

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.019

透明 PADMDC10 / 11 的制备及表征

焦贵宁¹, 胡国胜¹, 方春晖¹, 王忠强^{1,2}, 张静婷¹

(1. 中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051; 2. 东莞市信诺橡塑工业有限公司, 广东东莞 523860)

摘要:以 2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)(DMDC)、癸二酸和 11-氨基十一酸为单体,采用熔融缩聚的方法合成了透明癸二酰[2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)]-11-氨基十一酸共聚酰胺(PADMDC10/11)。利用特性黏度、红外光谱、透光率和差示扫描量热法测试对产物进行表征分析。结果表明,合成的 PADMDC10/11 是非晶态的。PADMDC10 盐的物质的量分数由 60% 增加到 100% 时,透明 PADMDC10/11 的特性黏度都在 1.0 dL/g 左右,玻璃化转变温度由 126℃ 上升到 165℃,透光率由 86.2% 上升到 91.4%,表明 PADMDC10/11 具有良好的耐热性能和透明性能。

关键词:2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)(DMDC); 癸二酸; 11-氨基十一酸; 癸二酰[2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)]-11-氨基十一酸共聚酰胺(PADMDC10/11); 合成

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)11-0089-04

Preparation and Characterization of Transparent PADMDC10 / 11

Jiao Guining¹, Hu Guosheng¹, Fang Chunhui¹, Wang Zhongqiang^{1,2}, Zhang Jingting¹

(1. Institute of Macromolecules & Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Dongguan Sinoplast Industrial Co. Ltd., Dongguan 523860, China)

Abstract: Taking 2,2'-dimethyl-4,4'-methylenebis(cyclohexylamine)(DMDC), sebacic acid and 11-aminoundecanoic acid as the monomers, transparent 2,2'-dimethyl-4,4'-methylenebis(cyclohexyl) sebacamide-11-aminoundecanoic acid copolyamide(PADMDC10/11) was synthesized through the process of melt polycondensation. PADMDC10/11 was characterized and analyzed by means of intrinsic viscosity, infrared spectrum, light transmittance and differential scanning calorimetry. The results show that PADMDC10/11 is amorphous. With the amount of substance of PADMDC10 salt fraction increase from 60% to 100%, the intrinsic viscosity of transparent PADMDC10/11 is around 1.0 dL/g, the glass transition temperature increases from 126℃ to 165℃, the transmittance increases from 86.2% to 91.4%, which shows that the PADMDC10/11 has well heat resistance properties and transparency properties.

Keywords: 2,2'-dimethyl-4,4'-methylenebis(cyclohexylamine)(DMDC); sebacic acid; 11-aminoundecanoic acid; 2,2'-dimethyl-4,4'-methylenebis(cyclohexyl) sebacamide-11-aminoundecanoic acid copolyamide(PADMDC10/11); synthesis

聚酰胺作为工程塑料已得到广泛应用,但其存在着不透明等缺陷限制了在某些领域的应用,为此研究人员对聚酰胺的改性和新品种的开发进行了大量研究^[1-4]。普通透明高分子材料在某些性能要求较高的场合已难以满足要求,如聚甲基丙烯酸甲酯存在冲击性能低、不耐高温、易碎等缺陷;聚苯乙烯存在力学性能差、易刮伤、热变形温度低等缺陷;聚丙烯存在高温刚性不足、低温变脆、易发黄等缺陷。因此将聚酰胺优良的热性能、力学性能和一般透明高分子材料的透明性结合起来将有广阔的应用前景。

目前,透明聚酰胺的合成技术都掌握在工业发达国家手中,国内对透明聚酰胺的研究起步较晚,主

要集中在半芳香聚酰胺上。蒋爱云等^[5-8]以对苯二甲酸、间苯二甲酸和多种直链脂肪族二元胺为单体,采用无规共聚的方法合成了透明聚酰胺,并对透明聚酰胺的聚集态结构和热性能等进行了研究。孙并臻等^[9]以间苯二甲酸、癸二胺和 11-氨基十一酸为单体,通过熔融缩聚合成了半芳香透明间苯二甲酰癸二胺-氨基十一酸共聚酰胺,并对其流变性能进行了研究。但这些半芳香族透明聚酰胺的 UV 耐受性和冲击性较差,为了改进这一缺点,笔者以脂环族二胺 2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)

联系人: 胡国胜,教授,博士生导师,主要从事高分子材料的合成、改性以及高性能化研究

收稿日期: 2014-09-01

(DMDC)、癸二酸和 11-氨基十一酸为原料,采用熔融缩聚的方法合成了透明癸二酰 [2,2'-二甲基-4,4'-亚甲基双(环己胺)]-11-氨基十一酸共聚酰胺 (PADMDC10/11),并对其进行了相关研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DMDC:工业级,深圳市业旭实业有限公司;

癸二酸:工业级,山西省孝义市开元油脂实业有限公司;

11-氨基十一酸:工业级,太原中联泽农化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高压反应釜:WDF-1型,威海自控反应釜有限公司;

乌氏黏度计:1835型,上海隆拓仪器设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:FTIR-4800S型,日本岛津公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC822e型,瑞士Mettler公司;

分光光度计:UV-2550型,日本岛津公司。

1.3 实验方法

(1) PADMDC10 盐的制备。

将 238 g DMDC, 202 g 癸二酸以及 500 mL 去离子水加入到装有搅拌装置的三口烧瓶中,边搅拌边升温,在 70℃ 条件下反应 4 h。反应完全后,将得到的悬浮液冷却到室温,以便盐的沉淀析出,最后滤出沉淀物,使用蒸馏水清洗 3 次,烘干沉淀物,得到 410 g 白色的 PADMDC10 盐。

(2) 透明 PADMDC10/11 的制备。

将得到的 PADMDC10 盐与 11-氨基十一酸按照物质的量之比为 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 和 60:40 的比例混合均匀,将混合物分别放入不同的试管内并压实,随后将试管放入高压反应釜中,在高压反应釜内加入 15 mL 去离子水。用氮气置换釜内空气 10 次,使反应物处于氮气氛围的保护下,置换结束后,通氮气至压力为 0.2 MPa。加热升温,控制升温速率,使其在 1.5 h 内升温到 220~225℃,控制釜内压力为 1.4~1.7 MPa。保温保压 2 h。之后开始缓慢放气至常压,并缓慢升温至 285~295℃,在此条件下反应 2 h 后,抽真空反应 1 h,待反应釜冷却到室温,取出产物,即得到透明 PADMDC10/11。

1.4 性能测试

特性黏度测试:称取 0.125 g PADMDC10/11 样品置于 25 mL 容量瓶中,加入 15~20 mL 浓度为 98% 的浓硫酸,待样品完全溶解后,在 25℃ 条件下定容至 25 mL,然后使用乌氏黏度计测量溶液的流经时间,选取 3 次误差在 0.2 s 内的流经时间,取其平均值。按式 (1) 计算特性黏度^[10]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C} \quad (1)$$

式中:[η]——特性黏度;

η_{sp} ——增比黏度;

η_r ——相对黏度;

C——制备溶液的浓度。

FTIR 测试:采用溴化钾压片法制样。

DSC 测试:称取 2.4 mg 样品,在氮气氛围保护下,以 10℃/min 的升温速率升温至 300℃。

透光率按 GB/T 2410-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 特性黏度测试

PADMDC10 盐含量对透明 PADMDC10/11 的特性黏度的影响如图 1 所示。

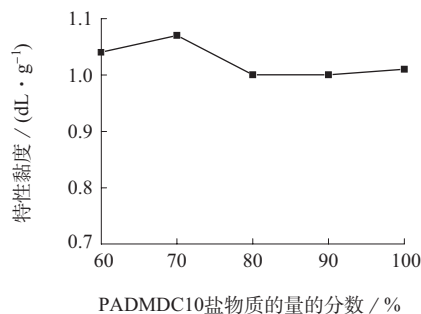


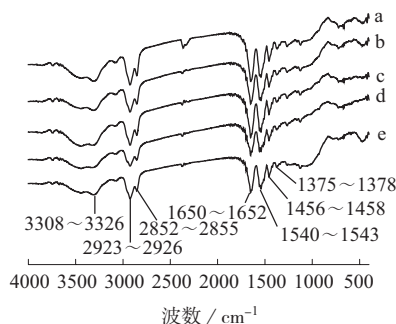
图1 PADMDC10 盐含量对透明 PADMDC10/11 特性黏度的影响

由图 1 可以看出,在相同工艺条件下,当 PADMDC10 盐物质的量的分数由 60% 增加到 100% 时,透明 PADMDC10/11 的特性黏度相差不大,都在 1.0 dL/g 左右。这是因为聚合温度为 285~295℃ 时, PADMD10/11 重复单元中的两个脂肪族环和侧取代基对氨基的反应活性影响较小;虽然 PADMDC10 盐的含量不同,但 PADMDC10/11 的分子链都具有较高的运动能力,端氨基和端羧基相互靠近并且反应速率相同,即 PADMDC10 盐的含量不同时, PADMDC10/11 的聚合速率相同,因此得到的透明 PADMDC10/11 的特性黏度相近。

2.2 FTIR 测试

图 2 为 PADMDC10 盐含量对透明 PADMDC10

/ 11 FTIR 的影响。



PADMDC10 盐物质的量分数:

a—60%; b—70%; c—80%; d—90%; e—100%

图2 PADMDC10 盐含量对透明 PADMDC10 / 11 FTIR 的影响

由图2可以看出,在 $3308 \sim 3326 \text{ cm}^{-1}$ 区域内是酰胺 N—H 键的伸缩振动吸收峰;在 $2923 \sim 2926 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2852 \sim 2855 \text{ cm}^{-1}$ 区域内是两个较强的特征吸收峰,分别为亚甲基的不对称和对称伸缩振动吸收峰;在 $1650 \sim 1652 \text{ cm}^{-1}$ 区域内是 C=O 键的伸缩振动吸收峰(酰胺 I 带);在 $1540 \sim 1543 \text{ cm}^{-1}$ 区域内为 C—N 键的伸缩振动和 N—H 键的弯曲振动的组合吸收峰(酰胺 II 带);在 $1456 \sim 1458 \text{ cm}^{-1}$ 区域内为亚甲基的弯曲振动吸收峰;在 $1375 \sim 1378 \text{ cm}^{-1}$ 区域内为 C—N 键的伸缩振动和 C—H 键的面内弯曲的组合吸收峰(酰胺 III 带)。这些特征吸收峰的出现证明产物中有酰胺基团生成,说明 PADMDC10 盐和 11-氨基十一酸反应生成了酰胺产物。

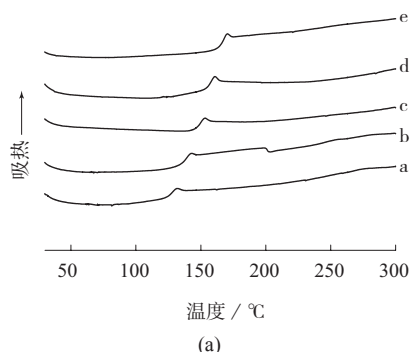
2.3 DSC 测试

图3为 PADMDC10 盐含量对透明 PADMDC10 / 11 熔融和结晶曲线的影响。

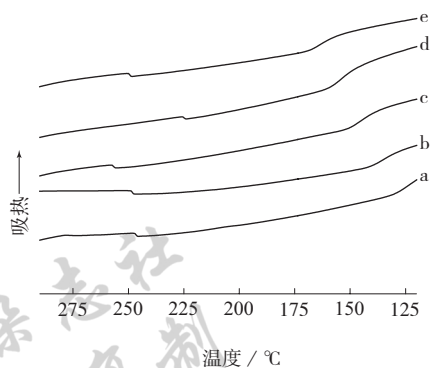
由图3可以看出,透明 PADMDC10 / 11 没有出现熔融峰和结晶峰,只在图3a中出现了玻璃化转变。说明随着 11-氨基十一酸的加入,透明 PADMDC10 / 11 没有形成晶区,为非晶态。聚合时选用的单体 DMDC 使 PADMDC10 / 11 的分子链中引入了大量的侧取代基和半刚性的脂肪族环结构,这些侧取代基和脂肪族环结构使分子链的规整性降低、空间位阻增加,阻止了结晶的生成。

由图3a可以看出,透明 PADMDC10 / 11 的熔融曲线在 $120 \sim 170^\circ\text{C}$ 范围内出现了一个台阶。这是因为试样的热容在玻璃化转变温度(T_g)前后并不一致,当温度达到 T_g 后,试样的热容增加,吸收更多的热量,使基线向高温方向偏移。

T_g 的确定方法:取 T_g 前后的两条外推基线,两



(a)



(b)

PADMDC10 盐物质的量分数:

a—60%; b—70%; c—80%; d—90%; e—100%

a—熔融曲线; b—结晶曲线

图3 PADMDC10 盐含量对透明 PADMDC10 / 11

熔融和结晶曲线的影响

条外推基线的中线与曲线的交点对应的温度即为试样的 T_g 。以此确定的透明 PADMDC10 / 11 的 T_g 如表1所示。

表1 透明 PADMDC10 / 11 的 T_g

PA DMDC10 盐物质的量分数 / %	$T_g / ^\circ\text{C}$	$[\eta] / (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
100	165	1.01
90	156	1.00
80	147	1.00
70	135	1.07
60	126	1.04

由表1可以看出,当 PADMDC10 盐物质的量分数由 60% 增加到 100% 时,透明 PADMDC10 / 11 的 T_g 由 126°C 逐渐提高到 165°C 。这是因为随着 PADMDC10 盐含量的增加,透明 PADMDC10 / 11 分子链中半刚性的脂肪族环结构所占比例上升,使 PADMDC10 / 11 分子链的柔顺性下降,链段的运动变得困难,链段运动需要更多能量,表现为透明 PADMDC10 / 11 的 T_g 提高。PADMDC10 盐的含量越高, PADMDC10 / 11 的耐热性越好。

2.4 透光率测试

PADMDC10 盐含量对透明 PADMDC10 / 11

透光率的影响如图4所示。

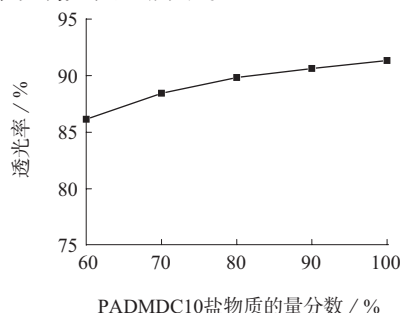


图4 PADMDC10盐含量对透明PADMDC10/11透光率的影响

由图4可以看出,透明PADMDC10/11的透光率在90%左右,与聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯的透光率(90%~92%)接近,证明合成的PADMDC10/11具有优异的透明性能。当PADMDC10盐物质的量分数由60%增加到100%时,透明PADMDC10/11的透光率由86.2%逐渐上升到91.4%。这是因为PADMDC10盐用量增加时,PADMDC10/11分子链中引入了更多的侧取代基和脂肪族环结构,由11-氨基十一酸所组成的具有较强结晶能力的链段所占比例变小,导致PADMDC10/11的结晶能力变弱,透光率上升。

3 结论

(1)以DMDC、癸二酸和11-氨基十一酸为原料,采用熔融缩聚的方法成功合成了透明PADMDC10/11。

(2)当PADMDC10盐的含量不同时,透明PADMDC10/11的聚合速率及特性黏度相近。

(3)透明PADMDC10/11是非晶态的,其 T_g 在126~165℃之间,PADMDC10盐的含量越高,PADMDC10/11的耐热性越好。

(4)透明PADMDC10/11的透光率为86.2%~91.4%,具有优异的透明性能。提高PADMDC10盐的含量,会使透明PADMDC10/11的结晶能力变弱,透光率提高。

参考文献

- [1] Wang W Z, Zhang Y H. Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides[J]. Express Polym Lett, 2009, 3(8):470-476.
- [2] Annett L, Philippe Bussi, Philippe Blondel. Blends of transparent amorphous polyamides based on diamines and on tetradecanedioic acid and semicrystalline polyamides:US, 20110135860[P]. 2011-06-09.
- [3] 李新法. 一种半芳香族透明聚酰胺材料及其制备方法:中国, 103435796A[P]. 2013-12-11.
Li Xinfu. Semi-aromatic transparent polyamide material and preparation method thereof:CN, 103435796A[P]. 2013-12-11.
- [4] Wang Wenzhi, Wang Xianwen, Li Ruixue. Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4):2036-2042.
- [5] 蒋爱云, 郑帅, 王红, 等. SA型透明聚酰胺的固相后缩聚[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(6):11-13.
Jiang Aiyun, Zheng Shuai, Wang Hong, et al. The solid state post polycondensation of SA type transparent polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(6):11-13.
- [6] 蒋爱云, 赵磊, 李新法, 等. 固相缩聚半芳香透明聚酰胺的流变性能[J]. 塑料, 2012, 41(1):81-82, 66.
Jiang Aiyun, Zhao Lei, Li Xinfu, et al. The rheological behavior of semi-aromatic transparent polyamide prepared by solid state polycondensation[J]. Plastics, 2012, 41(1):81-82, 66.
- [7] 蒋爱云, 赵磊, 李新法, 等. SA型透明聚酰胺的聚集态结构和热性能研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(2):20-22.
Jiang Aiyun, Zhao Lei, Li Xinfu, et al. Morphology and thermal property of SA-type transparent polyamide[J]. China Plastics, 2012, 26(2):20-22.
- [8] 蒋爱云, 屈良俊, 陈永方, 等. 固相后缩聚SA型透明聚酰胺的热机械性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(6):64-66, 70.
Jiang Aiyun, Qu Liangjun, Chen Yongfang, et al. Thermal mechanical properties of SA type transparent polyamide synthesized by solid state polycondensation[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(6):64-66, 70.
- [9] 孙并臻, 胡国胜, 李迎春, 等. 透明PA10I/11的制备及流变性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(11):38-41.
Sun Bingzhen, Hu Guosheng, Li Yingchun, et al. Study on rheological properties of transparent PA10I/11 and its preparation [J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(11):38-41.
- [10] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 第3版. 北京:化学工业出版社, 2007.
Jin Riguang, Hua Youqing. Polymer Physics[M]. 3rd ed. Beijing:Chemical Industry Press, 2007.

我国首次牵头制定塑木国际标准

江苏省经信委10月13日披露,在近日于美国夏威夷召开的国际标准化组织塑料标准化技术委员会第63届年会上,由南京聚隆科技股份有限公司牵头制定的ISO N1271国际标准《天然纤维热塑性复合材料——铺板和楼梯板跨距承载值的确定方法》正式立项。这是我国提出的第一个塑木国

际标准项目。

ISO N1271标准草案根据专家意见修改后,将于2015年提交ISO网络工作平台进行国际投票,正式国际标准预计2016年完成并发布。

今年前8个月,聚隆科技的塑木销量已超过去年全年,预计今年销售额将超过1亿元。(中国化工信息网)