

尼龙 1111 的合成与物理力学性能研究^{*}

姜涛 聂雷 刘民英 王玉东 付鹏 赵清香

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要 以十一碳二元酸和十一碳二元胺为原料合成了尼龙(PA) 1111,采用傅立叶变换红外光谱和核磁氢谱对其结构进行了表征。测定了 PA1111 的各种物理力学性能,并将其与 PA11、PA12、PA1212 及 PA1313 的物理力学性能进行了对比。结果表明,PA1111 的各种物理力学性能与这些长碳链 PA 的物理力学性能接近,是一种新型的性能优良的长碳链 PA。

关键词 合成 尼龙 1111 物理力学性能 红外光谱 核磁氢谱

自 1939 年美国杜邦公司工业化生产尼龙(PA) 66 以来,目前世界上工业化生产的 PA 品种主要有 PA66、PA6、PA46、PA610、PA1010、PA612、PA11^[1]、PA12^[2]、PA1212 等,其中分子结构单元中碳原子数大于 10 的 PA 称为长碳链 PA。长碳链 PA 因具有韧性好、吸水率低、尺寸稳定性好、耐化学药品性优良、耐磨损、耐腐蚀、耐低温冲击、电绝缘等优点而被广泛应用于机械、电子电气、汽车、信息、纺织、航空航天等领域,这是目前国内外重点研究发展的方向。但由于 PA 的碳链越长,其化学合成的工艺路线也越复杂,因而迄今国外在长碳链 PA 新品种的开发研究方面尚无新的突破。

长碳链 PA 的典型代表是 PA11 和 PA12,但它的生产技术一直被美国、法国、德国、日本的少数几家大公司所垄断^[3-4],国内所需全部依赖进口。为此,1998 年郑州大学赵清香教授等采用以石油副产品轻蜡中的十二碳正构烷烃经微生物发酵制备的十二碳二元酸为原料,合成出了长碳链 PA1212。它是我国唯一具有自主知识产权的长碳链 PA 品种^[5]。我国的石油轻蜡中除了含有十二碳正构烷烃外,还含有大量的十一碳正构烷烃,开发利用十一碳正构烷烃,把它们转化为高附加值的 PA1111,不仅本身具有重大的技术经济意义,而且也可以使 PA1212 的生产成本进一步下降。中国科学院微生物研究所石油副产品轻蜡中的十一碳正构烷烃通过微生物发酵的方法制备了十一碳二元酸,为合成 PA1111 奠定了坚实的原料基础。PA1111 本身的结构特点使其在很多性能上与 PA11 和 PA12 接近甚至更优,因此在很多应用领域如制作精密机械、电子电气零部件等都可以代替进口的 PA11 和 PA12。所以开展 PA1111 的合成及性能研究对我国长碳链 PA 的发展具有非常重要的意义。为了研制我国具有自主

知识产权的长碳链 PA,笔者以由石油轻蜡发酵得到的十一碳二元酸为原料合成了 PA1111,对其物理力学性能进行了测定,并对其结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料、试剂

十一碳二元酸:工业品,白色疏松粉末,分子量 216,水分小于 1%,灰分小于 1%,菌体蛋白含量小于等于 0.2%,山东淄博广通化工有限责任公司;

十一碳二元胺:白色蜡状固体,纯度大于 99%,分子量 186,自制;

乙醇:工业品,南阳酒精厂;

三氯甲烷:分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

甲苯:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

一氯代苯:分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;

苯醇:分析纯,天津市化学试剂三厂;

二甲基甲酰胺:分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

苯酚:化学纯,上海亭新化工试剂厂;

间甲苯酚:化学纯,北京化工厂;

三氟乙酸:分析纯,上海亭新化工试剂厂;

浓硫酸:分析纯,开封化学试剂总厂。

1.2 主要设备、仪器

电脑控制精密注塑机: F80W2 型,宁波海天塑料机械有限公司;

万能制样机: HY-2 型,河北承德试验机厂;

电子式万能试验机: CMT5104 型,深圳新三思计量技术有限公司;

^{*} 河南省杰出人才创新基金资助项目(0521001300)

收稿日期:2007-12-17

悬臂梁冲击试验机: X CJ - 50 型, 吉林大学科教仪器厂;

液体天平: PZ - B - 5 型, 上海第二天平厂;

微机控制热变形维卡温度测定仪: ZWK - 300

型, 长春市智能仪器设备有限公司;

高阻计: ZC36 型, 上海第六电表厂;

高频 Q 表: QBC - 3 型, 上海第六电表厂;

洛氏硬度仪: 4150SK 型, 德国 Zwick 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet460 型, 美国 Nicolet 公司;

超导核磁共振仪: Bruker Dpx - 400 型, 德国 Bruker 公司;

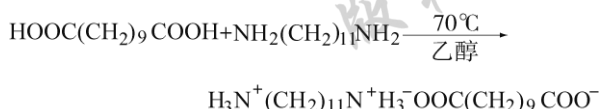
热分析仪: Netzsch - DSC 204 型, 德国耐驰公司;

热分析仪: Perkin-Elmer DSC - 7 型, 美国 PE 公司。

1.3 PA1111 的合成^[6]及试样制备

(1) PA1111 盐的反应原理

PA1111 盐是由十一碳二元酸和十一碳二元胺在乙醇中以等摩尔质量中和反应而得。利用 PA1111 盐在乙醇中溶解度很小 (在 40℃ 时为 0.04% ~ 0.06%) 的特点, 把 PA1111 盐从乙醇中分离出来。反应式如下:

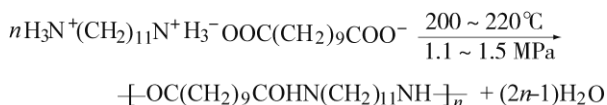


(2) PA1111 盐的实验过程

称取一定量的十一碳二元酸, 用 5 倍的乙醇溶解后加入到三口烧瓶中, 用水浴进行加热并开始搅拌, 不断滴入十一碳二元胺乙醇溶液, 控制反应温度在 70 ~ 75℃, 用 pH 试纸调节反应液的 pH 值, 加热回流 30 ~ 40 min 后, 冷却到室温, 倒入抽滤瓶抽滤, 将抽滤所得到的白色固体真空烘干 6 h 后即得到 PA1111 盐, 收率为 95.5%。

(3) PA1111 的反应原理

将 PA1111 盐在 200 ~ 220℃、一定压力下脱水缩聚生成结晶性线性聚合物。反应式如下:



(4) PA1111 的合成工艺过程及试样制备

PA1111 的合成工艺流程见图 1。将 PA1111 盐、防老剂、分子量调节剂按 1 0.001 0.006 的比例

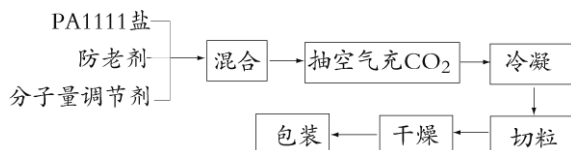


图1 PA1111 的合成工艺流程

混合加入聚合釜中, 抽空气后, 充 CO_2 气体至 0.15 MPa, 再抽空后, 再充 CO_2 气体至 0.2 MPa, 开启电感加热, 当温度升至 210℃ 时, 系统压力达 1.3 MPa, 缓慢放气, 保持压力在 1.1 MPa 左右, 然后缓慢放至常压, 在常压保持温度 0.5 h 左右, 中心温度维持在 220℃ 左右, 预热出料口考克, 停止加热, 充 CO_2 , 打开出料口考克出料, 物料经水冷却后进切粒机切粒, 烘干后即得 PA1111 样品。按相应标准制备试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 吸水率测定

按 GB/T 1034 - 1998 将试样在 25℃ 蒸馏水中分别浸泡不等时间, 取出称量, 并按下式计算吸水率:

$$A = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\%$$

式中: A——吸水率, %;

W_0 ——吸水前样品的质量, g;

W——吸水后样品的质量, g。

(2) 溶解性测定

将 PA1111 加入不同的溶剂中在 50℃ 下恒温 24 h, 观察 PA1111 的溶解性。

(3) 物理力学性能测定

分别按 GB/T 1033 - 1986、GB/T 1410 - 1989、GB/T 1634 - 1989、GB/T 1040 - 1992、GB/T 1843 - 1996、GB/T 9341 - 2000、GB/T 9342 - 1988 测定 PA1111 的密度、体积电阻率和表面电阻率、热变形温度、拉伸性能、冲击性能、弯曲性能和洛氏硬度。

(4) FTIR 和核磁氢谱 (HNMR) 分析

先将 PA1111 样品在真空烘箱中 85℃ 干燥 8 h, 再将其夹在聚四氟乙烯薄膜之间在 220℃ 热台上加热至完全熔融, 保持 5 min 后压成薄片, 空气中冷却, 用 FTIR 仪进行测定。用 CF_3COOD 作溶剂, 在超导核磁共振仪上进行 HNMR 测定。

(5) 玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点测定

将 PA1111 样品夹在聚四氟乙烯薄膜之间在 220℃ 热台上加热至完全熔融, 然后迅速在冰盐水中淬火, 得到透明的非晶样品, 取其中间部分用德国产热分析仪测定 T_g ; 用美国产热分析仪对未处理的

PA1111 样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至完全熔融,然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率降温测定 PA1111 的熔点。

2 结果与讨论

2.1 PA1111 盐和 PA1111 的 FTIR 及 HNMR 分析

(1) PA1111 盐的 FIIR 测定

图 2 为合成 PA1111 盐的 FTIR 谱图。由图 2 可知,在 $2500 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带为 $-\text{NH}_3^+$ 的伸缩振动; 2922 cm^{-1} 处的吸收带为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动; 2850 cm^{-1} 处的吸收带为 $-\text{CH}-$ 的伸缩振动; 1399 、 1515 cm^{-1} 处的吸收带为 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动; 1458 cm^{-1} 处的吸收带为 $-\text{CH}-$ 的弯曲振动; 1645 cm^{-1} 处的吸收带为 $-\text{NH}_3^+$ 的弯曲振动^[7]。

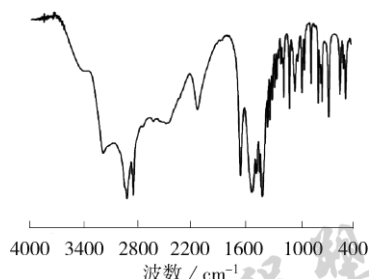


图 2 PA1111 盐的 FTIR 谱图

(2) PA1111 盐的 HNMR 测定

图 3 示出 PA1111 盐的 HNMR 谱图。根据 FIIR 和 HNMR 测定结果,可确定该合成产品为 PA1111 盐^[8]。

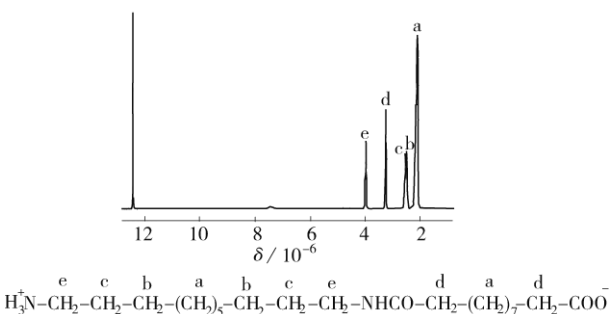


图 3 PA1111 盐的 HNMR 谱图

(3) PA1111 的 FTIR 测定

图 4 为 PA1111 的 FTIR 谱图。由图 4 可知,在

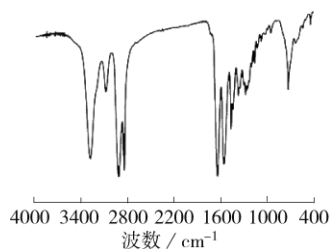


图 4 PA1111 盐的 FTIR 谱图

3291 、 1559 cm^{-1} 处的吸收带为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动; 1276 cm^{-1} 处的吸收带为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动; 2921 cm^{-1} 处的吸收带为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动和变角振动; 2851 cm^{-1} 处的吸收带为 $-\text{CH}-$ 的伸缩振动; 722 cm^{-1} 处的吸收带为 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 4$) 的面内摇摆振动; 1638 cm^{-1} 处的吸收带为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[7]。

(4) PA1111 的 HNMR 测定

图 5 为 PA1111 的 HNMR 谱图^[8]。图 5 表明该聚合物的结构为:

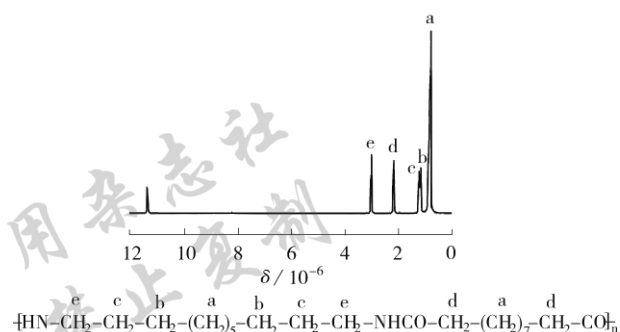


图 5 PA1111 的 HNMR 谱图

据 FIIR 和 HNMR 测定结果,可以确定该样品为 PA1111。

2.2 PA1111 的吸水率

图 6 示出 PA1111 在沸水中的吸水率。由图 6 可以看出,将 PA1111 置于沸水中开始时吸水率增长较快,随着时间的增加,吸水率的增长变慢,且逐渐接近一恒定值。

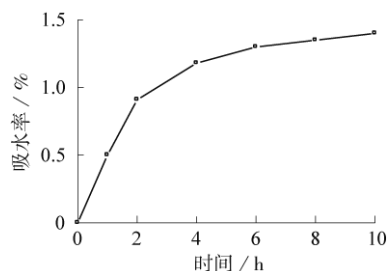


图 6 PA1111 在沸水中的吸水率

2.3 PA1111 的溶解性

表 1 列出 PA1111 在不同溶剂中浸泡 24 h 后的溶解性。从表 1 可以看出,PA1111 在一般的有机溶剂中是不溶解的,如在二甲苯、三氯甲烷、甲苯、一氯代苯、四氯化碳、吡啶、苯、四氢呋喃、苄醇、二甲基甲酰胺中 50°C 下恒温 24 h 不溶;在丙酮、乙醚中 20°C 下恒温 24 h 也不溶。仅在苯酚、间甲苯酚、三氟乙酸、浓硫酸中 50°C 恒温下溶解。

表 1 PA1111 在不同溶剂中浸泡 24 h 后的溶解性¹⁾

溶 剂	溶解性	溶 剂	溶解性
丙酮	-	乙醚	-
二甲苯	-	三氯甲烷	-
甲苯	-	一氯代苯	-
四氯化碳	-	吡 𰔹	-
苯	-	四氢呋	-
苯醇	-	二甲基甲酰胺	-
苯酚	+	间甲苯酚	+
三氟乙酸	+	浓硫酸	+

注: 1) 丙酮、乙醚溶剂为 20℃, 其余溶剂为 50℃; “+”为溶解; “-”为不溶解。

2.4 PA1111 的物理力学性能

表 2 示出 PA1111 的各种物理力学性能及其与 PA11、PA12^[9]、PA1212、PA1313 的物理力学性能对比。从表 2 可以看出, PA1111 的许多性能与 PA11、PA12、PA1212 及 PA1313 接近^[10-13]。因此, PA1111

表 2 PA1111 与 PA11、PA12、PA1212、PA1313 的物理力学性能对比

项目	PA1111	PA11	PA12	PA1212	PA1313
熔点/℃	182.1	187	176	185	174
T _g /℃	47	37	50	46	41.5
密度/ g·cm ⁻³	1.02	1.04	1.02	1.01	1.01~1.02
吸水率/ %	0.21	0.23	0.21	0.25	0.15~0.20
拉伸强度/ MPa	46	50	50	56.1	50.0
拉伸弹性模 量/MPa	1462				
断裂伸长 率/%	345	330	350	370	320
弯曲强度/ MPa	38	69	74	45.6	42.3
弯曲弹性模 量/MPa	1230	1000	1100	1200	726
悬臂梁缺口 冲击强度/ kJ·m ⁻²	5.8	3~9.5	5~13	16.1	5.6
洛氏硬度 (HRR)	108	108	105		
热变形温 度/℃	56	50~60	50~60	61	43.6
表面电阻 率/Ω	9.1×10 ¹⁴	2.4×10 ¹⁴		6.6×10 ¹⁵	2.8×10 ¹⁵
体积电阻 率/Ω·cm	4.4×10 ¹⁴	4.0×10 ¹³	8.0×10 ¹⁴	2.1×10 ¹⁴	2.6×10 ¹⁴

应是一种综合性能优良的长碳链 PA, 在许多方面有望替代 PA11 及 PA12。

3 结论

(1) 以十一碳二元酸和十一碳二元胺为原料合成了 PA1111, 以 FTIR 谱图和 HNMR 谱图确认了其结构。

(2) PA1111 的各种物理力学性能与 PA11、PA12、PA1212、PA1313 相近。随着对 PA1111 进一步的研究, 期望进一步发现 PA1111 的其它优异性能。PA1111 有望在某些应用领域替代 PA11、PA12。

参 考 文 献

[1] Kohan M I. Nylon plastics[M] . New York: John Wiley & Sons, 1973: 27 - 30.

[2] 福本修. 聚酰胺树脂手册[M] . 北京: 中国石化出版社, 1992: 354 - 355.

[3] 黄嘉, 郑恺. 我国工程塑料工业发展现状及展望[J] . 工程塑料应用, 2000, 28(12) : 34 - 38.

[4] 竺朝山, 何思谦, 赵育和. 工程塑料尼龙 11 的开发与应用[J] . 工程塑料应用, 1998, 26(11) : 15 - 17.

[5] 赵清香, 王玉东, 刘民英, 等. 石油发酵尼龙 1212 及其合成工艺: 中国, 99108152. 8[P] . 2000-06-07.

[6] 上海长红塑料厂. 锦纶 1010[M] . 北京: 燃料化学工业出版社, 1972: 72 - 93.

[7] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M] . 北京: 科学出版社, 1987: 84 - 284.

[8] 赵天增. 核磁共振氢谱[M] . 北京: 北京大学出版社, 1987: 30 - 35.

[9] 彭治汉, 施祖培. 塑料工业手册[M] . 北京: 化学工业出版社, 2001: 7 - 17.

[10] Bunn C W, Garner E V. The crystal structures of two polyamides [J] . Proc R Soc(london) , 1974, 189A: 39 - 54.

[11] Wolff I A. The encyclopedia of basic materials for plastics[M] . New York: Reinhold Publishing Corp, 1967: 129 - 130.

[12] 刘民英. 尼龙 1212、尼龙 1212/聚醚嵌段共聚物及几种半芳香尼龙的合成与表征[D] . 郑州: 郑州大学, 2004.

[13] 王玉东. 尼龙 1313 的合成及表征和尼龙 1212 的共混改性[D] . 郑州: 郑州大学, 2004.

SYNTHESIS AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES STUDY OF NYLON1111

Jiang Tao, Nie Lei, Liu Mingying, Wang Yudong, Fu Peng, Zhao Qingxiang

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT Nylon1111 is sythesized using undecanedioic acid and undecamethylenediamine, and its structure is characterized by FTIR and HNMR. The physical and mechanical properties of nylon1111 are measured, and these properties of nylon1111 are compared with those of nylon11, nylon12, nylon1212 and nylon1313. The results show that the physical and mechanical properties of nylon1111 are near to those of nylon11, nylon12, nylon1212 and nylon1313, so nylon1111 is a new and excellent long allkylene chain nylon.

KEYWORDS synthesis, nylon1111, physical and mechanical properties, FTIR, HNMR