从 1987 年日本 Y. Fukushima 等^[1]首次报道采用原位插层聚合方法制备尼龙 6/ 粘土纳米复合材料(目前常称为混杂复合材料, 或混杂材料)以来, 有机/ 无机纳米复合材料已经成为新世纪前后材料科学的研究热点之一。由于不易找到像尼龙 6 单体己内酰胺那样容易插入粘土层间的单体, 所以目前国内外的相关研究大多集中在聚合物的插入制备法上, 原位聚合法制备此类材料的报道反而逐渐减少。Fukushima 等报道的尼龙 6 的原位插层聚合, 以及包括笔者在内的许多研究单位进行的相关研究, 采用的是己内酰胺的水解开环聚合法^[2~5]。而采用制备单体浇铸尼龙的阴离子开环聚合法来制备尼龙 6/ 蒙脱土分子混杂材料却鲜见报道。浇铸尼龙(MC 尼龙)是一种性能优良的工程塑料。它是己内酰胺为主要原料, 在常压下将熔融的己内酰胺单体(用强碱性物质作催化剂)减压脱水后, 与助催化剂(如异氰酸酯)等助剂混合均匀, 直接注入预热到一定温度的模具中, 物料在模具中快速进行聚合反应, 凝结成坚韧的固体配件。与其它聚合方法得到的尼龙相比, 它具有聚合温度低, 工艺简单, 分子量高, 结晶度高, 力学性能和自润滑性能好等特点, 广泛应用于各种机械零部件。

本工作的目的是通过设计合适的合成工艺, 经由阴离子开环聚合制备尼龙 6/ 蒙脱土分子混杂材料, 并对其结构进行表征和分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

己内酰胺, 聚合级, 日本宇部公司; 蒙脱土(MMT), 可交换阳离子容量(CEC)为 9.3×10^{-4} mol/g, 吉林刘房子煤矿; 十六烷基三甲基氯化铵(C-16)、十八烷基三甲基氯化铵(C-18)和双十八烷基二甲基氯化铵(2C-18)均为分析纯, 北京化工厂; 甲苯二异氰酸酯(TDI), 工业品, 北京化工研究院; 其它的化学试剂均为分析纯, 用前不再处理。

1.2 有机改性蒙脱土的制备

蒙脱土先用水浮法除去大颗粒的杂质。然后将一定量的季铵盐配成水溶液, 加到提纯后的蒙脱土悬浮液中, 加热到适合的温度, 强烈搅拌一定时间。然后将反应液抽滤, 得到白色沉淀物, 用去离子水洗涤至中性。产品于 80 °C 真空下干燥过夜, 研磨过筛后密封保存。

1.3 尼龙 6/ 蒙脱土混杂材料的制备

将己内酰胺, 有机土和氢氧化钠混合后放入反应瓶内, 抽真空, 充氮气, 循环若干次后升温到熔融, 并搅拌。100 °C 后开始抽真空, 升温到 150 °C 后保持恒温, 抽真空 30 min 后充入氮气, 保持常压, 加入 TDI 后继续升温到 170 °C, 保温一段时间。冷却后

收稿日期: 2000-09-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59473006)

第一作者: 男, 1941 年生, 教授, 博士生导师

得到尼龙 6/蒙脱土混杂材料。

1.4 分析与测试

X-射线衍射(XRD)测试:日本 DP-D1 型 X-射线衍射仪,Cu 射线,Ni 滤波,辐射管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 4°/min。TEM 测试:日立 H-800 型透射电子显微镜(TEM),液氮冷冻后,超薄切片,切片用铜网作支持。DSC 测试:PERKIN-ELMER DSC-2C 型热分析仪,氮气气氛,升温速率 10 °C/min。分子量(粘度)的测定:乌氏粘度计,测试温度 25 °C。蒙脱土交换率的测定:称取一定量的季铵盐改性土加入浓 H₂SO₄ 和促进剂 CuSO₄/Na₂SO₄,煮沸使铵离子氧化分解生成 NH₄HSO₄。用水蒸气蒸馏法蒸出 NH₃,再用标准的酸碱滴定法测出 NH₃ 量,由此计算交换率(克氏定氮法)。

2 实验结果与讨论

2.1 改性蒙脱土的制备

同水解开环聚合方法一样,在插入单体之前,蒙脱土必须进行有机修饰改性,以使粘土层间的环境由亲水性改变为亲油性。为了降低制备的成本,经常采用长链胺的盐酸盐处理粘土。但是,阴离子开环聚合是用氢氧化钠作引发剂,故对蒙脱土的有机改性必须用季铵盐而不是盐酸盐。这样得到的改性蒙脱土呈中性,而非酸性,否则有机土的阻聚作用将非常明显,最终得不到聚合物。

为了选取比较适合的季铵盐,分别比较了 C-16、C-18 和 2C-18 三种长链季铵盐的对蒙脱土层间的 Na⁺ 离子交换效果。表 1 是在反应条件为 60 °C 和 6 h 下,交换比与季铵盐的剂量之间的关系。

表 1 交换比与季铵盐用量之间的关系

Table 1 The relations between exchange ratio and dosage of quaternary ammonium salts

n (季铵盐)	交换率/ %		
	C-16	C-18	2C-18
n* (可交换阳离子)			
0.5	41	49	46
1.0	71	81	63
2.0	97	96	70

*由蒙脱土质量与可交换阳离子容量的乘积求得。

由表 1 可见,C-16、C-18 和 2C-18 季铵盐在该条件下的交换率最高分别达 97%、96% 和

70%,表明蒙脱土晶层中的可交换阳离子基本被替换出来。而 2C-18 的交换量低于前两者的原因在于其非极性基的体积过大,进入蒙脱土层间后扩散困难,阻碍了其它离子的交换。另外这些季铵盐的 XRD 研究也表明 C-16 和 C-18 改性后的蒙脱土层间间距要比 2C-18 大,显然在同样的条件下,这和交换量有关^[6]。所以 C-16 和 C-18 的改性土更适合于制备插入型的分子混杂材料。

2.2 反应条件的讨论

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有机土晶层间,使有机土尽可能地被溶胀分散,此后只要保持搅拌均匀即可。在 150 °C 加入助催化剂 TDI 后要剧烈搅拌 15 s 以使 TDI 尽快分散到体系中。此后应停止搅拌后再继续升温聚合,否则由于体系粘度升高,会有大量气泡残留在聚合物中,影响聚合物的性能。

聚合温度越高,所用气体要求越纯净,因此在聚合反应前必须抽真空,用高纯氮气置换体系中的空气,在聚合过程中不能有空气漏进体系。在反应前抽真空尤为重要,一旦未能充分排除体系中的氧气,就会造成聚合失败。

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,因为引发剂为 NaOH,故在生成内酰胺阴离子时会有水生成。为提高内酰胺阴离子的浓度,必须抽真空,不断排除副产物水,使平衡向右移动,反应才能接着进行下去。对己内酰胺的聚合,水同时也是阻聚剂。原因是在反应的引发阶段,水的存在阻碍了平衡的移动,从而使内酰胺阴离子的浓度不高,阻碍反应的进行;在反应的末期,水又有可能作为链转移剂,影响分子量的提高。

2.3 混杂材料的结构分析

蒙脱土经过季铵盐的改性,能够在己内酰胺中形成稳定的悬浮体。己内酰胺嵌入蒙脱土层间后,在碱催化剂作用下开环聚合形成聚合物链。在此过程中进一步增大有机土的晶层间距,甚至导致有机土的晶层解离,从而使蒙脱土的晶片在聚合物基体中达到纳米水平的分散,获得分子混杂材料。图 1 分别比较了各种反应物和产物的 XRD 谱图。己内酰胺在室温下是一种晶体,因而在 XRD 谱图上出现

应有的衍射峰,但在小角度区域则几乎没有响应。蒙脱土在小角度区域出现明显的 d_{001} 衍射峰,由布拉格衍射公式计算其厚度为 1.55 nm。经季铵盐改性后的蒙脱土 d_{001} 达到 2.07 nm。从图中可以看出,己内酰胺与未改性的蒙脱土经常规熔融混合得到的产物,其第一峰的位置与蒙脱土相比基本未变,说明己内酰胺几乎没有嵌入蒙脱土层间;而己内酰胺与改性蒙脱土经熔融混合反应后的产物,其第一峰的位置向小角度方向移动,计算的 d_{001} 为 3.59 nm,这是己内酰胺插入蒙脱土层间的有力证据。



a. 未改性蒙脱土; b. 季铵盐改性蒙脱土; c. 己内酰胺与未改性的蒙脱土经常规熔融混合得到的产物; d. 己内酰胺与改性蒙脱土经熔融混合反应后的产物; e. 己内酰胺单体

图 1 各种反应物和产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of various reactants and products

2.4 混杂材料的相态结构

图 2 为嵌入混杂材料的 TEM 照片,其中的黑色细线代表蒙脱土晶层,晶层的长度在 100 ~ 500

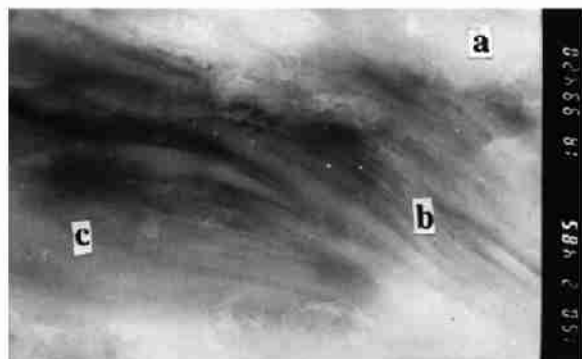


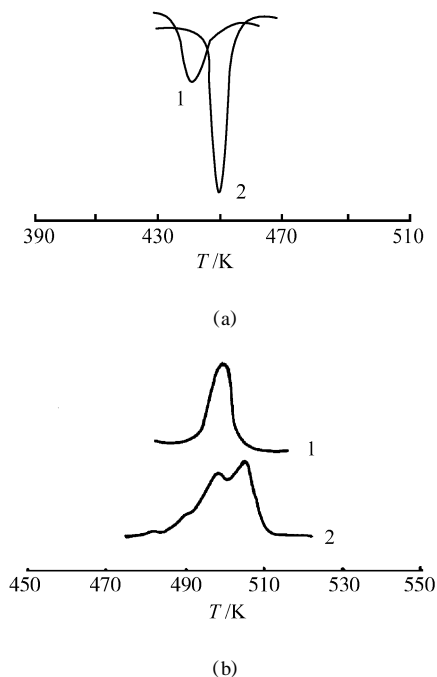
图 2 尼龙 6/ 蒙脱土混杂材料的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photo of nylon 6/ MMT hybrid

nm,厚度约 1 nm。电镜下可以看到所形成的混杂材料由若干不同的相态组成,大致可分为尼龙 6 相 (a),晶束相(片晶夹层中含有尼龙 6 分子链)(b),以及由尼龙 6 中混有不同剥离晶层的临界相(c)等。

2.5 混杂材料的结晶行为

尼龙 6 是多晶型的结晶性聚合物,加入蒙脱土必然影响其结晶行为。在 DSC 中将样品升温至 260 °C 恒温 10 min 消除热历史,以 10 °C/min 的速度降温得到结晶曲线(图 3a),再以同样速度升温得到熔融曲线(图 3b)。



1. 纯尼龙 6; 2. 尼龙 6/ 蒙脱土混杂材料 (w (MMT) = 4%)

图 3 尼龙 6 混杂材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of nylon 6/ MMT hybrid

图 3b 显示混杂材料呈现熔融双峰,而纯尼龙 6 则只有单一的熔融峰。显然前者除了尼龙 6 常见的(单斜晶系)外还出现了不太稳定的(六方晶系)晶型^[7]。熔融后再结晶的曲线都表现出单一的放热峰(图 3a)。但是由于蒙脱土的加入还起到了异相成核的作用,使混杂材料的结晶温度略有提高,结晶过冷度减少(峰型明显变锐)。

2.6 尼龙 6/ 粘土分子混杂材料分子量变化情况

分子量的高低直接影响到材料的加工和使用性能。分子量的变化在宏观上最直接的表现是溶液和熔体粘度的变化。工程塑料尼龙 6 树脂的相对粘度通常为 2.8 ~ 3.5,相对粘度增加可以提高树脂的力学性能,但加工性能,特别是注射性能变差。用阴离

子方法制备的尼龙6树脂聚合物的相对粘度一般大于3.5,甚至可高达5.0左右,但其加工方法只能是浇铸成型,然后进行机加工。表2列出了不同含量有机改性蒙脱土,未改性蒙脱土的尼龙6/蒙脱土混杂材料的相对粘度(η_r)及特性粘度 $[\eta]$ 。从表中可以发现加入蒙脱土后尼龙6的粘度下降,这和用水解开环法制备尼龙6混杂材料时观察的现象类似。

表2 混杂材料的相对粘度和特性粘度

Table 2 Relative viscosity and intrinsic viscosity of hybrid

编号	蒙脱土性质	w(蒙脱土) / %	η_r	$[\eta]$ / (dL g ⁻¹)
1	有机改性	2	4.22	1.72
2	有机改性	4	4.47	1.98
3	未改性	2	2.48	1.07
4	未改性	4	2.06	0.82

分析其原因可能是蒙脱土晶层断面上的反应性羟基与聚合活性种发生反应的缘故。未改性的蒙脱土的晶层通常含有一分子层的结合水,这些水在聚合反应温度下很难脱出,因此造成分子量明显下降(No3,4)。有机改性土制备的尼龙6混杂材料,尽管其分子量随改性蒙脱土含量增加比常规产物略有

下降,但仍显示优异的综合性能。有关这类尼龙6混杂材料的浇铸成型及其与机械性能关系的研究将在另文报道。

参 考 文 献

- [1] Fukushima Y, Inagaki S. Synthesis of an Intercalated Compound of Montmorillonite and 6 Polyamide. *J Inclusion Phenomena*, 1987, 5: 473
- [2] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. One Pot Synthesis of Nylon 6 Clay Hybrid. *J Polym Sci: Part A Polym Chem*, 1993, 31: 1755
- [3] Giannelis E P. Polymer Layer Silicate Nanocomposites. *Advanced Material*, 1996, 8(1): 1584
- [4] 余鼎声,王一中. 粘土/尼龙6嵌入化合物的合成和表征. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(3): 27
- [5] 王一中,董华,余鼎声. 尼龙6/凹凸棒土纳米复合材料的制备. *合成树脂与塑料*, 1997, 14(2): 16
- [6] 武保华,王一中,余鼎声. 有机改性蒙脱土的合成与表征. *石油化工*, 1999, 28(3): 153
- [7] Moon H, Ryou B, Park J. Concurrent Crystallization in Polypropylene/Nylon-6 Blend Using Maleic Anhydride Grafted Polypropylene as a Compatibilizing Agent. *J Polym Sci: Part B Polymer Physics*, 1993, 32: 1427

Study on preparation of nylon 6/ montmorillonite hybrid composites by in-situ polymerization via anionic ring-opening path

YU Ding-sheng ZHANG Nan XU Ri-wei WANG Yi-zhong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Process of preparation of nylon 6/ montmorillonite (MMT) hybrid composites by in-situ polymerization via anionic ring-opening path using MMT modified with quaternary ammonia salts in the presence of NaOH catalyst and isocyanate co-catalyst was studied. Various reaction condition were also discussed. The XRD results showed that the interlayer distances of MMT in hybrid were larger than that in the modified MMT and the interlayer distances of MMT were not changed in the product produced by melt-reacting the unmodified MMT and caprolactam, indicating the monomer intercalated into layers of MMT had been formed the polymer and a dispersion in molecule scale had been reached. The observation of TEM also supported the conclusion. The results of viscosity measurement showed that the molecular weights of the hybrid were decreased slightly with the increment of MMT content, but still reached a high relative viscosity above 4.0.

Key words: nylon 6; montmorillonite; hybrid composites; in-situ polymerization via anionic ring-opening path