

含酰亚胺结构聚酰胺的合成研究^{*}

杨云峰 胡国胜

(中北大学理学院, 太原 030051)

摘要 通过偏苯三酸酐与 11-氨基十一酸反应, 制备了酰亚胺酸, 经与己二胺聚合合成了含酰亚胺结构的聚酰胺, 详细探讨了反应时间、脱水时间、脱水温度、投料比等反应条件对聚合物结构的影响, 确定了最佳合成条件。合成产物具有比尼龙 11 高的耐热温度。

关键词 尼龙 11 酰亚胺酸 合成

尼龙 11 具有较高的强度、弹性以及良好的韧性等优异性能, 但其热性能较差, 极大地限制了其应用领域^[1-2]。聚酰亚胺是主链上含有酰亚胺环状结构的聚合物, 其耐热性是目前高分子材料中较好的^[3-5], 因此将酰亚胺结构引入尼龙 11 分子链中, 是对其进行化学改性的重要途径。

笔者通过分子设计的方法, 向尼龙 11 分子链段中引入酰亚胺耐热基团, 改变尼龙 11 的化学结构, 合成了具有优良耐热性能的聚酰胺树脂, 从根本上提高其综合性能, 具有显著的经济和社会效益。

1 实验部分

1.1 原材料

11-氨基十一酸: 山西中联泽农化工公司;

偏苯三酸酐: 天津通达化工厂;

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC): 分析纯, 天津光复精细化工研究所;

己二胺: 分析纯, 市售;

乙酸酐: 分析纯, 市售;

二甲基甲酰胺 (DMF): 市售。

1.2 仪器

差示扫描量热仪 (DSC): DSC822e 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-8400S 型, 日本岛津制作所;

电子分析天平: BS124S 型, 德国 Sartorius 公司。

1.3 试样制备

首先将 12.06 g 11-氨基十一酸溶于 DMAC 置于恒压滴液漏斗中, 然后于四口瓶中加入 9.6 g 偏苯三酸酐及 DMAC, 搅拌, 加热至 60℃, 待偏苯三酸酐溶解后, 滴加 11-氨基十一酸溶液, 反应 4 h, 待反应物呈浅黄色清亮溶液后加入乙酸酐 10 mL, 升温至 90℃反应 3 h, 反应物呈棕褐色, 冷却, 将反应物慢慢倒入 300 mL 沸水中, 搅拌, 将生成的白色沉淀

过滤, 干燥; 称取上述产物 7.9 g, 己二胺 2.3 g 装入安培瓶中, 加入 DMAC 10 mL, 在油浴锅中加热至 180℃, 反应 3 h 后倒入沸水中, 得白色沉淀, 过滤, 干燥。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 取适量聚合物溶于 DMAC, 均匀涂布于 KBr 盐片上, 形成液膜, 80℃真空干燥 24 h 后测定;

DSC 分析: 由 -50℃升温至 400℃, 升温速率 10℃/min, 根据 DSC 曲线确定熔点。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 示出所得聚合产物的 FTIR 谱图。从图 1 可见, 高于 3000 cm^{-1} 的吸收峰为不饱和 C—H 伸缩振动, 在 1585 cm^{-1} 处的特征吸收峰表明有苯环存在。位于 4000 ~ 3400 cm^{-1} 处的酰亚胺酸中胺基和未完全亚胺化的羧羟基吸收峰基本消失; 在 1716 cm^{-1} 和 1394 cm^{-1} 处有非常强的吸收峰, 1770 cm^{-1} 和 738 cm^{-1} 处有中强峰, 这 4 个峰为芳香酰亚胺的特征红外吸收峰, 1770 cm^{-1} 和 1716 cm^{-1} 处为酰亚胺分子中酰亚胺环羰基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 738 cm^{-1} 处为 C—O 的弯曲振动吸

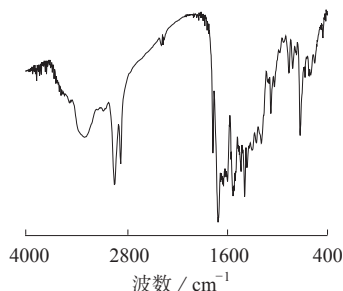


图 1 聚合产物的 FTIR 谱图

^{*} 山西省自然科学基金项目 (2008011016-2)

收稿日期: 2010-12-11

收峰, 1394 cm^{-1} 处为 C—N 的振动吸收峰。因此可确定所得到的聚合物是目标产物。

2.2 合成工艺的研究

(1) 反应时间对酰亚胺酸收率的影响

称取偏苯三酸酐 9.6 g 、11-氨基十一酸 12.06 g 于四口瓶中,在 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应不同时间后,升温至 $80\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入脱水剂乙酸酐,反应 3 h 左右,冷却至室温,加入适量的水进行沉析,抽滤后,再用水重结晶,所得酰亚胺酸的收率如图 2 所示。

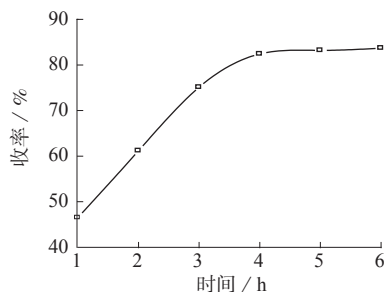


图2 反应时间对酰亚胺酸收率的影响

从图2可以看出,随着反应时间的延长,酰亚胺酸的收率逐渐升高,当超过 4 h 后,收率基本保持不变,可见 4 h 时反应基本结束。故将反应时间确定为 4 h 。

(2) 脱水时间对聚合物结构的影响

在相同合成工艺条件下,于 $80\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加入脱水剂乙酸酐反应不同时间,将所制酰亚胺酸与己二胺按物质的量比 $1:1$ 混合均匀后装入安瓶管进行聚合反应,反应结束后通过 DMF 进行抽提,对不溶物进行干燥并称重,考察脱水时间对不溶物含量的影响,结果如图3所示。

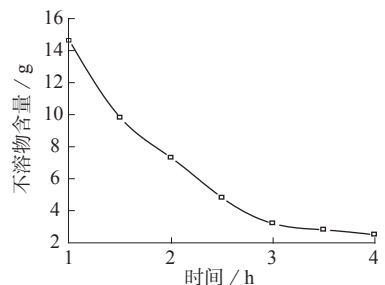


图3 脱水时间对不溶物含量的影响

从图3可以看出,随着脱水反应时间的延长,聚合物中不溶物含量逐渐减少,这是由于脱水反应不完全时酰胺酸分子中含有3个羧基,这时与己二胺聚合形成交联聚合物,则不溶于 DMF。当脱水反应 3 h 时,酰亚胺化反应基本完全,生成酰亚胺酸只含有2个羧基,与己二胺聚合反应则生成线形聚合物,可溶解于 DMF。

(3) 脱水温度对聚合物结构的影响

在相同合成工艺条件下,于不同温度加入脱水剂乙酸酐反应 3 h ,将所制酰亚胺酸与己二胺按 $1:1$ 混合均匀后装入安瓶管进行聚合反应,反应结束后通过 DMF 进行抽提,对不溶物进行干燥并称重,考察脱水温度对不溶物含量的影响,结果如图4所示。

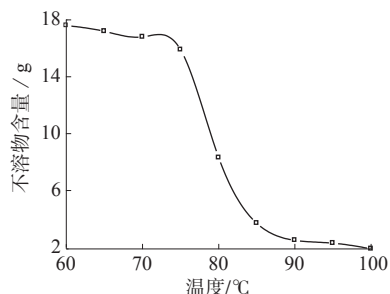


图4 脱水温度对不溶物含量的影响

从图4可以看出,当温度达到 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,开始脱水反应, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时脱水反应速度较快, 3 h 时基本完成脱水反应,生成酰亚胺酸。

(4) 投料比对聚合物结构的影响

将11-氨基十一酸、偏苯三酸酐按不同物质的量比混合,在 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 4 h 后,升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并加入脱水剂乙酸酐反应 3 h ,将所制酰亚胺酸与己二胺按 $1:1$ 混合均匀后装入安瓶管进行聚合反应,反应结束后通过 DMF 进行抽提,对不溶物进行干燥并称重,考察投料比(11-氨基十一酸:偏苯三酸酐)对不溶物含量的影响,结果如图5所示。

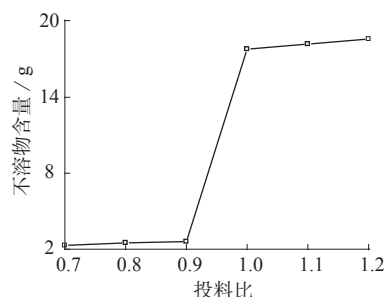


图5 投料比对不溶物含量的影响

从图5可以看出,随着11-氨基十一酸用量的增大,聚合物中不溶物的含量逐渐增多,这是由于当11-氨基十一酸用量较少时,主要生成酰亚胺酸,而当投料比超过 0.9 时,其氨基会和酰胺酸的2-羧基反应生成三元酰胺酸,不再脱水生成酰亚胺基团,且在聚合反应时易生成不溶的交联聚合物。

2.3 熔点的测定

图6为聚合产物的 DSC 曲线熔融峰。由图6可以看到,所合成的聚酰胺的熔点为 $259\text{ }^{\circ}\text{C}$,而尼龙

11 的熔点为 198℃,可见向尼龙 11 链段结构中引入酰亚胺键及刚性链段芳环结构,可显著提高尼龙 11 的热稳定性。

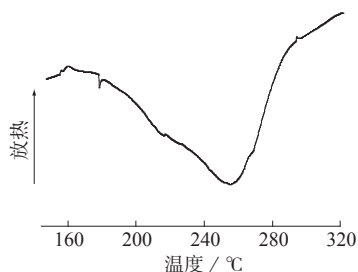


图 6 DSC 曲线中的熔融峰

3 结论

通过偏苯三酸酐与 11-氨基十一酸反应,制备了酰亚胺酸,经与己二胺聚合合成了含酰亚胺结构的聚酰胺,最佳反应条件为:偏苯三酸酐:11-氨基十

一酸:己二胺为 1:0.9:1,反应时间 4 h,脱水时间 3 h,反应温度 50℃,脱水温度 90℃,聚合温度 180℃。所得聚酰胺的熔点为 259℃,与尼龙 11 相比有更好的耐热性能。

参考文献

- [1] Godshall D, White C, Wilkes G L. Effect of compatibilizer molecular weight and maleic anhydride content on interfacial adhesion of polypropylene-PA6 bicomponent fibers[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80(2): 130-141.
- [2] Joachim R, Rolf M. Deformation behavior of polypropylene/polyamide blends[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 56(4): 1607-1613.
- [3] A. N. 阿德诺瓦. 聚酰亚胺[M]. 北京:机械工业出版社, 1981.
- [4] 晁敏,寇开昌,吴广磊,等. PA 封端型聚酰亚胺的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(8): 5-8.
- [5] 张晓蕾,周海军,肖继君,等. 新型耐高温聚酰亚胺模塑料的制备与性能研究[J]. 绝缘材料, 2008, 41(3): 4-7.

STUDY ON SYNTHESIS OF POLYAMIDE CONTAINING IMIDE STRUCTURE

Yang Yunfeng, Hu Guosheng

(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT The imide acid was synthesized with trimellitic anhydride (TMA) and 11-aminoundecanoic acid, then it was polymerized with 1,6-diaminohexane, and the polyamide containing imide structure was obtained. The effects of the reaction ratio, reaction temperature and reaction time on polymer structure were examined, and the optimal synthetic conditions were determined. The product had higher thermal endurance than polyamide 11.

KEYWORDS polyamide 11, imide acid, synthesis

全球 BOPP 塑料薄膜产能预计将增长 220 万 t

据 GIA 公司预测,2015 年全球塑料薄膜和板材市场消费量有望达到 5070 万 t。其中,亚太地区的塑料薄膜和板材预计将成为增长最快的区域市场。这一增长将受到中国和印度市场巨大潜力的推动。这些国家的经济迅猛发展,目前塑料薄膜和板材的人均消费量较低。GIA 预测非洲/中东、拉丁美洲和东欧地区今后也将呈现增长。

在聚合物种类上,聚乙烯塑料薄膜将是全球需求最大的细分市场。但随着聚丙烯对现有聚乙烯应用的日益渗入,聚乙烯的市场份额正在流失。在聚乙烯材料家族中,低密度聚乙烯 (PE-LD) 的市场份额正在流向线性低密度聚乙烯 (PE-LLD)。高密度聚乙烯 (PE-HD) 薄膜市场也在稳步增长,不过增长速度不及 PE-LLD。

(工塑网)

亚太区杜邦钛白粉 Ti-Pure® 自 4 月 1 日起调价

杜邦钛白科技事业部今日宣布亚太地区所有的杜邦钛白粉产品 DuPont™ Ti-Pure® 自 2011 年 4 月 1 日开始,在亚太地区销售的所有规格钛白粉每吨净价将上调 300 美元。

杜邦钛白科技是世界上最大的钛白粉生产商,服务于全球范围的涂料、塑料和造纸客户。作为美国杜邦公司的业务部门之一,杜邦钛白科技事业部在美国密西西比州的 DeLisle、田纳西州的 New Johnsonville 及特拉华州的 Edge

Moor,墨西哥的 Altamira 和中国台湾的观音均设有生产工厂,全部采用氯化法钛白粉生产工艺;其在美国佛罗里达州的 Starke 拥有一座采矿工厂;技术服务中心分别位于巴西的 Uberaba、墨西哥的墨西哥城、比利时的 Mechelen、台湾观音、韩国蔚山、中国上海和美国特拉华州的威明顿,服务于拉丁美洲、欧洲、中东、亚洲和北美等全球市场。

(工塑网)

中山大学开发剑麻纤维增强复合材料

中山大学化工学院利用本地资源,投入剑麻纤维增强复合材料项目的研究开发。研究发现,使用剑麻纤维与树脂基体复合制成的剑麻纤维树脂基复合材料,具有密度低、比强度和比模量高、高握螺钉力、耐冲击、耐水、耐老化等多种优点,对于形状复杂的制品可以一次模压成型,工艺简单,成型压力低,可以使用价廉的玻璃钢模具而使制品的造价降低。

由于剑麻纤维原材料非常丰富,从保护自然资源与生态环境意义上讲,剑麻纤维新材料可以替代日益紧缺的木材被大量使用,对保护森林资源起到非常积极的作用。

合成纤维(例如玻璃纤维等)增强树脂复合材料以其质轻、强度高等优良特性在许多领域得到了广泛的应用。但由于全球性的石油等不可再生资源的日益减少,采用植物纤维替代合成纤维作为复合材料中的增强材料越来越引起人们的重视。

(复材在线)