

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.002

尼龙6高聚碘的制备及表征

王渊¹,李瑞英¹,薛永强¹,王雪平²,王雷雷¹,崔子祥¹

(1. 太原理工大学化学化工学院,太原 030024; 2. 山西巴盾环境保护技术研究所,山西晋中 030600)

摘要:以尼龙6、碘化钾和碘为原料,采用溶剂合成法制备了尼龙6高聚碘,考察了反应物配比、反应时间、反应温度对尼龙6高聚碘含碘量的影响,并且对其进行了拉曼光谱和热重分析,对不同含碘量的尼龙6高聚碘的熔点和水中溶碘量进行了测定。实验结果表明,使用冰乙酸溶剂法合成的尼龙6高聚碘反应均匀,含碘量可控,反应后产物容易分离;拉曼图谱显示,用溶剂法制备的尼龙6高聚碘是 I_5^- 与 I_3^- 的混合物,热重分析表明,在尼龙6高聚碘中存在着两类键合强度不同的碘,在两个温度区域内逐次分解。尼龙6高聚碘的水溶性很小,其溶碘量随着高聚碘含碘量的增加而降低,熔点随之也逐步降低。

关键词:尼龙6;高聚碘;制备;表征

中图分类号: TQ322.3, TQ124.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0007-05

Synthesis and Characterization of Nylon 6 Polyiodides

Wang Yuan¹, Li Ruiying¹, Xue Yongqiang¹, Wang Xueping², Wang Leilei¹, Cui Zixiang¹

(1. Department of Applied Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Badun Institute of Environmental Protection Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Nylon 6, potassium iodide and iodine were used as raw materials, nylon 6 polyiodides were prepared by the method of solvent synthesis. The effects of reactants ratio, reaction time and reaction temperature on the iodine contents of preparation of nylon 6 polyiodides were studied. The products were characterized by Raman spectroscopy and thermal gravimetric analysis. The melting point and the amount of iodine of nylon 6 polyiodides dissolved from water with different iodine contents were determined. The experimental results showed that the reaction process of solvent method with glacial acetic acid is uniform and the iodine contents of nylon 6 polyiodides are easy to control while the products were easily separated from the reaction. Raman spectra show that nylon 6 polyiodides prepared by solvent synthesis method is a mixture of I_5^- and I_3^- polyiodides. The TG curves show that there were two types of iodines with different bond strength in nylon 6 polyiodides which successively decomposed in the two temperature regions. The water solubility of nylon 6 polyiodides are little, the amount of iodine dissolved from water decreases and the melting point gradually decreases with the increase of the iodine contents of polyiodides.

Keywords: nylon 6; polyiodide; preparation; characterization

高聚碘是一类含有多碘阴离子的化合物,其中阴离子是由碘离子与碘单质 I_2 聚合而成的高聚阴离子 I_{m+n}^{n-} (m 和 n 为正整数,其中 $n=1\sim 4$),从 I_5^- 到 I_{29}^{3-} 的一系列高聚碘阴离子都已被确定存在并且得到了结构表征^[1]。尼龙6高聚碘是一类重要的复合材料,不仅可以应用于导电聚合物和电极材料,而且在医用消毒领域也具有潜在的应用^[1-3]。到目前为止,文献报道的尼龙6高聚碘的制备方法是将未掺杂的尼龙6颗粒或薄膜在210℃下真空干燥2周或更长时间,然后将前处理后的尼龙6浸渍在 I_2 和KI的水溶液中5 min到1个月,然后将掺杂后的尼龙6高聚碘在真空中陈化备用^[4-6]。这些报道的合成过程要求只保持室温反应、足够长的反应时间和化学计

量配比即可。但是使用该方法制备的尼龙6高聚碘需要对尼龙6原材料进行前处理,而且产物会由于浸渍时间不够而导致反应不完全或不均匀,含碘量不可控。笔者采用溶剂合成法,分别制备了一系列含碘量不同的尼龙6高聚碘化合物固体,考察了不同合成条件对含碘量的影响,并且对尼龙6高聚碘的含碘量、熔点、水中溶碘量、拉曼光谱和热稳定性进行了测定和分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

碘:分析纯,天津博迪化工股份有限公司;

联系人:薛永强,教授,博导,研究方向为高聚碘功能材料

收稿日期:2013-10-17

碘化钾:分析纯,河南焦作市化工三厂;

冰乙酸:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

硫代硫酸钠:分析纯,天津市天大化学试剂厂;

可溶性淀粉:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

尼龙6:化学纯,常州豪利塑料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

显微熔点测定仪:TDGC2-05型,北京调微仪器厂;

热重(TG)分析仪: TG209F3型,德国耐驰科学仪器商贸有限公司;

显微共焦拉曼(Raman)光谱仪:RM1000型,英国Renishaw公司。

1.3 尼龙6高聚碘系列化合物的制备

称量1 g尼龙6置于烧瓶中,加入20 mL冰乙酸作溶剂,于80℃水浴中搅拌回流,使其全部溶解。按物质的量 $n_{\text{KI}}=2$ mmol, $n_{\text{I}_2}:n_{\text{KI}}$ 分别为1.04:1, 1.93:1, 2.89:1, 4.00:1, 4.88:1进行配比,并顺次加入 I_2 和KI,搅拌5 min至反应体系均匀,待烧瓶降到室温(20℃)后继续搅拌反应7 d,析出褐色固体,抽滤,用大量蒸馏水洗涤沉淀,得产物。

类似地,称量1 g尼龙6,按 $n_{\text{KI}}=2$ mmol, $n_{\text{I}_2}:n_{\text{KI}}=2$ 进行配比,待烧瓶降到室温(20℃)后,分别继续搅拌反应3,4,5,6,7 d,分别得产物。

类似地,称量1 g尼龙6,按 $n_{\text{KI}}=2$ mmol, $n_{\text{I}_2}:n_{\text{KI}}=2$ 进行配比,待烧瓶分别降到室温(20℃), 25,30,35,40℃后,继续搅拌7 d,分别得产物。

1.4 性能测试

(1) 含碘量测定。

准确称取约0.15 g尼龙6高聚碘置于具塞锥形瓶中,加入5 mL无水乙醇,超声振荡0.5 h,使尼龙6高聚碘中的碘单质全部溶解于无水乙醇中,再加入3 mL去离子水,根据碘量法^[7]滴定,最终得到尼龙6高聚碘的含碘量。

(2) Raman光谱分析。

采用RM1000型显微共焦拉曼光谱仪对试样进行光谱扫描。测定条件:激光强度为1%,激光器波长为514 nm,光栅狭缝数为2400,拉曼位移范围为500~100 cm^{-1} ,曝光时间为10 s。

(3) 熔点测定。

使用显微熔点测定仪进行测定,最终结果为3次测定结果的平均值。

(4) 在水中溶碘量的测定。

取过量尼龙6高聚碘放入15 mL试管中,加水至试管的2/3处,超声波振荡30 min,使其充分溶解,室温下密闭封口,静置过夜并均匀,得饱和溶液,过滤。用5 mL移液管移取5.00 mL溶液于碘量瓶中,根据碘量法测定溶碘量。

(5) 热重(TG)分析。

尼龙6高聚碘的热稳定性采用TG分析仪表征,测试条件为:氮气气氛,升温速率为10℃/min,初始温度100℃,终止温度600℃。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对尼龙6高聚碘含碘量的影响

(1) 反应物比对尼龙6高聚碘含碘量的影响。

在反应时间为7 d和反应温度为20℃条件下,反应物比对尼龙6高聚碘含碘量的影响如图1所示。

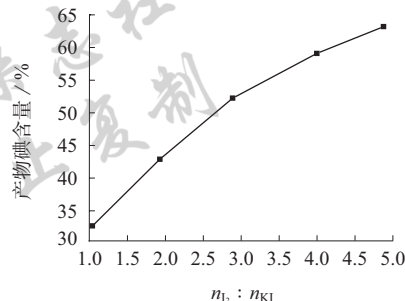


图1 反应物比对产物含碘量的影响

由图1可知,在相同反应时间和温度条件下,不同反应物配比合成的尼龙6高聚碘的含碘量不同。随着配比的增加,产物尼龙6高聚碘的含碘量急剧增加,即反应物配比越大,产物尼龙6高聚碘的含碘量越高。产物的含碘量尚未达到饱和状态。

(2) 反应时间对尼龙6高聚碘含碘量的影响。

在20℃和反应物配比 $n_{\text{I}_2}:n_{\text{KI}}=2$ 条件下,反应时间对产物含碘量的影响如图2所示。

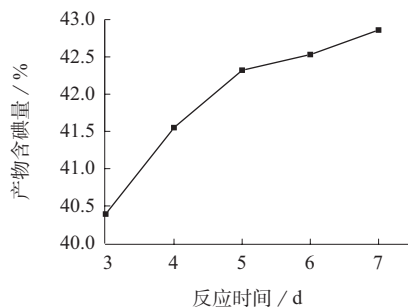


图2 反应时间对产物含碘量的影响

由图2可知,在相同反应温度和反应物配比条件下,不同反应时间制备出的尼龙6高聚碘的含碘量不同。随着反应时间的增加,产物尼龙6高聚碘

的含碘量增加,反应时间为3~5 d时,产物含碘量的增加速度较快,5~7 d时,产物含碘量的增加速度减缓。这可能是由于反应初期,高聚碘与尼龙6高聚物分子链间容易配位,当一段时间后,尼龙6分子链中与该条件下形成的高聚碘进行反应的配位点逐渐达到平衡,产物的含碘量也逐渐达到稳定状态。因此,反应时间越长,尼龙6与高聚碘反应越充分。这与文献[5-6]的报道情况是一致的。

(3) 反应温度对尼龙6高聚碘含碘量的影响。

在 $n_{I_2} : n_{KI} = 2$ 和反应时间为7 d的条件下,反应温度对产物含碘量的影响如图3所示。

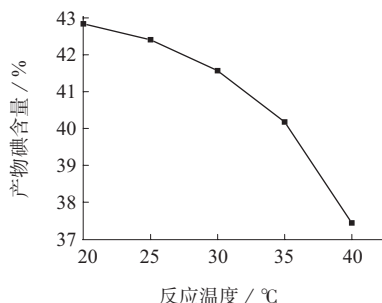


图3 反应温度对产物含碘量的影响

由图3可知,在相同反应物配比和反应时间条件下,不同反应温度下合成的尼龙6高聚碘的含碘量不同。随着反应温度的升高,产物尼龙6高聚碘的含碘量逐渐降低。换句话说,反应温度越低,尼龙6与高聚碘越容易络合。由此可推测该反应是一个放热反应。

实验表明,不同条件制备尼龙6高聚碘过程中,反应时的体系为均一溶液,反应结束后产物析出且容易分离。

2.2 尼龙6高聚碘的Raman光谱分析

对于不容易形成单晶的高聚碘,可以使用Raman光谱进行表征。目前,Raman光谱已广泛用于对碘化物的鉴定以及结构分析,用Raman光谱可以表征液态和固态的高聚碘,当高聚碘是晶体时可以获得更多信息。研究发现,Raman光谱所反映的频率与碘分子中I-I间的距离(d_{I-I})呈线性关系,随着 d_{I-I} 的增大,其伸缩振动向低频率方向移动^[1-8]。同时Raman光谱在一些频率范围内可以忽略阳离子中C—C, C—N, C—H键振动产生的影响,因而可以只对阴离子进行测定^[9]。在样品的尺寸有限并且散射能力很弱时,需要增强Raman散射。共振Raman光谱可以用频率在电子吸收波频率范围内的激光照射样品使Raman散射增强^[10-11],还可以区

分对称和不对称的三碘化物,以及混合原子价高聚碘化合物的鉴定和结构分析。

尼龙6高聚碘的Raman谱图如图4所示。

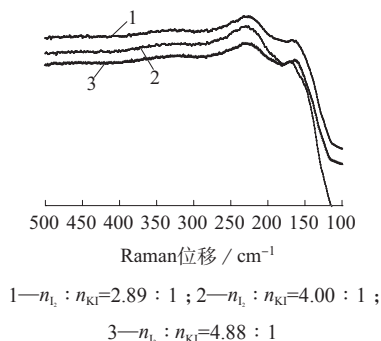


图4 尼龙6高聚碘的Raman谱图

由图4可以看出,虽然反应物配比不同,但产物的Raman谱图峰型基本一致,其中在 235 cm^{-1} 处的峰可认为是 I_3^- 振动峰(115 cm^{-1} 和 119 cm^{-1})的倍频峰^[12-13],而 170 cm^{-1} 处 I_5^- 为伸缩振动的Raman活性峰^[14]。因此,通过Raman光谱分析表明,所制备的尼龙6高聚碘是 I_3^- 和 I_5^- 高聚碘的混合物。

2.3 尼龙6高聚碘的性质

(1) 尼龙6高聚碘的熔点和在水中的溶碘量。

表1为尼龙6高聚碘的熔点和在水溶碘量的测定结果。从产物含碘量测试结果可以看出,溶剂法制备尼龙6高聚碘的含碘量是可控的。

表1 尼龙6高聚碘的熔点和在水中溶碘量的测定结果

项目	$n_{I_2} : n_{KI}$				
	1.04 : 1	1.93 : 1	2.89 : 1	4.00 : 1	4.88 : 1
含碘量 / %	32.66	42.86	52.22	59.06	63.17
熔点 / °C	194	168	150	132	114
水中溶碘量 / $[g \cdot (100\text{ g})^{-1}]$	0.0212	0.0147	0.0130	0.0124	0.0131

由表1可以看出,随着反应物配比 $n_{I_2} : n_{KI}$ 的增大,尼龙6高聚碘含碘量的增高,其熔点逐渐降低。尼龙6的熔点为 $210 \sim 220^\circ\text{C}$,碘的熔点为 113.5°C ,而制备的尼龙6高聚碘复合材料的熔点在 $114 \sim 194^\circ\text{C}$ 的范围内,可见碘和尼龙在形成高聚碘后其熔点有很大变化,反应物配比增大,其熔点降低这一规律可能是由于随着尼龙6高聚碘中 I_5^- / I_3^- 比例的增大,含碘量相对增高,其熔点性质与碘的性质越相似。

由表1还可以看出,在水中,尼龙6高聚碘的溶碘量非常小,溶液中只有极少量的单质碘存在,高聚碘在水中几乎未分解生成碘;随着 $n_{I_2} : n_{KI}$ 配比的增加,即含碘量的增加,除反应物配比 $n_{I_2} : n_{KI} = 4.88 : 1$ 的溶碘量小幅增加外,尼龙6高聚

碘的溶碘量呈减小趋势。可见高聚碘在水中几乎不发生分解,稳定性很好,这对于高聚碘在水消毒领域的应用非常有利。

2.4 尼龙6高聚碘的TG分析

图5是反应物配比 $n_{I_2} : n_{KI} = 4 : 1$, 含碘量为59.06%的尼龙6高聚碘的TG曲线。

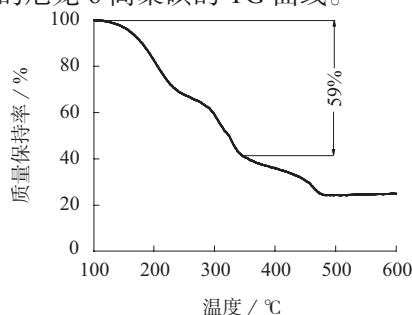


图5 $n_{I_2} : n_{KI} = 4 : 1$ 时尼龙6高聚碘的TG曲线

由图5可知, TG曲线有3个失重平台: 在150~200°C发生部分分解, 是材料中 I_5^- 分解成 I_3^- 损失的碘, 在300~325°C发生第二次分解, 是材料中 I_3^- 分解成 I^- 损失的碘, 通过计算分析发现, 该尼龙6高聚碘在150~200°C之间和300~325°C之间发生分解的碘分子质量百分比之和为59%, 该数据正好与样品中所测含碘量(59.06%)基本吻合, 剩余的KI与尼龙6一同在325~475°C发生第三次分解至恒重。

图6是反应物配比 $n_{I_2} : n_{KI} = 4.88 : 1$, 含碘量为63.17%的尼龙6高聚碘TG曲线。

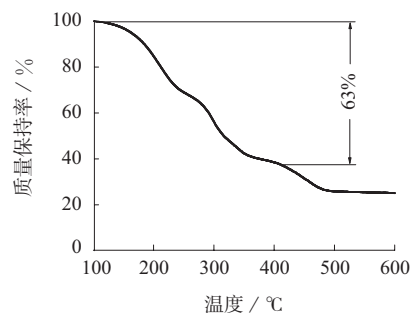


图6 $n_{I_2} : n_{KI} = 4.88 : 1$ 时尼龙6高聚碘的TG曲线

由图6可以发现, TG曲线同样存在3个失重平台, 曲线的拐点也基本相同, 其中该尼龙6高聚碘在150~200°C之间和300~325°C之间发生分解的碘分子质量百分比之和为63%, 与碘量法测定的含碘量(63.17%)几乎一致。因此, 实验表明, 在尼龙6高聚碘中存在着两类键合强度不同的碘, 在两个温度区域内逐次分解。

3 结论

(1) 使用冰乙酸溶剂法合成尼龙6高聚碘, 反应

均匀, 含碘量可控。

(2) 随着反应物配比 $n_{I_2} : n_{KI}$ 和反应时间的增加, 产物尼龙6高聚碘的含碘量增加, 而随着反应温度的升高, 产物尼龙6高聚碘的含碘量逐步降低。

(3) Raman图谱显示, 溶剂法所制备尼龙6高聚碘是 I_3^- 和 I_5^- 的混合物。尼龙6高聚碘的水溶性很小, 其溶碘量随着含碘量的增加总体呈减小趋势, 熔点随之逐渐降低。它的热重分解是按照由 I_5^- 分解成 I_3^- , 再由 I_3^- 分解成 I^- , 最后KI与尼龙6一同分解的过程进行的。

参考文献

- [1] Svensson P H, Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(5):1 649-1 684.
- [2] Heeger A J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture)[J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(14):2 591-2 611.
- [3] Küpper F C, Feiters M C, Olofsson B, et al. Commemorating two centuries of iodine research: An interdisciplinary overview of current research[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(49):11 598-11 620.
- [4] Shin E J, Lee S H, Lee J Y, et al. Study on the structure of nylon 6 films iodinated before forming. III. Fine structure variation of the amorphous film through deiodination[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(2):1 141-1 145.
- [5] Kawaguchi A. Response of iodine / nylon 6 complex to humidity :1. Conductivity after ageing[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 1999, 56(3):220-223.
- [6] Kawaguchi A. Response of iodine / nylon 6 complex to humidity: 3. Discussion based on increase in mass [J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2001, 73(2-3):174-178.
- [7] Pinhas A R. A redox titration for a general-organic-biochemistry (GOB) course using povidone iodine[J]. J Chem Educ, 2010, 87(9):985-986.
- [8] Deplano P, Ferraro J R, Mercuri M L. Structural and raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor- I_2 adducts[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1999, 188(1): 71-95.
- [9] Mittag H, Stegemann H, Füllbier H. Raman spectroscopic investigation of N-alkyltropinium polyiodides[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1989, 20(4):251-255.
- [10] Piseri L, Tubino R, Mulazzi E. Resonant raman scattering of conducting polymers[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1982, 83(1):135-142.
- [11] Nour E M. Resonance raman study of the polyiodide complex formed in the reaction of iodine with the polysulphur cyclic base

- 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane[J]. Spectrochimica Acta Part A:Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1999, 56(1):167-170.
- [12] Nour E M, Chen L H, Laane J. Far-Infrared and Raman spectroscopic studies of polyiodides[J]. J Phys Chem, 1986, 90(13):2841-2846.
- [13] Cowie M, Gleizes A, Grynkewich G W, et al. Rational synthesis of unidimensional mixed valence solids. Structural, spectral, and electrical studies of charge distribution and transport in partially oxidized nickel and palladium bis(diphenylglyoximates)[J]. J Am Chem Soc, 1979, 101(11):2921-2936.
- [14] Burzynski R, Prasad P N, Murthy N S. Structure of the iodine columns in iodinated nylon-6[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1986, 24(1):133-141.

中国(义乌)国际包装、印刷及塑料工业展览会 隆重举行——装备升级助企业转型

现今很多生产企业面临劳动力短缺、工资及原材料价格上涨、利润整体下滑等问题,这种严峻的经营形势促使企业加快转型升级,通过使用自动化技术及节能减排设备提高生产效率、节约原料及解决劳动力短缺等问题,从而达到改善生产流程和提高利润之目标。

在这种形势下,由浙江省人民政府联手香港雅式展览服务有限公司全力打造的“2013中国(义乌)国际包装、印刷及塑料工业展览会”于2013年11月19日在义乌市国际博览中心隆重开幕,展示行业的最新技术,以满足浙江以及长三角企业对包装、印刷及塑料制品生产行业升级转型的需要。展会于11月22日结束,展出面积8000 m²,参展企业150多家,吸引逾1万名中外专业买家到场观摩、采购最新机械设备和技术。

(1)专业观众与品牌展商汇聚,升级装备回应企业所需。

为吸引观众目光,众多展商精心准备,竞相展示各自的主打展品。上海珂明自动化系统有限公司为协助企业自动化、降低劳动力成本,展出64腔折勺自动化成套系统,该多腔模具极大地提高了生产效率,成套的自动化解决方案有效地解决了产品取出、折叠、塑封包装等制程环节;浙江科力塑料机械有限公司展出高性能SZCX300/70X注吹中空成型机,该机型采用国内同行业独一无二的机械结构,使其生产效率大大提高,机器性能达到批量生产要求,可应用于高端塑料瓶生产包装行业。同时还有众多海内外知名展商,包括海天、强大、双林、骏马、瑞安创伟、瑞安欣业、邦泰、正润、北京康迪、联冠等企业强势亮相,向用户展示最新技术与设备。



主办方为帮助展商买家建立优质的商贸平台,重点推出全球买家邀请策略及VIP买家计划,得到海内外买家热烈响应。吸引了来自逾50个国家和地区的买家于网上预先登记参观,包括美国、英国、印度、巴基斯坦、印尼、泰国、中国香港等国家和地区;迎来了国内多家由印刷、包装、塑料及食品饮料等终端企业及协会组织的买家团,100多家企业逾千人随团参观展会,浙江省老字号企业协会、上海塑料行业协会、温

州包装联合会、义乌市印刷业协会、义乌市文化用品行业协会、义乌电子行业协会、义乌丽水商会、义乌台州商会、义乌模具协会、黄岩模具协会、宁波塑料行业协会、宁波照明电器行业协会、台州塑料行业协会、台州市椒江区印刷行业协会等众多协会组织会员参观团,现场与展商沟通交流。

(2)精彩同期活动,探讨塑料节能及自动化技术、感触印刷包装智能化。

从工业生产到衣食住行,如今的塑料制品应用已深入到社会的每个角落。随着人们节能与环保的理念逐步深入,对于塑料产品的原料、生产都有越来越高的要求。同时,自动化技术的研究、应用和推广,对塑料工业也产生了深远的影响。因此,主办方在2013年11月19日隆重召开了“2013华东塑料节能及自动化技术发展论坛”,论坛请具有代表性的供应商、生产商、协会等在此议题上深入探讨了如何节约能耗、节约原材料,如何结合自动化应用技术提高生产率和工业效率,保证产品品质等内容。演讲嘉宾包括上海塑料行业协会秦建旺秘书长、中国合成树脂供销协会郑艳秘书长、威猛巴顿菲尔机械设备(上海)有限公司刘毅销售总监、海天塑机集团有限公司林再生、海天国际长飞亚塑机应用技术总监。

除此之外,在11月20日还举行了“拥抱世界感触印刷——中国印刷新思潮巡回研讨会”。会议跟随行业潮流,感触“跨界”魅力,唤起智能化技术在印刷包装领域应用的关注与重视。

(3)便利交通吸引八方来客,观众蜂拥而至。

展会的专业观众免费入场,展会期间,主办方为方便买家出行,在交通、接待等方面亦作出了相应的安排,特地在多处设立专车接载买家直达展馆。免费巴士不断循环往返展馆,买家无需登记即可上车。

在展会期间,观众通过浏览展会官网 <http://www.YiwuPPP.com>,了解了更多展会详情,掌握展会最新资讯,如研讨会、技术交流会及新闻稿等,并能查询实用资料,如展会地图、交通、酒店住宿等。

中国(义乌)国际包装、印刷及塑料工业展览会作为“义乌国际装备制造业博览会”的重要同期展会,将加快引进国际先进装备和技术,促进国内装备制造技术推广和产品销售,扩大出口;在吸引买家方面,与省政府联手加强国内各行业协会的合作,为浙江省的装备制造业转型升级作出贡献。

(刘云)