

改性浇铸尼龙的研究进展

侯连龙¹, 杨桂生^{1,2*}

(1. 上海杰事杰新材料股份有限公司, 上海 201109;

2. 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京 100080)

摘要:立足于浇铸尼龙的反应机理, 结合对其在实际应用中的改性要求, 阐述了改性浇铸尼龙的研究进展。尤其以聚合物改性浇铸尼龙为重点, 从改性的机理和相形态等方面详细地介绍了其的研究情况, 总结了最新的工作以及将来的发展方向, 为尼龙材料的更加广泛应用提供一定的参考。

关键词: 浇铸尼龙; 改性; 相容性; 增韧

己内酰胺单体通过阴离子开环聚合制备浇铸尼龙(Monomer Casting Polyamide 6, MCPA6)开始于 1941 年, 以 Joyce 和 Ritter 发表的以碱金属和碱土金属为催化剂在 240℃~250℃聚合的专利为标志^[1]。在对己内酰胺碱性催化开环聚合进行了长期有争论的讨论后, 活化剂乙酰基己内酰胺的发现为 MCPA6 的诞生奠定了基础^[2,3]。它能使己内酰胺聚合反应活化能大大降低, 聚合反应速度成百倍增加, 从而聚合反应能在尼龙 6(PA6)的熔点以下进行。现在, MCPA6 是指在 PA6 的熔点以下, 由己内酰胺这种环状的内酰胺单体在碱催化下阴离子开环聚合而得到的一种新型工程塑料^[4~7]。该种尼龙的生产工艺简单, 分子量大, 性能优异, 可以替代铜、钼等有色金属及其合金, 以塑代钢, 在国民经济建设中发挥着重要的作用。而且 MCPA6 成型的制品尺寸不受限制, 制品性能均匀, 无方向性, 可以制作大型零件, 单件可以重达几吨^[8]。1956 年 MCPA6 产品开始进入应用领域, 大量应用于各种机械工业的滑动, 传动部件, 卫星地面接收装置上用的罩壳, 潜水艇上用的推进器机壳, 火车上用的挡板, 石油钻机上用的大型管座、井架座、阀座等。

当然, 纯的 MCPA6 也存在一些不足, 某些情况下还是不能满足实际应用的要求, 如低温抗冲击性能较差、易吸水; 在高负荷条件下使用的零件, 其耐磨性、自润滑性欠佳, 磨损率较大; MCPA6 的尺寸稳定性和热稳定性不是很好, 常造成机械配合偏差, 磨损加重, 这些缺陷都大大限制了其潜在的更广泛应用。另外, 随着, 基于 MCPA6 新的成型工艺, 如: 反应挤出^[9,10]、反应注塑成型^[11]、滚塑成型^[12,13]、离心浇铸成型^[14~17] 等的不断开发成功, 人们对 MCPA6 的要求也日益提高。MCPA6 的改性理所当然的成为一个“热门”的研究课题^[18], 其中的研究集中在无机和有机改性两大类。其中, 无机填充改性是一种容易实现的方法, 研究的比较多且杂。常用无机填充物有: 阻燃剂、红磷、滑石粉、碳黑、稀土、玻璃微珠和纳米粒子等^[19~28]。在添加之前要对无机填充物进行表面处理, 以改善与 MCPA6 基体的相容性和结合力。从不同角度、不同方面有效改善了 MCPA6 制品的力学性能, 结晶性能等。本文则主要是介绍立足于己内酰胺的阴离子聚合反应, 对添加另外一种单体或聚合物等有机组分改性 MCPA6 的研究作一综述。

1 添加有机小分子共聚改性 MCPA6

添加有机小分子改性 MCPA6, 主要是通过改变活化剂结构来实现, 得到性能改善的 MCPA6, 它的制备主要是通过两种方式进行, 一是将具有一定长度的烷烃等结构引入到活化剂上; 二是形成新的多个或特殊官能团的活化剂, 形成支化和/或交联的 MCPA6, 以此来达到改性 MCPA6 之目的^[29~32]。这是最早的共聚改性方法, 可以明显的改善产物的冲击性能, 但是改性具有很大的局限性, 且研究开发成本高, 难度大, 需要的周期很长, 发展比较慢。

基金项目: 973 项目基金资助(2003CB6156002);

作者简介: 侯连龙(1979-), 博士, 主要从事的工作是改性尼龙材料的研究与开发;

* 通信联系人。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

用另外一种单体组分与己内酰胺共聚合来改性 MCPA6 是人们广泛探索的解决问题的途径之一。最早受人们注意的是己内酰胺与内酰胺的共聚合,即:己内酰胺分别与吡咯烷酮、辛内酰胺以及十二内酰胺等的共聚合,其中,己内酰胺与十二内酰胺的共聚合最为引人关注,也是早期 MCPA6 化学改性主要手段之一^[33~39]。由于统属于酰胺类,互溶性好,添加十二内酰胺到浇铸体系中,与己内酰胺在低于共聚物熔点的温度下进行共聚合反应,得到共聚改性的 MCPA6。与 MCPA6 相比,大分子排列规整性降低,十二内酰胺的引入阻碍了聚己内酰胺的结晶行为,降低其结晶度和熔融温度,共聚物具有明显的热塑性弹性体特征,致使改性 MCPA6 冲击强度的增加。共聚材料的耐磨性和抗龟裂性均有所改善,吸水率减小,其它性能也较纯 MCPA6 优异很多(见表 1)。

表 1 PA6 和 PA12 共聚的机械性能
Table 1 Mechanical properties of PA6 and PA12 copolymers

PA12(phr)	拉伸强度/MPa	冲击强度/(J·m ⁻¹)		断裂伸长率/%	维卡软化点/℃	吸水率/%	熔点/℃
		23℃	-40℃				
0	87.4	81.6	51.1	30.2	213	6.4	220
10	81.7	111	79.6	72.0	200	6.0	217
20	58.2	225	86.3	232	171	4.8	214
30	57.4	243	78.3	294	141	3.5	213
40	63.6	259	88.2	337	125	2.3	212

但是,由于己内酰胺和十二内酰胺的相对酸性和亲核性相对接近,使得这两种单体的反应性都很接近,己内酰胺和十二内酰胺共聚更倾向于形成无规共聚物而非嵌段共聚物。这样制备的共聚物,己内酰胺和十二内酰胺各自原有的性能不易在它们所形成的无规共聚物中显示出来。因此,这种方式形成的材料中,十二内酰胺对 PA6 冲击性能的改善效果不是很显著。同时,十二内酰胺单体相当昂贵,一般十二内酰胺的加入形成共聚,主要是研究除冲击强度以外的其它方面的性能。另外,随着催化剂、活化剂的突破性进展,MCPA6 本身已经不再像以往那样脆,在较大的范围内用十二内酰胺共聚所能得到的改性效果就显得不够充分。因此,从经济和技术两方面分析,十二内酰胺无规共聚改性技术的局限性是明显的,也就限制了其发展^[40]。

2 与具有柔性链段的预聚物嵌段共聚改性 MCPA6

与不同内酰胺之间形成无规共聚物进行改性相比,目前发展较快,研究较多的则是进行嵌段共聚合,以改变链段的分子结构,达到化学改性的目的。如引入聚烯烃、聚醚或聚酯等的预聚物作为软链段生成 MCPA6 嵌段共聚物。这种方法比起十二内酰胺改性 MCPA6,具有更大的改性空间和实用意义。采用这种方法与己内酰胺共聚,最终获得 MCPA6 嵌段共聚物。其中作为共聚的软段组分要满足以下条件,即:(1)软段组分的一端或两端要接有己内酰胺阴离子聚合的增长中心;(2)软段组分及软、硬段间的接合键要在共聚反应及成型过程中能保持稳定。在软段中应含有能与所使用的引发剂起反应的官能团,而且软段的玻璃化温度要比较低^[72]。

大量的文献^[41~49]已经从化学结构、机械性能、相形态、结晶行为、聚合动力学和工艺过程等方面报道了具有不同柔性链段的预聚物与 PA6 通过阴离子聚合得到的共聚物。基本的制备过程相同,一般是将预聚物的端基首先带上羟基、氨基和羧基等,再用二或多异氰酸酯类或酰氯类等具有使己内酰胺活化的化合物进行封端活化,从而得到大分子活化剂,活化己内酰胺,形成增长中心,聚合得到其与 MCPA6 的共聚物。主要不同的是使用的异氰酸酯和柔性的链段的分子量以及功能化过程中使用的条件。已经有研究者将此种尼龙嵌段共聚物应用于尼龙反应注射成型技术,以改进聚合物的韧性。

研究发现,随着上述预聚物用量的增加,共聚物材料的拉伸强度呈直线下降,断裂伸长率明显增加,缺口冲击逐渐提高,直至不断,共聚物逐渐向尼龙弹性体转化。预聚物的相对分子量增加,缺口冲击强度反而下降。不同的预聚物对共聚物的影响不同,如:聚丁二烯预聚物的影响更大些;聚四氢呋喃含量变化,共聚物的韧性变化不明显,甚至有些下降^[41]。

Harats^[42] 还用合成的聚丁二烯与 PA6 共聚物添加到低密度聚乙烯和 PA6 的共混体系中。共聚物的加入有效改善了共混物的界面结合和界面粘合力,增容的效率在很大程度上依靠共聚物的分子量和组成。随着共聚物的加入,共混物的拉伸强度有近一倍的增加,断裂伸长率也有一定的改善。

3 直接添加聚合物改性 MCPA6

3.1 添加刚性聚合物改性 MCPA6

借用宏观纤维与树脂的复合概念扩展到分子水平的微观复合,将一些刚性的聚合物分子链引入到 MCPA6 基体上,得到原位复合的改性 MCPA6 材料。加入这些刚性的聚合物可以改善 MCPA6 基体的热性能、机械性能和粘合性能。

Marek^[50] 则合成了一种新型的芳香聚酰胺与己内酰胺共聚物,首次将 *N*-乙酰基己内酰胺引入到芳香聚酰胺的末端,加上引发剂与己内酰胺一起聚合制备了这种芳香聚酰胺与 PA6 的共聚物,还将其与溶液共混的浇铸膜进行了对比。他认为这种方法还可以制备其它的共聚物,如:尼龙和芳香型的聚酰胺、芳香型的聚氨酯、聚酯-酰胺和聚酰亚胺等的共聚物。

以带有安息香酸苯酯的亚胺离聚物作为活化剂,Pae 等^[51-52] 利用苯酯与己内酰胺快速反应,引发聚合反应,生成共聚物的离聚物,系统研究了阴离子聚合生成聚酰亚胺与 MCPA6 的共聚物。产物的拉伸模量和断裂伸长率大大下降,但是其它性能在 5% 聚酰亚胺加入就有明显的提高。另外,他还将生成聚酰亚胺的单体——二酞酮和二胺溶解在己内酰胺单体中一步法原位生成聚酰亚胺,利用其上的所带基团生成活化剂,再加入引发剂 120℃ 生成聚酰亚胺和 MCPA6 的共聚物,得到了相似的结果。

丁会利等^[53,54] 则首先在己内酰胺单体形成的溶液中聚合生成聚甲亚胺(PAM)刚性链,然后采用阴离子原位聚合的方法成功地合成了三种不同的 MCPA6/PAM 分子复合材料,其韧性有显著的增加,从而提高了材料的实际应用价值。但是在复合材料的制备过程中,发现聚甲亚胺刚性链的加入对 MCPA6 基体的聚合产生了一定的阻聚影响。通过改变 PAM 合成时酞胺摩尔比的方法,借助红外光谱分析证实了聚甲亚胺酞端基的阻聚机理。Wiff 等^[55] 发现通过这种方法制备的复合材料热变形温度明显高于纯 MCPA6,也比碳酸钙/MCPA6 复合材料的热变形温度要高。

3.2 添加不相容的其它聚合物改性 MCPA6

李玉林等^[56] 将聚甲醛(POM)直接添加到 MCPA6 体系中,形成共混物,研究了 POM 对 MCPA6 的性能影响。虽然 POM 在己内酰胺中的溶解度小,只能在体系中引入少量($\leq 4\text{wt}\%$)的 POM,但是对 MCPA6 的冲击性能改善还是比较明显。由于 POM 与 MCPA6 是不互容的体系,分析改善体系性能的原因主要是体系中一些微纤结构的形成,以及少量的 POM(1wt%)就能较大程度地影响 MCPA6 的结晶行为所造成的。改变 POM 的用量导致了相分离机理的变化,从成核增长的机理变为成核增长和旋节线分离机理。这种机理的转变直接造成了在用量 3%(wt)的时候,体系中的出现了半连续微纤结构,这些微纤的宽小于 100nm,长度约有 1 μm (如图 1 所示)。

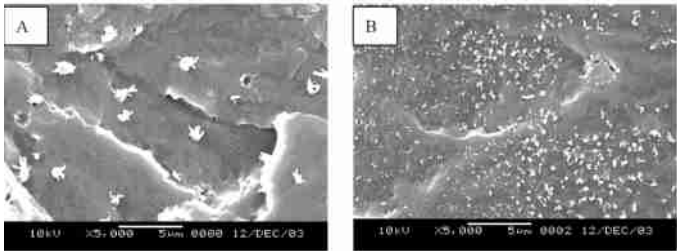


图 1 POM/MCPA6 合金脆断面的 SEM 照片

Figure 1 SEM micrographs of fractured surfaces of MCPA6/POM alloys

A: 1% POM; B: 3% POM

基于出现了微纤的特殊现象改性 MCPA6,作者^[57] 又将少量的聚苯醚(PPO)添加到 MCPA6 中,没有出现微纤的结构,但是在其冷却过程中却发现了两个结晶峰。由于 PPO 是无定形的,也就是说 MCPA6 部分

发生了受限结晶。这种推测从 SEM 的结果中得到了证实。从图 2 中可以清楚的看到,相形态是明显的不相容体系的特征,PPO 作为分散相不均匀的分散在 MCPA6 的连续相中,进一步放大分散相部分,惊奇的发现在 PPO 用量为 5%(wt) 开始,PPO 分散相中还包含了 MCPA6 的球形分散相。这是由于热动力学,机理和聚合速度共同影响的结果。

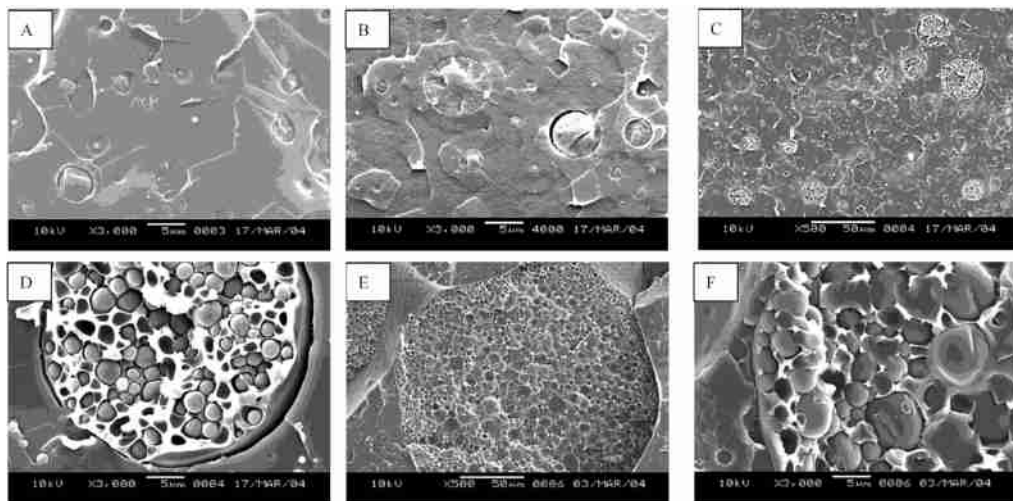


图 2 MCPA6/PPO 合金脆断面的 SEM 照片

Figure 2 SEM micrographs of fractured surfaces of MCPA6/PPO alloys

A: 3wt%; B: 4wt%; (C, D): 5wt%; (E, F): 6wt% PPO

梁伯润等^[58,59]则研究了高含量 PPO 组分(30wt%) 加入到 MCPA6 中所形成的共混体系,他们将功能化的 PPO 作为大分子活化剂部分或全部的代替 PPO,引发己内酰胺聚合形成 PPO- ω -MCPA6 的接枝共聚物,改善 PPO 与 MCPA6 之间的相容性,且原位聚合和原位增容同时进行。他们利用脂肪族酯或芳香族酯类的高活性活化己内酰胺,促进其开环聚合,首先用溶液接枝法将苯酯基团(MPAA)接枝到 PPO 主链上,作为大分子活化剂,在氢化钠的催化作用下,引发己内酰胺的聚合,可以得到 PPO-co-MCPA6 的接枝共聚物,从而改善了体系中组分之间的相容性。从 SEM 结果(见图 3)可以看出,接枝共聚物的存在明显改善了 PPO 在 MCPA6 中的分散,得到 MCPA6/PPO 纳米共混物。

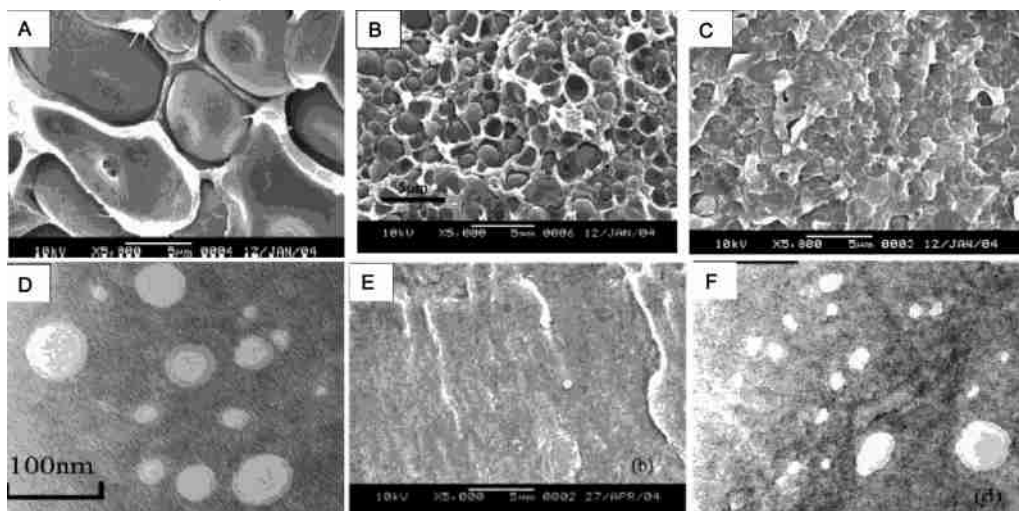


图 3 MCPA6/PPO 合金脆断面的 SEM 和 TEM 照片

Figure 3 SEM and TEM micrographs of fractured surfaces of MCPA6/PPO alloys

A: MCPA6/PPO (70/30 wt%); B: MCPA6/PPO-MPAA/PPO (70/15/15 wt%); C: MCPA6/PPO-MPAA (30/70 wt%); D: MCPA6/PPO-MPAA (60/40 wt%); E: MCPA6/PS-MAA/PPO (72/14/14 wt%); F: MCPA6/PS-MAA/PPO (72/14/14 wt%)

另外, 他们^[64-66] 基于同样的反应机理过程, 将甲基丙烯酸甲酯接枝到聚苯乙烯(PS) 上, 同样可以利用形成的带有酯基大分子活化剂, 在引发剂的共同作用下, 引发己内酰胺聚合, 形成 PS-*co*-MCPA6 的接枝共聚物, 由于在很宽的配比范围内, PPO 和 PS 是完全互容的, 所以接枝共聚物 PS-*co*-MCPA6 可以用来增容 MCPA6/PPO 共混物。SEM 照片结果显示, 共混物中分散相 MCPA6 的分散尺寸已经达到了纳米级(见图 3 E, F)。

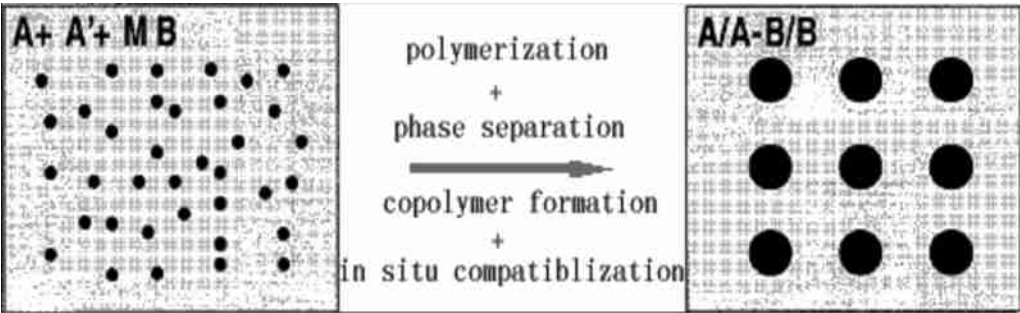


图 4 原位聚合和原位增容制备 MCPA6 合金的示意图
Figure 4 Schematic descriptions of the in situ polymerization and in situ compatibilization method for preparing MCPA6 alloys

胡国华等^[62-65] 首先利用自由基接枝的方法, 将 PP 功能化带上含有异氰酸酯基团的甲基苯乙烯异氰酸酯。功能化后的 PP 与己内酰胺分别经过混合机和双螺杆挤出机成功制备了 MCPA6/PP 的共混物, 并从原理上与直接加入增容剂的 PA6/PP 机械共混体系进行了对比。后者的增容效果主要是靠界面反应生成的 PP-*co*-MCPA6 共聚物进行增容, 而对于不相容体系, 界面面积很小, 形成的共聚物成分就少, 一般小于 5%。另外, 共聚物生成也只能停留在两相的界面处, 更多的生成会使得界面处共聚物饱和, 继而过剩; 原位聚合的共混方法是在 MCPA6 的聚合过程中形成共聚物, 形成的接枝物的量不再受界面面积的控制, 共聚物的饱和问题不复存在, 可以使得 PP 和基体 MCPA6 之间的相容性得到更进一步的改善, 相分散更小, 得到了一种制备纳米共混物的新方法。综上所述, 上述 MCPA6 的原位增容体系必须事先将添加的高聚物组分进行功能化改性, 形成己内酰胺聚合所需的大分子活化剂, 形成接枝共聚物增容, 其制备过程可以用图 4 表示。但是这种方法的制备周期比较长, 步骤较为繁琐。

3.3 加入不同种类的尼龙改性 MCPA6

最近, 立足于 MCPA6, 杨桂生等^[66-68] 提出了用不同种类尼龙改性 MCPA6 的新方法。此方法的基本原理是: 如果一种类型的 PA 能完全溶解在 MCPA6 的单体己内酰胺中形成均相透明的溶液, 所选用的 PA 可以被认为在热力学上是与己内酰胺单体相容的; 如果 PA/己内酰胺溶液为半透明的溶液, 则可认为是部分相容的。在单体的聚合过程中, 会因为熵的减少而产生聚合诱导相分离, 但是 PA 与己内酰胺及 MCPA6 之间的强烈的氢键相互作用会抑制甚至克服这种相分离的产生。可以预料, 通过阴离子原位聚合的制备方法, 与己内酰胺单体相容的 PA 应该会与 MCPA6 具有较好的相容性, 甚至有可能制备出分子水平上分散的 PA/MCPA6 复合物。由于较好的分散, 不同 PA 分子间强烈的相互作用以及不同尼龙之间分子构象的不同等方面的作用, 会破坏 MCPA6 分子原有的有序的氢键排布, 从而改变其结晶结构, 导致有效的改性效果。

表 2 MCPA6/PA66 和 MCPA6/PA1212 合金的机械性能
Table 2 Mechanical properties of MCPA6/PA66 and MCPA6/PA1212 alloys

PA66/PA1212 %(wt)	MCPA6/PA66			MCPA6/PA1212		
	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/(J·m ⁻¹)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/(J·m ⁻¹)
0	59.3	72	42	69.3	75	79
4	59.7	224	112	56.7	163	120
6	62.0	463.9	295	52.9	285	140
8	68.47	523.1	310	53.9	423	180
10	61.34	567.0	339	49.9	566	370
12	78.0	502.5	343	53.5	607	410

正如上述设想,利用己内酰胺原位阴离子聚合法成功地制备了几种不同的 PA/MCPA6 复合物(如: PA66/MCPA6、PA1010/MCPA6、PA1212/MCPA6 等等)。不同种尼龙之间同样能保持较强的氢键相互作用,通过有效破坏 MCPA6 原有氢键形成的有序结构,从而能改变 MCPA6 的结晶形态结构,有效改善了 MCPA6 复合物的其它性能,性能测试结果如表 2 所示。PA66/MCPA6 体系的缺口冲击性能由纯 MCPA6 的 42J/m 提高到 343J/m ,同时能较好保持很好的拉伸性能。随着不同种类尼龙的含量增加,PA/MCPA6 复合物的玻璃化转变温度逐渐降低。但长链烷基尼龙与 MCPA6 所形成的复合物还是有一定的相分离,分散相呈微纤状、彼此间相互交错,且相尺寸随着所加入的另一种尼龙的烷基链长的增加而增大,如图 5 所示,与对应的机械共混物相形态差别甚远。具有不同长短烷基链的尼龙的加入所造成的对原来 MCPA6 结晶与非晶的聚集态结构的改变,尤其是具有很大长径比的微纤结构的出现可能是引起材料韧性显著改进的重要原因。

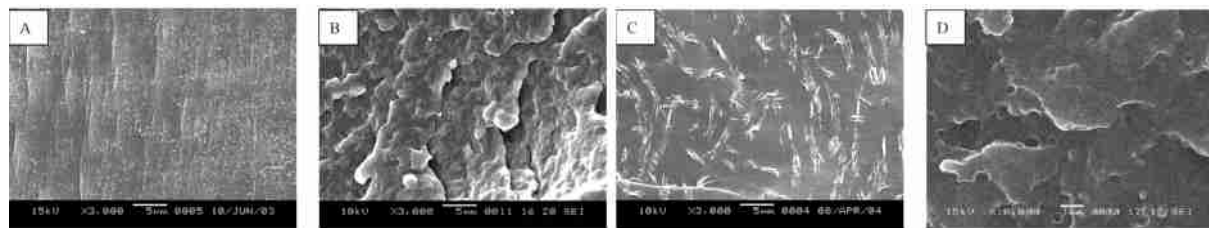


图 5 MCPA6/PA66 和 MCPA6/PA1212 合金及相应共混物的脆断面的 SEM 照片

Figure 5 SEM micrographs of fractured surfaces of MCPA6/PA66 and MCPA6/PA1212 alloys (A: 10wt%; C: 8wt%) and the corresponding extruded blends (B: 10wt%; D: 8wt%)

3.4 加入具有活性基团的聚合物改性 MCPA6

基于 MCPA6 这个研究平台,利用 MCPA6 的单体——己内酰胺的反应活性(自身聚合的活性和与其它基团的反应活性),从己内酰胺阴离子聚合的反应机理出发,将带有活性基团的聚合物加入到 MCPA6 的聚合体系中,在聚合过程中利用该聚合物发生的一些反应,如:基团之间的交换反应、基团的分解反应,与己内酰胺中 N—H 的反应等等,生成有利于组分之间相容性增加的产物,从而不仅利用原位聚合得到一个增容的新方法,无需额外对添加组分进行功能化改性,而且还能充分利用这些特殊反应。此种改性 MCPA6 的方法前期不用制备功能化的聚合物,还能最大限度地发挥聚合物本身的性能。在这方面的研究工作主要是集中在 MCPA6/丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)和 MCPA6/聚醚型聚氨酯弹性体(TPEU)等等体系^[69~73]。

图 6 中所示为 PA6/ABS 机械共混体系和 MCPA6/ABS 合金的 SEM 照片,由于两相是完全不相容的,对于机械共混的 PA6/ABS 体系,用 THF 刻蚀分散相后的孔洞很是光滑,ABS 相完全从 PA6 的连续相中脱离出去,在熔融共混过程中没有化学相互作用力的产生,ABS 相的分散尺寸很大,且尺寸较宽。同样也证明了 PA6/ABS 机械共混体系为完全不相容体系。与之不同,MCPA6/ABS 合金是部分相容的,MCPA6/ABS 合金的分散相明显变小,另外,刻蚀后留下的孔洞均匀,并且洞的内表面粗糙,有未被刻蚀掉的 ABS 分散相存在。

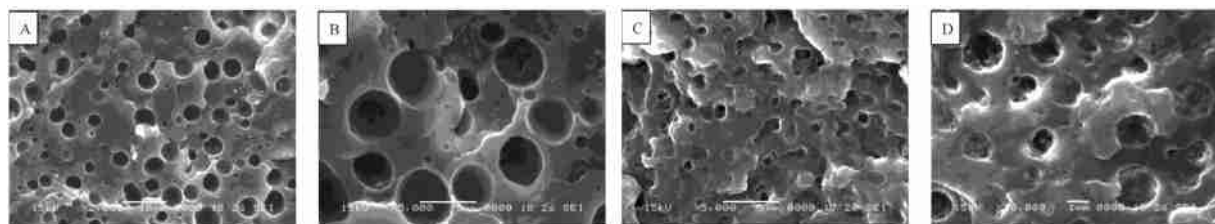


图 6 MCPA6/ABS 合金及相应的共混物脆断面刻蚀后的 SEM 照片

Figure 6 SEM micrograph of the fractured surface of PA6/ABS blends (A; B) and MCPA6/ABS alloys (C; D) after etched by THF for 24h at room temperature

进一步的分析表征证实,添加 ABS 组分等在己内酰胺的阴离子开环聚合过程中发生了碱解反应,生成了类酰胺的结构或者是大分子活化中心,生成了与 MCPA6 的共聚物。所有得到的类酰胺结构和嵌段共聚物等产物都不同程度的改善了添加组分与 MCPA6 之间的相容性。

另外,MCPA6/TPEU 体系力学性能(见表 3)的研究发现,随着 TPEU 用量的增加,合金的缺口冲击强度和断裂伸长率迅猛增加。少量的聚合物加入就能较大程度的改善合金的力学性能,7.5 份的 TPEU 添加就能与己内酰胺形成超韧的 MCPA6 合金;其它性能(诸如:强度和模量等)的变化却是逐渐下降,与具有软段和硬段两组分的共聚物力学性能变化趋势相似,但是变化的幅度更大。分析的结果显示 TPEU 在己内酰胺中发生了一个质子和三分子之间的两次转移的降解反应,其是一平衡反应,产物中生成了己内酰胺活化所需要的活性中心——异氰酸酯基团,充当了大分子活化剂,引发己内酰胺发生聚合反应,生成 TPEU 与 MCPA6 的共聚物。进一步的详细研究和表征,配方的设计和工艺的改善后,得到了韧性和强度性能都很优异且可调控的改性 MCPA6 合金材料,为进一步的大工业化生产打下了坚实的基础。

表 3 TPEU 的含量对 MCPA6/TPEU 合金机械性能的影响
Table 3 Mechanical properties of MCPA6/TPEU alloys with different TPEU content

MCPA6/TPEU(Wt/Wt)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度(J·m ⁻¹)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
100/0	65.8	177	68.7	76.8	1925
100/2.5	59.3	116	284.7	62.2	1704
100/5	43.9	236	1504.5	24.2	557
100/7.5	32.0	263	NB	16.1	369
100/10	20.8	158	681.1	12.2	289
100/15	13.9	102	550	10.7	225

参考文献:

[1] Joyce R M, Ritter D M. USP 2, 251, 519, 1941

[2] Hanford W E, Joyce R M. J Polym Sci, 1948, 3(2): 167 ~ 172

[3] 杨桂生. 中国科学院化学研究所博士论文. 北京: 1990.

[4] Chrzczonowicz S, Wsodarczyk M. Makromol Chem, 1961, 48: 135 ~ 143.

[5] Sekiguchi H, Coutin B, In: Salamone J C. Encyclopedia of Polymeric Materials. Vol. 8. Boca Raton, F. L.: CRC Press, 1996, 6316.

[6] Odian G. Principles of polymerization. 3rd ed. New York: Wiley, 1991, 558.

[7] Ivin K J, In: Brandrup J, Immergut E H, Frulke E A. Polymer handbook. Vol. II. New York: Wiley, 1999, 363.

[8] 何国胜. 广东塑料, 2004, 12: 35 ~ 36

[9] Buskirk B, Van and Akkapeddi M K. Polym Prepr, 1988, 29(1), 557 ~ 560.

[10] Lee B H. A doctoral dissertation of the University of Akron, American, 2001.

[11] Macosko C W. RIM fundamentals of reaction injection molding. Munich: Hanser Publishers, 1989, 182.

[12] Jones E H, Crawford R J. Annu Tech Conf Soc Plast Eng, 53rd. 1995, 2: 1910

[13] Jones E H, Crawford R J. Polym Eng & Sci, 1996, 36, 611 ~ 625.

[14] Rusu G, Rusu M, Rusu E, Stoleniu A, Teaca C A. Polym Plast Technol Eng, 2000, 39: 233.

[15] Rusu G, Rusu M, Nuta E, Nuta V. Rev Chim, 1999, 50: 635.

[16] Rusu G, Rusu M, Rusu E. Proceedings of the International Conference on Materials science and Engineering. BRAMAT ' 99, vol IV. Brasov, Romania: Transilvania University Publishing House, 1999, 211 ~ 216.

[17] Zijp J W H, Bosch H, Stevenhagen A. USP 3,742,109, 1973.

[18] 闫杰, 熊党生, 薛茂权. 工程塑料应用, 2003, 31(9): 63 ~ 66

[19] 王新华, 应特志, 王文教, 李雄飞. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 4 ~ 7.

[20] Horský J, Kolář k J, Fambri L. Macromol Mater Eng, 2004, 289(4): 324 ~ 333

[21] Özdilek C, Kazmierczak K, Beek D, Picken S J. Polymer, 2004, 45(15): 5207 ~ 5214.

[22] 李国禄, 胡芸, 刘金海, 等. 工程塑料应用, 2004, 32(9): 13 ~ 15

[23] Alfonso G C, Costa G, Pasolini M, et al. J Appl Polym Sci, 1986, 31(5), 1373 ~ 1382

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [24] Mateva R P, Dencheva N V. J Appl Polym Sci, 1993, 47(7): 1185~1192.
- [25] 杨柳青, 窦涛, 吕志平, 等. 高分子通报, 2005, 2: 81~87, 114.
- [26] Ricco L, Russo S, Monticelli O, et al. Polymer, 2005, 46(18): 6810~6819.
- [27] 王月欣, 荆占山, 等. 塑料工业, 2006, 34(2): 15~18.
- [28] Liu A D, Xie T X, Yang G S. Macromol Chem Phys, 2006, 207(7): 701~707.
- [29] Kim K J, Kim Y Y, Yoon B S, Yoon K J. J Appl Polym Sci, 1995, 57(11): 1347~1358.
- [30] Ricco L, Russo S, Orefice G, Riva F. Macromolecules, 1999, 32(23): 7726~7731.
- [31] Puffr R, Vladimirov N. Die Makromol Chemie, 1993, 194(6): 1765~1771.
- [32] Mateva R, Mateev M, Delev O. Acta Polymerica, 1996, 47(4): 188~192.
- [33] Kehayoglou A H. Eur Polym J, 1983, 19: 183~188.
- [34] Chuchma F, Tika P, Roda J, Křelík J. Polymer, 1983, 24: 1491~1494.
- [35] Udipti K, Dave R S, Kruse R L, Stebbins L R. Polymer, 1997, 38: 927~938.
- [36] Vladimír K, Jaroslav K, Karel Č, Jaroslava K. Angew Makromol Chem, 1976, 54(1): 127~139.
- [37] 程晓春, 固旭, 张强华. 应用化工, 2005, 34(5): 282~284.
- [38] Stehlíček J, Hauer J, Puffr R. Polymer, 1996, 37(12): 2533~2540.
- [39] Rusu Gh, Ueda K, Rusu E, Rusu M. Polymer, 2001, 42(13): 5669~5678.
- [40] 郭虎. 塑料加工, 1990, 2: 23~25.
- [41] 董丙祥, 方宇. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2001, 37(4): 530~534.
- [42] Harrats C, Fayt R, Jérôme R. Polymer, 2002, 43(19): 5347~5354.
- [43] Mateva R, Filyanova R, Velichkova R, Gancheva V. J Polym Sci: Polym Chem, 2003, 41(4): 487~496.
- [44] Mateva R, Filyanova R, Dimitrov R, Velichkova R. J Appl Polym Sci, 2004, 91(5): 3251~3258.
- [45] Pandya M V, Subramaniam M, Desai M R. Eur Polym J, 1997, 33(6): 789~794.
- [46] 高建国, 陈雨萍. 中国塑料, 2000, 14(10): 33~37.
- [47] 李芳, 翁志学, 黄志明, 王新华. 合成树脂与塑料, 1999, 16(6): 18~20.
- [48] Ji Y L, Li W G, Ma J H, Liang B R. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(2): 116~120.
- [49] Allen W T, Eaves D E. Angew Makromol Chem, 1977, 58(1): 321~343.
- [50] Marek M, Stehlíček J, Doskočilová D. Eur Polym J, 1995, 31(4): 363~368.
- [51] Pae Y, Harris F W. J Polym Sci: Polym Chem, 2000, 38(23): 4247~4257.
- [52] Pae Y. J Appl Polym Sci, 2006, 99(1): 292~299; 300~308; 309~318.
- [53] 丁会利, 吕建英, 瞿雄伟, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 190~193.
- [54] 丁会利, 张胜文, 吕建英, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 206~209.
- [55] Wiff D R, Lenke G M, Fleming III P D. J Polym Sci: Polym Phys, 1994, 32(16): 2555~2565.
- [56] Li Y L, Xie T X, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2006, 99(1): 335~339.
- [57] Li Y L, Xie T X, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2006, 99(5): 2076~2081.
- [58] Ji Y L, Li W G, Ma J H, Liang B R. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(2): 116~120.
- [59] Ji Y L, Ma J H, Liang B R. Mater Lett, 2005, 59(16): 1997~2000.
- [60] Ji Y L, Ma J H, Liang B R. Polym Bull, 2005 54(1~2): 109~115.
- [61] 马访中, 李文刚, 马敬红, 梁伯润. 塑料, 2004, 33(3): 77~80.
- [62] Hu G H, Cartier H. Macromolecules, 1999, 32(14): 4713~4718.
- [63] Hu G H, Li H X, Feng L F. Macromolecules, 2002, 35(22): 8247~8250.
- [64] Hu G H, Cartier H, Feng L F, Li B G. J Appl Polym Sci, 2004, 91(3): 1498~1504.
- [65] Cartier H, Hu G H. Polymer, 2001, 42: 8807~8816.
- [66] Li Y L, Liu H Z, Zhang Y, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2005, 98(5): 2172~2177.
- [67] Li Y L, Yang G S. Macromol Rapid Commun, 2004, 25(19): 1714~1718.
- [68] 李玉林. 中国科学院化学研究所博士毕业论文. 北京: 2005.
- [69] Hou L L, Yang G S. Macromol Chem Phys, 2005, 206(18): 1887~1895.
- [70] Hou L L, Liu H Z, Yang G S. Polym Inter, 2006, 55(6): 643~649.
- [71] Hou L L, Yang G S. J Appl Polym Sci, 2006, 100(2): 1357~1363.
- [72] Hou L L, Yang G S. Polym Bull, 2006, 57(4): 553~561.
- [73] Hou L L, Yang G S. Polym Eng & sci, 2006, 46(9): 1196~1203.

The Research Development of Modified Monomer Casting Polyamide 6

HOU Lian-long¹, YANG Gui-sheng^{1,2}

(1. *Shanghai Genius Advanced Materials Co., LTD, Shanghai, 201109, China;*

2. *CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: In this paper, based on the polymerization mechanism and combined with the concrete demands of modification in practical applications, the recent developments of modified MCPA6 were reviewed. Especially the modification of organic molecules on MCPA6 was expatiated. Thereinto, such studies of MCPA6 modified by adding polymers were discussed in detail from the modified mechanism and the morphology. Further, the studies in recent years and the development directions in the future were brought forward and summarized. All the above-mentioned researches could be referenced and widen the application scope of nylon materials.

Key words: MCPA6; Modification; Compatibility; Toughened