

MC 尼龙聚合过程热效应研究

邵 蒙¹ 刘晓飞¹ 李海柱² 刘震宇¹ 张海燕¹ 王义师¹ 李根臣¹

(1.山东非金属材料研究所,济南 250031;2.济南北方泰和新材料有限公司,济南 250033)

摘 要 采用静态浇铸法制备了单体浇铸尼龙(MC 尼龙),使用智能巡检仪对聚合过程热效应引起的温度变化进行了采集,对比了催化剂用量对聚合热效应的影响,并对温度-时间曲线进行了拟合。结果表明,温度变化曲线呈明显的 S 状,根据斜率变化可分为三个阶段,其中最高聚合温度约 199℃,最大温升约 55℃;催化剂用量增加对提高聚合速率表现出先快后慢的趋势;运用 Boltzmann 函数拟合 MC 尼龙聚合过程温度变化优越性较高。

关键词 单体浇铸尼龙,热效应,催化剂,活化剂

中图分类号 TB324

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0162-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.037

Research on thermal effect of MC nylon polymerization

Shao Meng¹ Liu Xiaofei¹ Li Haizhu² Liu Zhenyu¹ Zhang Haiyan¹
Wang Yishi¹ Li Genchen¹

(1.Shandong Nonmetal Material Research Institute,Jinan 250031;
2.Jinan North Taihe New Material Co.,Ltd.,Jinan 250033)

Abstract Monomer casting (MC) nylon was prepared using static casting method, and the temperature variations caused by the thermal effects of polymerization were gathered by intelligent recording machine. Then the influences of content of initiator on the thermal effects of polymerization were compared. The results demonstrated that the temperature variation curve shown a S-shape clearly, and could be divided into three stages by the slope differences. The final temperature of polymerization was about 199℃. The maximum temperature change of polymerization was about 55℃. Polymerization could be accelerated by increasing content of initiator, but this acceleration effect became weakened in higher content. Boltzmann function showed a good performance in fitting temperature variations of MC nylon polymerization.

Key words MC nylon, thermal effect, initiator, activator

单体浇铸尼龙又称 MC 尼龙,是 20 世纪 60 年代初采用己内酰胺阴离子聚合技术发展起来的新型工程塑料,具有结晶度高(可达 50%)、分子量大($7 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$)的特点,机械强度、刚度、耐磨性能优异,耐化学性、尺寸稳定性也较好,且成型方法简单,工艺条件易控制,因而被广泛应用于机械、石油化工、纺织、交通、建筑等领域,成为“以塑代钢”的典型代表^[1-5]。

MC 尼龙的聚合过程是阴离子本体聚合反应,一般是在强碱催化作用下使己内酰胺形成活泼阴离子(链引发),然后在活化剂(如 N-烷基酰亚胺、异氰酸酯)作用下降低己内酰胺开环活化能,促进反应加速进行,使分子量急剧增长(链增长),最终在聚合物

凝固中结束反应。在反应中,引发剂和活化剂对聚合进程具有至关重要的作用,其用量对聚合物的聚合时间、性能等影响很大^[6-8]。聚合过程的热效应会使体系温度不断发生变化,例如,在聚合开始时体系需要吸热以开启链增长反应,紧接着链增长反应又将在短时间内大量放热使体系温度不断上升,反应结束后尼龙的结晶行为也会产生热效应,进而对体系温度产生影响。因此,聚合过程热效应引起的体系温度变化,会比较直观地反应出 MC 尼龙的聚合进程。目前国内学者多是针对聚合完成后试样的热行为进行研究和表征,如通过差示扫描量热(DSC)法分析 MC 尼龙试样的熔融、结晶和热降解等过程^[9-10],而针对 MC 尼龙聚合过程的热效应研究尚

收稿日期:2020-01-14;修回日期:2021-02-26

作者简介:邵蒙(1987-),男,硕士,副研究员,主要从事先进树脂基复合材料研究,E-mail:sm41603057@163.com。

不多见。

本研究采用静态浇铸法制备了 MC 尼龙,通过测量聚合过程中体系温度变化来研究聚合过程热效应,并在聚合时间、聚合速率上进行定量分析,研究结果对 MC 尼龙配方设计和工艺设计具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

己内酰胺(分析纯),南京帝斯曼东方化工有限公司;NaOH(分析纯),北京高纯科技有限公司;多异氰酸酯(PM200,—NCO 质量分数 30.5%~32%),万华化学集团股份有限公司

智能多路巡检仪(SWP-MD80 型),青岛海格自动化仪表有限公司;增力电动搅拌器(JJ-1 型),常州华奥仪器制造有限公司;真空泵(ZX-8 型),山东博山精瑞真空设备厂;恒温鼓风干燥箱(010-3AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 试样制备

将己内酰胺加热熔融至 110~120℃,真空脱水 15~20min;解除真空后,加入经计量的引发剂 NaOH,继续真空脱水 10~20min,并控制体系温度介于 130~140℃之间;待体系脱水完全(间歇性鼓大泡或有碎瓷片响声),解除真空,加入经计量的活化剂 PM200 并迅速搅拌均匀,然后倒入 160℃预热的模具中聚合成型,浇铸尺寸为 $\phi 125\text{mm} \times 100\text{mm}$ 。

1.3 温度采集

将智能温度巡检仪的热电偶探头预置于模具中间,并确保位于液面以下约 50mm 位置,连接巡检仪与计算机进行实时通信,记录巡检仪扫描温度数据。

2 结果与讨论

2.1 MC 尼龙聚合过程温度变化分析

根据 MC 尼龙反应方程及文献[7]可知,一个活性阴离子与一个活性基团形成一个活性中心,使

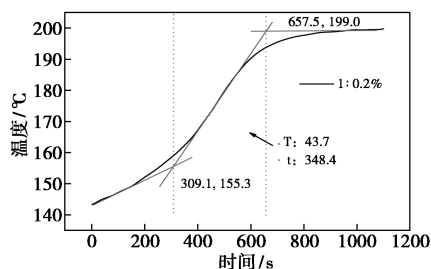


图1 MC 尼龙聚合过程温度变化曲线图

活性阴离子数量与活性基团数量保持一致,有助于 MC 尼龙性能的提高。因此,本研究按照 NaOH 与—NCO 等摩尔比的方式,以与己内酰胺配比为 0.2%的比例静态浇铸尼龙圆柱,记录聚合过程温度变化,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,MC 尼龙聚合过程温度变化曲线呈现明显的 S 形,按照斜率变化可以将曲线分为三个阶段:Ⅰ阶段斜率较小,温度缓慢增长,为低速段。此阶段是由于 PM200 的加入,—NCO 与活性己内酰胺阴离子结合,形成了活性更强的链引发中心并引发链增长的过程。Ⅱ阶段斜率很大,温度急速上升,为高速段。此阶段比较直观地反应出聚合链增长的特点,即反应放热促使体系温度升高,温度升高又加快反应速度,己内酰胺的聚合放热达到 3.2kcal/mol^[11],大量聚合热使得温度急速升高。Ⅲ阶段斜率逐渐趋近于零,温度逐渐达到最高值,并趋于稳定,为平衡段。此阶段体系放热与散热逐渐达到平衡,大部分己内酰胺参与反应,伴随着链段增长,分子流动性变差,体系逐渐变为凝固态,聚合趋于完成。

从图形数据上分析,Ⅰ阶段约耗时 309.1s,温度由 143℃增长到 155.3℃,斜率约 $3.8 \times 10^{-2} \text{℃/s}$;Ⅱ阶段约耗时 348.4s,温度由 155.3℃增长到 199.0℃,斜率约 $12.5 \times 10^{-2} \text{℃/s}$,反应速度是Ⅰ阶段的 3.3 倍;Ⅲ阶段温度达到 199℃并趋于平衡,处于 MC 尼龙熔融温度(221℃)和非等温结晶温度之间(小于 190℃)^[12]。体系自加入异氰酸酯后,整体温升达到 55.1℃。

2.2 催化剂用量对聚合热效应的影响分析

本研究按照 NaOH 与—NCO 等摩尔比的方式,考察了催化剂与己内酰胺配比为 0.1%、0.2%、0.3%和 0.4%时的聚合温度变化曲线,结果如图 2 所示。

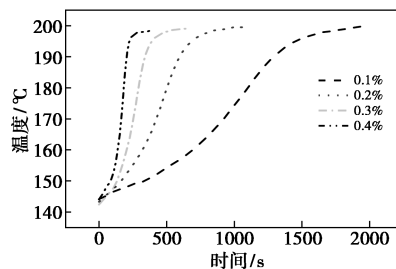


图2 不同配比下聚合温度变化图

由图 2 可以看出,不同配比条件下 MC 尼龙聚合温度变化曲线均可以分为三个阶段,且相邻阶段节点温度大致相同:Ⅰ阶段与Ⅱ阶段节点温度均为

154℃左右;Ⅱ阶段温升均为 44℃左右。另外,从图中可以很直观地看出,引发剂和活化剂用量增加可以明显加快反应进程,缩短反应时间。根据 MC 尼龙聚合原理,NaOH 用量提高增加了活性己内酰胺阴离子数量,即活性中心数量,而—NCO 用量增加会促成更多的强活性链引发中心生成,两者共同作用使反应速度成倍提升。不同配比下各阶段典型数据如表 1 所示。

表 1 不同配比条件下聚合热效应典型数据

配比/%	0.1	0.2	0.3	0.4
Ⅰ阶段反应时间/s	650.7	309.1	181.9	135.2
Ⅱ阶段反应时间/s	798.9	348.4	183.6	82.3
Ⅰ阶段反应速率/($\times 10^{-2} \text{℃} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.61	3.80	5.27	7.54
Ⅱ阶段反应速率/($\times 10^{-2} \text{℃} \cdot \text{s}^{-1}$)	5.5	12.5	25.2	53.8
Ⅰ—Ⅱ阶段节点温度/℃	154.5	155.3	153.3	154.0
Ⅲ阶段最高温度/℃	198.7	199.0	198.7	198.6
最大温升/℃	54.7	55.1	55.2	54.6

由表可见,引发剂和活化剂用量提高对聚合速率的增加并非呈线性,在低含量区(配比小于 0.2%)对聚合速率的增长贡献较大,而超过 0.2%的配比后对聚合速率的增长贡献变小。另外,从表中数据还可以看出,无论引发剂和活化剂用量多少,体系最终温度均会停留在 199℃附近,最大温升均在 55℃左右。分析认为:一方面,温度采集位置位于样品中部,反应速度快、散热条件差,近似绝热环境,温度变化主要来源于体系反应放热;另一方面,MC 尼龙是阴离子聚合过程,具有快引发、慢增长、无终止的特点,体系活性中心引发单体聚合的反应热随反应进程的变化很小,引发剂和活化剂用量能改变活性中心数量,但对体系整体反应热影响不大。因此,反应体系温度最终会达到一致。

2.3 MC 尼龙聚合温度变化曲线的回归分析

MC 尼龙聚合过程温度变化呈典型的 S 形,因此可以采用非线性回归方法进行拟合^[13]。典型拟合函数有 Logistic 函数和 Boltzmann 函数,表达式分别见式(1)和式(2)。

$$y_L = a + b/(1 + cx^d) \quad (1)$$

$$y_B = a + b/[1 + \exp[(x - c)/d]] \quad (2)$$

式中, y_L 为 Logistic 函数; y_B 为 Boltzmann 函数; a 、 b 、 c 、 d 为拟合函数的相关参数。

应用上述函数对不同配比的温度变化曲线进行了拟合,其中配比为 0.1%时拟合结果如图 3 所示。

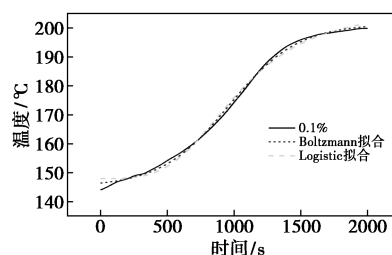


图 3 S 形曲线拟合分析结果图

从图中可以直观的看出,Logistic 曲线和 Boltzmann 曲线均能较好地拟合聚合过程温度变化曲线,但 Boltzmann 曲线的拟合度更好,整体拟合度(R^2)达到 0.94,优于 Logistic 曲线的拟合度(0.89)。另外,研究表明,在配比为 0.2、0.3 和 0.4 时,曲线的拟合也得到相同的结果,Boltzmann 曲线的拟合度依次达到 0.92、0.95 和 0.91。根据统计分析,得到拟合曲线方程分别见式(3)一式(6)。

$$T_{0.1} = 201.43 - 56.27/[1 + \exp(t - 964.64)/256.88)] \quad (3)$$

$$T_{0.2} = 200.03 - 55.72/[1 + \exp(t - 432.35)/115.78)] \quad (4)$$

$$T_{0.3} = 199.01 - 54.26/[1 + \exp(t - 257.51)/54.42)] \quad (5)$$

$$T_{0.4} = 198.59 - 51.80/[1 + \exp(t - 166.67)/25.99)] \quad (6)$$

式中, T 为温度,℃; t 为时间,s。

综合式(3)一式(6)可以看出,催化剂用量变化对曲线中参数 a 、 b 的影响很小,主要区别在于参数 c 、 d 。对此,本研究进一步针对参数 c 、 d 与催化剂摩尔配比(k)的关系进行了探索,对式(3)一式(6)进行整合。因参数 a 、 b 在式中变化较小,为便于计算分别取其平均数作为参数 a 和 b 的值,分别为 199.77 和 54.51。参数 c 、 d 和 $1/k$ 呈现良好的线性关系,其拟合结果如图 4 和图 5 所示。

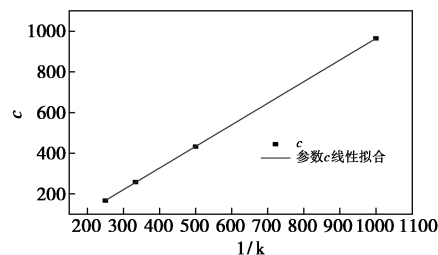


图 4 曲线方程参数 c 拟合结果

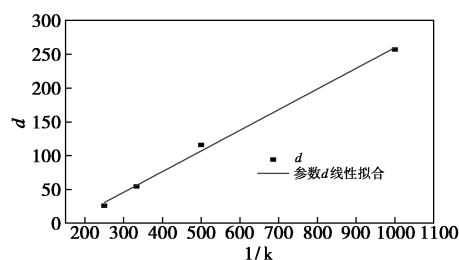


图 5 曲线方程参数 d 拟合结果

图4和图5对应的线型方程分别见式(7)和式(8)。

$$c = -98.24 + 1.1/k \quad (7)$$

$$d = -45.86 + 0.31/k \quad (8)$$

因此,同时考虑催化剂用量对温度变化的影响,得出MC尼龙聚合过程温度变化曲线方程如式(9)所示。

$$\begin{cases} T = 199.77 - 54.51/\{1 + \exp[(t-c)/d]\} \\ c = -98.24 + 1.1/k \\ d = -45.86 + 0.31/k \end{cases} \quad (9)$$

运用式(9)可以绘制不同催化剂用量时的反应时间-温度曲线,进而对反应进程和速率进行预测和调控。需要指出的是,本研究在NaOH-PAPI的组合催化体系基础上开展研究,对于不同的引发剂和促进剂组合会有不同的聚合反应时间-温度曲线,例如不同官能度会有不同的聚合反应方式、不同官能团活性会影响聚合反应速率等,本研究方法可推广到其他催化剂组合体系。

3 结论

(1)MC尼龙聚合温度变化曲线呈典型的“S”型,根据斜率变化可以分为三个阶段:Ⅰ—低速段;Ⅱ—高速段;Ⅲ—平衡段。并且根据曲线可推算出各个阶段的聚合时间和聚合速率。

(2)MC尼龙聚合反应最高温度可达199℃,最大温升可达55℃。

(3)引发剂和活化剂用量增加可提高聚合反应速率,且促进作用呈现出“先快后慢”的趋势。

(4)运用Boltzmann函数对MC尼龙聚合过程温度变化进行了回归分析,拟合曲线优度较高。

参考文献

- [1] 邓如生,魏运方,陈步宁.聚酰胺树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
 - [2] 孙向东.MC尼龙的合成、改性研究[D].沈阳:东北大学,2006.
 - [3] Hem R E, Chan H E, Leonard D T, et al. Bimodal fiber diameter distributed graphene oxide/nylon-6 composite nanofibrous mats via electrospinning[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chem. Eng. Aspects, 2012, 407: 121-125.
 - [4] 杨海洋,郑梯和,刘爱学.阴离子聚合尼龙6的改性研究进展[J].化工新型材料,2010,38(5):45-47,52.
 - [5] Wei Z, Les J, S Ravi P S, et al. The effect of plasma modification on the sheet resistance of nylon fabrics coated with carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 8209-8213.
 - [6] 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.
 - [7] 冯德才,杨其,白燕超,等.引发剂和活化剂用量对MC尼龙性能的影响[J].塑料科技,2006,34(4):18-22.
 - [8] 孙向东,孙旭东,张慧波,等.MC尼龙制备工艺中存在的问题及解决方案[J].工程塑料应用,2003,31(12):69-71.
 - [9] 程晓春,固旭,张强华.共聚改性MC尼龙的制备与DSC分析[J].应用化工,2005,34(5):282-284.
 - [10] 蔡力峰,林志勇.DSC法研究纳米SiO₂/MC尼龙6原位复合材料的多重熔融行为[J].塑料,2010,39(3):88-90.
 - [11] 张士华.MC尼龙复合改性性与梯度复合管制备[D].南京:南京理工大学,2013.
 - [12] 陈绮虹,林轩,周红军.MC尼龙/Dy₂O₃纳米复合材料非等温结晶动力学[J].工程塑料应用,2009,37(12):61-64.
 - [13] 张军亮,刘新平.广义S形曲线及其非线性回归分析[J].纺织高校基础科学学报,2003,16(2):130-133.
-
- (上接第161页)
- (2)在9.91GPa起爆压力下,PBX-4C爆轰增长距离为13.5~18.5mm,PBX-5C爆轰增长距离为6~10mm,传爆药爆轰增长距离随着起爆压力的增加而逐渐减小,PBX-5C传爆药爆轰增长距离小于PBX-4C传爆药。
- (3)浇注传爆药在接近临界起爆压力下,粗粒度HMX点火增长快;在相同起爆压力下,细粒度传爆药呈现爆轰增长时间短,增长速度快的特点。
- ### 参考文献
- [1] 王宇,魏超,张嵩.钝感火工品中新技术、新含能材料研究进展[J].科技导报,2013,31(10):74-79.
 - [2] 王凯民,蔡瑞娇,严楠,等.国外传爆序列技术研究与发展分析[J].火工品,2001(1):42-46.
 - [3] 王雨时.现代引信对爆炸元件的发展需求分析[J].火工品,2007(6):47-50.
 - [4] 杨志剑,曾贵玉,李金山,等.敏感炸药的高效降感技术研究进展[C].重庆:全国危险物质与安全应急技术研讨会,2011.
 - [5] 刘玉存,王作山,吕春玲,等.黑索今粒度及粒度级配对高分子粘结炸药冲击波感度的影响[J].兵工学报,2005,26(1):126-128.
 - [6] Moulard H. Particular aspect of the explosive particle size effect on shock sensitivity of cast PBX formulations[C]. Oregon: Proceedings 9th Symposium on Detonation, 1989.
 - [7] 王作山,郑敏,刘玉存.HMX粒度对HMX/F2641冲击波感度的影响研究[J].华北工学院学报,1999,20(2):171-173.
 - [8] 李玉斌,李金山,张建虎,等.高品质压装HMX基PBX炸药的冲击波感度[J].火炸药学报,2011,34(5):43-45.
 - [9] 刘玉存,王作山,柴涛,等.HMX粒度及其级配对塑料粘结炸药冲击波感度和爆炸输出能量的影响[J].兵工学报,2000,21(4):357-360.