

MC 尼龙、MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的制备和性能研究

材料加工工程 专业

研究生：冯德才 指导老师：杨其 副教授

摘要：

MC 尼龙（单体浇铸尼龙）具有质量轻、不产生噪音、机械性能好和良好的回弹性等独特性能。然而与金属相比，MC 尼龙存在强度、模量和热变形温度较低，尺寸稳定性差，对缺口冲击敏感，因而限制其应用的范围。所以有必要对 MC 尼龙进行改性，提高其综合性能。

己内酰胺阴离子开环聚合是制备 MC 尼龙及其复合材料的重要方法，合成过程中各种反应条件的变化对制品的转化率、分子量、分子量分布、结晶度、形态和力学性能有很大的影响。而引发剂（Initiator）和活化剂（Activator）用量的变化则是主要影响因素之一。引发剂主要控制聚合反应速度，而活化剂主要控制制品的分子量。

无机刚性粒子原位聚合法简单实用，有利于进行更深入的研究。但要解决好纳米粒子在基体的分散性。

本文通过阴离子聚合法，以氢氧化钠（NaOH）为引发剂和异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）为活化剂，制备了对四个纯 MC 尼龙系列，分别为：（1）保持 IPDI 用量不变，改变 NaOH 用量制备的 MC 尼龙；（2）保持 NaOH 用量不变，改变

IPDI 用量制备的 MC 尼龙；(3) 保持 NaOH 与 IPDI 用量等摩尔比，改变催化剂用量制备的 MC 尼龙；(4) 保持 NaOH 与 IPDI 用量为 2:1 摩尔比，改变催化剂用量制备的 MC 尼龙。

将未经过表面改性的纳米 CaCO₃ 分散在己内酰胺熔体中，制备 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料。

通过实验得出以下一些结论：

(1) 引发剂 NaOH 的用量影响 MC 尼龙聚合的速度、结晶度 X_c 和粘均分子量 M_η ，但是聚合的转化率 P 、熔点 T_m 和结晶温度 T_c 影响不是很明显。NaOH 用量的增加有利于形成厚度均匀的晶片。MC 尼龙的流变行为是假塑性流体。当 NaOH 用量为 0.006mol/1 mol CL，得到最好的综合力学性能。

(2) 活化剂 IPDI 主要是影响聚合物的分子量 M_η ，用量越多分子量越低，同时影响着聚合的速度，用量愈多，反应的速度越快。同时影响着 MC 尼龙的转化率 P 、熔点 T_m 和结晶温度 T_c ，但对结晶度 X_c 的影响不是很明显。活化剂 IPDI 的增加使得晶片厚度分布不均匀。当在 IPDI 为 0.003mol/1mol CL 时，MC 尼龙综合的力学性能最好。

(3) 当 NaOH 与 IPDI 等摩尔比时，随着催化剂用量的增加，转化率 P 变化比较小，粘均分子量 M_η 是逐渐变小，结晶温度 T_c 变化逐渐变小， ΔT 逐渐增加。催化剂用量的增加，使得晶片的厚度变得不均匀。其拉伸强度是逐渐增大的，缺口冲击强度是逐渐减小，弯曲强度和弯曲模量随着催化剂的用量逐渐增大的。

(4) 当 NaOH 与 IPDI 摩尔比为 2:1 时，随着催化剂用量的增加，随着催化剂用量的增加，对转化率 P 和熔点 T_m 影响不大，分子量 M_η 和 T_c 是逐渐减小的，而过冷度 ΔT 增大。催化剂用量的增加会使晶片厚度不均匀。NaOH 用量为 0.006mol/1 mol CL 和 IPDI 用量为 0.003mol/1 mol CL 时，得到最好的综合力学性能。

(5) 根据 TG 分析，随着加入未改性纳米 CaCO₃ 用量的增加，其分解温度逐渐降低，以及复合材料的燃烧残余量增大。根据 Molau 实验，没改性的纳米 CaCO₃ 表面没有与 MC 尼龙分子形成化学作用，而出现宏观两相的相分离。对 MC 尼龙的转化率 P 并没有多大的改变，熔点 T_m 的变化规律不明显，而结晶温度 T_c 越来越小，提高了过冷度 ΔT 。纳米 CaCO₃ 会影响 MC 尼龙基体的结晶行为，使得晶片厚度变得不均匀了。MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的流变行为是假塑

性流体，在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下，表观剪切应力 δ 和 η 表观粘度是随着纳米 CaCO_3 的含量的增加，先增大后减小的。拉伸强度随着纳米 CaCO_3 含量的增加而增大，在 3 份时候达到最大值，然后逐渐降低；缺口冲击强度逐渐减小，并在加入 3 份纳米 CaCO_3 之后有所增加；弯曲强度和弯曲模量先增大，到加入 4 份纳米 CaCO_3 时候达到最大，然后下降。

关键词：MC 尼龙，引发剂，活化剂，合成，结晶，纳米碳酸钙，增韧，力学性能

Study on synthesise and properties of MC nylon and MC nylon/CaCO₃ nanocomposites

Major: Material Processing Engineering

Postgraduate: Feng Decai Supervisor: Yang Qi

ABSTRACT:

MC nylon, is called monomer casting nylon. MC nylon has lots of very good properties, such as light quality, no noise and good mechanical properties, and so on. But comparing to metal, owing to MC its low strength, modulus and heat distortion temperature, bad size stabilization, and high notch sensitivity, the usefulness of MC nylon is still limited. So we have to improve its integrated properties.

The anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam is an important method for synthesis of nylon 6 and its copolymers. It is well known that the changing of synthesise conditions has a substantial effect on the degree of conversion, the molecular weight, molecular weight distribution, degree of crystallinity, morphology, and mechanical properties behavior. The amount of catalysts, containing initiators and activators, is one of the most important factors controlling the rate of polymerization. The initiators control the polymerization rate, and the activator control the molecular weight.

Rigid inorganic particles in situ polymerization so simple that is good for deep study, but must to solve the dispersibility in the matrix.

we synthesized four series MC nylon by anionic polymerization of CL using

sodium hydroxide(NaOH)/ isophorone diisocyanates(IPDI) as the initiator/activator system. The factors investigated include: (1) concentration of the initiator(C_{NaOH}); (2) concentration of the activator(C_{IPDI}); (3) concentration of the initiator equaling the activator($C_{\text{NaOH}}=C_{\text{IPDI}}$); (4) concentration of the initiator twice of the activator($C_{\text{NaOH}}:C_{\text{IPDI}}=2:1$).

We dispersed the nano- CaCO_3 in the CL melt ,which didn't have surface modification. And produce MC nylon/ CaCO_3 nanocomposites.

In this paper, some results were obtained, which were showed below:

(1) The concentration of initiator(NaOH) influenced the rate polymerization of MC nylon, crystallinity(X_c) and viscosity average molecular weight(M_η), but had little effect on the rate of conversion(P), melting point(T_m) and crystallizing point(T_c). Increasing the concentration of NaOH was good for formatting uniform crystal plate thickness. The rheological behavior of MC nylon was pseudoplastic fluid. When the concentration of NaOH was 0.006mol/1 mol CL, we obtained the best integrated properties.

(2) The molecular weight(M_η) decreased and the rate of polymerization increase with increasing the concentration of activator(IPDI), which affect the rate of conversion(P), melting point(T_m) and crystallizing point(T_c), but has little effect on the crystallinity(X_c). Increasing the concentration of IPDI wasn't good for formatting uniform crystal plate thickness. The rheological behavior of MC nylon is pseudoplastic fluid. When the concentration of IPDI is 0.003mol/1 mol CL, we obtained the best integrated properties.

(3) When the concentration of the initiator equalled the activator, with the increase of the concentration of the catalysts, the molecular weight(M_η) and crystallizing point(T_c) decreased, and super cooling(ΔT) increased, but rate of conversion(P) had little change. Increasing the concentration of catalysts caused non-homogeneous crystal plate thickness. The tensile strength, flexural strength and flexural modulus increased with the increase concentration of the catalysts, but the izod impact strength decreased.

(4) When the concentration of the initiator was twice of the activator, with the

increase of the concentration of the catalysts, the molecular weight(M_n) and crystallizing point(T_c) decreased, and super cooling(ΔT) increased, but had no obvious effect on the rate of conversion(P) and melting point(T_m). Increasing the concentration of catalysts caused non-homogeneous crystal plate thickness. The rheological behavior of MC nylon was pseudoplastic fluid. When the concentration of NaOH was 0.006mol/l mol CL and the concentration of IPDI was 0.003mol/l mol CL, we obtained the best integrated properties.

(5) According to the thermogravimetric analysis(TGA), with increasing the surface non-modified CaCO₃ content, the decomposition temperature decreased, and the combustion residue increased. In response to the Molau experiment, the surface of non-modified CaCO₃ had no chemical action with the MC nylon molecule, and showed the phase separation in the macrography. with increasing the concentration of CaCO₃, crystallizing point(T_c) decreased and super cooling(ΔT) increased, but had no obvious effect on the rate of conversion(P) and melting point(T_m). Addition CaCO₃ could affect the crystallization behavior, and induced non-homogeneous crystal plate thickness. The rheological behavior of MC/CaCO₃ nanocomposite was pseudoplastic fluid, when the apparent shear rate($\dot{\gamma}$) was the same, the apparent shear stress(δ) and apparent viscosity(η) increased with the increase of the CaCO₃ content, and then decreased. Tensile strength increased with the increase of the CaCO₃ content when the content of CaCO₃ content is less than 3 phr, and then decreased; Izod impact strength decreased with increasing the CaCO₃ content, and increased gently after addition 3 phr; Flexural strength and flexural modulus increased with the increase of the CaCO₃ content when the content of CaCO₃ content is less than 4 phr, and then decreased.

Keyword: MC nylon; initiator; activator; synthesizer; crystallization; nano-CaCO₃; toughen; mechanical properties

第一章 前言

1.1 MC 尼龙的简介

MC 尼龙是在常压下将熔融的己内酰胺单体用强碱性的物质作催化剂，与活化剂等助剂，直接注入预热到一定温度的模具中，物料在模具内很快地进行聚合反应，凝结成坚韧的固体配件。用这种方法成型的尼龙，称为单体浇铸尼龙，又称铸型尼龙，简称 MC (Monomer Casting) 尼龙^[1]。铸型尼龙与普通尼龙 6 的区别：

(1) 聚合方法途径不同

普通尼龙 6 是熔融地己内酰胺单体在酸性催化剂存在下进行水解开环聚合，反应需要高压（高压釜或聚合管）、高温（250℃）和长时间（10~20h 以上），聚合设备较为复杂，工序多。

(2) 聚合产物性能的差别

无论在强度、刚度、耐磨损性能和耐化学性能方面，铸型尼龙均比普通尼龙 6 优越得多，而且吸水性也比较小，尺寸稳定性较普通尼龙 6 好。

(3) 制品的成型方法不一样

普通尼龙 6 聚合物需要经过铸带、造粒、萃取、干燥后，才能加工成型。成型方法通常是采用注射法。注塑机设备要承受很大的压力；模具复杂，加工精度要求很高，生产成本大。

(4) 成型制品的尺寸不受限制

普通尼龙 6 制品是通过注射成型获得，制品的尺寸受注塑机和模具的限制，成型 2 公斤以上的产品很困难，所以一般以小型制件为主。铸型尼龙在理论上只要模具允许，制品的尺寸不受限制而且无方向性。

根据以上铸型尼龙与普通尼龙 6 地区别，总结出 MC 尼龙具有质量轻、不产生噪音、机械性能好、良好的回弹性、具有耐磨性与自润滑性和非粘附性等独特性能。然而与金属相比，MC 尼龙还存在强度、模量和热变形温度较低，尺寸稳定性差，对缺口冲击敏感，因而限制其应用的范围。所以有必要对 MC 尼龙进行改性，提高其综合性能。MC 尼龙的改性可分为物理改性和化学改性两种：

(1) 物理改性

用物理方法对 MC 尼龙制品进行处理, 或者在己内酰胺聚合活性单体料中加入诸如无机填料、金属粉末、晶核试剂、填充增强剂、增塑剂和防老剂等助剂, 而后进行阴离子聚合成型。这些助剂的加入并不改变 MC 尼龙的分子结构, 而只是改变形态相结构, 从而达到提高材料的物理机械性能, 改善制品后加工性能及降低成本等目的。其中以添加无机填料的物理改性的方法为最广泛。

(1) 化学改性

与物理改性不同, 化学改性是从改性 MC 尼龙的化学结构出发, 以达到改性性能的目的。其中包括改变单体结构和改变助催化剂(活化剂)结构。

从单体结构出发, 有各种 C-甲基取代的己内酰胺与内酰胺共聚, 还有己内酰胺与十二内酰胺或庚内酰胺共聚。特别是与十二内酰胺共聚^[2], 是日前应用较普遍的一种方法, 可以影响材料的许多性能, 尤其是材料的塑性(或称韧性), 能在比较宽的范围内得到很大的提高。

用不同官能团的助催化剂, 可以得到不同分子结构和不同分子量的聚合产物。例如, 用三官能团的 JQ-1 胶作助催化剂时, 比用双官能团的甲苯二异氰酸酯作助催化剂, 显示出有较好的冲击性能和低温性能。助催化剂的品种很多, 可以根据制品的性能要求, 选择合适的助催化剂应用。

1.2 MC 尼龙的合成原理

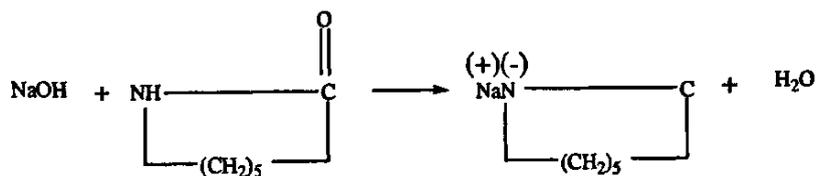
阴离子聚合的 MC 尼龙结晶度高、密度大和分子量高, 使其在强度、刚度、吸水性能、尺寸稳定性能、耐化学药品性能等方面都比普通尼龙要优越得多。

己内酰胺碱催化聚合反应和聚合体制品的性能受很多工艺条件因素的影响。其中包括单体纯度、各类助催化剂的纯度、催化剂及助催化剂的用量和配比、温度条件、环境条件等。具体的影响会在实验中进行叙述。

以下是分析己内酰胺阴离子聚合反应过程^[3,4]:

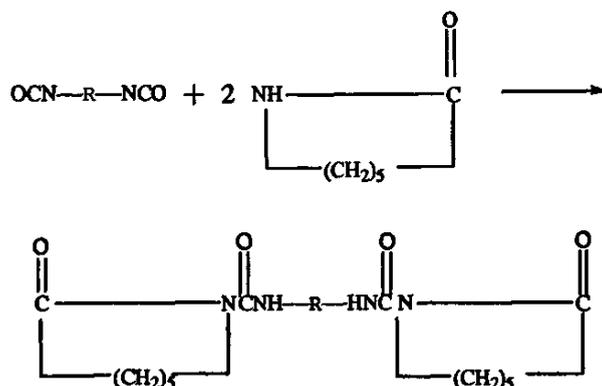
I 引发反应

在己内酰胺分子上, 与氮原子相连接的氢原子被钠原子取代, 生成钠代己内酰胺。其反应方程式如:



II 活化反应 (其中 R 为 IPDI 的己内环)

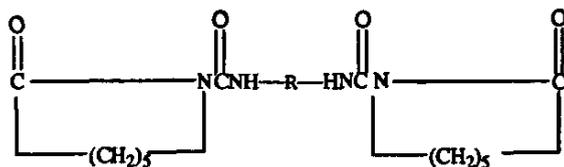
异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的两个异氰酸基团分别与一个己内酰胺单体反应, 反应如下:



反应生成的氨基己酰己内酰胺具有酰亚胺结构, 有很强的亲电性质, 成为链引发的活性中心。



III 聚合反应及链增长



粒尺寸保持不变十分困难。

未经表面处理的纳米微粒由于极易团聚，从而失去其特殊性能，因此纳米微粒的表面处理显得极为重要。纳米微粒的表面处理主要包括以下几个方面^[6,7]：

(1) 机械化学改性

利用粉碎、摩擦等方法引起微粒化学键的断裂，新生的表面上有活性极高的离子或基团，这些活性点可以和一些改性剂反应。

(2) 表面化学改性

利用有机官能团对微粒表面进行化学吸附或化学反应，使表面改性覆盖于微粒表面。

(3) 高能量法表面改性

· 利用电晕放电、紫外线、等离子体发射线对微粒表面改性。

(4) 表面包覆改性

在微粒表面包覆一层其它物质的膜，以改变其表面性质。

1.3.3 无机纳米原位聚合复合材料

聚合物/无机纳米复合材料是指以聚合物为基体、无机纳米为填充物的复合材料。以制备方法主要可分为共混法、插层法、溶胶凝胶和原位分散聚合法等四类^[8]。直接共混法制备聚合物基纳米复合材料，可采用聚合物加工的方法直接制备，但制备出的复合材料中纳米粒子基本上以团聚体的方式分散在聚合物材料中，达不到理想分散效果和优良的力学性能。插层法是最早用来制备聚合物基纳米材料的方法，也是比较成熟的方法，但在制备纳米复合材料时必须对层状无机物进行插层剂处理，处理过程产生一定的废液。溶胶凝胶法制备纳米复合材料时，凝胶过程中的收缩使材料存在应力，制备过程中使用大量有毒溶剂，造成环境污染问题，且难以工业化运作。原位分散聚合法是先使纳米微粒在待聚合单体中均匀分散，再引发单体聚合的方法。此法可在水相或油相中进行，单体可进行自由基聚合，在油相中还可进行缩聚反应。由于聚合物单体分子小、粘度低，经表面改性的纳米微粒容易均匀分散在其中。这种方法简单实用，有利于进行更深入的研究。

1.3.4 无机刚性粒子增韧聚合物的机理及其影响因素^[9]

一般认为无机刚性粒子的增韧机理为：(1)聚合物受力变形时，RIF 的存在产生应力集中效应，引发其周围的基体屈服（空穴化、银纹、剪切带）。这种基体的屈服将吸收大量变形功，产生增韧作用；(2)当裂纹遇到 RIF 时会产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应，使裂纹扩展的阻力增大，消耗变形功，从而阻碍裂纹的扩展^[10]；(3)两相界面的部分受力脱粘而形成空穴化，使裂纹钝化而不致发展成破坏性开裂。

影响无机刚性粒子增韧的主要因素包括：(1)基体韧性；(2)界面粘结性；(3)粒子大小及用量；(4)粒间基带厚度；(5)分散相模量

(1)基体韧性

RIF 对聚合物的增韧是通过促进基体发生屈服和塑性变形吸收能量来实现的，因而要求基体有一定的初始韧性，即具有一定的塑性变形能力。因此，一般而言，聚合物基体的初始韧性越大，则增韧的效果越明显

(2)界面粘结性

为了在无机刚性粒子赤道面上产生强应力，必须使基体与粒子界面有适当的界面粘合以满足应力传递。对于 RIF 而言，对其进行表面处理，表面处理剂在基体与填料之间形成一个弹性过渡层，可有效传递和松弛界面上的应力，更好地吸收与分散外界冲击能，从而提高体系韧性^[11]。通过加入相容剂改善 RIF-聚合物的界面粘结使体系韧性提高是 RIF 增韧的一个有效途径。

(3)粒子大小及用量

一般使用的大粒径粒子易在基体内形成缺陷，尽管能提高体系硬度和刚度，却损害了强度和韧性。如无机常规填料增韧改性体系，在其模量、硬度及热变形温度等升高的同时，拉伸强度与冲击强度的下降幅度与其粒度大小有关，粒度越小，下降幅度越平缓。随着粒子粒度变细，粒子的比表面能增大，非配对原子增多，与聚合物发物理和化学结合的可能性增大，粒子与基体之间接触界面增大，材料在受到冲击时会产生更多的微裂纹和塑性变形，从而吸收更多的冲击能，具有增强增韧的可能^[12]。但粒度过小，颗粒间作用过强也不利于增韧。为此，需用偶联剂处理填料表面，改善界面粘结，保证填料在基体中均匀分散。

RIF 的加入量存在一最佳值, 如果填充量太小, 分散浓度过低, 则吸收的塑性形变能将会很小, 这时承担和分散应力的主要是基体, 因而起不到明显的增韧作用。随着粒子含量增大, 共混体系的冲击强度不断提高。但当填料加入量达到某一临界值时, 粒子之间过于接近, 材料受冲击时产生微裂纹和塑性变形太大, 几乎发展成为宏观应力开裂, 使冲击性能下降。

(4) 粒间基带厚度

当粒间基带厚度小于临界基带厚度时, 在相对小的应力下, 基体产生空穴化以及大量的局部银纹, 强迫基体塑性变形的三维张力能够通过空穴化而释放, 围绕一个粒子周围的应力场已不再是简单的增加, 而是明显地相互作用。这就导致基体屈服的增强, 扩大了粒子间基体的塑性变形, 从而使体系得到增韧。

(5) 分散相模量

模量是影响共混合金断裂方式, 乃至韧性的的重要因素。当分散相的模量比较小, 分散相在静压作用下发生屈服形变所需的力非常小, 此时冲击能量的消耗主要由基体来承担。随着分散相模量的增加, 共混合金受力变形过程中, 基体除了本身产生大量的银纹和形成屈服剪切带吸收能量以外, 对分散相要产生静水压应力, 分散相被迫发生形变而吸收大量的能量。而对于模量较大的 RIF 而言, 即使有静水压应力的作用, 仍达不到屈服应力, 故往往发生脆性断裂。因此, 只有当分散相的屈服应力与分散相和基体间的界面粘结接近, 分散相能随着基体形变而被迫形变, 分散相方可吸收大量的能量而起到较好的增韧作用。

1.3.5 无机纳米原位聚合复合材料最新的研究进展

Fukushima 等人^[13]在 1978 年报道了采用己内酰胺原位插层法将蒙脱土片层剥落, 并使其均匀分散于尼龙 6 基体中, 从而成功制备尼龙 6/蒙脱土复合材料。很多相关研究都是采用己内酰胺水解开环聚合法制备相应的纳米复合材料, 例如 Ou 等^[14,15]通过该法制备了纳米 SiO₂/尼龙 6 复合材料, 研究表明纳米粒子的引入提高基体尼龙 6 的玻璃化转变温度和结晶速率, 同时发现未经偶联剂表面处理的纳米 SiO₂ 导致复合材料的力学性能随其含量的提高而降低, 而经过偶联剂处理的纳米 SiO₂ 则恰好相反。Li 等人^[16,17]采用不同的偶联剂对纳米 SiO₂ 粒子进行表面处理, 从界面层的角度研究纳米粒子对复合材料性能的影响, 实验表明加入改性过的纳米 SiO₂ 会在一定程度上提高了体系的刚性和韧性, 而对

尼龙 6 的结晶行为没有太大的影响。同时他们^[18]发现无论是否对纳米 SiO₂ 复合材料进行偶联化处理, 其表面均将在原位聚合过程中与尼龙 6 产生接枝; SiO₂ 表面接枝物的生成, 可在某种程度上造成体系结晶程度的降低, 但复合体系的力学性能主要由 SiO₂ 粒子的分散程度、粒子和基体之间的相界面性质等因素决定; 采用经偶联剂处理并具有较小粒径和较大比表面积的 SiO₂ 对尼龙 6 进行复合, 可使复合体系的力学性能指标达到较高的水平, 且硅烷偶联剂的最佳用量为 SiO₂ 的 3% 左右。

但近年来也要采用阴离子的聚合法制备无机纳米/MC 尼龙复合材料, 例如余鼎声等人^[19]采用阴离子开环聚合法制备尼龙 6/蒙脱土混杂复合材料, 研究了反应条件对其结构和性能的影响, 结果表明蒙脱土以纳米级别分散在尼龙 6 中, 其含量的提高使得尼龙 6 的分子量有所下降。陈婉吟等人^[20,21,22,23]研究了 MC 尼龙 6/TiO₂ 原位复合材料的制备、表征、熔融行为和等温结晶动力学。实验结果表明: 当 TiO₂ 含量小于 1 份时, TiO₂ 在 MC 尼龙 6 基体中分散较为均匀, 甚至达到单分散, TiO₂ 含量高时, 则产生团聚。TiO₂ 对 MC 尼龙 6 的结晶起到异相成核作用, 提高了 MC 尼龙 6 的结晶温度, 使其原位纳米复合材料结晶速率常数变大, 半结晶时间变小。并没有改变 MC 尼龙 6 的 α 晶型结构。退火处理结果表明, 高温退火或加入纳米 TiO₂ 都有利于 MC 尼龙 6 基体中 α 晶型的生成, 加快 γ 晶向 α 晶的转变。不同温度下等温结晶的晶体的熔融行为呈三重熔融峰。纳米 TiO₂ 提高了 MC 尼龙 6 原位复合材料的热稳定性。少量纳米 TiO₂ 就能起到增强 MC 尼龙 6 的作用。张建中等^[24,25]研究了 MC 尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合材料的合成及表征, 发现当纳米 SiO₂ 的加入量为 1% 时, 拉伸强度提高 21%, 弯曲模量提高 40.3%, 简支梁冲击强度提高 69.1%, 断裂伸长率降低 43%, 力学性能达到较理想的结果。随着纳米 SiO₂ 加入量的增加, MC 尼龙 6/SiO₂ 的结晶度下降。SiO₂ 的加入不仅起到了诱导结晶作用, 还作为结晶的异相成核点, 改变了基体的结晶形态, 但并没有改变 MC 尼龙 6 的 α 晶型结构。蔡力锋等^[26]则对纳米 SiO₂/MC 尼龙 6 原位复合材料非等温结晶动力学进行了研究。随着冷却速率的降低, 倾向于形成较为完善和均匀的晶体; 同时, 纳米 SiO₂ 的引入提高了基体 MC 尼龙 6 的结晶温度。纳米 SiO₂ 对基体 MC 尼龙 6 的结晶具有一定的促进作用, 提高了其结晶速率。林轩等^[27]对 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的制备及力学性能, MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度

随着纳米 CaCO_3 用量的增加先提高后降低,而其断裂伸长率随着纳米 CaCO_3 用量的增加而降低,当纳米 CaCO_3 用量为 2%~3%时复合材料的综合性能最好。纳米 CaCO_3 的用量在一定的范围内时,对 MC 尼龙具有增强和增韧双重效果。他们^[28]也应用均匀设计法和人工神经网络法等技术对 MC 尼龙/纳米碳酸钙复合材料的制备工艺条件进行了深入的探讨,确定了最优工艺条件,并验证了最优工艺条件。郑立允等^[29]研究了 MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料力学性能,发现在纳米 Al_2O_3 的质量分数为 4%时,纳米 Al_2O_3 增强 MC 尼龙复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均达到最大值。李国禄等^[30]对纳米 Si_3N_4 颗粒填充铸型尼龙的摩擦学性能进行了研究,当在干摩擦条件下, Si_3N_4 颗粒填充 MC 尼龙与钢环对摩的摩擦系数随载荷的升高而降低,在相同载荷时均高于纯尼龙。在一定的滑动速度下,当载荷较低时,复合材料的耐磨性能比纯尼龙好;当载荷较高时,复合材料的耐磨性能不如纯尼龙。

第二章 实验部分

2.1 实验原料

Table 2-1 原材料名称、级别及生产厂家

原料名称	级别	生产厂家
己内酰胺(CL)	化学纯	成都科龙化工试剂厂
异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	分析纯	德国 BASF 公司
氢氧化钠 (NaOH)	分析纯	成都科龙化工试剂厂
甲酸	分析纯	成都科龙化工试剂厂
三氯乙酸	分析纯	成都科龙化工试剂厂
无水乙醇	分析纯	成都科龙化工试剂厂
丙酮	分析纯	成都科龙化工试剂厂
纳米碳酸钙 (CaCO ₃)	平均粒径 70nm	Solvay Advanced Functional Minerals

己内酰胺(CL)在使用之前, 放到真空烘箱里, 在 60℃温度下, 烘 3 天。

纳米碳酸钙 (CaCO₃) 在使用之前, 放到电热鼓风干燥箱里, 在 80℃温度下, 干燥一天, 然后放到干燥器里密封保存。

作为活化剂的异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 别名为 3-异氰酸甲基-3, 5, 5-三甲基环己异氰酸酯。一个在脂肪族伯位上与一个在脂环族仲位上的 IPDI 的两个异氰酸酯基团(见 Fig.2-1), 其反应活性不相等, 这种不相等所造成的结果是: 分子量分布窄; 游离的二异氰酸酯单体含量小等特点^[31]。但是以 IPDI 作为活化剂合成尼龙 6 的文献并不多^[32,33,34,35,36], IPDI 的用量与制品形态、性能之间关系的研究仍未见报道。

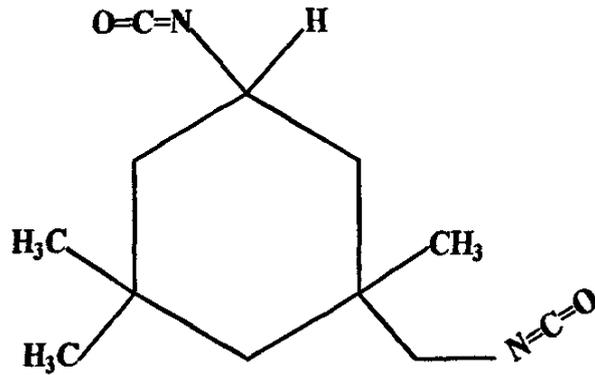


Fig. 2-1 IPDI 的分子结构

2.2 实验仪器

Table 2-2 实验仪器名称、型号及生产厂家

仪器名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
电子天平 (0.001g)	JA2003	上海良平仪器仪表有限公司
真空烘箱	ZK-82A	上海市实验仪器总厂
电热鼓风干燥箱	101-2	天津市泰斯特仪器有限公司
缺口制样机	XQZ-1	承德市金建检测仪器有限公司
冲击试验机	IZOD UJ-40	承德市材料试验机厂
电子万能实验机	AG-10TA	日本岛津电子株式会社
INSTRON 万能材料实验机	4302	美国 INSTRON Co.
电镜扫描显微镜	JSM-5900LV	日本 HITACHI 公司
高压毛细管流变仪	Rheograph 2002	德国 Gottfert Co.
差示扫描量热仪 (DSC)	204 Phoenix	德国 Netzsch Co.
傅立叶变换红外光谱仪	NICOLET-560	美国 Nicilet Co.

2.3 MC 尼龙及 MC 尼龙/CaCO₃ 复合材料的制备

于三口玻璃瓶中加入己内酰胺单体，投料完毕后，即可加热升温熔化物料。至单体全部熔化后，让体系温度升至 140℃，物料在此温度下维持沸腾状态，并抽真空至真空度达到 0.093MPa^[37]，脱水 20min，以脱去单体中所含水分和低沸点杂质。然后解除真空，投入配比量的引发剂 NaOH，再迅速使体系重新处于减压蒸馏状态，反应 60min，脱去反应生成的水。然后解除真空，加入配比量的活化剂，迅速灌注到已预热至 180℃模具中，保温适当时间后便可趁热脱模。制备 MC 尼龙的工艺流程见 Fig. 2-2；制备聚合活性料的装置见 Fig.2-3

之所以选择反应的温度为 180℃，因为 Petrov 等人^[32,35]认为在 180℃的温度下所有以异氰酸作为活化剂的反应中，都会导致强烈的枝化和交联，而交联有利于提高材料的一些力学性能，比如缺口冲击强度。

实验用的模具为自制，参考了文献^[38]里的实验模具设计：在两块厚度为 5mm 的钢板中，以硅橡胶作为密封圈，在两块钢板中形成大小为 190×190×4mm 的 U 型空间，用螺母把两块钢板拴紧和固定。

制备 MC 尼龙/CaCO₃ 复合材料，只是在开始将不同分量的纳米与己内酰胺均匀混合后，加入三口中。其它的实验环节与制备纯 MC 尼龙的一样。

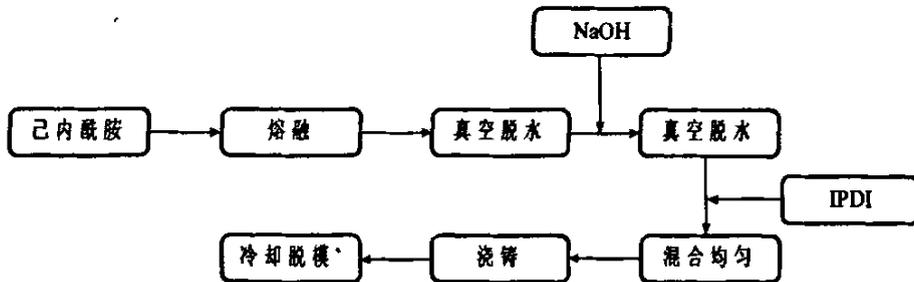


Fig. 2-2 MC 尼龙制备的工艺流程图

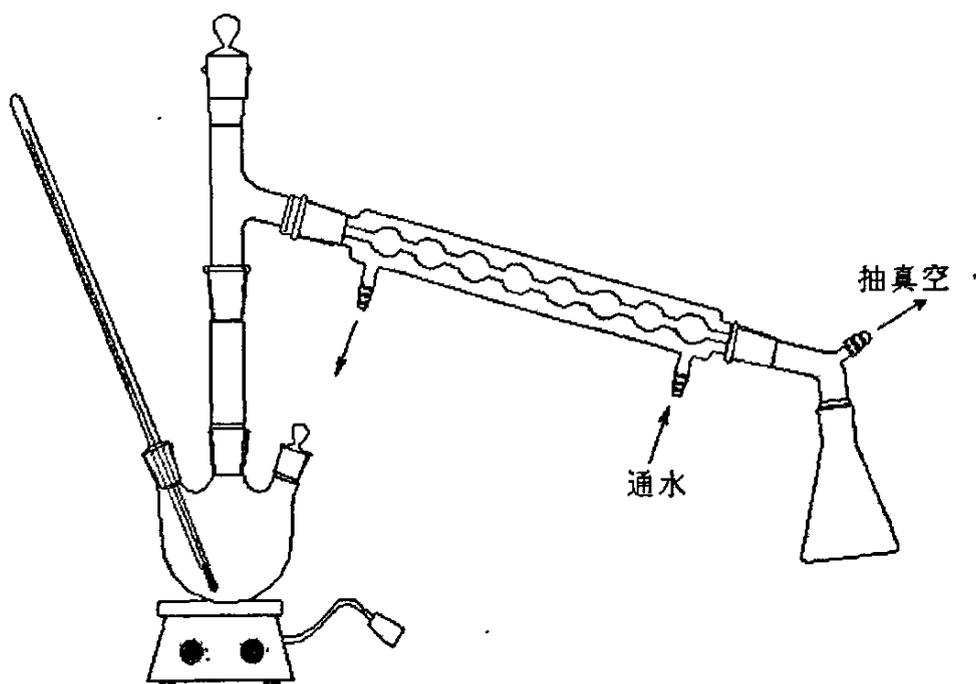


Fig.2-3 制备聚合活性料的装置

2.4 测试试样的制备

对于纯 MC 尼龙和 MC 尼龙/ CaCO_3 复合材料，呈薄板形状，采用机械加工的方式，根据相关的标准将其加工成各种测试样条，机械加工时出现的粉末做为傅立叶变换红外光谱的样品，把其它的剩余的料用粉碎机粉碎，用于 DSC 和高压流变的测试。

2.5 试样分析和表征

2.5.1 产率的测定

将 MC 尼龙或 MC 尼龙/ CaCO_3 复合材料碎片置于称量瓶中，在 130°C 恒温干燥至恒重 G_0 ，然后置于索氏抽提器中，以去离子水为溶剂抽提 36 小时，取出样品再在 130°C 下恒温干燥至恒重 G_1 ，计算转化率：

$$P = \left[1 - \frac{G_0 - G_1}{G_0(1-C)} \right] \times 100\% \quad (1)$$

其中： C 为纳米 CaCO₃ 的质量百分含量。

2.5.2 红外 (FTIR) 分析

采用美国 Nicilet 公司的 NICOLET-560 型傅立叶变换红外光谱, 样品在真空干燥后, 溴化钾压片法制样测试。

2.5.3 差示扫描量热法 (DSC) 分析

采用 NETZSCH DSC-204 型差示扫描量热仪测试材料的结晶行为。从粉碎的颗粒切取 5~10mg 样品, 在氮气气氛下以 10°C/min 速度从室温升温到 260°C, 恒温 5 分钟, 记录下熔融曲线。再以 10°C/min 速度降温至室温, 记录结晶曲线。其中取熔融曲线的峰点的温度为熔点 (T_m), 结晶峰的峰点温度为结晶温度 (T_c)。

绝对结晶度 X_c 从熔融曲线算出, 用下式计算:

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 (1-C)} \right] \times 100\% \quad (2)$$

ΔH_f —测试所得结晶样品的熔融热焓;

ΔH_f^0 —绝对结晶度为 100% 的尼龙 6 的平衡熔融热焓, 230J/g^[39];

C —加入填料的质量百分含量。

2.5.4 高压毛细管分析

流变性能在德国 Gottfert 公司的 Rheograph 2002 型高压毛细管流变仪上进行测试, 毛细管直径为 1mm, 长径比为 30/1, 测试温度为 260°C, 达到设定温度后稳定 0.5h, 加料, 在料筒内保持 6min, 然后通过毛细管挤出, 挤出速度、表观粘度、温度等通过记录仪自动记录。

2.5.5 微观形态分析

(1) 冲断试样断面真空镀银后, 用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察断面结构, 加速测试电压为 20KV。

(2) 取 MC 尼龙或 MC 尼龙/CaCO₃ 复合材料的表面部分用无水乙醇擦洗

后, 将其浸泡在刻蚀剂中, 7min、30min 和 60min 后将其取出, 然后在无水乙醇中浸泡 5min, 取出晾干。本文所用的三氯乙酸溶液为 15% 无水乙醇溶液^[40]。将样品真空镀银后, 用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察球晶形态, 加速测试电压为 20KV。

2.5.6 粘均分子量 (M_{η}) 测定^[41]

在高聚物中, 分子的聚合度不一定相同, 因此高聚物的分子量往往是不均一的, 没有一个确定的值。通过实验的方法可测得某一聚合物的分子量分布情况和分子量的统计平均值, 即平均分子量。由于测定原理和计算方法不同, 所得结果也不相同, 常见的平均分子量有: 数均分子量、重均分子量、Z 均分子量和粘均分子量。在多种测量高聚物平均分子量的方法之中, 粘度法具有设备简单、操作方便、且有很好实验精度的特点, 因而是常用的方法之一。

粘度是指液体对流动所表现的阻力, 这种力反抗液体中邻接部分的相对运动, 因而是液体流动时内摩擦力大小的一种量度。因此, 高聚物稀溶液的粘度 (η) 应包括溶剂分子之间的内摩擦、高聚物分子与溶剂分子之间的内摩擦以及高聚物分子之间的内摩擦, 三者表现出来的粘度的总和。其中溶剂分子之间的内摩擦表现出来的粘度为纯溶剂粘度, 用 η_0 表示。在相同的温度下, 通常 $\eta > \eta_0$, 为了比较这两种粘度, 将增比粘度定义为:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

式中 η_r 称为相对粘度, 它是溶液粘度和溶剂粘度的比值, 它反映的也是溶液的粘度行为。增比粘度反映了扣除溶剂分子的内摩擦以后, 仅仅高聚物分子间与溶剂分子和高聚物分子间的内摩擦所表现出来的粘度。

高聚物溶液的增比粘度 η_{sp} 往往随溶液浓度的增加而增加。为方便比较, 将单位浓度下所显示的增比粘度 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 称为比浓粘度, 将 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 称为比浓对数粘度。

Huggins(1941 年)和 Kramer(1938 年)分别发现比浓粘度和比浓对数粘度溶液浓度之间符合下述经验关系式:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (4)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + \beta [\eta]^2 c \quad (5)$$

式中 c 为溶液的浓度, k 和 β 分别称为 Huggins 和 Kramer 常数。根据上述二式, 以 $\frac{\eta_{sp}}{c} \sim c$ 或 $\frac{\ln \eta_r}{c} \sim c$ 作图可得两条直线, 对同一高聚物, 外推至 $c = 0$ 时, 两条直线相交于一点, 所得截距为 $[\eta]$, 称 $[\eta]$ 为特性粘度, 如 Fig.2-4 所示。显然, 特性粘度可定义为:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (6)$$

当溶液无限稀释时, 高聚物分子彼此相隔很远, 它们之间的摩擦效应可以忽略不计, 因此, 特性粘度主要反映了溶剂分子和高聚物分子之间的内摩擦效应, 其值决定于溶剂的性质, 更决定于聚合物分子的形态和大小, 是一个与聚合物分子量有关的量。由于 η_{sp} 和 η_r 均是无因次量, 所以 $[\eta]$ 的单位是浓度单位的倒数, 它的数值随浓度表示方法的不同而不同。

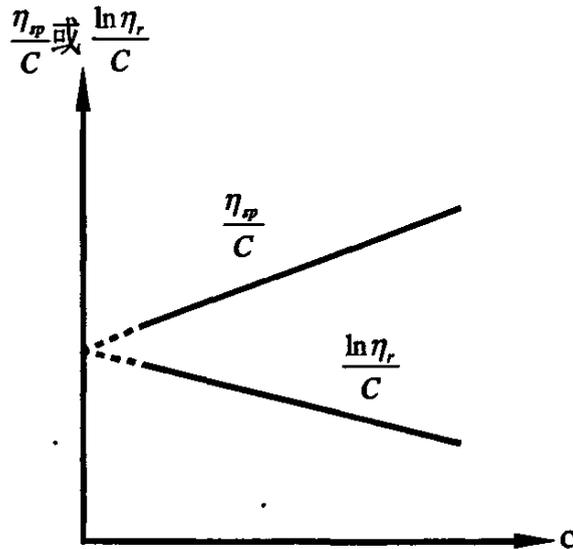


Fig.2-4 外推法求 $[\eta]$ 值

实验证明, 当聚合物、溶剂和温度确定以后, 聚合物的特性粘度只与聚合物的摩尔质量有关, 它们之间的关系可用 Mark-Houwink 经验方程式来表示:

$$[\eta] = K M_n^a \quad (7)$$

式中 \overline{M}_η 是粘均分子量, K 和 α 都是与温度、聚合物、溶剂的性质有关的常数, 在一定的分子量范围内与分子的大小没有关系。 K 和 α 的数值只能通过其它绝对方法 (如: 渗透压法、光散射法等) 确定, 若已知 K 和 α 的数值, 只要测得 $[\eta]$ 就可求出 M_η 。

根据文献^[42]本实验选取的条件为: 实验温度为 20°C, 溶剂为 85% 甲酸, K 为 0.075, 以及 α 为 0.7。得出 Mark-Houwink 方程为:

$$[\eta] = 0.075 \times M_\eta^{0.7} \quad (8)$$

玻璃毛细管粘度计测量原理是: 当液体在重力作用下流经粘度计中的毛细管时, 遵守泊塞勒 (Poiseuille) 公式:

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi h g r^4 t}{8 l v} - m \frac{v}{8 \pi l t} \quad (9)$$

式中的 η 是液体粘度, ρ 是液体密度, l 是毛细管的长度, r 是毛细管半径, g 是重力加速度, t 是流出时间, h 是流经毛细管的液体平均液柱高度, v 是流经毛细管的液体体积, m 是动能校正系数, 当 $\frac{r}{l} \ll 1$ 时, 可取 $m=1$ 。

对于指定的某一粘度计, 令 $A = \frac{\pi h g r^4}{8 l v}$, $B = \frac{m v}{8 \pi l}$, 则上式可写成:

$$\frac{\eta}{\rho} = A t - \frac{B}{t} \quad (10)$$

式中 $B < 1$, 当 $t > 100s$ 时, 等式右边第二项可以忽略。又因为通常测定是在稀溶液中进行 ($c < 1g/100mL$), 溶液与溶剂的密度近似相等, 则有

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (11)$$

式中 t 为溶液的流出时间, t_0 为纯溶剂的流出时间。所以只需分别测定溶液和溶剂在毛细管中的流出时间就可得到 η_r 。

1. 尼龙 6 溶液的配制^[42]

准确称取尼龙 6 约 0.100g 于 50ml 锥型瓶，加 40mL 左右甲酸，用磁力搅拌，直至完全溶解后，用预先洗净并烘干的 3 号砂芯漏斗过滤溶液，将溶液移至 100mL 容量瓶中，在 20℃ 恒温下，加甲酸稀释至刻度，并摇匀。

2. 洗涤粘度计（见 Fig.2-5）

先将经砂芯漏斗过滤的洗液倒入粘度计内进行洗涤，再用自来水、蒸馏水冲洗。对经常使用的粘度计需用蒸馏水浸泡，除去粘度计中残余的聚合物。粘度计的毛细管要反复用水冲洗。最后，加少量丙酮萃取管内水滴，将丙酮倒入指定试剂瓶中，用电吹风的热风吹粘度计 F、D 球，造成热气流，烘干粘度计。

3. 调节恒温槽温度

恒定温度在 $20.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ，将粘度计垂直置于恒温槽中，使水浴浸在 G 球以上。

4. 测纯溶剂的流出时间 t_0

移 10ml 已恒温的甲酸，由 C 管注入粘度计内，再恒温 5min 后，封闭 B 管，用洗耳球由 A 管吸溶剂上升至 G 球，同时松开 A、B 管。G 球内液体在重力作用下流经毛细管，当液面恰好到达刻度线 a 时，立即按下秒表，开始记时，待液面下降到刻度线 b 时再按下秒表，记录溶液流经毛细管的时间。重复测定三次，每次测得的时间不得相差 0.2s，取其平均值，即为溶剂的流出时间 t_0 。

5. 测定溶液的流出时间 t

容量瓶中用移液管 10ml 溶液，密封 B 管，用洗耳球在 A 管多次吸液至 G 球，以洗涤 A 管，并使溶液与溶剂水充分混合。用上述方法测定流出时间。此后再依次加入 5、10、10mL 甲酸，稀释成相对浓度为 2/3、2/5、2/7 的溶液，并分别测定它们的流出时间。

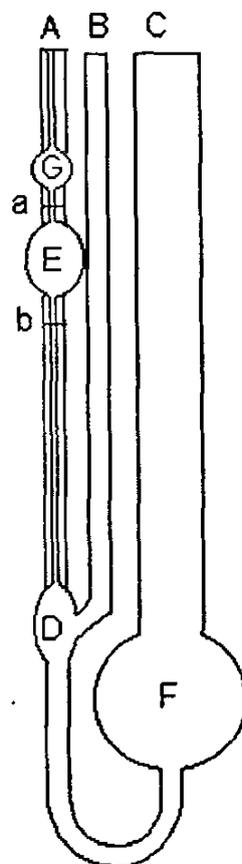


Fig.2-5 乌氏粘度计

2.5.7 Molau 实验

于 50ml 的比色管中，加入 MC 尼龙和 MC 尼龙/CaCO₃ 复合材料约 0.5g 左右，静置一周，观察乳化情况。

2.5.8 热重分析 (TGA)

将样品在 130℃ 下真空干燥 2 天，然后采用上海天平仪器厂的 WRT-2R 型热重分析仪，氮气气氛 (64ml/min)，升温速度为 10℃/min，DTG 为 20mg/min，扫描范围 50~700℃。

2.5.9 力学性能的测定

拉伸强度的测试：采用符合 ASTM638 标准的哑铃形试样^[43] (见 Fig.2-6)，所用仪器为美国 INSTRON 万能材料试验机。测试条件：拉伸速度为 10mm/min，室温。

弯曲性能的测试：按 GB/T 9341-2000 执行，所用仪器为美国 INSTRON 万能材料试验机。测试条件：速度为 2mm/min，室温。

冲击性能的测试：按 GB/T 1843-1996 执行，所用仪器为 UJ-40 型悬臂梁冲击试验机 (河北省承德市材料试验机厂)。测试温度为室温。

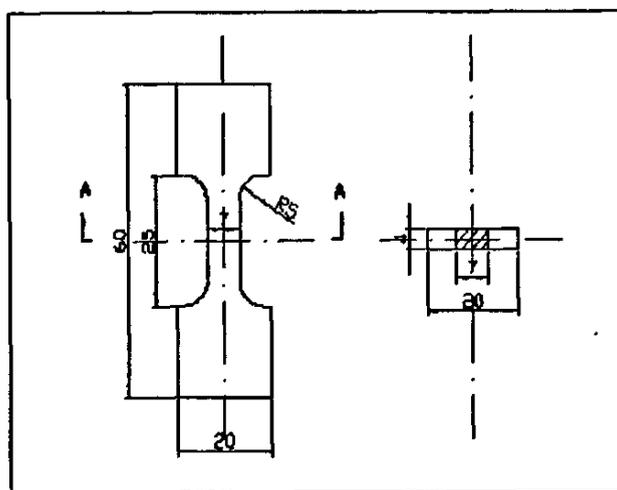


Fig. 2-6 哑铃形试样

第三章 纯 MC 尼龙合成、结构和性能分析

MC 尼龙是阴离子聚合，合成过程中各种反应条件对制品的形态和性能产生很大的影响，而引发剂和活化剂用量的变化则是主要影响因素之一。在一定量的活化剂情况下，随着引发剂的用量的增大时，聚合体链分子增加不多，对聚合度（即分子量）的影响不大，但却能明显提高聚合反应速度。在引发剂量过多的情况下，往往会使产品易于老化变黄，并且在反应过程中发生热降解。在保持引发剂量不变的情况下，增加活化剂的用量，不仅加快聚合反应速度，而且对聚合物的分子量也会显著降低，从而会影响到产品的机械强度。所以引发剂主要控制聚合反应速度，而活化剂主要控制制品的分子量^[1]。

其中关于引发剂用量和活化剂用量对纯 MC 尼龙的影响，Davé 等^[44]得出以下的以下结论：第一，当聚合温度小于 140~145℃ 的结晶温度时，存在着聚合和结晶的竞争，如果聚合速度很低的时候，链增长的结晶能导致分子链增长的末端活性受到限制，从而抑制了链增长。第二，凝胶状网状物 (gel-like network) 的形成，使得反应由动力学到扩散控制机理转变 (diffusion controlled mechanism)。由于尼龙 6 阴离子聚合中，分子量与活化剂的用量成正比，当活化剂用量很低的时候，转化率会很低，并且形成长链，这些长链在低粘度的分子中缠绕，形成了凝胶状结构。第三，引发剂的用量要与活化剂的用量要匹配。

本章对四个系列 MC 尼龙的性能进行了探讨，分别为：(1) 保持 IPDI 用量不变，改变 NaOH 用量制备的 MC 尼龙；(2) 保持 NaOH 用量不变，改变 IPDI 用量制备的 MC 尼龙；(3) 保持 NaOH 与 IPDI 用量等摩尔比，改变催化剂用量制备的 MC 尼龙；(4) 保持 NaOH 与 IPDI 用量为 2:1 摩尔比，改变催化剂用量制备的 MC 尼龙。

3.1 纯 MC 尼龙红外分析

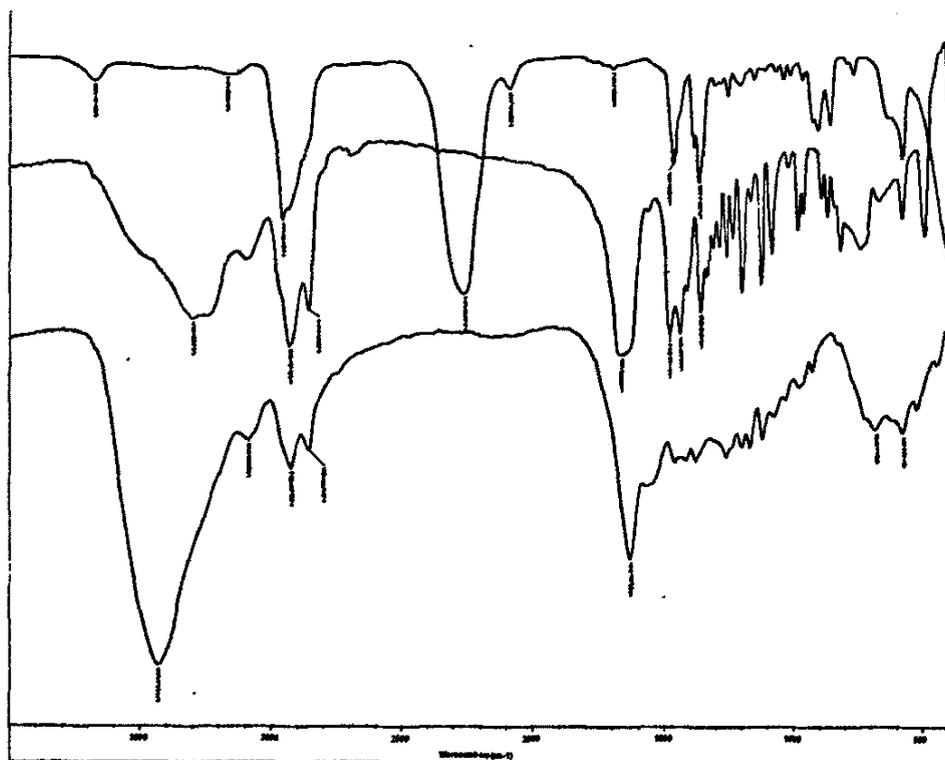


Fig.3-1 红外分析光谱图, 其中最上面是 IPDI 谱图, 中间的是 CL 谱图, 最下面的是纯 MC 谱图

由 Fig.3-1 可知, 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 的谱图中的 2956.31 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{CH}_2$ 的不对称的伸缩振动, 而 2259.37 cm^{-1} 处是 IPDI 分子中异氰酸基团的特征吸收峰。

由己内酰胺 (CL) 的谱图可得, 在 3298.65 cm^{-1} 处是 $\nu(\text{NH})$ 的伸缩振动, 而在 2928.69 cm^{-1} 和 2857.11 cm^{-1} 两个吸收峰是 $-\text{CH}_2$ 的不对称与对称伸缩振动, 在 1666.90 cm^{-1} 处是属于 NH 的弯曲振动。

纯 MC 尼龙 6 的谱图可以看到 3431.31 cm^{-1} 是 NH 的伸缩振动, 2925.62 cm^{-1} 和 2856.95 cm^{-1} 两个吸收峰, 这两个特征吸收峰是 $-\text{CH}_2$ 的不对称与对称伸缩振动, 1634.44 cm^{-1} 为酰胺特征峰, 属于 NH 的弯曲振动。并且发现 IPDI 在 2259.37 cm^{-1} 处的特征峰没有了, 说明异氰酸基团参与了反应。可以判定该物质

为 MC 尼龙 6^[45]。

3.2 引发剂对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

保持活化剂 IPDI 用量为 0.002、0.003 和 0.004mol/1mol CL 不变, 改变引发剂 NaOH 的用量, 变化范围为 0.002~0.008mol/1mol CL, 合成 MC 尼龙。

3.2.1 引发剂对纯 MC 尼龙的转化率、结晶和熔融行为的影响

由 Table 3-1 可知, 当 NaOH 的用量在 0.002~0.008mol/1mol CL 之间变化, 单体的转化率 P 都在 98% 以上。可知虽然 NaOH 的浓度低的时候, 可以影响 CL 开环聚合速度, 从而使自动加速效应引起的温升曲线变得平缓, 到后期由于体系的活性中心冻结, 导致了部分没有反应的单体不能继续聚合, 使得单体的转化率降低^[46]。但是可能由于使用的活化剂 IPDI 具有文献^[31]所说的特点, 使得单体的转化率都比较高。

粘均分子量 M_{η} 随着 NaOH 的用量的增加, 先增加, 到 No.3 达到最大值, 为 1.09E+06, 然后下降, 但是所有的分子量都在 60 万以上, 明显高于一般的尼龙的分子量 (1~2 万), 并且根据 Kazue 等人^[47]研究表明在聚合温度为 150℃, 引发剂用量为 0.1mol%, 双官能团的活化剂为 0.015mol%, 以及控制水分含量低于 0.013 mol% 时, 可以得到 $M_w=9.5 \times 10^5$ 的高分子量尼龙。

Table 3-1. 引发剂 NaOH 用量变化对 MC 尼龙合成和结构的影响

Samples	C_{NaOH} (mol/1molCL)	P (%)	M_{η}	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	X_c (%)
No.1	0.002	98.2	6.2E+05	223.9	177.6	46.3	37.8
No.2	0.003	99.4	9.0E+05	222.4	176.2	46.3	43.1
No.3	0.004	98.9	1.1E+06	223.5	176.1	47.5	44.7
No.4	0.006	98.9	9.1E+05	223.0	177.1	46.0	35.4
No.5	0.008	98.9	7.6E+05	222.7	177.1	45.7	35.5

注: 所有配方中 $C_{IPDI}=0.002\text{mol}/1\text{mol CL}$

MC 尼龙的熔点 T_m 和结晶温度 T_c 没有多大的改变; ΔT 基本上变化不大, 表明结晶诱导期和结晶速度基本相同; 结晶度先增大, 到 No.3 达到最大值, 然后下降。由 Fig.3-1 的 (A) 可知, 虽然熔点变化不大, 但是熔融峰的峰宽, 随着 NaOH 的用量的增加而增加了, 这可能由于 MC 的结晶是和聚合同时发生的,

当体系的聚合反应速度提高了,使得结晶不完善,晶片厚度不均。由 Fig.3-2 的 (A) 可知,随着 NaOH 的用量的增加,结晶峰的峰宽和峰高变化不大。

根据 Table 3-2 所示,随着 NaOH 用量的增加,转化率 P 基本都在 99% 以上;粘均分子量 M_{η} 规律性不是很强,以 No.6 和 No.9 最大,并且与 Table 3-1 比较,发现总体的分子量要低,这正好说明了活化剂 IPDI 控制制品的分子量,IPDI 用量越多,分子量越低。 ΔT 以 No.7 最高,而以 No.10 最低, ΔT 越小,说明结晶温度越靠近熔点,结晶诱导期越短,越易结晶,结晶的速率越大,所以 No.10 的结晶度最大,达到 57.0%。结晶度基本上是逐渐上升,除 No.6 外。由 Fig.3-2 的 (B) 可得,熔融峰的峰宽和峰高变化不大;结晶度却是最高,这是由于结晶的程度比较高造成的。熔点的高低与结晶度的大小没有很大的联系。结晶温度的规律性不是很好,以 No.1 最低,但是从 Fig.3-3 的 (B) 可知,结晶峰峰宽变窄和峰高变高,说明结晶的晶片厚度变均匀了。

Table 3-2. 引发剂 NaOH 用量变化对 MC 尼龙合成和结构的影响

Samples	C_{NaOH} (mol/l mol CL)	P (%)	M_{η}	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	X_c (%)
No.6	0.002	99.4	1.1E+06	225.1	174.9	50.3	42.9
No.7	0.003	99.5	6.0E+05	225.6	172.6	53.0	44.7
No.8	0.004	98.9	4.7E+05	226.1	177.3	48.8	43.7
No.9	0.006	99.5	8.9E+05	224.8	175.2	49.6	46.4
No.10	0.008	99.4	4.1E+05	223.5	178.0	45.6	57.0

注:所有配方中 $C_{IPDI}=0.003\text{mol/l mol CL}$

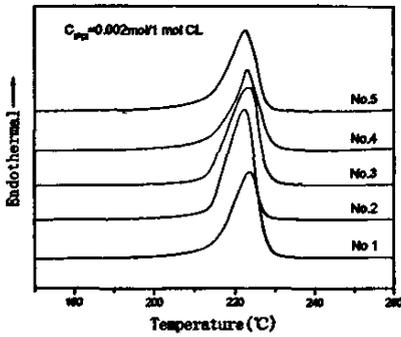
由 Table 3-3 可得,随着 NaOH 用量的增加,转化率 P 也基本在 99% 以上, M_{η} 规律性不是很好,以 No.11 最大;熔点随着 NaOH 的增加,逐渐减小,结晶温度相差不大;过冷度 ΔT 以 No.11 最大,其结晶度最大。由 Fig.3-2 的 (C) 所示,熔融峰的峰宽变窄和峰高变高,说明晶片厚度变得均匀了。由 Fig.3-3 的 (C) MC 尼龙的结晶峰可知,结晶温度的变化规律性不好,但是峰宽变窄和峰高变高了,说明 NaOH 用量的增加有利于形成均匀的晶片,这和熔融峰相对应的。

综上所述,NaOH 用量影响着 MC 尼龙的聚合速度,其实还影响了分子量的大小。

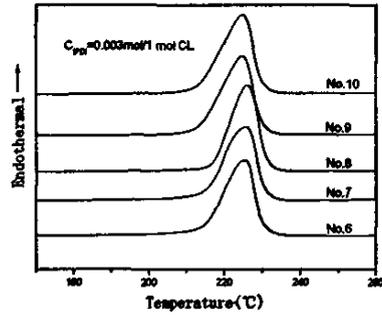
Table 3-3 引发剂 NaOH 用量变化对 MC 尼龙合成和结构的影响

Samples	C _{NaOH} (mol/1molCL)	P (%)	M _η	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔT (°C)	X _c (%)
No.11	0.002	98.8	8.3E+05	225.4	169.4	56.0	45.1
No.12	0.003	99.3	1.3E+05	223.0	169.2	53.8	39.3
No.13	0.004	99.3	5.9E+05	222.2	169.1	53.1	39.3
No.14	0.006	99.4	6.5E+05	222.1	171.8	50.3	44.8
No.15	0.008	99.4	4.9E+05	222.2	170.1	52.1	43.7

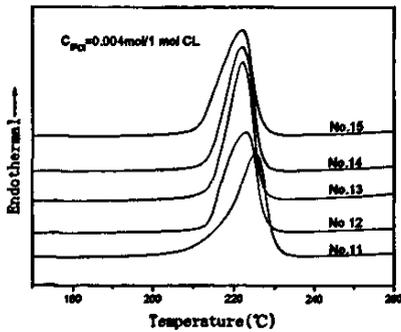
注：所有配方中 C_{IPDI}=0.004mol/1 mol CL



(A)

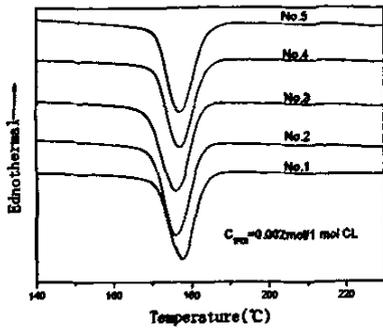


(B)

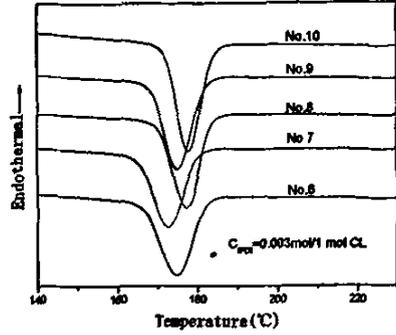


(C)

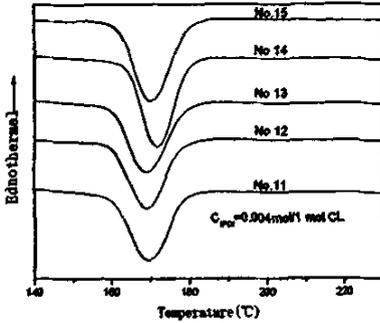
Fig.3-2 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的熔融行为的影响



(A)



(B)



(C)

Fig.3-3 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的结晶行为的影响

3.2.2 引发剂对纯 MC 尼龙流变性能的影响

材料加工性能的好坏与材料的流变性能有很大关系，同时流变性能变化也反应了材料结构的变化。所以为了正确有效地进行加工成型，了解和掌握高聚物的粘流温度和粘性流动规律是很重要的。

根据流变行为的指数定律^[48]：

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

其中： K ， n —为常数，为非牛顿参数； η —表观粘度； $\dot{\gamma}$ —剪切速率。

但是高压毛细管流变仪流变数据 η 和 $\dot{\gamma}$ 是通过以下公式求出：

$$\delta = \Delta P \cdot R/2L \quad (2)$$

$$\gamma = 4Q / \pi R^3 \quad (3)$$

$$\delta = \gamma^N \quad (4)$$

$$\eta = \delta / \gamma \quad (5)$$

其中： ΔP 为毛细管两端的压力差； R 和 L 分别为毛细管的半径和长度； Q 为熔体通过毛细管的体积流率； δ 为表观剪切应力； γ 为表观剪切速率； N 为非牛顿指数； η 为表观粘度。

由表观剪切速率 γ 对表观剪切应力 δ 的关系图可以知道（见 Fig. 3-4），无论是（A）、（B）或（C），都可以看出纯 MC 尼龙的流变行为是假塑性流体，这种流体是非牛顿流体中最为普通的一种，它所表现的流动曲线是非直线的；并且可以观察到在相同的表观剪切速率 γ 下，随着 NaOH 的用量的增加，材料的表观剪切应力 δ 是逐渐降低的。在剪切应力很低的时候发现流变行为规律性不好，这是由于实验过程中 MC 尼龙的颗粒太大，造成熔体中由空隙，而使得实验由误差。

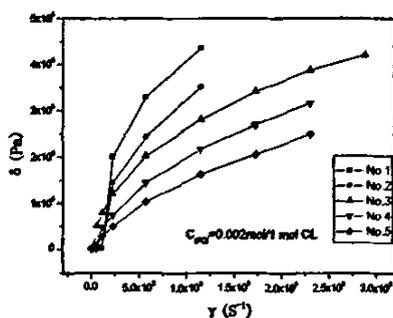
由表观剪切速率 γ 对表观粘度 η 的关系图了解到（见 Fig. 3-5），无论是（A）、（B）或（C），随着剪切速率的增加，MC 尼龙的粘度均下降。在 γ 较高时， η 下降的速度逐渐减慢，有趋于一定值的趋势。这是因为在 γ 增加时，即 δ 增大，高分子链在细管中随着流动取向，易于流动，这种流变行为就是“剪切变稀”。根据大分子缠结的学说^[49]，假塑性流体的粘度随着剪切应力或剪切速率的增加而下降的原因与流体分子的结构有关。对聚合物熔体来说，造成粘度下降的原因在于其中大分子彼此之间的缠结。当缠结的大分子承受应力时，其缠结点就会被解开，同时还沿着流动的方向规则排列，因此降低了粘度。缠结点被解开和大分子规则排列的程度是随着应力的增加而加大的。

同时从图中可得，在相同的剪切速率下，随着 NaOH 用量的增加，其粘度逐渐变小，并且其流动性对所施的应力的敏感性变小了。这与 MC 尼龙的分子量、分子结构和分子量分布有关。根据文献^[50]了解到粘度和分子量的关系。因为流动过程的活化能随流动单元的增加而增加，所以当聚合的分子量增加时，其熔体粘度也必然会增加。然而，随着聚合物链的增长，分子链便会开始缠结，不再能独立运动。此时的流动单元是链段而不是整个分子链，且这些链段必须

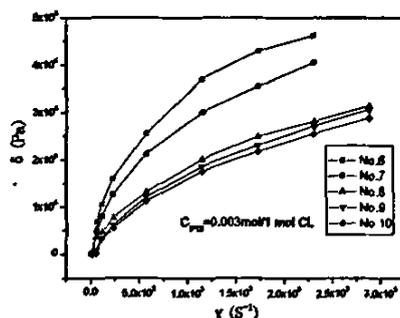
同她们周围的其它链段协同运动。“其它链段”可以是同分子链的一部分，也可以是与缠结的另一个分子链的一部分。以链段为流动单元的性质可由以下事实证明：分子量一旦达到某一水平，流动活化能几乎保持不变。此时进一步增加分子量，粘度不在以指数关系，而仅以线性关系增加。也就是说阿累尼乌斯方程中的比例常数 K 变成粘度的函数，进而也是分子量的函数。经验式为：

$$K = \text{常数} \times M^{3.4} \quad (6)$$

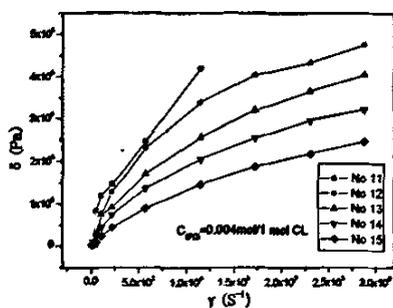
其中 M 为分子量。



(A)



(B)



(C)

Fig. 3-4 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响
(表观剪切速率—表观剪切应力)

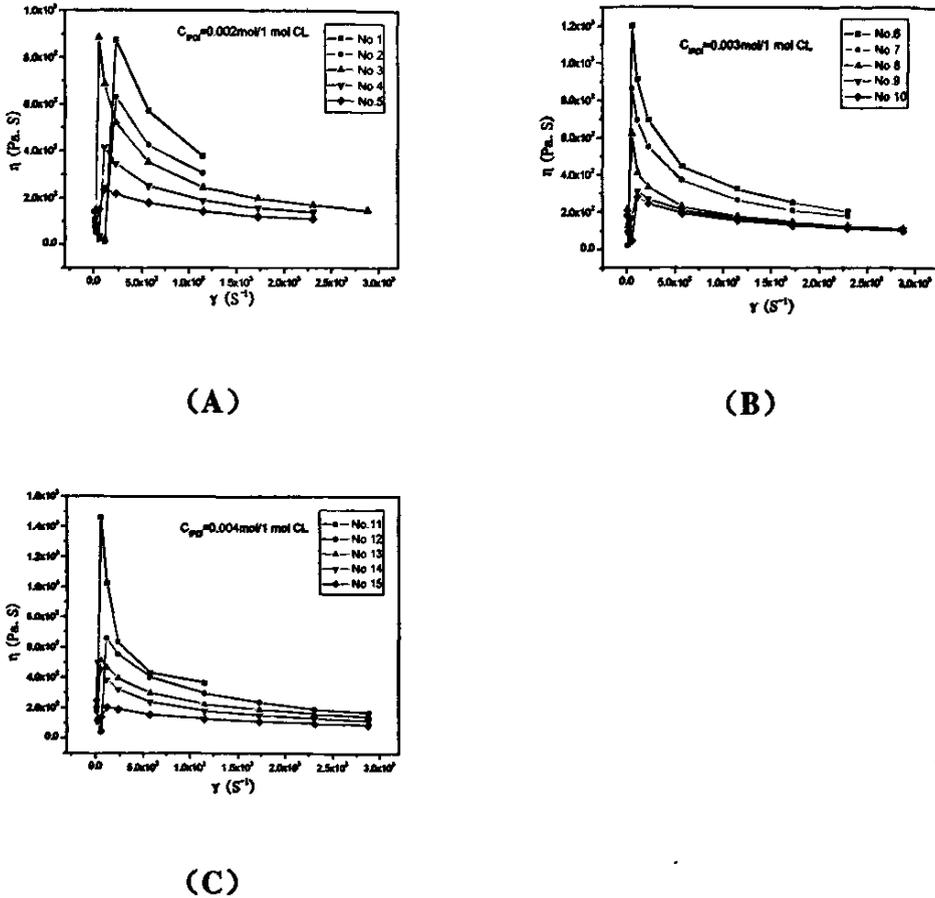


Fig. 3-5 引发剂用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响（剪切速率—粘度）

3. 2. 3 引发剂对纯 MC 尼龙力学性能的影响

Fig.3-6 是 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的拉伸强度的影响。由图可知，随着 NaOH 用量的增加，其拉伸强度总体上是先增加后减小。

发现当 IPDI 的用量为 0.002mol/l mol CL 和 0.003mol/l mol CL 时，其拉伸性能变化比较明显，并且发现当 C_{NaOH}/C_{IPDI} 等于 2:1 时，拉伸性能最好。Greenly 等^[51]建议具有两个官能团的活化剂分子相应的每边占有一个引发剂分子，这样的关系其实在聚合反应的反应式不难发现，使得聚合更完善，有利于提高材料的性能。

而当 IPDI 的用量为 0.004mol/l mol CL 时，其拉伸性能随着 NaOH 的用量，趋于平缓。引发剂用量的变化主要通过影响聚合反应速度来影响 MC 尼龙的性

能，用量不宜过低。活化剂用量的变化则主要通过影响样品的分子量和转化率来影响 MC 尼龙的性能，其用量不宜过高。当 IPDI 的用量过高了，不管 NaOH 的用量怎样变化，都会使得总体的性能降低（见 Fig.3-6、Fig.3-7 和 Fig.3-8）。

Fig.3-7 是 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的缺口冲击强度的影响。发现当 IPDI 的用量为 0.002mol/1 mol CL 和 0.004mol/1 mol CL 时，随着 NaOH 用量的增大，MC 尼龙的缺口冲击强度降低。MC 尼龙由非结晶部分和结晶部分组成，非晶部分在受到冲击时能有效的吸收能量，在尼龙的分子量和分子结构一定的时候，结晶度越高，缺口冲击强度会越低。但是由于因为 Petrov 等人^[32,35]认为在 180℃ 的温度下所有以异氰酸作为活化剂的反应中，都会导致强烈的枝化和交联，而交联有利于提高材料的一些力学性能，比如缺口冲击强度。所以当 IPDI 的用量为 0.003mol/1 mol CL，在 NaOH 的用量为 0.006 mol/1 mol CL 时，其结晶度（见 Table 3-2）虽然达到 46.4%，但是缺口冲击强度仍然有 9.8 KJ/m²，当用量为 0.008mol/1 mol CL，结晶度达到 57.0%，这时虽然也有交联和枝化，但是由于非晶部分太低了和分子量太小了，使得总体的缺口冲击强度很低，只有 3.7 KJ/m²。

其实影响 MC 尼龙的缺口冲击强度有内部和外部的因素，内部因素是材料本身的结晶度、结晶完善程度和球晶大小，外部因素为缺口尖端半径、温度以及取向方向等。

Fig.3-8 和 Fig.3-9 是 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的弯曲强度和弯曲模量的影响。随着 NaOH 用量的增加，MC 尼龙的弯曲强度和弯曲模量逐渐增大，然后有所回落。一般来说，结晶度比较高的时候，其弯曲强度和模量相对要高，但是同时也受到材料本身的球晶的大小和分布，以及有没有缺陷的因素的影响。

当 IPDI 的用量为 0.004 mol/1 mol CL 的时候，其弯曲强度和弯曲模量最低，由 Table 3-3 可知，其结晶度比较接近，所以其强度和模量相差不大。

由以上的 Fig.3-6、Fig.3-7、Fig.3-8 和 Fig.3-9 得到，当 NaOH 用量为 0.006mol/1 mol CL 和 IPDI 用量为 0.003mol/1 mol CL 时，等到最好的综合力学性能。

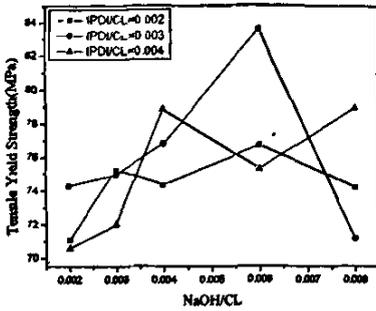


Fig. 3-6 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的拉伸强度的影响

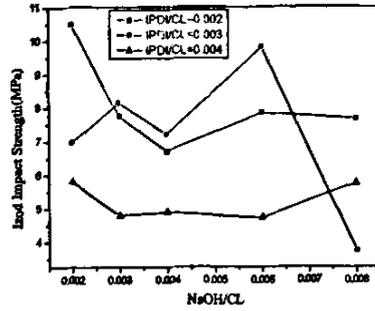


Fig. 3-7 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的缺口冲击强度的影响

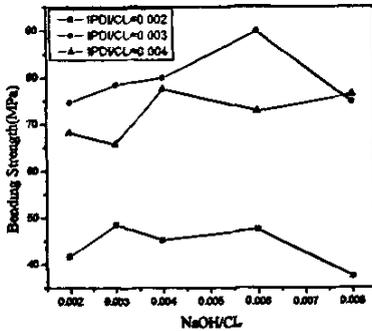


Fig. 3-8 NaOH 用量纯 MC 尼龙的弯曲强度的影响

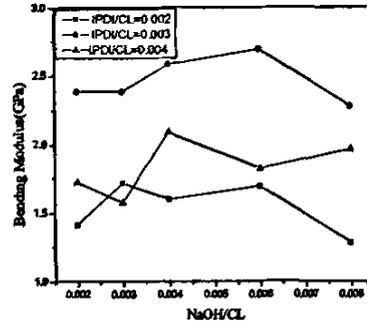


Fig. 3-9 NaOH 用量对纯 MC 尼龙的弯曲模量的影响

3.3 活化剂对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

保持引发剂 NaOH 用量为 0.003、0.004 和 0.006mol/1mol CL 不变，改变引发剂 IPDI 的用量，变化范围为 0.002~0.006mol/1mol CL，合成 MC 尼龙。

3.3.1 活化剂对纯 MC 尼龙的转化率、结晶和熔融行为的影响

活化剂 IPDI 主要是影响聚合物的分子量，用量越多分子量越低，同时影响着聚合的速度，用量愈多，反应的速度越快，从而对 MC 尼龙的合成和结构有很大的影响。

由 Table 3-4 可知，随着 IPDI 用量的增加，转化率和熔点先上升，到 No.7

达到最大值, 随后下降, 在 No.17 达到最小值; 粘均分子量 M_{η} 基本上是逐渐变小的, 这正好说明了活化剂控制聚合物的分子量; 而过冷度 ΔT 也是先上升, 到 No.12 达到最大, 然后下降。由于活化剂用量过多, 使得 No.17 的转化率、熔点、结晶温度和结晶度最低。由 Fig.3-10 的 (A) 可以知道, MC 尼龙的熔融峰宽和峰高变化不大。由 Fig.3-11 的 (B) 可知, 随着 IPDI 用量的增加, 结晶峰宽变宽和峰高变低了, 结晶温度越来越低, 说明 IPDI 对 MC 尼龙的结晶影响很大, 过多的 IPDI 会使得晶片厚度分布不均匀, 同时影响着球晶的尺寸^[46]。

Table 3-4 活化剂 IPDI 用量变化对 MC 尼龙力学性能的影响

Samples	C_{IPDI} (mol/1molCL)	P (%)	M_{η}	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	X_c (%)
No.2	0.002	99.4	9.0E+05	222.4	176.2	46.3	43.1
No.7	0.003	99.5	6.0E+05	225.6	172.6	53.0	44.7
No.12	0.004	99.3	1.3E+05	223.0	169.2	53.8	39.3
No.16	0.005	98.8	5.6E+05	223.0	170.7	52.3	42.3
No.17	0.006	97.6	2.3E+05	217.9	169.2	48.7	37.1

注: 所有配方中 $C_{NaOH}=0.003$ mol/1 mol CL

由 Table 3-5 可知, 随着 IPDI 用量的增加, MC 尼龙的转化率基本上在 99% 以上; 熔点和结晶温度是先升高, 在 No.8 时候达到最大后逐渐减小, 在 No.19 时达到最小; 过冷度 ΔT 和结晶度以 No.13 最大。根据 Fig.3-10 的 (B) 可得, 熔融的峰宽和峰高变化不大。从 Fig.3-11 的 (B), 发现其结晶峰宽和峰高的规律性和 Fig.3-11 的 (A) 相同, 结晶峰宽变宽和峰高变低了, 结晶温度越来越低, 说明 IPDI 对 MC 尼龙的结晶影响很大, 过多的 IPDI 会使得晶片厚度分布不均匀, 同时影响着球晶的尺寸^[46]。

由 Table 3-6 可知, 随着 IPDI 用量增大, 转化率也基本在 99% 以上; 熔点和结晶度的规律性不是很好, 结晶温度逐渐变小。由 Fig3-10 的 (C), 其熔融峰峰宽和峰高也时变化不大。由 Fig3-11 的 (C) 可得, 其规律性与 (A) 和 (C) 一样, 结晶峰宽变宽和峰高变低了, 结晶温度越来越低, 说明 IPDI 对 MC 尼龙的结晶影响很大, 过多的 IPDI 会使得晶片厚度分布不均匀, 同时影响着球晶的尺寸^[46]。

综上所述, 可知 IPDI 的用量影响 MC 尼龙的分子量, 对结晶过程中的晶片厚度和球晶尺寸影响很大。

Table 3-5 活化剂 IPDI 用量变化对 MC 尼龙力学性能的影响

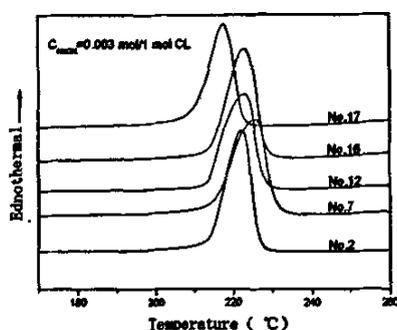
Samples	C_{IPDI} (mol/1molCL)	P (%)	M_{η}	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	X_c (%)
No.3	0.002	98.9	1.1E+06	223.5	176.1	47.5	44.7
No.8	0.003	98.9	4.7E+05	226.2	177.3	48.8	43.7
No.13	0.004	99.3	5.9E+05	222.2	169.1	53.1	45.0
No.18	0.005	99.4		221.7	168.9	52.7	43.3
No.19	0.006	99.2		218.5	168.0	50.6	38.1

注：所有配方中 $C_{NaOH}=0.004$ mol/1 mol CL

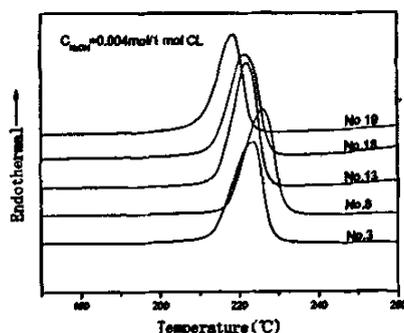
Table 3-6 活化剂 IPDI 用量变化对 MC 尼龙力学性能的影响

Samples	C_{IPDI} (mol/1molCL)	P (%)	M_{η}	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	X_c (%)
No.4	0.002	98.9	9.1E+05	223.0	177.1	46.0	35.4
No.9	0.003	99.5	8.9E+05	224.8	175.2	49.6	46.4
No.14	0.004	99.4	6.5E+05	222.1	171.8	50.3	43.7
No.20	0.005	98.9		225.0	164.7	60.2	43.0
No.21	0.006	99.5		220.6	163.6	57.0	43.9

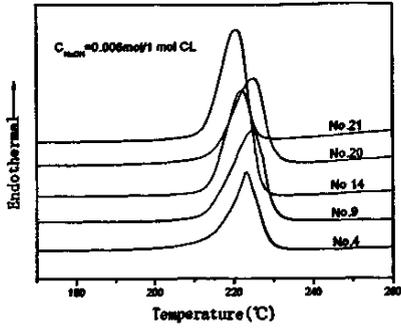
注：所有配方中 $C_{NaOH}=0.006$ mol/1 mol CL



(A)

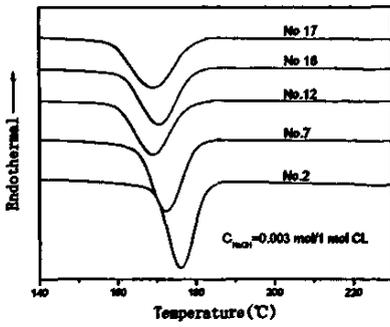


(B)

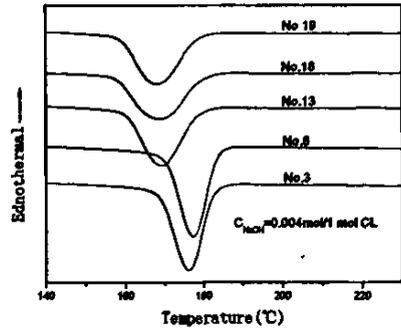


(C)

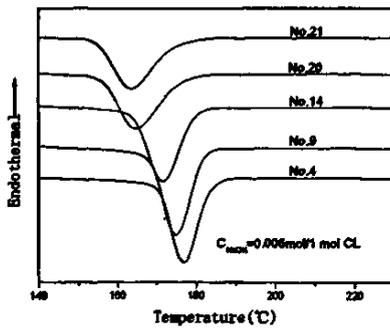
Fig.3-10 IPDI用量对纯MC尼龙的熔融行为的影响



(A)



(B)

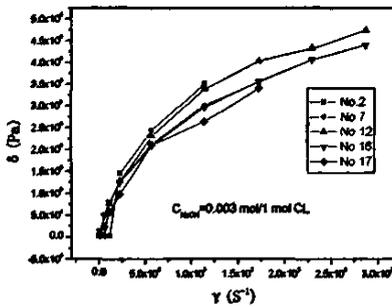


(C)

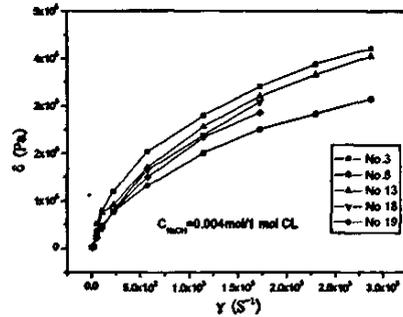
Fig.3-11 IPDI用量对纯MC尼龙的结晶行为的影响

3.3.2 活化剂对纯 MC 尼龙的流变性能的影响

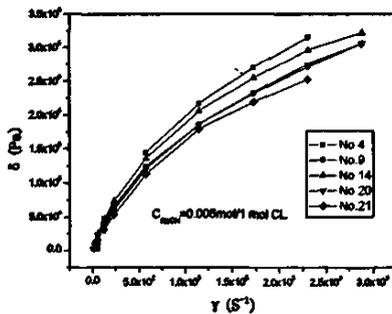
由 Fig.3-11 为表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观剪切应力 δ 的关系图。可知了解到，无论 (A)、(B) 或者 (C)，MC 尼龙的流变行为时假塑性流体，它所表现出的流动曲线时非直线的；并且发现在相同的表观剪切速率下，随着 IPDI 用量的增加，MC 尼龙的表观剪切应力逐渐减小，除了 No.7、No.8 和 No.9。与 Fig.3-4 相比，发现改变 NaOH 的用量的 MC 尼龙的流变性能要比改变 IPDI 的 MC 尼龙的流变性能敏感。在表观剪切速率很低的时候，流变的规律性能不好，这也是实验的误差造成的。



(A)



(B)



(C)

Fig. 3-12 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响
(表观剪切速率—表观剪切应力)

由表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观粘度 η 的关系图得到 (见 Fig.3-13)。无论是 (A)、(B) 或 (C)，随着 $\dot{\gamma}$ 的增加，MC 尼龙的 η 均下降。在 $\dot{\gamma}$ 较高时， η 下降的速

度逐渐减慢，有趋于一定值的趋势。也出现“剪切变稀”现象。当在相同的 γ 下，随着 IPDI 用量的增加，MC 尼龙的 η 逐渐减小，除了 No.7、No.8 和 No.9，这是与 Fig.3-12 相对应的。在表观剪切速率很低的时候，流变的规律性能不好，这也是实验的误差造成的。

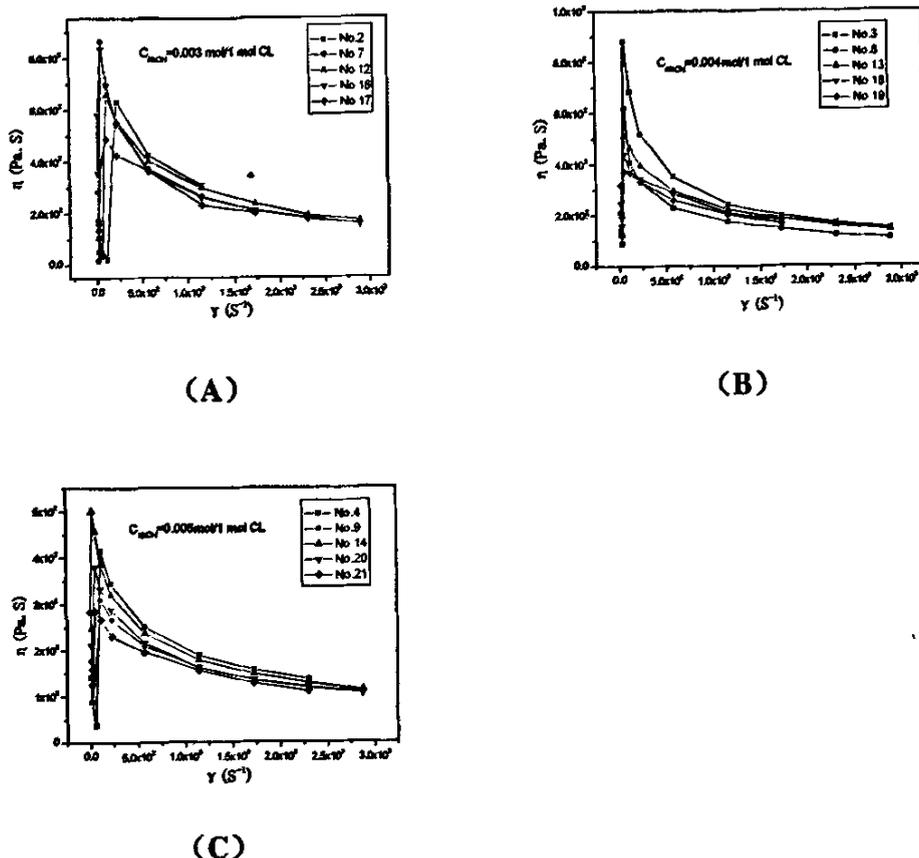


Fig. 3-13 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响
(表观剪切速率—表观粘度)

3.3.3 活化剂对纯 MC 尼龙的力学性能的影响

Fig.3-14 是 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的拉伸强度的影响的关系图，在保持 NaOH 用量为 0.003mol/1mol CL 和 0.006mol/1mol CL 时，随着 IPDI 用量的增加，其拉伸强度的规律性不好，而当 NaOH 用量为 0.004mol/1mol CL 时，拉伸强度逐渐增大，到 IPDI 为 0.005mol/1mol CL 时，达到最大，然后下降。与 Fig.3-6

相比,发现改变 NaOH 用量对纯 MC 尼龙拉伸强度的影响要比改变 IPDI 用量对纯 MC 的影响大。

Fig.3-15 是 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的缺口冲击强度的影响的关系图。发现随着 IPDI 的用量的增大,缺口冲击强度首先上升,在 0.003mol/1mol CL 时都达到最大,然后下降,在 IPDI 用量为 0.004~0.006mol/1mol CL 之间,其缺口冲击强度差不多。由于 IPDI 用量的变化主要通过影响 MC 尼龙的分子量来影响 MC 尼龙的性能的,IPDI 用量越多,分子量越低,其缺口冲击强度就会越低。

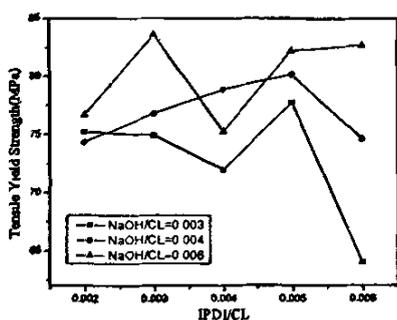


Fig. 3-14 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的拉伸强度的影响

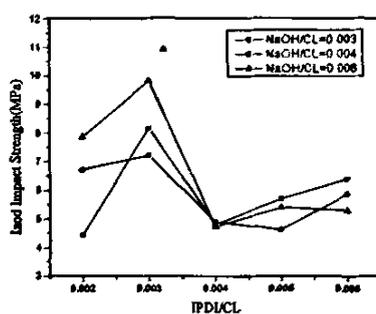


Fig. 3-15 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的缺口冲击强度的影响

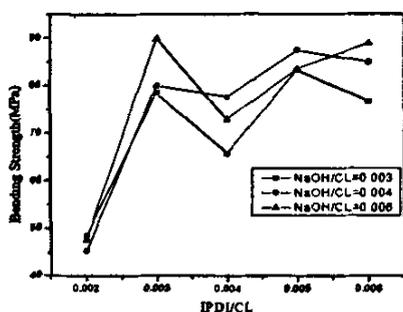


Fig. 3-16 IPDI 用量纯 MC 尼龙的弯曲强度的影响

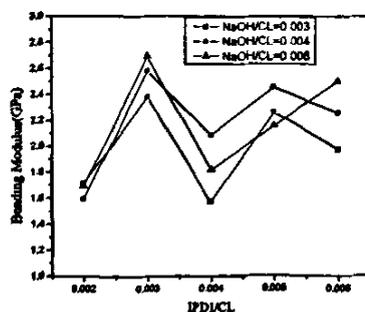


Fig. 3-17 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的弯曲模量的影响

Fig.3-16 和 Fig.3-17 是 IPDI 用量对纯 MC 尼龙的弯曲强度和弯曲模量的影响的关系图。随 IPDI 用量的增大,弯曲强度和弯曲模量都先增加,然后有所下降。

由以上分析可知,当在 IPDI 为 0.003mol/1mol CL 时,MC 尼龙综合的力学性能最好。恰好印证了 IPDI 用量不宜过高的论点。

3.4 NaOH 与 IPDI 等摩尔比时不同催化剂用量合成的 MC 尼龙

保持 NaOH 与 IPDI 等摩尔比时, 改变催化剂总的用量, 合成 4 种 MC 尼龙。催化剂的用量变化为 0.002~0.006 mol/1 mol CL。

3.4.1 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的转化率、结晶和熔融行为的影响

Table 3-7 可见, 随着催化剂用量的增加, 转化率变化比较小; 粘均分子量 M_{η} 是逐渐变小; 结晶温度变化相对明显; ΔT 逐渐增加, 说明结晶温度越远离熔点, 结晶诱导期越长, 越难结晶, 结晶的速率越小。其中熔点以 No.21 最低, 但结晶度以 No.1 最小, 可见催化剂的用量对 MC 尼龙的合成和形态影响是由引发剂用量作用规律与活化剂用量作用规律两者叠加的结果^[46]。并且从 Fig.3-18 可得, 结晶峰的峰宽变宽和峰高变低, 说明了催化剂的用量影响了晶片的厚度, 随着催化剂用量的增加, 使得晶片的厚度变得不均匀。

Table 3-7 不同催化剂用量变化对 MC 尼龙合成和结构的影响

Samples	$C_{NaOH}=C_{IPDI}$ (mol/1 mol CL)	P (%)	M_{η}	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	X_c (%)
No.1	0.002	98.2	6.2E+05	223.9	177.6	46.3	37.8
No.7	0.003	99.5	6.0E+05	224.6	178.1	53.0	44.7
No.13	0.004	99.3	5.9E+05	222.2	169.1	53.1	45.0
No.21	0.006	99.5		220.6	163.6	57.0	43.9

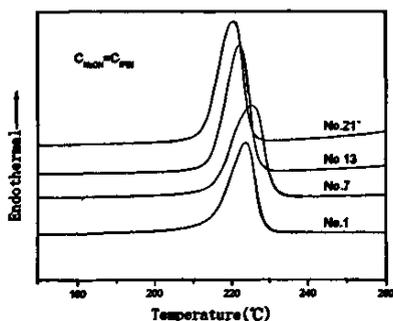


Fig. 3-18 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的
熔融行为的影响

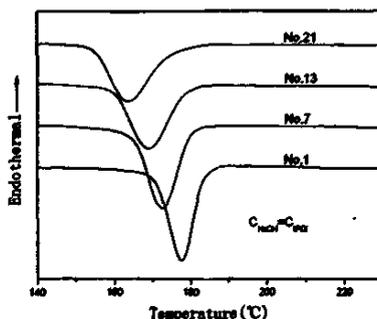


Fig. 3-19 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的
结晶行为的影响

3.4.2 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响

由表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观剪切应力 δ 的关系图可得 (见 Fig. 3-20)。MC 尼龙其熔体也是假塑性流体。在相同的 $\dot{\gamma}$ 下, 随着催化剂用量的增加, 其 δ 时逐渐降低的, 而且其流动性对所施的应力的敏感性变小了。

Fig. 3-21 是表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观粘度 η 的关系图。发现其流动行为也是“剪切变稀”。并且相同的 $\dot{\gamma}$ 下, η 是逐渐减小的, 可见分子量也是逐渐减小的, 与 Table 3-7 相对应的。在剪切速率很低的时候, 出现的误差是实验造成。

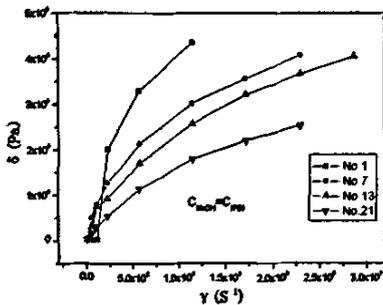


Fig. 3-20 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响
(表观剪切速率—表观剪切应力)

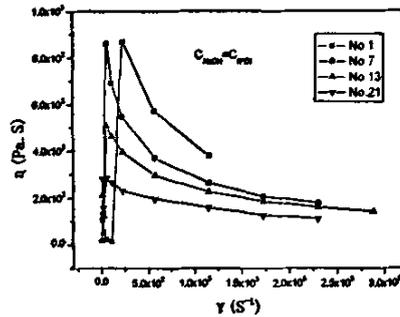


Fig. 3-21 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响
(表观剪切速率—表观粘度)

3.4.3 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的力学性能的影响

Fig.3-22 是不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的拉伸强度的影响。由图可知, 随着催化剂用量的增加, 其拉伸强度是逐渐增大的, 前后相差 11MPa, 说明提高催化剂的用量有利于提高 MC 尼龙的拉伸强度。

Fig.3-23 是不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的缺口冲击强度的影响。随着催化剂用量的增加, 其缺口冲击强度是逐渐减小, 并在用量超过 0.004mol/1mol CL 时, 缺口冲击强度趋于平缓。结合 Table 3-7 可得, 当用量为 0.002 mol/1mol CL 时, 其结晶度是最小的, 就是非晶部分最多, 非晶部分能在冲击时能有效的吸收能量, 并且分子量最高, 使得缺口冲击强度最高; 当用量增大时, 分子量逐渐减小, 结晶度变大, 使得缺口冲击强度降低。

Fig.3-24 和 Fig.3-25 是不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的弯曲强度和弯曲模

量的影响。弯曲强度和弯曲模量随着催化剂的用量逐渐增大的。结晶度的增大是弯曲强度和弯曲模量增大的一个原因。

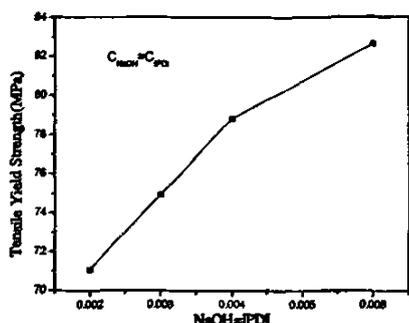


Fig. 3-22 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的拉伸强度的影响

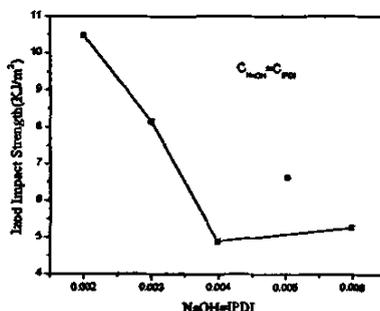


Fig. 3-23 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的缺口冲击强度的影响

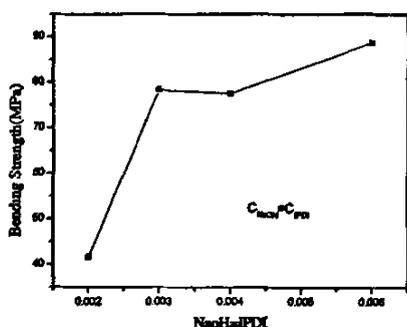


Fig. 3-24 不同催化剂用量纯 MC 尼龙的弯曲强度的影响

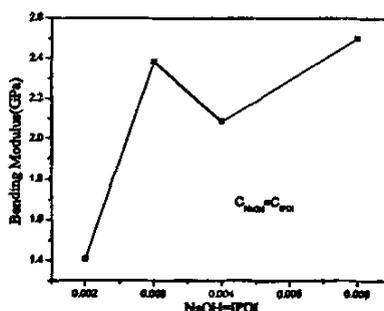


Fig. 3-25 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的弯曲模量的影响

3.5 NaOH 与 IPDI 摩尔比为 2:1 时不同催化剂用量合成的 MC 尼龙

保持引发剂 NaOH 与活化剂 IPDI 的摩尔比为 2:1, 改变催化剂的用量, 合成 3 种 MC 尼龙。

3.5.1 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的转化率、结晶和熔融行为的影响

由 Table 3-1~Table 3-4 可知 No.9 总体的力学性能是最好的。发现这时引发剂 NaOH 与活化剂 IPDI 的摩尔比为 2:1, 其实从分子的角度来看, IPDI 分子含有两个异氰酸官能团 ($-NCO$), 这样 $-NCO$ 与 NaOH 的摩尔比就是 1:1 的

关系。正因为引发剂和活化剂用量之间的匹配，使得综合的力学性能最好。

由 Table 3-8 可知，MC 尼龙的转化率基本上在 99% 以上，并且随着催化剂用量的增加，其 M_n 是逐渐减小的，是由于 IPDI 用量的增加，使得分子量减小。熔点相差不大，但是 T_c 结晶温度就变小。 ΔT 增大了，与 Table 3-7 的一样，说明结晶温度越远离熔点，结晶诱导期越长，越难结晶，结晶的速率越小。结晶度以 No.9 最高。并有 Fig.3-26 和 Fig.3-27 可知，熔融峰的峰宽和峰高变化不大，而结晶峰有变宽变低的趋势，表明催化剂用量的增加会使晶片厚度不均匀。

Table 3-8 不同催化剂用量变化对 MC 尼龙合成和结构的影响

Samples	$C_{NaOH}/C_{IPDI}=2/1$ (mol/l mol CL)	P (%)	M_n	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔT (°C)	X_c (%)
No.3	0.004/0.002	98.9	1.1E+06	223.5	176.1	47.5	44.7
No.9	0.006/0.003	99.5	8.9E+05	224.8	175.2	49.6	46.4
No.15	0.008/0.004	99.4	4.9E+05	222.2	170.1	52.1	43.7

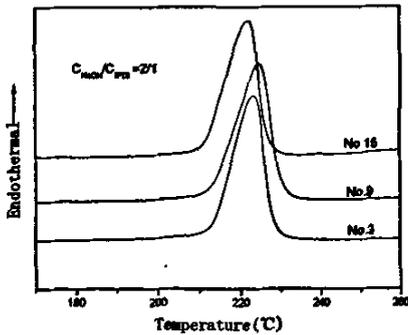


Fig. 3-26 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的
熔融行为的影响

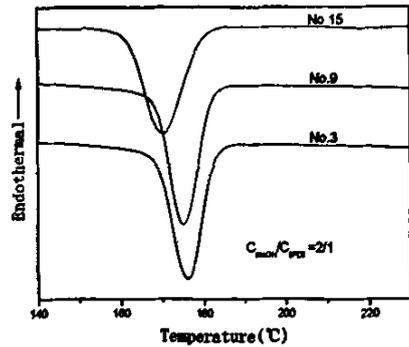


Fig. 3-27 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的
结晶行为的影响

3.5.2 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响

由表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观剪切应力 δ 的关系图可得 (见 Fig. 3-28)。MC 尼龙其熔体也是假塑性流体。在相同的 $\dot{\gamma}$ 下，随着催化剂用量的增加，其 δ 时逐渐降低的，而且其流动性对所施的应力的敏感性变小了。

Fig. 3-29 是表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观粘度 δ 的关系图。发现其流动行为也是“剪切变稀”。并且相同的 $\dot{\gamma}$ 下, η 是逐渐减小的, 可见分子量也是逐渐减小的, 与 Table 3-8 相对应的。在剪切速率很低的时候, 出现的误差是实验造成。

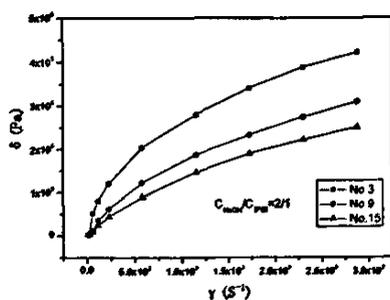


Fig. 3-28 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响
(表观剪切速率—表观剪切应力)

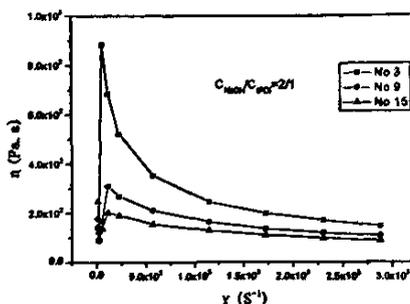


Fig. 3-29 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的流变性能的影响
(表观剪切速率—表观粘度)

3.5.3 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的力学性能的影响

由 Table 3-9 可得, 综合的力学性能以 No.9 最好, 说明控制好催化剂的用量, 可以很好的控制 MC 尼龙的力学性能, 这样为指导 MC 尼龙的改性, 提供了很好的前提。

Table 3-9 不同催化剂用量变化对 MC 尼龙力学性能的影响

Samples	C_{IPDI}/C_{NaOH} (mol/1 mol CL)	Tensile strength(MPa)	Izod impact Strength(J/m ²)	Flexural Strength(MPa)	Flexural Modulus(GPa)
No.3	0.002/0.004	73.9	6.7	44.9	1.6
No.9	0.003/0.006	83.6	9.8	89.8	2.7
No.15	0.004/0.008	78.9	5.8	76.3	2.0

3.6 本章小节

(1) 引发剂 NaOH 对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

引发剂 NaOH 的用量影响 MC 尼龙聚合的速度、结晶度 X_c 和粘均分子量 M_{η} , 但是聚合的转化率 P 、熔点 T_m 和结晶温度 T_c 影响不是很明显。从 MC 尼龙的 DSC 熔融曲线和结晶曲线看, 随着引发剂 NaOH 的用量的增加, 对熔融峰的峰宽和峰高影响不大, 但是结晶峰的变高变窄了, 表明 NaOH 用量的增加有

利于形成均匀的晶片。从 MC 尼龙的高压毛细管流变性能关系图可以了解到，其流变行为是假塑性流体，在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下，其表观剪切应力 δ 和表观粘度 η 是逐渐降低的，说明了材料的分子量随着 NaOH 用量的增大，而变小。从 MC 尼龙的力学关系图可知，随着 NaOH 用量的增加，其拉伸强度总体上是先增加后减小；IPDI 的用量为 0.002mol/1 mol CL 和 0.004mol/1 mol CL 时，MC 尼龙的缺口冲击强度逐渐较小，而当 IPDI 的用量为 0.003mol/1 mol CL 时，是先增加后减小；弯曲强度和弯曲模量逐渐增大，然后有所回落。当 NaOH 用量为 0.006mol/1 mol CL 和 IPDI 用量为 0.003mol/1 mol CL 时，得到最好的综合力学性能。

(2) 活化剂 IPDI 对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

活化剂 IPDI 主要是影响聚合物的分子量 M_n ，用量越多分子量越低，同时影响着聚合的速度，用量愈多，反应的速度越快。同时影响着 MC 尼龙的转化率 P 、熔点 T_m 和结晶温度 T_c ，但对结晶度 X_c 的影响不是很明显。从 MC 尼龙的 DSC 熔融曲线和结晶曲线看，随着活化剂 IPDI 的用量的增加，对熔融峰的峰宽和峰高影响不大，但是结晶峰的变低变宽了，表明了活化剂 IPDI 的增加使得晶片厚度分布不均匀。从高压毛细管流变性能关系图可以了解到，其流变行为是假塑性流体，在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下，其表观剪切应力 δ 和表观粘度 η 是逐渐降低的，说明了材料的分子量随着 IPDI 用量的增大而变小。从 MC 尼龙的力学关系图可知，随着 IPDI 用量的增加，其拉伸强度的规律性不好；缺口冲击强度首先上升，在 0.003mol/1mol CL 时都达到最大，然后下降；弯曲强度和弯曲模量都先增加，然后有所下降。当在 IPDI 为 0.003mol/1mol CL 时，MC 尼龙综合的力学性能最好。恰好印证了 IPDI 用量不宜过高的论点。

(3) NaOH 与 IPDI 等摩尔比时不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

随着催化剂用量的增加，转化率 P 变化比较小，粘均分子量 M_n 是逐渐变小，结晶温度 T_c 变化相对明显， ΔT 逐渐增加。从 DSC 结晶曲线可知，结晶峰的峰宽变宽和峰高变低，说明了催化剂的用量影响了晶片的厚度，随着催化剂用量的增加，使得晶片的厚度变得不均匀。从高压毛细管流变性能关系图可以了解到，其流变行为是假塑性流体，在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下，其表观剪切应力 δ 和表观粘度 η 是逐渐降低的，说明了材料的分子量随着催化剂用量的增大而变

小。从 MC 尼龙的力学关系图可知，随着催化剂用量的增加，其拉伸强度是逐渐增大的；其缺口冲击强度是逐渐减小，并在用量超过 0.004mol/1mol CL 时，缺口冲击强度趋于平缓；弯曲强度和弯曲模量随着催化剂的用量逐渐增大的。

(4) NaOH 与 IPDI 摩尔比为 2:1 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

随着催化剂用量的增加，转化率 P 基本上在 99% 以上，分子量 M_n 和 T_c 是逐渐减小的，熔点 T_m 相差不大，但是过冷度 ΔT 增大。熔融峰的峰宽和峰高变化不大，而结晶峰有变宽变低的趋势，表明催化剂用量的增加会使晶片厚度不均匀。在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下，其表观剪切应力 δ 和表观粘度 η 是逐渐降低的，说明了材料的分子量随着催化剂用量的增大而变小。NaOH 用量为 0.006mol/1 mol CL 和 IPDI 用量为 0.003mol/1 mol CL 时，得到最好的综合力学性能。

第四章 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料合成、结构和性能分析

根据第三章对纯MC尼龙的分析,当引发剂NaOH用量为0.006 mol/1mol CL和活化剂IPDI用量为0.003mol/1mol CL时,综合的性能最好。所以选择了这个合成配方,加入没有经过表面改性的纳米CaCO₃分别为2份、3份、4份和5份,进行MC/CaCO₃纳米复合材料的合成、结构和性能分析和表征。

4.1 红外分析

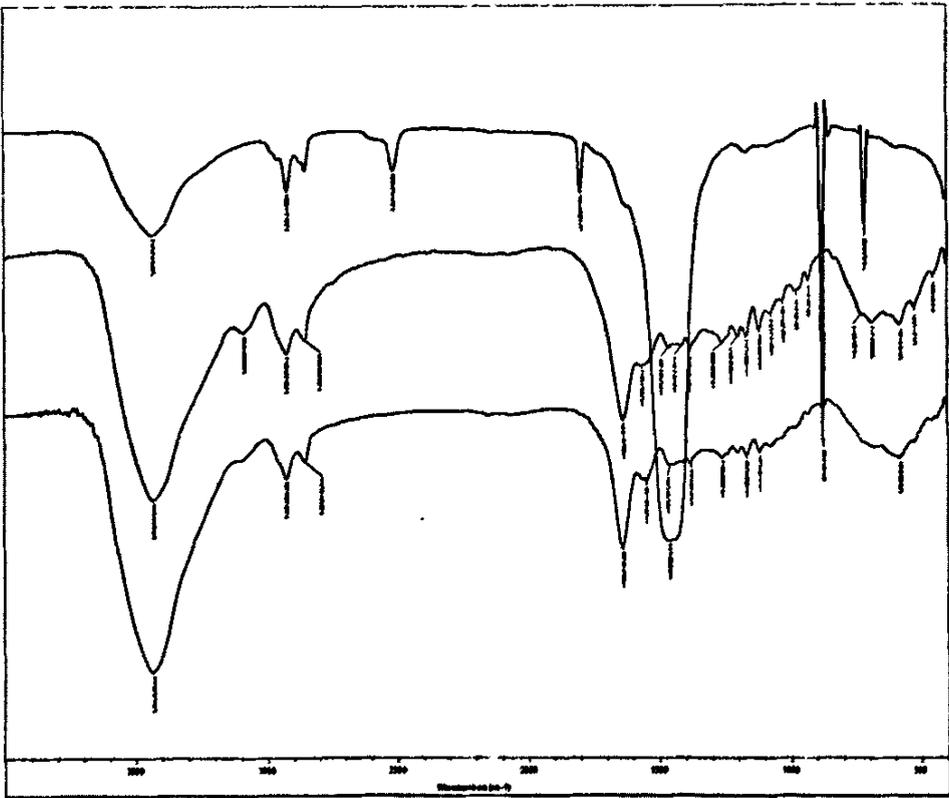


Fig.4-1 红外分析光谱,其中最上面为CaCO₃谱图,中间的为纯MC尼龙谱图,最下面的为MC尼龙/CaCO₃纳米复合材料谱图

由 Fig.4-1 可知,由纳米CaCO₃的谱图可知,在1460.31 cm⁻¹处有明显的C-O伸缩振动的吸收峰^[52]。

纯MC尼龙6的谱图^[45]可以看到3431.31cm⁻¹处是NH的伸缩振动,2925.62

cm^{-1} 和 2856.95 cm^{-1} 两个吸收峰，这两个特征吸收峰是 $-\text{CH}_2$ 的不对称与对称伸缩振动， 1634.44 cm^{-1} 为酰胺特征峰，属于 NH 的弯曲振动。

MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料谱图中，各种特征峰的具体位置和纯 MC 尼龙相差不大。而没有发现纳米 CaCO_3 在 1460.31 cm^{-1} 处由明显的 C-O 伸缩振动的吸收峰，可能是其在 MC 尼龙中的含量过低，难以测试到。

4.2 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的 TG 分析

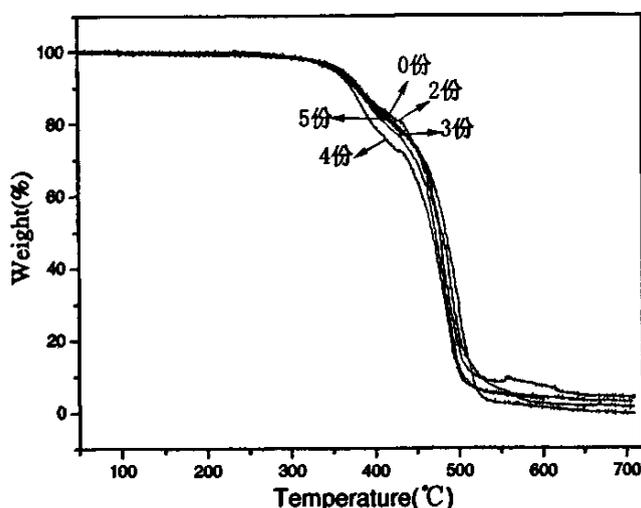


Fig.4-2 TG 分析图

Fig.4-2 为 MC 尼龙及其原位纳米复合材料在氮气气氛中的热失重曲线。Table 4-2 列出失重率为 10%、30%、50%、70% 和 90% 时的分解温度。可以看出，除了当加入的纳米 CaCO_3 为 5 份复合材料时，随着加入的 CaCO_3 用量的增加，其分解温度逐渐降低。在失重率为 90% 时候，规律性不是很好。一般情况下，加入纳米粒子，尤其是加入纳米蒙脱土，会提高尼龙 6 的热稳定性^[53]，但是机理还没有完全清楚。Kyu 等人^[54]认为填料对尼龙 6 的吸附使得大分子在其表面堆砌形成吸附层，吸附层的厚度、大分子在吸附层中的堆砌密度及体系中参与形成大分子吸附层的聚合物的量都影响真两相之间的相互作用力，进而影响复合材料的热稳定性。尼龙 6 分子中的酰胺基团和填料表面粒子基团产生的

离子-偶极作用对活性酰胺基团有屏蔽作用。从而提高复合材料的热稳定性^[55,56]。

但是, 根据 Fig.4-9, 除了加入 2 份纳米 CaCO₃ 时分散性比较好外, 其余的都出现了或多或少的团聚现象。由于在纳米 CaCO₃ 粒子分散不均匀的情况下, 其含量的增加并不有利于吸附更多的大分子和增强两相的相互作用力, 反而由于出现了团聚, 在团聚的周围可能形成的材料的分子量相对较低, 这样使得热稳定性降低。

并且根据 Fig.4-2 可得, 在 570℃ 之后, 随着纳米 CaCO₃ 含量的增加, 复合材料的燃烧残余量增大, 说明加入有利于提高尼龙高温时的成焦结炭量^[57]。

Table 4-1 TG 分析的实验数据

	0 份	2 份	3 份	4 份	5 份
T _{10%} (°C)	382.8	380.7	379.5	372.8	377.5
T _{30%} (°C)	458.7	456.8	449.5	440.7	456.1
T _{50%} (°C)	484.6	479.7	472.2	468.2	477.2
T _{70%} (°C)	499.8	494.2	486.2	483.6	489.0
T _{90%} (°C)	515.5	525.0	504.9	501.1	520.1

4.3 Molau 实验

根据 Fig.4-3 的 Molau 实验图, 其中:

- (a) 纳米 CaCO₃ 经过己内酰胺 (CL) 表面改性料完全溶于甲酸的透明溶液, 其中没有出现沉淀和混浊, 说明纳米 CaCO₃ 表面并没有与 CL 发生化学反应。
- (b) 加入 0 份纳米 CaCO₃ 的 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料完全溶于甲酸的透明溶液。
- (c) 加入 2 份纳米 CaCO₃ 的 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料完全溶于甲酸的透明溶液。说明没改性的纳米 CaCO₃ 表面没有与 MC 尼龙分子形成化学作用, 而出现宏观两相的相分离。比色管中没有观察到纳米 CaCO₃ 的沉淀, 主要是加入的量少而且粒子尺寸小。
- (d) 加入 3 份纳米 CaCO₃ 的 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料完全溶于甲酸的透明溶液。理由同上。

(e) 加入 4 份纳米 CaCO_3 的 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料完全溶于甲酸的透明溶液。理由同上。

(f) 加入 5 份纳米 CaCO_3 的 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料完全溶于甲酸的透明溶液。理由同上。

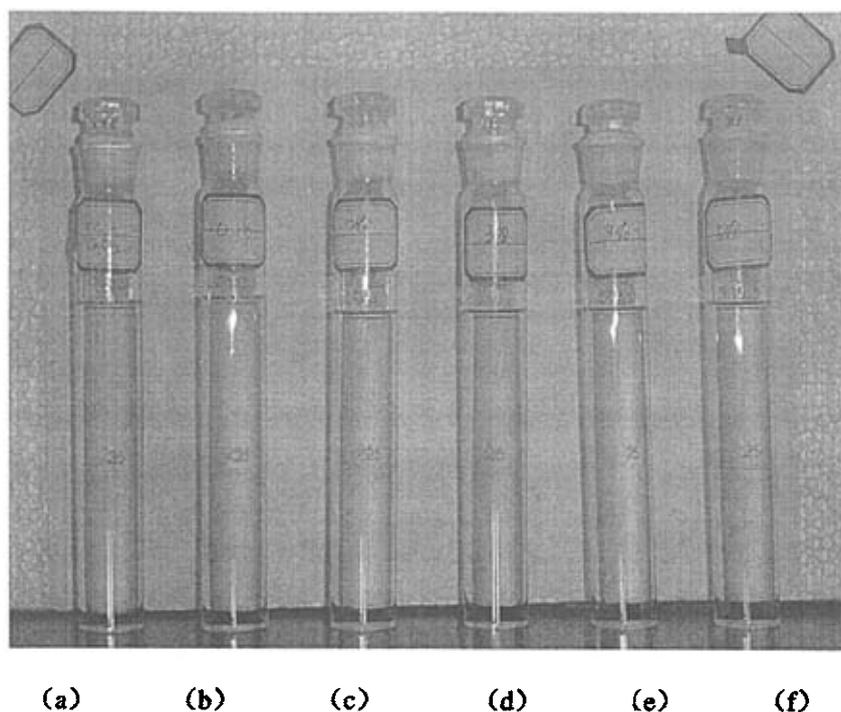


Fig.4-3 Molau 实验图

4.4 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的原位聚合

4.4.1 纳米 CaCO_3 含量对 MC 尼龙的合成、熔融和结晶行为的影响

由 Table 4-2 可知, 随着纳米 CaCO_3 用量的增加, 对 MC 尼龙的转化率 P 并没有多大的改变, 基本都在 99% 以上, 说明未改性的纳米 CaCO_3 对 MC 尼龙合成的阻聚作用不明显。熔点的变化规律不明显, 而结晶温度越来越小, 结合 Fig.4-5 和 Fig.4-6, 发现熔融峰的峰高和峰宽并没有多大的改变, 但是结晶峰的

峰宽变宽了和峰高变低了, 说明加入未改性的纳米 CaCO₃ 会影响 MC 尼龙基体的结晶行为, 使得晶片厚度变得不均匀了。并且加入纳米 CaCO₃ 提高了过冷度 ΔT , 其中以加入 4 份 CaCO₃ 的 ΔT 最大, 说明结晶温度越远离熔点, 结晶诱导期越长, 越难结晶, 结晶的速率越小。

Table 4-2 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙的合成和结构的影响

Samples	CaCO ₃ (g/100g CL)	P (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔT (°C)	X _c (%)
I	0	99.5	224.8	175.2	49.6	46.4
II	2	99.1	225.6	173.5	52.1	41.8
III	3	99.1	221.9	170.7	51.2	43.7
IV	4	98.4	225.8	166.7	59.1	42.9
V	5	99.4	221.7	167.5	54.2	44.1

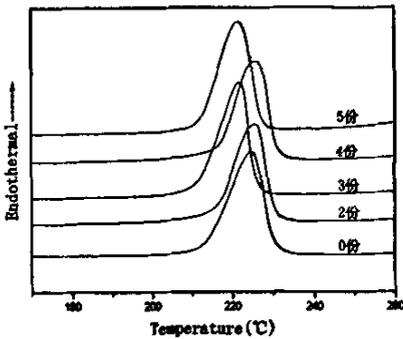


Fig. 4-5 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙的熔融行为的影响

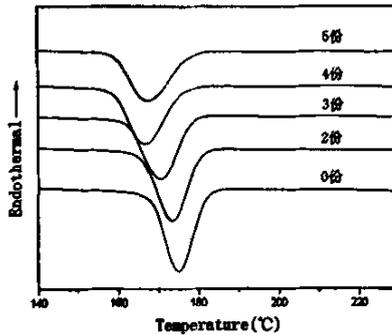


Fig. 4-6 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙的结晶行为的影响

Fig.4-7 是用三氯乙酸无水乙醇溶液刻蚀的纯 MC 尼龙 SEM 图。由于用 SEM 研究纯 MC 尼龙的球晶结构, 可以直接获得球晶大小及分布以及球晶完善程度等方面的信息。根据文献^[40], 用 15% 三氯乙酸无水乙醇溶液刻蚀尼龙时, 它既能较完全的除去 MC 尼龙的非晶部分, 又不会影响其结晶部分, 可以观察到非常清晰的球晶结构。如图 (A) 由于刻蚀的时间不长, 非晶部分还没有刻蚀, 还看不出有球晶; (B) 刻蚀了 30min, 虽然非晶部分还没有完全刻蚀掉, 但是

可以观察到有“束状结构”，说明了球晶的存在；(C)中可以看到很多明显的“束状结构”，发现球晶的尺寸大小为 $10\mu\text{m}$ 左右。其实有“束状结构”的出现，这是早期球晶的典型特征，说明了 MC 尼龙的球晶生长不完善。

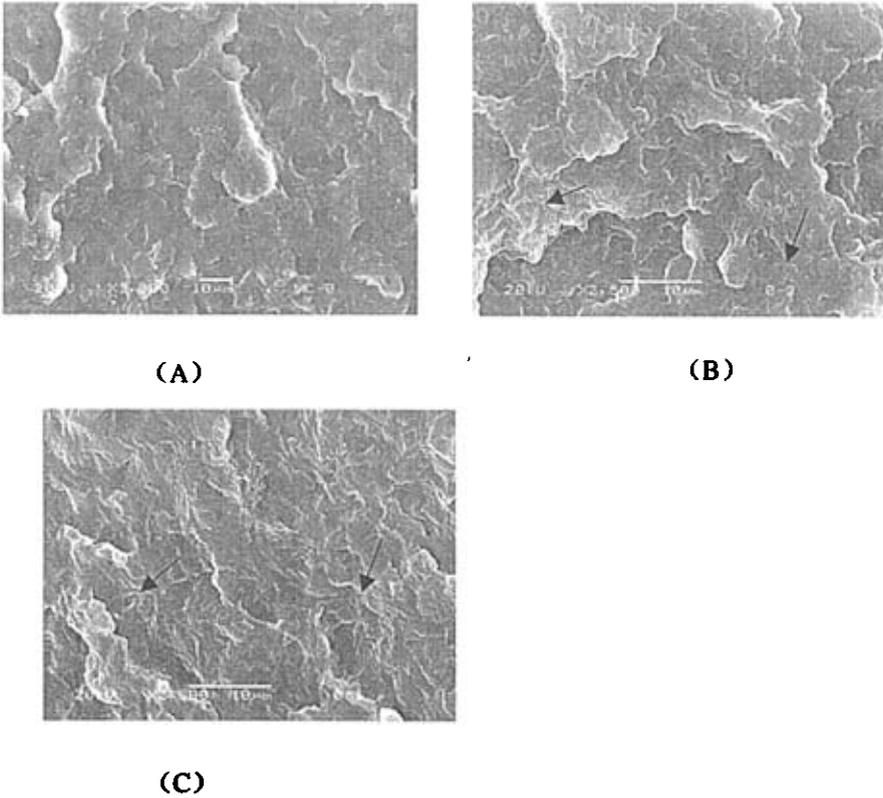


Fig.4-7 三氯乙酸无水乙醇溶液刻蚀的纯 MC 尼龙 SEM 图
(A) 刻蚀 7 分钟 (B) 刻蚀 30 分钟 (C) 刻蚀 60 分钟

其实观察球晶大小可以借助偏光显微镜来观察^[40]，但是，用于偏光显微镜观察的样品必须是薄膜，通常是通过熔融压片而成。这样的过程改变了原料的聚集态结构，尤其对 MC 尼龙这样的阴离子聚合制得的样品，其聚合结晶过程更是压片过程无法模拟的。因此，偏光显微镜观察的结果无法准确反映原样品的真实结构，也无法与该样品的其它结构信息及性能相关联。

4.4.2 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙的流变性能的影响

Fig. 4-7 是表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观剪切应力 δ 的关系图。由图可知，都可以看出流变行为是假塑性流体，它所表现的流动曲线是非直线的；随着 $\dot{\gamma}$ 的增加，其 δ 急速增大的。并且在相同的 $\dot{\gamma}$ ， δ 是随着纳米 CaCO₃ 的含量的增加，先增大后减小的。

Fig. 4-8 是表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对表观粘度 η 关系图。在 $\dot{\gamma}$ 较高时， η 下降的速度逐渐减慢，有趋于一定值的趋势。这是因为在 $\dot{\gamma}$ 增加时，即 δ 增大，高分子链在细管中随着流动取向，易于流动。发现在并且在相同的 $\dot{\gamma}$ ， η 是随着纳米 CaCO₃ 的含量的增加，先增大后减小的。根据 Yang Wei 等人^[58]研究了玻璃微珠填充聚丙烯 (PP) 的流变行为，也是发现同样的现象，加入玻璃微珠使得表观粘度 η 增加，当玻璃微珠用量增加的时候， η 减小，甚至比纯 PP 的要低。他们认为玻璃微珠的相互作用，以及玻璃微珠与聚合物熔体之间的相互作用影响着材料的流变性能。当填料用量很少的时候，由于玻璃微珠的微观粗糙表面与聚合物熔体之间的相互作用起主要作用，阻碍了材料的流动性，使得表观粘度 η 上升；当填料用量增加，这时玻璃微珠之间的滑移起主要的影响因素，从而降低 η 。

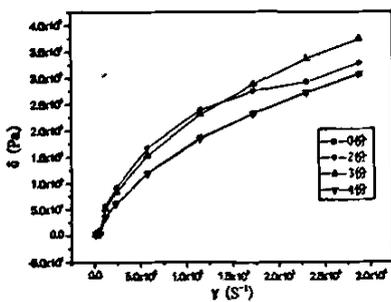


Fig. 4-7 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙的流变性能的影响

(表观剪切速率—表观剪切应力)

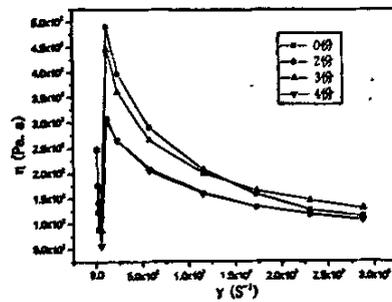


Fig. 4-8 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙的流变性能的影响

(表观剪切速率—表观粘度)

所以根据以上分析，可知表观粘度 η ，在纳米 CaCO₃ 含量低时，当由于 CaCO₃ 的微观粗糙表面与 MC 尼龙熔体之间的相互作用起主要作用，阻碍了复合材料

的流动性,使得表观粘度 η 上升;当纳米 CaCO_3 含量,这时纳米 CaCO_3 之间的滑移起主要的影响因素,从而降低 η 。但是根据 Yang Wei 等的实验,在玻璃微珠含量在 30wt%时才出现表观粘度降低的现象,而本实验在加入 3 份和 4 份的纳米 CaCO_3 时就出现了这种现象,这样的含量不足以让纳米粒子之间出现很强的相互滑移,所以其机理有待以后更深一步研究。

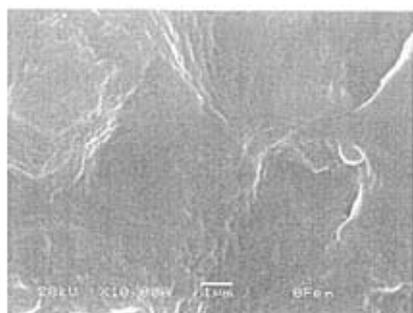
4.4.3 纳米 CaCO_3 含量对 MC 尼龙力学性能的影响

Fig.4-9 是纯 MC 尼龙和 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的液氮脆断断面的 SEM 图。由图可知,断面很平整,这是典型的脆性断面。发现加入 2 份纳米 CaCO_3 的复合材料的粒子分散的很好,而加入 3 份、4 份和 5 份的出项大量的团聚,并且在团聚的地方出现很多了空洞和缺陷,如 (C) 中的箭头所示。这些由于纳米粒子团聚,使得基体聚合物不能很好的润湿粒子的表面,以及团聚造成的空洞和缺陷,会进一步降低本来对缺口冲击很敏感的尼龙 6 的缺口冲击强度。由此可知没有经过表面改性的纳米粒子,在原位聚合过程中很容易出现团聚,这是由于纳米微粒的巨大比表面积,导致粘结对团聚。

拉伸强度是材料重要的性能参数之一,她给出了材料在塑性形变中不严重的情况下,材料所能承受的最大负荷。

Fig.4-10 纳米 CaCO_3 含量对 MC 尼龙的原位复合材料的拉伸强度的影响。由图可知,拉伸强度随着纳米 CaCO_3 含量的增加而增大,在 3 份时候达到最大值,然后逐渐降低。

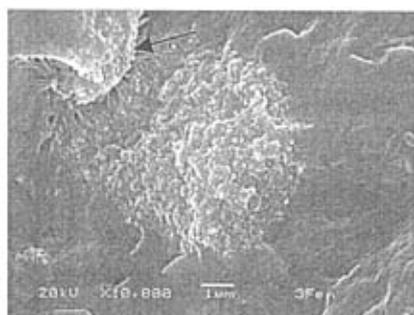
纳米粒子与基体之间存在一定的界面粘结力,纳米粒子在基体中起到类似“物理交联点”的作用,在外力作用下,这些“物理交联点”受到破坏而吸收能量而体格拉伸强度。根据 Fig.4-9 的 SEM 图,随着纳米 CaCO_3 含量的增加,没有经过表面改性的纳米 CaCO_3 在原位聚合的过程中出现很严重的团聚现象。由于团聚体的表面缺陷容易引起基体树脂损伤而产生引力集中,而团聚体内部的作用力较弱,在外力作用下容易产生相互滑移,因此纳米粒子含量的进一步增加会导致复合材料的拉伸强度的降低。



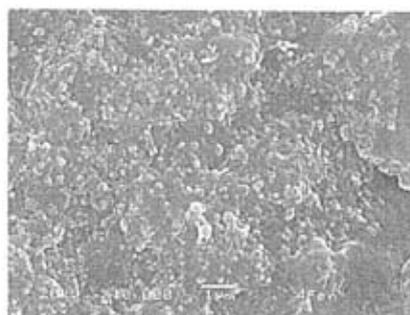
(A)



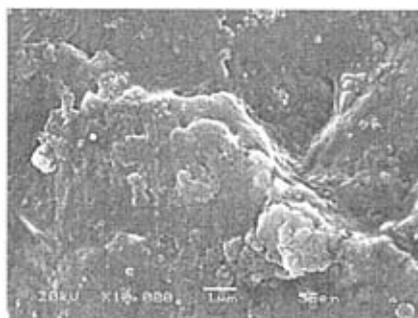
(B)



(C)



(D)



(E)

Fig.4-9 纯 MC 尼龙和 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料 SEM 图

(A) 加入 0 份纳米 CaCO₃ (B) 加入 2 份纳米 CaCO₃ (C) 加入 3 份纳米 CaCO₃ (D) 加入 4 份纳米 CaCO₃ (E) 加入 5 份纳米 CaCO₃

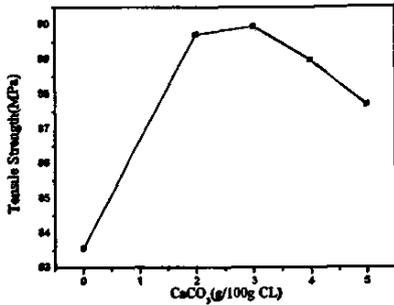


Fig. 4-10 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙原位复合材料的拉伸强度的影响

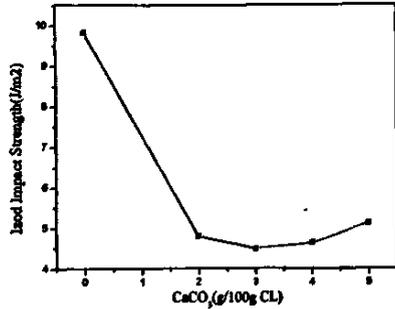


Fig. 4-11 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙原位复合材料缺口冲击强度的影响

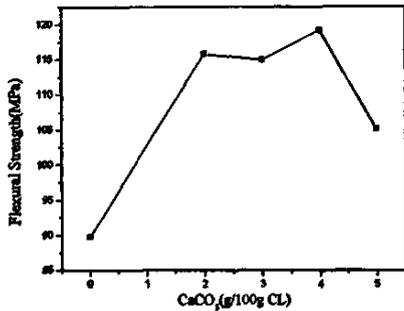


Fig. 4-12 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙原位复合材料弯曲强度的影响

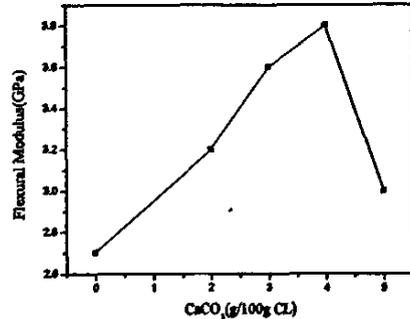


Fig. 4-13 纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙原位复合材料弯曲模量的影响

Fig. 4-11 是纳米CaCO₃含量对MC尼龙原位复合材料的缺口冲击强度的影响。缺口冲击强度随着纳米CaCO₃的含量增加而减小，并在加入3份纳米CaCO₃之后趋于平缓。结合Fig.4-9的SEM图，发现没有经过表面改性的纳米CaCO₃在原位聚合的过程中出现很严重的团聚和缺陷现象。大颗粒状的纳米CaCO₃团聚体可以作为应力集中中心,但它引发的将可能不是银纹,而是小裂纹。同时，界面作用的影响也比纳米CaCO₃阻止银纹发展的作用大，这必将导致体系的冲击强度降低。

Fig. 4-12 和 Fig. 4-13 是纳米 CaCO₃ 含量对 MC 尼龙原位复合材料的弯曲强度和弯曲模量的影响。弯曲强度和弯曲模量随着纳米 CaCO₃ 的含量的增加而增大，到加入 4 份纳米 CaCO₃ 时候达到最大，然后下降。并且发现在加入 4 份纳

米 CaCO₃ 的弯曲强度提高了 30MPa 左右，而弯曲模量提高 1GPa 左右，这说明了加入纳米粒子对复合材料的弯曲性能影响很大。

4.5 本章小结

(1) 由 MC 尼龙及其原位纳米复合材料在氮气气氛中的 TG 曲线可知，可以看出，除了当加入的纳米 CaCO₃ 为 5 份复合材料时，随着加入的 CaCO₃ 用量的增加，其分解温度逐渐降低。在 570℃ 之后，随着纳米 CaCO₃ 含量的增加，复合材料的燃烧残余量增大，说明加入有利于提高尼龙高温时的成焦结炭量。

(2) 根据 Molau 实验图，MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料完全溶于甲酸的透明溶液。说明没改性的纳米 CaCO₃ 表面没有与 MC 尼龙分子形成化学作用，而出现宏观两相的相分离。

(3) 随着纳米 CaCO₃ 用量的增加，对 MC 尼龙的转化率 P 并没有多大的改变，基本都在 99% 以上，熔点的变化规律不明显，而结晶温度越来越小，提高了过冷度 ΔT 。发现熔融峰的峰高和峰宽并没有多大的改变，但是结晶峰的峰宽变宽了和峰高变低了，说明加入未改性的纳米 CaCO₃ 会影响 MC 尼龙基体的结晶行为，使得晶片厚度变得不均匀了。用 15% 三氯乙酸无水乙醇溶液刻蚀尼龙时，它既能较完全的除去 MC 尼龙的非晶部分，又不会影响其结晶部分，可以看到很多明显的“束状结构”，说明了球晶的存在，发现球晶的尺寸大小为 10 μm 左右。

(4) MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的流变行为是假塑性流体，在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下，表观剪切应力 δ 和 η 表观粘度是随着纳米 CaCO₃ 的含量的增加，先增大后减小的。这不同于纯 MC 尼龙的流变特性。

(5) 根据 MC 尼龙和 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的液氮脆断断面的 SEM 图，可知断面很平整，这是典型的脆性断面。加入 3 份、4 份和 5 份的纳米 CaCO₃ 出项大量的团聚，并且在团聚的地方出现很多空洞和缺陷。

(6) 拉伸强度随着纳米 CaCO₃ 含量的增加而增大，在 3 份时候达到最大值，然后逐渐降低；缺口冲击强度逐渐减小，并在加入 3 份纳米 CaCO₃ 之后有所增加；弯曲强度和弯曲模量先增大，到加入 4 份纳米 CaCO₃ 时候达到最大，然后下降。

第五章 总结和以后工作设想

5.1 总结论

5.1.1 纯 MC 尼龙合成、结构和性能分析

(1) 引发剂 NaOH 对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

引发剂 NaOH 的用量影响 MC 尼龙聚合的速度、结晶度 X_c 和粘均分子量 M_η ，但是聚合的转化率 P 、熔点 T_m 和结晶温度 T_c 影响不是很明显。从 MC 尼龙的 DSC 熔融曲线和结晶曲线看，随着引发剂 NaOH 的用量的增加，对熔融峰的峰宽和峰高影响不大，但是结晶峰的变高变窄了，表明 NaOH 用量的增加有利于形成均匀的晶片。从 MC 尼龙的高压毛细管流变性能关系图可以了解到，其流变行为是假塑性流体，在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下，其表观剪切应力 δ 和表观粘度 η 是逐渐降低的，说明了材料的分子量随着 NaOH 用量的增大，而变小。从 MC 尼龙的力学关系图可知，当 NaOH 用量为 0.006mol/1 mol CL 时，得到最好的综合力学性能。

(2) 活化剂 IPDI 对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

活化剂 IPDI 主要是影响聚合物的分子量 M_η ，用量越多分子量越低，同时影响着聚合的速度，用量愈多，反应的速度越快。同时影响着 MC 尼龙的转化率 P 、熔点 T_m 和结晶温度 T_c ，但对结晶度 X_c 的影响不是很明显。活化剂 IPDI 的增加使得晶片厚度分布不均匀。当在 IPDI 为 0.003mol/1mol CL 时，MC 尼龙综合的力学性能最好。

(3) NaOH 与 IPDI 等摩尔比时不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

当 NaOH 与 IPDI 等摩尔比时，随着催化剂用量的增加，转化率 P 变化比较小，粘均分子量 M_η 是逐渐变小，结晶温度 T_c 变化逐渐变小， ΔT 逐渐增加。催化剂用量的增加，使得晶片的厚度变得不均匀。其拉伸强度是逐渐增大的，缺口冲击强度是逐渐减小，弯曲强度和弯曲模量随着催化剂的用量逐渐增大的。

(4) NaOH 与 IPDI 摩尔比为 2:1 不同催化剂用量对纯 MC 尼龙的合成、结构和性能的影响

随着催化剂用量的增加, 转化率 P 基本上在 99% 以上, 分子量 M_n 和 T_c 是逐渐减小的, 熔点 T_m 相差不大, 但是过冷度 ΔT 增大。熔融峰的峰宽和峰高变化不大, 而结晶峰有变宽变低的趋势, 表明催化剂用量的增加会使晶片厚度不均匀。NaOH 用量为 0.006 mol/l mol CL 和 IPDI 用量为 0.003 mol/l mol CL 时, 得到最好的综合力学性能。

5.1.2 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料合成、结构和性能分析

根据 TG 分析, 随着加入未改性纳米 CaCO₃ 用量的增加, 其分解温度逐渐降低, 以及复合材料的燃烧残余量增大。根据 Molau 实验, 没改性的纳米 CaCO₃ 表面没有与 MC 尼龙分子形成化学作用, 而出现宏观两相的相分离。对 MC 尼龙的转化率 P 并没有多大的改变, 熔点 T_m 的变化规律不明显, 而结晶温度 T_c 越来越小, 提高了过冷度 ΔT 。纳米 CaCO₃ 会影响 MC 尼龙基体的结晶行为, 使得晶片厚度变得不均匀了。MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的流变行为是假塑性流体, 在相同的表观剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下, 表观剪切应力 δ 和 η 表观粘度是随着纳米 CaCO₃ 的含量的增加, 先增大后减小的。拉伸强度随着纳米 CaCO₃ 含量的增加而增大, 在 3 份时候达到最大值, 然后逐渐降低; 缺口冲击强度逐渐减小, 并在加入 3 份纳米 CaCO₃ 之后有所增加; 弯曲强度和弯曲模量先增大, 到加入 4 份纳米 CaCO₃ 时候达到最大, 然后下降。

5.2 以后工作设想

由于之前的研究工作中得到的实验结果, 并不理想, 尤其是在纳米 CaCO₃ 的分散问题上, 并没有得到很好的解决, 使得 MC 尼龙的复合材料的缺口冲击强度并没有提高, 反而降低了。所以以后的工作主要是:

- (1) 进一步研究纯 MC 尼龙、MC 尼龙复合材料的结晶熔融性能。
- (2) 提高纳米 CaCO₃ 分散性, 以提高复合材料韧性, 方法主要是进行纳米 CaCO₃ 的表面改性, 或者用超声波进行分散。
- (3) 在 MC 尼龙刚性分子链中引入软性分子段, 比如与 PPG、PEG 等分子量低的、端基有羟基 (-OH) 进行共聚反应, 从而提高复合材料的韧性。

参考文献

- [1] 王有槐, 王新华, 朱培. 铸型尼龙实用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994
- [2] 程晓春, 姚成. 十二内酰胺改性铸型尼龙的研究[J]. 南京师范大学学报, 2004, 4 (4): 61-63
- [3] 刘维城. 无机纳米粉体在原位离子聚合高粘度尼龙-6 中的应用. 硕士学位论文, 2002, P8-9
- [4] Petrov P. Gancheva V, Philipova Tz. et al. Synthesis of nylon-6 triblock copolymers with bifunctional polymeric activators[J]. J Polym Sci Pol Chem. 2000, 38(22): 4154-4164
- [5] 张立德. 纳米材料, 化学工业出版社, 2000
- [6] 张竞敏, 杨治中, 等. 纳米粒子及其材料的特性、应用和制备. 广州化学, 1995, (3): 54-62
- [7] 郭卫红, 徐种德, 等. 纳米材料及其在聚合物改性中的应用. 工程塑料应用, 1998, 26 (4): 11-13
- [8] 李旭华, 袁莽龙, 王得宁等. 杂化材料得制备、性能及应用. 功能高分子学报, 2000, 13 (2): 211-218
- [9] 孟季茹, 梁国正, 秦华宇等. 刚性粒子增韧增强聚合物的研究概况[J]. 塑料, 2002, 31 (2): 47-50
- [10] 李凤岭, 王建民, 侯斌等. 刚性粒子增韧聚氯乙烯的研究现状[J], 现代塑料加工与应用, 1999, 11(2): 47-50
- [11] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J], 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12-15
- [12] 吕彦梅, 唐华杰, 侯馨. 刚性增韧材料[J], 塑料科技, 1999, 1: 33-37
- [13] Fukushima Y, Inagaki S. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide[J]. Inclusion Phenom., 1987, 5:473
- [14] Yuchun Ou, Feng Yang, Zhongzhen Yu. A new conception on the toughness of nylon 6/Silica nanocomposite prepared via In Situ polymerization[J]. J Polym Sci B: Polym Phys, 1998, 36:789-795
- [15] Y Ou, F Yang, Z Yu. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69:335-361

- [16] Ying Li, Jian Yu, Zhao-Xia Guo. The influence of interphase on nylon-6/nano-SiO₂ composite materials obtained from in situ polymerization[J]. Pplym Int., 2003, 52:981-986
- [17] Ying Li, Jian Yu, Zhao-Xia Guo. The Influence of Silane Treatment on Nylon 6/nano-SiO₂ in Situ Polymerization[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 84: 827-834
- [18] 李莹, 于建, 郭朝霞. 原位聚合制备尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(9):7-11
- [19] 余鼎声, 张楠, 徐日炜等. 阴离子开环聚合法制备尼龙 6/蒙脱土混杂复合材料[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(4):32-35
- [20] 陈婉吟, 林志勇, 杨俊. MC 尼龙 6/TiO₂ 原位纳米复合材料的制备及表征[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(12): 4-7
- [21] 陈婉吟, 林志勇, 钱浩等. MCPA6 / 纳米 TiO₂ 原位复合材料的熔融行为[J]. 塑料工业, 2005, 33(2): 42-44
- [22] 陈婉吟, 林志勇, 钱浩等. MC 尼龙 6 / TiO₂ 原位纳米复合材料等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2005, 33:142-145
- [23] 黄丽丹, 林志勇, 钱浩等. MC 尼龙 6 / 纳米 TiO₂ 原位复合材料性能研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(1):16-18
- [24] 张建中, 臧树良, 周莉. MC 尼龙 6 / 纳米 SiO₂ 复合材料的合成[J]. 当代化工, 2005, 34(4): 246-249
- [25] 臧树良, 张建中, 周莉. MC 尼龙 6/SiO₂ 纳米复合材料的制备与表征[J]. 塑料工业, 2005, 33(9):11-13
- [26] 蔡力锋, 钱浩, 林志勇等. 纳米二氧化硅/MC 尼龙 6 原位复合材料非等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(5):41-43
- [27] 林轩, 张平民, 曾余平等. MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的制备及力学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(7):7-9
- [28] 林轩, 张平民, 尹周澜等. MC 尼龙 / 纳米碳酸钙复合材料最优制备工艺的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(12):31-32, 65
- [29] 郑立允, 赵立新, 牛兰芹. MC 尼龙 / 纳米 Al₂O₃ 复合材料力学性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(8):12-14
- [30] 李国禄, 刘金海, 李玉平等. 纳米 Si₃N₄ 颗粒填充铸型尼龙的摩擦学性能研究[J]. 河北工业大学学报, 2002, 31(1):92-94

- [31] Lomolder R, Plogmann F, Speier P. Selectivity of isophorone diisocyanate in the urethane reaction influence of temperature, catalysis, and reaction partners[J]. *J Coating Technol.*,1997,69(868):51-57
- [32] Petrov P, Gancheva V, Philipova Tz. et al. Synthesis of nylon-6 triblock copolymers with bifunctional polymeric activators[J]. *J Polym Sci Pol Chem.* 2000, 38(22): 4154-4164
- [33] Mateva R, Petrov P, Rousseva S. On the structure of poly- ϵ -caprolactam, obtained with bifunctional *N*-carbamyl derivatives of lactams[J]. *Eur Polym J*, 2000, 36(4):813-821
- [34] Mateva R, Filyanova R, Velichkova R. et al. Anionic copolymerization of hexanelactam with functionalized polyisoprene[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2003, 41(4): 487-496
- [35] Petrov, P, Jankova K, Mateva R. Polyamide-6-b-polybutadiene block copolymers: synthesis and properties[J]. *J Appl Polym Sci*,2003, 89(3):711-717
- [36] Mateva R, Filyanova R, Dimitrov R. et al. tructure, mechanical, and thermal behavior of nylon 6-polyisoprene block copolymers obtained via anionic polymerization[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91(5):3251-3258
- [37] 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[J]. *工程塑料应用*, 1999, 27(11):9-12
- [38] Alice Bernaskova, Daniela Chromcova, Jiri Brozek,et al. Polymerization of lactams, 95*Preparation of polyesteramides by the anionic polymerization of ϵ -caprolactam in the presence of poly(ϵ -caprolactone)[J]. *polymer*, 2004, 45:2141~2148
- [39] Wunderlich B. New York :Academic Press,1980,Vol.3,P 31
- [40] 杨桂生, 卢凤才.三氯乙酸刻蚀法观测尼龙球晶形态[J]. *高分子学报*, 1992, 11(6):708-714
- [41] 成都科技大学《高分子物理》编写组.高分子物理[M].成都科技大学出版社,成都,1990, P105
- [42] R.Bennewitz, *Faserforsch.U.Textiltech.* 1954, 5: 155
- [43] 周海英, 李代叙, 申开智等. HDPE/m-LLDPE 共混体系的双向自增强研究[J]. *塑料*, 2005, 34(4):1-5
- [44] Davé, Raj S.; Kruse, Robert L.; Stebbins, Lionel R.et al. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 2. Kinetics[J]. *Polymer*, 1997,38(4): 939~947
- [45] Г·М·谢缙诺维奇 T·С·赫拉莫娃, 聚合物物理化学手册 第三卷 聚合物的红外光谱和核

磁共振谱, 中国石化出版社, 1995, P179

- [46] 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
- [47] Kazue U, Kazunobu Y, Makoto N, *et al.* Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -caprolactam[J]. *Polymer Journal*, 1996, 28(5): 446-451
- [48] 王贵恒. 高分子材料成型加工原理[M]. 北京, 化学工业出版社, 1988, 18-37
- [49] 黄锐, 曾邦禄. 塑料成型工艺学[M]. 中国轻工业出版社, 北京, 1997, P10
- [50] R.S.伦克编, 宋家琪, 徐支祥, 戴耀松译. 聚合物流变学[M]. 国防工业出版社, 北京, 1983, P35
- [51] Greenly R Z, Stauffer J C, Kurz J E. The kinetic equation for the initiated anionic polymerization of ϵ -caprolactam[J]. *Macromolecules*, 1969, 2(6):561-567
- [52] 张欣钊, 古菊, 罗远芳等. 水相湿法改性纳米碳酸钙表面性质的研究[J]. 广州化学, 2005, 30(2):1-4
- [53] Yano k, Usuki A., Okada A., *et al.* Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid[J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31: 2493-2498
- [54] Kyu T., Zhou Z.L., Zhu G.C. *et al.* Novel filled polymer composites prepared from in situ polymerization via a colloidal approach I. Kaolin Nylon-6 in situ composites[J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1996, 34:1761-1768
- [55] Theng B. K.G. *The Chemistry of Clay-Organic Reaction*, Halsted Press, New York, 1974;
- [56] Velde B. *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses, and Environmental Significance*, Chapman & Hall, London, 1992
- [57] 陈海群, 王海靖, 朱俊武等. 偶联剂 KH2550 修饰蒙脱土及 MC 尼龙/蒙脱土复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(4):80-85
- [58] Yang Wei, Liu Zheng-Ying, Shan Gui-Fang, *et al.* Study on the melt flow behavior of glass bead filled polypropylene[J]. *Polymer Testing*, 2005, 24(4): 490-497

作者简介

冯德才，男，26岁，现就读于四川大学高分子材料科学与工程学院材料加工工程专业研究生。

1999年9月~2003年7月 就读于四川大学塑料工程系，获得工科学士学位

2003年9月~2006年7月 四川大学高分子材料科学与工程学院攻读材料加工工程专业硕士研究生

论文:

- [1] 冯德才, 刘小林, 杨其, 赵红军, 匡俊杰. 抗菌薄膜的最新研究进展[J]. 塑料科技, 2005, 2: 53~56
- [2] 冯德才, 刘小林, 杨其, 李光宪. 抗菌剂与抗菌纤维的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2005, 28 (4): 40~42
- [3] Decai Feng, Qi Yang. Influence of the amount of catalysts on the mechanical properties of monomer casting nylon, 4ur East-Asian Polymer Conference, accepted
- [4] 刘小林, 杨其, 冯德才, 李光宪, 毛益民, 孙雅杰. 散香型 ABS 的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33 (6): 4~7
- [5] 杨其, 匡俊杰, 赵亮, 刘小林, 冯德才, 赵红军. PA66 的增韧增强研究[J]. 塑料工业, 2005, 33 (4): 18~20
- [6] 杨其, 黄锐, 匡俊杰, 冯德才, 刘小林. PVC/抗静电剂共混体系阻燃性能的研究[J]. 聚氯乙烯, 2005, 6: 21~23

声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

致 谢

本论文是在杨其老师的精心指导下完成的。杨老师有着一种特殊的将理论和实际情况相联系的本领。在学习和研究的过程中，他提倡民主自由的学术氛围，他尊重大家的意见并乐于和别人展开讨论。在生活中，杨老师平易近人，经常得到他热心帮助。杨老师就是我的良师益友。

李光宪老师具有高度前瞻性的学术眼光和独特而阔大的学术思路给了我极大的启发。尤其在课题组会议中，李老师往往给出恰当的建议和思路，从而激发我们在研究中的热情。

感谢三年中教授我知识的老师。因为没有黄锐老师的《传热学》，就不会有对拉普拉斯方程的了解；没有吴智华老师的《塑料助剂原理》，就没有对塑料改性的深入了解；没有沈经纬老师的《聚合物加工结构性能》，就没有对结晶的全面了解；没有杨鸣波老师的《材料成型原理》，就不知道 Powerpoint 原来可以做的那么漂亮的；没有李光宪的《专业外语》，就不知道地道的英国腔是这样的；没有严正老师的《高聚物加工流变学》，就不会认识到聚物流变行为的重要性；没有申开智老师的《高分子成型模具》，就不能对本科时候学的东西有更深理解。

感谢课题组的罗勇、黄亚江、毛益民和刘小林，他们对我的实验提出了很多宝贵的意见和建议。同时感谢课题组的其它人：王蕊、杨坤、刘钰馨、孙雅杰、雷远霞、匡俊杰、蒋智强、王孝军、佟伟、陈广玲、肖炜、黄恒梅等等。感谢我带的本科生：胡坤、何彦亮、朱勇平、白燕超和高燕，感谢他们给了巨大的帮助。

感谢我的室友谢代义和申明会，他们总是在我最艰难和彷徨的时候给我最大的支持。

感谢我的母亲邓笑女、哥哥冯德贤以及所有的家人，你们的关心是我无尽的奋斗动力！父亲早亡，母亲和哥哥两人撑起这个家，没有你们，就没有今天的我，你们的教导我永生难忘！

我将本文献给我的母亲和哥哥！