

# 阴离子表面活性剂发泡 MCPA6 的制备与性能表征

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.06.001

赖登旺 闫晓航  
李世杰 李玉华

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘 要:** 利用阴离子表面活性剂对单体浇铸尼龙 6 (MCPA6) 体系进行发泡, 制备具有泡孔的 MCPA6, 使材料轻量化。利用扫描电镜 (SEM) 对材料的泡孔进行观察, 利用差示扫描量热 (DSC) 和热失重分析 (TGA) 表征其性能。研究表明: 十二烷基硫酸钠 (SDS) 发泡 MCPA6 形成网络状的孔隙, 显著降低了 MCPA6 的成型收缩率; 串联的微球促进了 MCPA6 分子链的运动, 提高了其结晶速率; 同时抑制了 MCPA6 的六方晶系  $\gamma$  晶型的形成, 并降低了材料的结晶度。发泡对 MCPA6 晶型的抑制和结晶度的降低有利于其吸收冲击能。

**关键词:** 发泡; MCPA6; SDS; 成型收缩率; 结晶; 耐热性能

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2019)06-0001-06

**引文格式:** 赖登旺, 闫晓航, 李世杰, 等. 阴离子表面活性剂发泡 MCPA6 的制备与性能表征 [J]. 包装学报, 2019, 11(6): 1-6.

## 1 研究背景

单体浇铸尼龙 6 (monomer casting nylon 6, MCPA6) 是以阴离子开环聚合原理聚合成型, 工艺上是单体配合催化剂和助催化剂直接浇铸到一定温度的模具中, 短时间内从流动的溶体直接固化成高分子量的聚合物。相较于普通尼龙 6, 浇铸尼龙 6 工艺简单且不会产生废气废液, 更为清洁环保。另外, 浇铸尼龙 6 结晶度高, 分子量可高达 5~6 万, 因此赋予材料高强度、高模量和耐磨耗的性能特点, 加之尼龙的韧性和吸水性, MCPA6 被广泛应用于以塑代钢和摩擦领域<sup>[1-4]</sup>。但是 MCPA6 因其自身聚合原理和成型方式存在一些缺点, 例如成型收缩率高、表面硬度高、低温韧性差等<sup>[1]</sup>。在纯浇铸尼龙 6 基材上, 需对其进行进一步增强改性, 例如在聚合过程中加入  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、石墨烯和碳纤维等<sup>[5-8]</sup>,

不仅可以提高 MCPA6 的强度, 还可以降低摩擦系数提高耐磨性能; 另外, 利用聚氨酯预聚体、ABS、石蜡、液体橡胶和粉末橡胶对浇铸尼龙进行增韧改性, 可使 MCPA6 的抗冲击强度和韧性得到显著提高<sup>[9-11]</sup>。从以塑代钢的角度出发, MCPA6 还可以进一步微发泡轻量化。

聚合物发泡材料是指以聚合物为基础而其内部具有无数气泡的微孔材料, 也可以视为以气体为填充材料的复合材料。聚合物发泡材料品种众多, 大多数热塑性塑料和热固性塑料都能加工成泡沫塑料。典型的发泡材料有聚氨酯泡沫、聚苯乙烯泡沫、聚氯乙烯泡沫、酚醛泡沫等热塑性和热固性泡沫塑料。它们常用作家庭日常用品、交通工具、包装材料、电器材料、运动设施等; 高性能泡沫在军事、航空航天等尖端领域也发挥着重要作用。

目前, 研究较为成熟的微发泡技术主要以聚氨

收稿日期: 2019-08-19

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目 (17B070)

作者简介: 赖登旺 (1984-), 男, 浙江苍南人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事聚合物基纳米杂化材料方面的教学与研究, E-mail: laidengwang@hntu.edu.cn

酯<sup>[12]</sup>和聚苯乙烯<sup>[13]</sup>为基体。尼龙为基体的微发泡技术大多关注于超临界气体发泡的领域<sup>[14-15]</sup>,化学发泡尼龙6则主要利用甲苯磺酰氨基脲发泡剂,通过双螺杆挤出机制备<sup>[16]</sup>,鲜有对 MCPA6 微发泡的研究。

因此,本研究用适合 MCPA6 阴离子开环聚合体系的阴离子表面活性剂,对 MCPA6 进行轻量化微发泡改性。该方法不仅可以降低 MCPA6 的成型收缩率,解决成型制品无法充分填充模具的问题,还可以提高材料的韧性。

## 2 实验

### 2.1 原料与仪器

#### 1) 原料

二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, MDI),液化分析纯,德国拜耳公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;己内酰胺(caprolactam, CL),工业级,岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

#### 2) 仪器

热失重分析仪(thermogravimetric analysis, TG), 209C 型,德国耐驰仪器制造有限公司;差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)分析仪, DSC821 型,瑞士梅特勒公司;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), SEM-6380LV 型,日本 Leol 公司。

### 2.2 发泡 MCPA6 的制备

发泡 MCPA6 的制备与纯 MCPA6 的制备流程<sup>[1]</sup>大致相同,区别在于前者需对体系进行脱水处理后加入发泡剂。将己内酰胺置于圆底烧瓶中于 70~85 ℃ 搅拌 30 min;然后加入一定量 NaOH,在 120~130 ℃ 下真空脱水 30 min;再升温至 130~140 ℃,加入一定量的发泡剂 SDS 和引发剂 MDI,迅速把熔体混合均匀浇入 150~170 ℃ 模具内,保温 15 min 后脱模,自然冷却至室温,得到发泡 MCPA6 样品。最终制备了添加 SDS 质量分数分别为 0%, 1%, 3%, 5%, 7% 的发泡 MCPA6 样品。

### 2.3 测试与表征

1) TG 分析 在 N<sub>2</sub> 保护下,以 20 ℃/min 的升温速率,从室温加热至 800 ℃。

2) DSC 分析 在 N<sub>2</sub> 保护下,以 30 ℃/min 的升

温速率,从室温加热至 250 ℃,恒温 10 min 消除热历史;再以 10 ℃/min 的速率降至室温;最后以 10 ℃/min 的升温速率二次升温至 250 ℃。

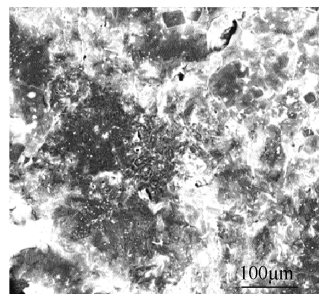
3) SEM 检测 用扫描电子显微镜对液氮脆断的样品断面进行微观表征。

## 3 结果与分析

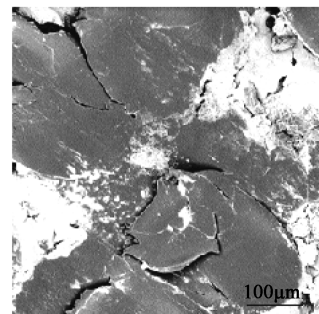
### 3.1 发泡对 MCPA6 微观结构的影响

对 MCPA6 的发泡处理可以直接观察其 SEM 图。

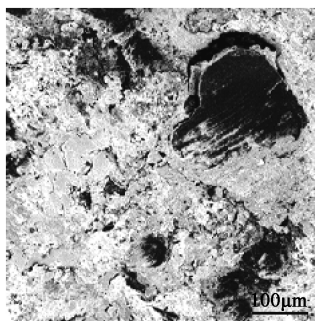
图 1 为纯 MCPA6 和发泡剂 SDS 含量不同的 MCPA6 断面 SEM 图。从图 1a 可以看出,纯 MCPA6 的断面非常质密,在一个较为平整的平面内,呈现出发散的断裂纹路和银纹褶皱,但未发现泡孔。从图 1b 可以看出,截面出现较大的裂纹,但还是未出现比较规整的泡孔。从图 1c、1d、1e 可以明显看出,当 SDS 质量分数为 3% 时,出现了大量不规则的泡孔;当 SDS 质量分数为 5% 时,基体大致呈现为 MCPA6 微球的相互串联,在 MCPA6 微球串联结构中间出现大量不同的空穴,部分空穴被包覆在 MCPA6 微球中间,大部分空穴是互通的,形成串孔结构;当 SDS 质量分数达到 7% 时, MCPA6 微球会部分趋于粉末状,可能是因大量的阴离子表面活性剂再聚合过程中产生大量的泡沫,阻碍了聚合的传质过程,使较多低聚物无法聚合成高聚物。因此 SDS 质量分数为 5% 时 MCPA6 呈现的串联微球和网络微孔是最优的结构。



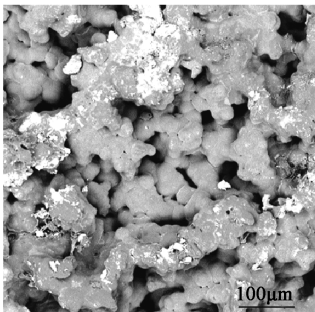
a) SDS 质量分数为 0%



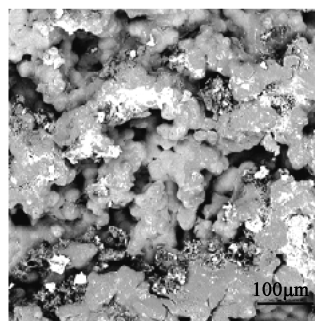
b) SDS 质量分数为 1%



c) SDS 质量分数为 3%



d) SDS 质量分数为 5%



e) SDS 质量分数为 7%

图 1 纯 MCPA6 和发泡 MCPA6 的 SEM 图

Fig. 1 SEM of MCPA6 and foamed MCPA6

### 3.2 发泡对 MCPA6 成型收缩率的影响

发泡 MCPA6 的一个主要目的是解决其成型收缩率大的缺点。纯的 MCPA6 的成型收缩率可达 12%，这对成型制品尺寸有巨大的影响。另外，大的收缩率对制品会产生内应力 and 边缘翘曲，影响 MCPA6 制品的实际应用。

图 2 为 SDS 发泡 MCPA6 的成型收缩率与 SDS 含量的关系曲线。由图可知，SDS 发泡 MCPA6 对其收缩率起着显著的作用，收缩率从 12% 降至 5% 左右。当 SDS 的质量分数为 5% 时即可使 MCPA6 的收缩率降到约 5%，然而再提高 SDS 的含量对降低收缩率的影响不明显。可能的原因是，SDS 这种阴离子活性剂化学发泡原理是利用物理气泡的作用，使 MCPA6

产生泡孔，而且从 SEM 图片看出 MCPA6 基体中形成的是串孔结构的泡孔，所以其发泡体积有所受限。

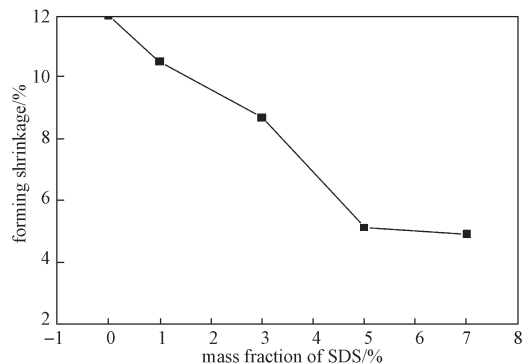


图 2 MCPA6 成型收缩率与 SDS 含量的关系曲线

Fig. 2 The relation curve between the forming shrinkage and SDS content of MCPA6

### 3.3 发泡对 MCPA6 结晶的影响

发泡会影响聚合物在熔融和冷却结晶过程中对能量的吸收和释放，而且会影响分子链的运动和晶型。图 3 为纯 MCPA6 和发泡 MCPA6 的 DSC 熔融曲线。从图中可以看出，第一次升温后，发泡 MCPA6 的熔融峰较纯 MCPA6 的都有所降低。纯 MCPA6 出现了一大一小的两个熔融峰，分别对应单斜晶系的  $\alpha$  晶型和六方晶系的  $\gamma$  晶型<sup>[3]</sup>。加入发泡剂 SDS 之后，MCPA6 的  $\gamma$  晶型熔融峰消失。这说明在 MCPA6 快速冷却成型的过程中，发泡抑制了  $\gamma$  晶型的产生。

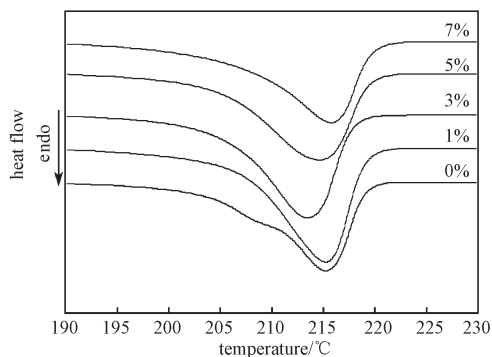


图 3 纯 MCPA6 和发泡 MCPA6 的 DSC 熔融曲线

Fig. 3 DSC melting curves of MCPA6 and foamed MCPA6

发泡对结晶分子链运动的影响更显著。图 4 为纯 MCPA6 和发泡 MCPA6 的 DSC 冷却结晶曲线。从图中可以看出，相较于纯的 MCPA6，复合材料的结晶温度都有所提高。当 SDS 的质量分数为 1% 时，结晶峰变宽，但随着 SDS 含量的增加，结晶峰向原有宽度恢复。这说明少量的孔隙能够阻碍 MCPA6 分子



链的运动,使其结晶温度变宽。然而,随着发泡剂用量的增加,MCAPA6呈现为串联的微球形式结合成发泡材料,进而MCAPA6单个微球的结晶受发泡剂的影响降低。

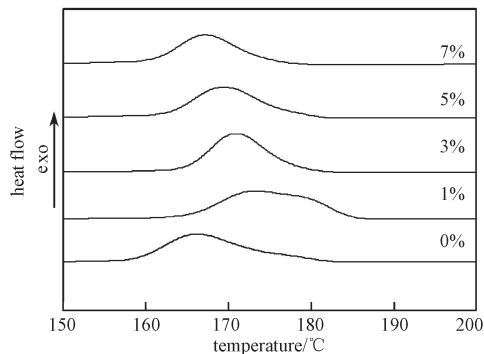


图4 纯MCAPA6和发泡MCAPA6的DSC结晶曲线

Fig. 4 DSC crystallization curves of MCAPA6 and foamed MCAPA6

一次升温消除热历史之后,图5为纯MCAPA6和发泡MCAPA6的DSC二次升温熔融曲线。从图中可以看出,第二次升温后,MCAPA6的熔融峰随SDS含量的增加而提高,且以纯MCAPA6的220℃处 $\alpha$ 晶型为主峰和210℃附近 $\gamma$ 晶型为副峰的整体峰型。这说明在一次升温消除热历史和缓慢降温的条件下,发泡更有利于MCAPA6微球受热,从而利于微球内的分子链重新排列,进而产生 $\alpha$ 晶型和 $\gamma$ 晶型。

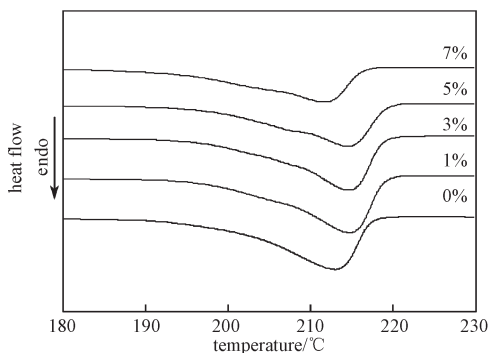


图5 纯MCAPA6和发泡MCAPA6的DSC二次熔融曲线

Fig. 5 Second DSC melting curves of MCAPA6 and foamed MCAPA6

### 3.4 发泡对MCAPA6耐热性能的影响

MCAPA6发泡之后因其致密性下降,往往会引起耐热性能降低。图6为纯MCAPA6和发泡MCAPA6的热失重曲线。从图中可以看出,随SDS含量的增加,发泡MCAPA6的热分解温度较纯MCAPA6呈整体下降

趋势,且 $w_{\text{SDS}} \geq 3\%$ 的发泡MCAPA6的热分解温度直接降至300℃左右。这是因为 $w_{\text{SDS}} \geq 3\%$ 的发泡MCAPA6已经出现不规则的孔隙,破坏了样品的整体规则性;而且 $w_{\text{SDS}} \geq 5\%$ 时,出现串联的MCAPA6微球,使基体出现网络状的空隙,因此MCAPA6更易受热分解。当 $w_{\text{SDS}}=1\%$ 时,MCAPA6基体还未出现孔隙,只是出现了比较大的裂缝,因此在300℃时裂缝处的无定型区先分解,而后400℃时块状基体内的结晶区继续分解,从而出现了两个失重阶段。这也进一步说明材料的泡孔形式对其发泡材料耐热性能的重要性。

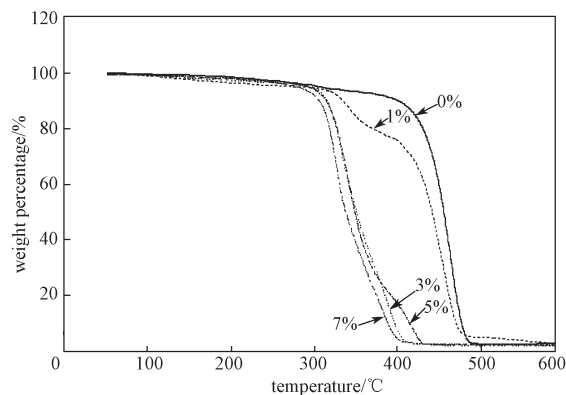


图6 纯MCAPA6和发泡MCAPA6的热失重曲线

Fig. 6 TG curves of MCAPA6 and foamed MCAPA6

## 4 结论

本文通过十二烷基硫酸钠对MCAPA6进行发泡处理,制备发泡MCAPA6,并研究发泡对MCAPA6成型收缩率、结晶性能和耐热性能的影响,可得如下结论。

1) 阴离子表面活性剂SDS适合MCAPA6阴离子开环体系,对其进行物理发泡形成串孔式的泡孔形态,且在SDS质量分数为5%时达到了最佳的发泡效果,MCAPA6的成型收缩率降至5%左右。

2) 在MCAPA6快速成型过程中,SDS发泡抑制了 $\gamma$ 晶型的产生;然而熔融升温消除热历史后,重新结晶发泡又有利于部分 $\gamma$ 晶型的产生。

3) 当 $w_{\text{SDS}}=1\%$ 时,发泡MCAPA6呈两个阶段的热失重;但当 $w_{\text{SDS}} \geq 3\%$ 时由于SDS发泡形成了不规则的泡孔,使MCAPA6的耐热性能有所下降。

SDS发泡MCAPA6虽然使材料的耐热性能有所下降,但显著降低了材料的成型收缩率,使材料轻量化,而且抑制结晶有利于其吸收冲击能量。因此拓展了MCAPA6在减震抗冲领域的应用。

## 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: 1-4.  
WANG Youhuai, WANG Xinhua, ZHU Pei. Casting Nylon Practical Technology[M]. Beijing: China Petrochemical Publishing House, 1994: 1-4.
- [2] 闫 杰, 熊党生, 薛茂权. 改性铸型尼龙的研究现状及发展趋势 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(9): 63-66.  
YAN Jie, XIONG Dangsheng, XUE Maoquan. Research Situation and Development Trend of Modified MC Nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(9): 63-66.
- [3] 李国禄, 王昆林, 刘金海, 等. 铸型尼龙及其复合材料的摩擦学性能和晶型转变 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 146-149.  
LI Guolu, WANG Kunlin, LIU Jinhai, et al. The Tribological Properties and Transition of Crystal form of Monomer Cast Nylon and Its Composites[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2001, 17(6): 146-149.
- [4] RAHIMI S K, OTAIGBE J U. Natural Cellulose Fiber-Reinforced Polyamide 6 Thermoplastic Composites Prepared Via in Situ Anionic Ring-Opening Polymerization[J]. Polymer Composites, 2019, 40(3): 1104-1116.
- [5] ZHANG Xiaoqing, FAN Xinyu, LI Hongzhou, et al. Facile Preparation Route for Graphene Oxide Reinforced Polyamide 6 Composites Via in Situ Anionic Ring-Opening Polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(45): 24081.
- [6] 李国禄, 王昆林, 崔周平, 等. SiC 颗粒填充单体浇铸尼龙的摩擦学性能 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(4): 111-114.  
LI Guolu, WANG Kunlin, CUI Zhouping, et al. Tribological Properties of SiC Particle Filled in Monomer Cast Nylon[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2000, 40(4): 111-114.
- [7] 李世杰, 赖登旺, 刘跃军, 等.  $Zr(HPO_4)_2$ /浇铸尼龙 6 复合材料的制备及结晶性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5): 150-156.  
LI Shijie, LAI Dengwang, LIU Yuejun, et al. Preparation and Crystallization Properties of  $Zr(HPO_4)_2$ /MCPA6 Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(5): 150-156.
- [8] 周欣艳, 孙 来, 沈 沉, 等. 填充纳米 ZnO 的单体浇铸尼龙复合材料的抗菌性能及表征 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2019, 45(1): 67-74.  
ZHOU Xinyan, SUN Lai, SHEN Chen, et al. Antibacterial Property and Characterization of Monomer Casting Nylon Composites with Nano-ZnO[J]. Journal of Donghua University(Natural Science), 2019, 45(1): 67-74.
- [9] JI Yali, MA Jinghon, LIANG Borun. In Situ Polymerization and in Situ Compatibilization of Polymer Blends of Poly(2, 6-Dimethyl-1, 4-Phenylene Oxide) and Polyamide 6[J]. Materials Letters, 2005, 59(16): 1997-2000.
- [10] 李 泉, 黄伯芬, 杨桂生, 等. 浇铸尼龙 6/ABS 聚合物合金的研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(11): 52-55.  
LI Xiao, HUANG Bofen, YANG Guisheng, et al. Study on Casting PA6/ABS Polymer Alloy[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11): 52-55.
- [11] 沈 沉, 夏铭杜, 孙 来, 等. 掺杂液体石蜡的单体浇铸尼龙复合材料的性能表征 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2017, 43(6): 819-826.  
SHEN Chen, XIA Mingdu, SUN Lai, et al. Characterization of Monomer Casting Nylon Composites Doped with Liquid Paraffin[J]. Journal of Donghua University(Natural Science), 2017, 43(6): 819-826.
- [12] 谷松涛, 李 爽, 秦立祥, 等. 微孔注塑发泡聚氨酯成型工艺及微观结构研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(2): 23-27.  
GU Songtao, LI Shuang, QIN Lixiang, et al. Study on Microcellular Injection Molding Process and Microstructure of Foaming Polyurethane[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2018, 44(2): 23-27.
- [13] 罗 特, 林有希, 卢月美. 工艺参数对微发泡 PC/ABS 微孔形态的影响 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(12): 58-61.  
LUO Te, LIN Youxi, LU Yuemei. Effect of Process Parameters on Cell Morphology in Microcellular Foaming of PC/ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12): 58-61.
- [14] 李芳芳, 彭响方, 陈斌艺. 聚合物/纳米粒子复合材料超临界流体发泡的研究进展 [J]. 中国塑料, 2017, 31(11): 1-9.  
LI Fangfang, PENG Xiangfang, CHEN Binyi. Research Progresses in Supercritical Fluid Foaming of Polymer/Nanoparticles Composites[J]. China Plastics, 2017, 31(11): 1-9.
- [15] 彭 琦, 李莹莹, 许 群. 超临界  $CO_2$  做发泡剂制备多孔尼龙 66 膜的研究 [J]. 洛阳工业高等专科学校学报, 2007, 17(4): 4-6.

PENG Qi, LI Yingying, XU Qun. Study of Nylon 66 Microporous Membrane with SC CO<sub>2</sub> as Blowing Agent[J]. Journal of Luoyang Technology College, 2007, 17(4): 4-6.

[16] 何孟文. 微发泡尼龙 6 及其复合材料的制备及性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.

HE Mengwen. The Preparation and Properties of Microcellular Foamed Net Nylon-6 and Nylon-6 Composites Materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.

(责任编辑: 邓光辉)

## Preparation and Characterization of Foamed MCPA6 by Anionic Surfactants

LAI Dengwang, YAN Xiaohang, LI Shijie, LI Yuhua

( College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** By using anionic surfactant to foam monomer casting nylon 6 (MCPA6), MCPA6 with foam cell was prepared so as to make the material lightweight. The cell structure of the material was observed by scanning electron microscopy (SEM), and its properties were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the shrinkage of MCPA6 foamed with sodium dodecyl sulfate (SDS) decreased remarkably by forming a series of pores, which promoted the movement of the molecular chain of MCPA6 and increased its crystallization rate, while inhibited the formation of the gamma crystal form of MCPA6 and reduced the crystallinity of the material. The inhibition of foaming on the crystalline form and the decrease of crystallinity of MCPA6 were beneficial to its absorption of impact energy.

**Keywords:** foaming; MCPA6; sodium dodecyl sulfate; forming shrinkage; crystallization; thermal property