

尼龙 1311 的物理力学性能与流变行为研究

赵清香 庞新厂 刘民英 王玉东 任燕蓉
(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 用十三碳二元胺和十一碳二元酸合成了尼龙 1311 (PA1311) 。测定了 PA1311 的物理力学性能。用 Haake - II 型毛细管流变仪研究了 PA1311 的流变行为, 得到了不同温度下的熔体表观粘度 - 剪切速率曲线及剪切应力 - 剪切速率双对数曲线。结果表明, PA1311 是一种综合性能优良, 容易加工的新型工程塑料。

关键词 尼龙 1311 合成 物理力学性能 流变行为

长碳链尼龙 (PA), 如 PA11 和 PA12 因具有强度高、韧性好、吸水率低、尺寸稳定、耐磨耐蚀、耐低温冲击等优点而被广泛应用于汽车、光纤通讯、电子电气、军事、航空航天等领域^[1,2]。目前世界上工业化生产的长碳链 PA 主要有 PA11、PA12 和 PA1212。PA11 和 PA12 分别以蓖麻油和丁二烯为原料合成, 不仅工艺路线长而且条件苛刻。PA1212 是郑州大学与中科院微生物研究所合作, 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的长碳链 PA^[3], 可以替代 PA11 和 PA12。在成功开发 PA1212 的基础上, 笔者以十三碳二元胺和十一碳二元酸为原料合成了新型长碳链 PA1311, 测定了 PA1311 的物理力学性能, 并用毛细管流变仪研究了 PA1311 的流变行为, 为其应用奠定了基础。

1 实验部分

1.1 原材料

合成 PA1311 所用原料名称、规格、生产厂家见表 1。

表 1 原料名称、规格、生产厂家一览表

名 称	规 格	生 产 厂 家
十三碳二元酸 十一碳二元酸	工业品, 外观为白色疏松粉末, 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公司
液氨	工业品, 纯度大于等于 99.9%, 油含量小于等于 10 mg/L	石家庄化肥厂
氢气	工业品, 纯度大于等于 99.98%	山东农药厂
乙醇	工业品	南阳酒精厂
活性炭	工业品	河北涉县活性炭厂
氯化亚锡	化学纯	天津化学试剂三厂
碘化钾	化学纯	上海化学试剂采购供应站
己二酸	化学纯	吉林石井沟联合化工厂

1.2 仪器与设备

电脑控制精密注塑机: F80WZ 型, 宁波海天塑

料机械有限公司;
万能制样机: HY - W 型, 河北承德试验机厂;
电子万能试验机: CMT5104 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;
悬臂梁冲击试验机: X CJ - 50 型, 吉林大学科教仪器厂;
毛细管流变仪: Haake - II 型, 长径比 40, 德国 Haake 公司;
差示扫描电热 (DSC) 仪: DSC204 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 树脂合成及试样制备

将十三碳二元酸与液氨反应, 脱水后得到十三碳二元腈, 将十三碳二元腈通过加氢反应制得十三碳二元胺。将十一碳二元酸加入少量的活性炭进行精制脱色。把精制后的十一碳二元酸的乙醇溶液 (十一碳二元酸和乙醇按 1 : 5 的质量比) 加入 2 000 mL 的三口烧瓶中, 用水浴加热并进行搅拌, 不断滴入十三碳二元胺乙醇溶液, 控制反应温度为 70 ~ 75℃, 加热回流 30 min 后, 冷却到室温, 抽滤, 即得到 PA1311 盐。

在制得的 PA1311 盐中加入适量的分子量调节剂己二酸、防老化剂氯化亚锡和碘化钾及其它助剂, 一并放入容积为 3 L 的聚合釜中, 在温度 230℃、压力 1.4 MPa 下进行聚合, 完毕后抽条、冷却、切粒, 即得到 PA1311 粒子, 然后注塑成标准试样。

1.4 性能测试^[4]

熔点、玻璃化转变温度用 DSC 测试;
密度按 GB/T 1033 - 1986 测试;
吸水率按 GB/T 1034 - 1986 测试;
拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341 - 1988 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
表面电阻率、体积电阻率按 GB/T 1410 - 1989 测试;
介质损耗角正切按 GB/T 1411 - 1978 测试;
热变形温度按 GB/T 1634 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 PA1311 的物理力学性能

将 PA1311 试样分别按照标准进行物理力学性能测定, 并与 PA11、PA12 的物理力学性能进行对比, 其结果列于表 1。由表 1 可以看出, PA1311 具有良好的物理力学性能, 其拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量等性能和 PA11 相当, 冲击强度和 PA12 相当, 密度小于 PA11, 吸水率明显小于 PA11 和 PA12, 断裂伸长率则明显高于 PA11 和 PA12, 同时 PA1311 还具有良好的电性能和热性能。综合分析可以看出, PA1311 是一种性能优良的新型工程塑料。

表 2 PA1311 与 PA11、PA12 的性能对比

项 目	PA1311	PA11	PA12
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.02	1.04	1.02
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	179	186	176
玻璃化转变温度 / $^{\circ}\text{C}$	46		
吸水率 / % (23 $^{\circ}\text{C}$, 24 h)	0.21	0.38	0.45
拉伸强度 / MPa	55	55	50
拉伸弹性模量 / MPa	1457		
断裂伸长率 / %	380	300	300
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	6.01	5.05	6.02
弯曲强度 / MPa	43	44	46
弯曲弹性模量 / MPa	918	1000	1000
表面电阻率 / Ω	2.6×10^{15}	2.4×10^{14}	
体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	2.4×10^{14}	4.0×10^{13}	8.0×10^{14}
介电损耗角正切 (10^6 Hz)	0.01 ~ 0.04		
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$ (1.8 MPa)	48.6	54	54

2.2 PA1311 的流变行为

图 1 为不同温度下 PA1311 的剪切应力 - 剪切速率双对数 ($\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$) 曲线。由图 1 可见, 随剪切应力增大, 剪切速率提高; 在应力相同条件下, 温度越高, 剪切速率越大。该曲线偏离牛顿流体行为, 表明 PA1311 呈现非牛顿流变行为, 这和许多其它 PA 的流变行为类似^[5, 6]。通常聚合物在熔融状态下的流动是由分子链段抵消无规运动进行跃迁形成的, 而决定跃迁速率的因素是跃迁能与周围的自由体积。增大剪切应力使跃迁能增强, 升高温度使自由体积增大, 从而使剪切速率增大。

图 2 为不同温度下 PA1311 的表观粘度 (η) - $\dot{\gamma}$ 曲线。由图 2 可见, PA1311 的表观粘度随剪切速

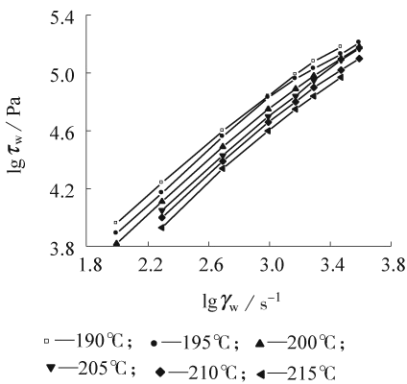


图 1 不同温度下 PA1311 的 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线

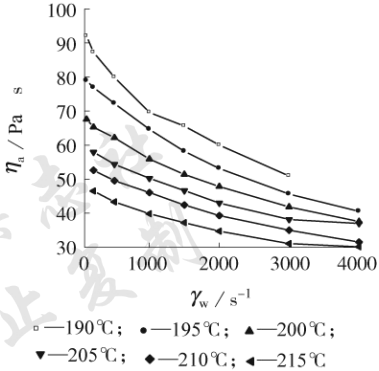


图 2 不同温度下 PA1311 的 $\eta_w - \dot{\gamma}_w$ 曲线

率增大而减小, 表现出假塑性特征。分析其原因, 主要是因为 PA1311 熔体的长链分子以一种无规的状态彼此缠结在一起, 在缠结处形成大量非永久的物理交联点, 构成由分子链段为结点的大网络。当瞬间施加大剪切力时, 熔体最初会呈现出一种类似固体的抵抗变形阻力, 随后链段结点发生弹性伸长, 最终使分子解缠结、取向, 并且沿剪切力方向不可逆流动。剪切力越大, 解缠结的分子越多, 表观粘度的减小就越明显^[7]。多数聚合物的粘度随温度而变化, 因此温度是影响聚物流变行为的一个重要因素^[8]。从图 2 还可以看出, PA1311 的表观粘度随着温度的升高而降低。这主要是因为温度升高, 熔体的自由体积增加, 链段运动能力增强, 分子间相互作用力减弱, 使 PA1311 的流动性增加, 粘度降低。

粘流活化能的高低, 反映了熔体表观粘度对温度的敏感性, 本质上反映了大分子作“蚯蚓式”向前蠕动的单元尺寸。粘流活化能越高, 蠕动单元越大, 对温度的敏感性则越强。根据 Arrhenius 方程, 以 $\lg \eta$ 对 $1000/T$ 作图, 由直线斜率可求出不同剪切速率下的粘流活化能 $\Delta E \dot{\gamma}_w$, 如表 3 所示。由表 3 可见, 粘流活化能随剪切速率的增大而稍有减小, 与文献[9]报道一致。

表 3 不同剪切速率下的粘流活化能

项 目	$\dot{\gamma}_w / s^{-1}$				
	200	500	1 000	2 000	3 000
$\Delta E \cdot \dot{\gamma}_w / J \cdot mol^{-1}$	44 580	436 000	41 580	40 860	36 610

3 结论

- (1) 采用十三碳二元酸制备了十三碳二元胺, 并与十一碳二元酸反应合成了长碳链 PA1311。
- (2) PA1311 的物理力学性能表明 PA1311 是一种性能优良的工程塑料。
- (3) PA1311 在所研究的剪切速率和温度范围内表现为假塑性流体。表观粘度随剪切速率的增加或温度的升高而降低。表观粘度与温度的关系符合 Arrhenius 方程。
- (4) PA1311 的粘流活化能随剪切速率的增大而稍有减小。

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 1311 AND ITS RHEOLOGICAL BEHAVIOURS

Zhao Qingxiang, Pang Xinchang, Liu Mingying, Wang Yudong, Ren Yanrong

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT Polyamide(PA) 1311 is synthesized from undecanedioic acid and diaminotridecane. The physical and mechanical properties of PA1311 are determined. The rheological behaviours of PA1311 are studied by means of Haake - II rheometer. The curves of $\eta - \dot{\gamma}$ and $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ at different temperature are obtained. The results show that PA1311 is a kind of novel engineering plastic with good combination properties.

KEYWORDS polyamide 1311, synthesis, physical and mechanical property, rheological behaviour

遇水膨胀环保止水条开发成功

日前, 环保型 PN 遇水膨胀止水条在河北衡水华鑫橡塑有限公司研制成功并投放市场。

该产品是由环保型高分子、无机吸水膨胀材料与橡胶及助剂经过特种工艺合成的具有自粘性能的建筑防水材料, 遇水能吸水使体积膨胀, 从而挤到混凝土之间的缝隙, 形成不透水的可塑胶体。产品具有无毒、无放射性、耐候性好、抗老化性强、耐腐蚀、防渗止漏效果好等特性, 最大膨胀率达 500%, 在 24 h 之内可膨胀 100%, 在 150℃不流淌, - 40℃不脆, 耐水压达 0.6 MPa。

据了解, 该产品已通过国家建筑防水材料产品质量监督检验中心、国家化学工业橡胶制品质量监督检测中心的质量检测, 先后应用在首都国际机场、合肥污水处理厂、北京地铁工程等。

(魏双林)

国内聚碳酸酯供需缺口大

随着电子、汽车、建筑等产业快速发展, 我国聚碳酸酯 (PC) 市场供需严重失衡, 国内产能难以满足需求, 每年要从日本、韩国、泰国等国大量进口。

据了解, 我国 PC 消费增速很快, 消费量已由 1995 年的 4 万 t 增加到 2004 年的 69 万 t, 年消费平均增速高达 30% 以

参考文献

1 刘青松. 工程塑料用长碳链 PA 的市场概况. 工程塑料应用, 1999, 27(6): 2

2 汪多仁. 尼龙 11 的合成与应用. 塑料加工与应用, 1997(1): 15

3 赵清香, 王玉东, 刘民英, 等. 石油发酵尼龙 1212 及其合成工艺. ZL99108152. 8. 1997-07-08

4 中国标准出版社二编室. 塑料标准大全. 北京: 中国标准出版社, 1998. 51

5 Carreau P J. Study on rheological property of nylon 66. Trans Soc Rheol, 1972, 16: 99

6 Parrini P, Romanini D, Righi G P. Rheological behaviours of nylon 12 and nylon 11. Polymer, 1976, 17(5): 377

7 Zhang C G, Liu M Y, Zhao Q X, et al. Study of rheological property of nylon1212 with Haake rheometer. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 379

8 吴其晔. 高分子材料流变学导论. 北京: 化学工业出版社, 1994.

9 李新法, 沈百栓, 杨进元, 等. PA1010/CSM/EPR 共混物的流变性能. 高分子材料科学与工程, 1993(4): 132

上。但国内 PC 产能增速却没有跟上, 目前只有上海中联化工厂、重庆长风化工厂等 8 家工厂建有生产装置, 总年产能力约 5 000 t, 且品级牌号少, 难以满足市场需求。因此, 我国成为世界 PC 进口大国, 进口量由 2001 年的 26.6 万 t 增加到 2004 年的约 59 万 t, 净进口年均增速高达 56%。

我国 PC 市场快速增长, 主要是受到了电子电气产品、中空阳光板、光盘及非一次性饮用水和食品容器等需求的拉动。今后几年, 我国这些 PC 原有主要消费领域仍将继续保持高速增长势头。其中, 计算机和家用电器持续增长, 该领域未来对 PC 需求的年均增长率为 10% ~12%; 铁路、公路、机场及城市建设对中空阳光板需求依然强劲, 预计未来对 PC 需求的年均增长率为 12% ~15%; 目前我国已是世界第二大光盘消费国, 未来几年光盘对 PC 需求仍将保持 20% 以上的高速增长。据预测, 未来国内 PC 需求增长最快的领域将是 PC 为基材的共混合金类复合材料, 其中汽车将是主要驱动力。

据中国工程塑料工业协会估计, 未来几年我国 PC 需求年均增长率将保持在 15% ~20%。而同期国内及合资企业计划投产和扩产的产能总共不足 50 万 t, 届时需求缺口量仍然很大, 仍要从国外大量进口。

(钱伯章)