

实验九 单体浇铸尼龙(MC 尼龙)的制备及其热分析

一、实验目的

- 1、了解高聚物的浇铸成型过程；掌握己内酰胺的快速浇铸成型方法及简单原理。
- 2、了解差动热分析（DSC）的原理；学会用 DSC 测定 MC 尼龙的 Tm、Tc。

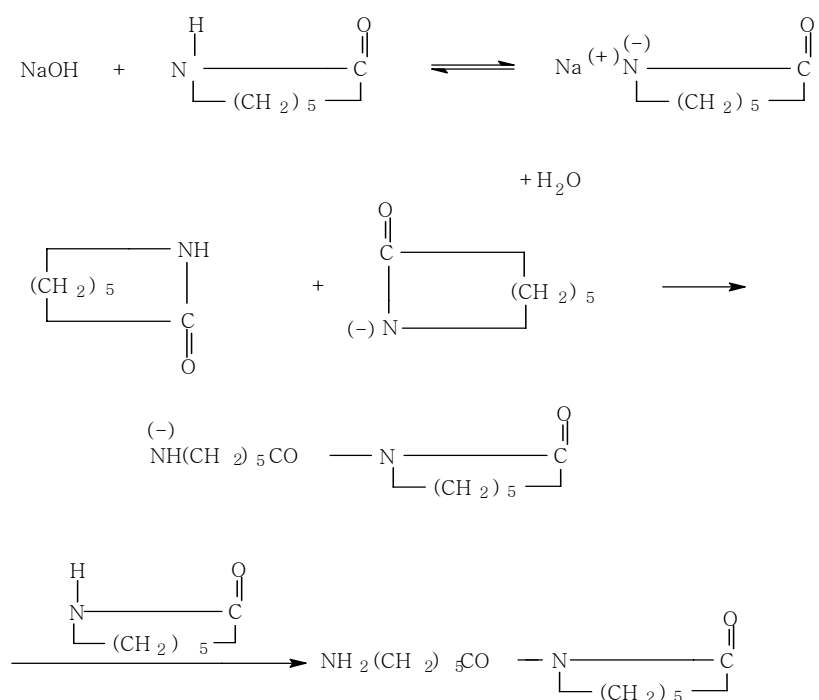
二、实验原理

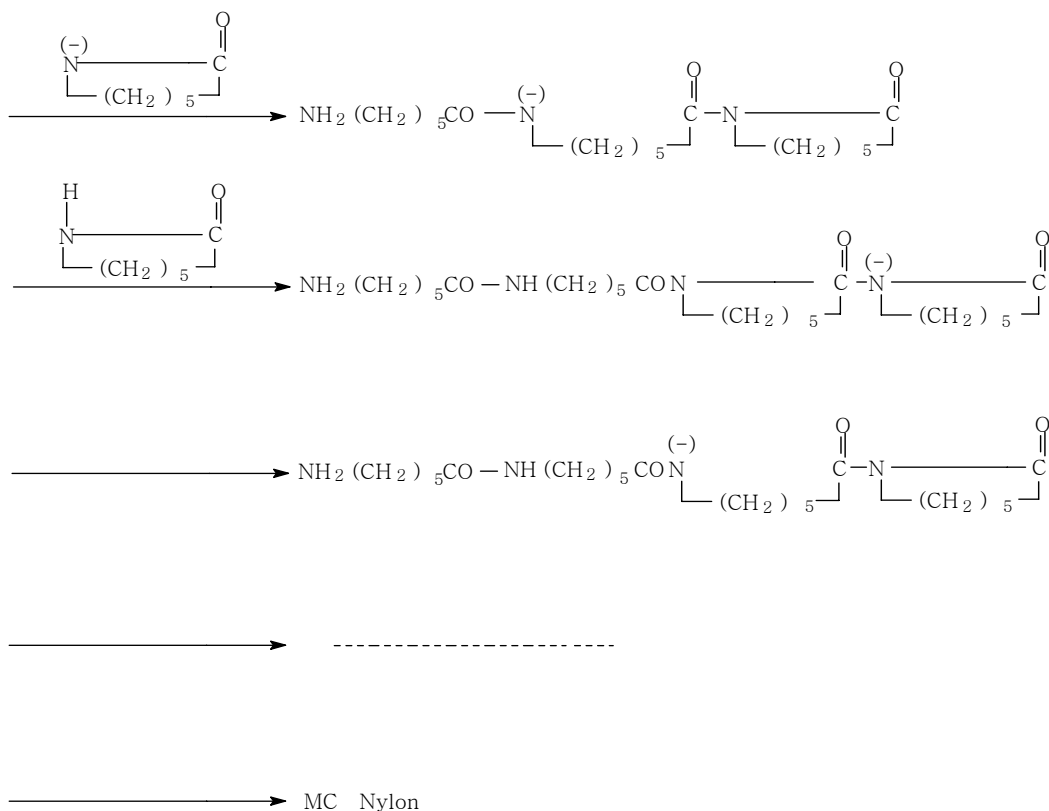
1、MC 尼龙的制备原理

单体浇铸尼龙又称 MC 尼龙。由于制备过程工艺设备简单，聚合速度快，产品的机械性能和热性能优良，因此，机械、造船、汽车等工业部门都广泛应用这种新型的工程塑料。

己内酰胺单体在引发剂和热的作用下能聚合成高分子量的聚合物。所用的引发剂有金属钠、氢氧化钠、乙醇钠等碱性物质。催化剂有酰基化合物和乙酰基己内酰胺的异氰酸酯类如甲苯二异氰酸酯、二苯甲基二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯等。

用碱如氢氧化钠作引发剂时，己内酰胺的聚合是属于阴离子型聚合。当采用乙酰基己内酰胺为催化剂时，其反应机理一般认为最初阶段生成己内酰胺的钠盐，而后钠盐成为反应中心，进一步与己内酰胺作用：





MC 尼龙的制备可用氢气法、真空法、离心浇铸法。本实验采用真空法抽去溶于己内酰胺中和反应生成的水分并促使单体熔化，熔化后的单体在抽真空条件下很快和引发剂作用生成钠盐，作用完毕后，反应物产生大气泡、出现类似暴沸的现象。为了减少游离单体含量提高产率应让暴沸现象维持 10~15 分钟。暴沸后即可进行浇铸。浇铸时应使反应物温度与模具温度相接近，以免产生表面下陷或表面出现斑毛刺等毛病。考虑到移取模具要散失部分热量，因此，模具温度应比反应物温度高出 20~30℃。

2、DSC 原理

DSC 是把试样和参比物置于同一速度可调的加热或冷却环境中，将使两者间的温度差保持为零所必须的能量对时间或温度作记录的方法。

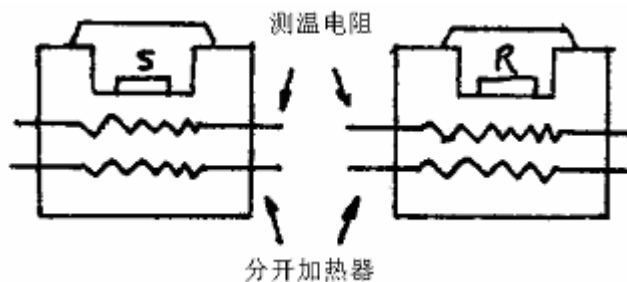


图 1 DSC 加热装置

实际测量是在恒定升温速度下通过对装在试样和参比物的托架下面两只电流器的热功

率之差的测量来实现的，如果测量结果随时间作记录，就得到 $(\frac{dQ}{dt} \sim t)$ 图谱，如果是热功率差随温度作记录就得到 $(\frac{dQ}{dt} \sim T)$ 图谱，图中面积就是试样的热效应（如图 2 所示）。

$$\Delta Q = \int \frac{dQ}{dt} dt$$

在 DSC 中电流转变为热量的关系明确，易于作定量分析。

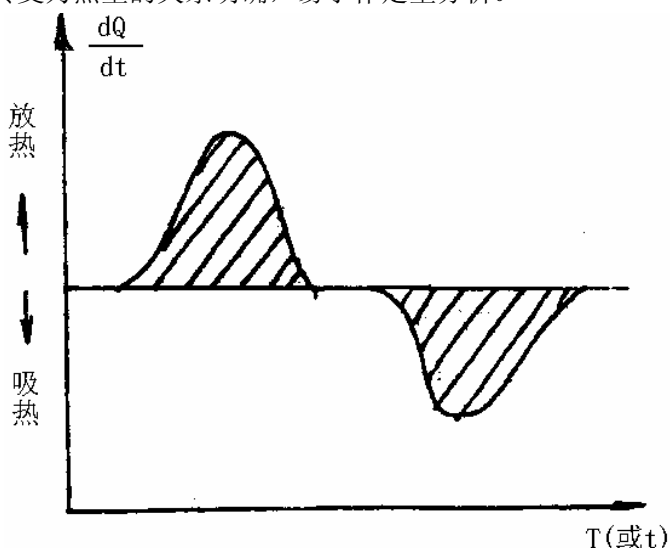


图 2 DSC 图谱

三、实验仪器设备及药品

药品：己内酰胺，氢氧化钠，甲苯二异氰酸酯

实验仪器：真空加热装置，试管，缓冲瓶，干燥器，CDR-34P 型差动热分析仪（上海精密科学仪器有限公司）

四、实验操作步骤

1、MC 尼龙的制备

1) 脱水

称取 10 克左右己内酰胺加入试管中，装入真空加热装置的加热炉中，密封，接通电源加热升温。当温度达到 130°C 左右后，开动真空泵使真空度逐渐提高，控制一定的真空度，使温度恒定在 130°C 左右，除去物料中的水分和低沸点杂质(抽真空时间视物料中水分和低沸物多少而定，一般约需 15~20 分钟)，通过控制阀徐徐放入空气恢复常压，断开真空泵电源。

2) 预聚合

向试管中加入 $0.05\sim 0.1\text{g}$ NaOH，立即继续进行减压蒸馏，控制反应温度在 $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，

等试管内气泡消失，即反应结束(此过程约需 15~20 分钟)。

3) 聚合成型

断开真空系统，关闭真空泵电源，向试管中加入 3~5 滴催化剂甲苯二异氰酸酯，迅速摇匀后再装入真空加热装置的加热炉中，升温至 160~180℃，保温一小时后将试管取出，令其自然冷却，即固化成柱状聚合物，观察产品的外观，称量产品的质量，计算产率。

2、MC 尼龙的热性能分析

1) 开启差动热分析仪电源、电炉电源，使仪器预热三十分钟。在仪器预热期间，将自己合成的块状的单体浇铸尼龙试样切成粉末状并称取 10~15 毫克，称取参比样 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10~15 毫克，试样和参比物在称取时尽可能相等。分别将称量的试样和参比物放入铝坩锅。

2) 开启加热炉，将试样和参比物置于各自的托架上，关闭电炉。接通气氛 N_2 ，流量 60 毫升/分。打开电脑，启动程序升温系统，调整好实验参数开始实验。实验结束后，在电脑上利用相关程序进行计算实验结果并打印图谱和结果。关闭电脑、差动热分析仪电源、电炉电源等。

五、数据处理

1、MC 尼龙产率的计算

$$\text{产率的计算公式: } \text{产率} = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中： m_1 是己内酰胺的质量,g； m_2 是MC尼龙产品的质量,g。

2、MC 尼龙结晶度的计算

根据电脑相关程序计算结果得到 MC 尼龙的熔融热焓，结晶度 C 按以下公式计算得到：

$$C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\%$$

式中， ΔH_f 是MC尼龙试样的熔融热焓，J/g； ΔH_f^* 是MC尼龙 100%结晶的熔融热焓，230J/g。

六、分析讨论题

- 1、在本实验中，MC 尼龙的产率为什么不能达到 100%？
- 2、己内酰胺和浇铸尼龙为什么会吸收水分？

3、热性能分析实验结束后，MC 尼龙试样颜色一般会变深，请分析原因。

七、参考文献

- 1、复旦大学高分子科学系编著. 高分子实验技术. 上海：复旦大学出版社，1996
- 2、Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook (Third Edition). New York: Wiley, 1999, V/29

（执笔人：项尚林）