

聚联苯醚二甲酰十三碳二胺的合成与表征

彭 军, 邓程方, 李艳花

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 以联苯醚二甲酸和十三碳二胺为原料, 经成盐、预聚合和固相聚合 3 个步骤, 合成了新型长碳链和较高分子量的半芳香尼龙聚联苯醚二甲酰十三碳二胺 (PA13O)。利用红外光谱图和核磁谱图对其结构进行了确认, 用 DSC 和 TG 研究了其耐热性能, 并测定了聚合物的物理力学性能, 将其与聚对苯二甲酰壬二胺 (尼龙 9T, 也称 PA9T) 和尼龙 46 的物理力学性能进行了对比。结果表明, 聚联苯醚二甲酰十三碳二胺的力学性能与 PA9T 和 PA46 的物理力学性能相近, 是一种新型的耐热工程塑料。

关键词: 聚联苯醚二甲酰十三碳二胺; 热性能; 力学性能

中图分类号: SQ323.6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)03-0020-04

Synthesis and Physical and Mechanical Property Study of Poly(Tridecanediamine Diphenyl Ether Dicarboxylic Acid)

Peng Jun, Deng Chengfang, Li Yanhua

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Poly(tridecanediamine diphenyl ether dicarboxylic acid)(PA13O) with long carbon chains and high molecular weight was synthesized by salt forming, prepolymerization, solid-state polymerization of diphenyl ether dicarboxylic acid with 1,13-tridecanediamine consequently. The chemical structure was confirmed by infrared spectrum, nuclear magnetic resonance. The physical and mechanical properties of PA13O are measured, and the properties of the polyamide are compared with those of PA9T and PA46. The results show that the mechanical properties of PA13O are similar to those of PA9T and PA46, so PA13O is a promising heat resistant engineering plastic.

Key words: Poly(tridecanediamine diphenyl ether dicarboxylic acid); thermal property; mechanical property

0 引言

半芳香尼龙因具备优异的刚性、耐热性能、尺寸稳定性等优点, 特别适合生产一些耐热部件、薄壁产品。目前, 国外已工业化生产的半芳香尼龙有 PA6T, PA9T 及其共聚物^[1-3], 但是这些产品的价格较贵; 近年来, 国内也有部分研究人员开展了对于半芳香尼龙的研究, 如郑州大学等的科研工作者对此

开展了一系列研究^[4-6], 但相对较少, 且尚无工业化应用的报导。因此, 开发耐热性能、加工性能和强度优良, 并且价格低廉的半芳香尼龙具有很重要的研究意义和应用价值。

根据已有的相关研究^[7], 可以十三碳二胺和联苯醚二甲酸为原料, 经成盐、预聚合、固相聚合 3 个步骤, 合成分子量较高的聚联苯醚二甲酰十三碳二胺 poly(tridecanediamine diphenyl ether dicarboxylic acid),

收稿日期: 2010-10-28

作者简介: 彭 军 (1985-), 男, 湖南新化人, 湖南工业大学硕士生, 主要从事热塑性弹性体和尼龙合成与性能研究,

E-mail: pengjun00@126.com

简称PA13O。PA13O是一种主链含有联苯环和长链亚甲基的新型半芳香尼龙。由于PA13O主链上联苯环的存在,使得材料的耐热性能和刚性得到了提高,而长链亚甲基则会赋予材料一定的柔顺性和可熔融加工成型性,因此,PA13O是一种很有前景的高性能耐热性塑料,特别适用于制作耐高温的工程塑料和特种包装材料等方面。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十三碳二胺,工业品,淄博广通化工有限公司生产,且经减压蒸馏精制;联苯醚二甲酸,工业品,武汉有机材料所生产,且经乙酸重结晶精制;浓硫酸、乙醇,分析纯,天津市登峰化学试剂厂生产;蒸馏水,自制。

高压不锈钢聚合釜,GSHA-5型,山东威海行雨化工试验器械有限公司生产;固相聚合试验釜,GLA-15D型,山东威海行雨化工试验器械有限公司生产。红外光谱分析仪,NICOLET-460型,美国Nicolet公司生产;超导核磁共振仪,Bruker DPX-400型,德国Bruker公司生产;差示扫描量热仪,NETZSCH DSC-204型,德国耐驰仪器制造有限公司生产;热分析仪,NETZSCH TG-209型,德国耐驰仪器制造有限公司生产;乌氏黏度计,上海越磁电子科技有限公司生产;万能材料试验机,UNM6000型,深圳三思纵横科技股份有限公司生产。

1.2 PA13O的制备

在三口烧瓶中加入1 mol联苯醚二甲酸和适量的蒸馏水,水浴加热并搅拌,然后缓慢加入1 mol十三碳二胺的乙醇溶液,控制反应温度在85~90℃,直至反应液的pH在7.0~7.5,加热回流1~2 h后冷却到室温,即得PA13O盐溶液。

将制得的PA13O盐溶液加入聚合釜中,密封,将系统抽真空,充CO₂,循环3次以确保釜内空气被排除干净。再将聚合釜加热至预定温度230℃后,保压1.5~3 h,然后均匀放气至常压,反应1 h后出料,即得PA13O预聚体。

将所制得的PA13O预聚体在真空条件下烘干6 h后放入固相聚合试验釜中,抽真空至10 Pa,控制温度在240℃条件下反应16 h,测量物料反应前后的特性黏度。反应前测得物料的特性黏度为2.1 dL·g⁻¹,反应16 h后,其特性黏度基本不变。反应超过20 h后,因高温老化作用,其特性黏度有所降低,分子量也有所下降,因此,本文所有试样都采用反应16 h后

出料的高分子量PA13O。

1.3 PA13O的测试与表征

1.3.1 光谱测试

利用红外光谱分析仪测试PA13O的傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR),采用KBr压片法;¹H-NMR测试在超导核磁共振仪上进行,且以CF₃COOD为溶剂,四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS)为内标^[8]。

1.3.2 热分析

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测试在差示扫描量热仪上进行,N₂气氛,升温速率为10.0 K/min;

热重分析(thermo-gravimetric analysis, TG)测试采用NETZSCH TG-209型热分析仪,N₂气氛,升温速率为10.0 K/min^[8]。

1.3.3 黏度测试

用乌氏黏度计测定PA13O的特性黏数,按照国标聚酰胺黏数测定方法(GB/T 12006.1—1989)进行,并以浓硫酸为溶剂。

1.3.4 物理力学性能测试

在万能材料试验机上测试PA13O的物理力学性能,并按GB/T 1033—1986的要求测定其密度,按GB/T 1633—2000的要求测定其变形温度,按GB/T 1843—1996的要求测定其冲击性能,按GB/T 1040—1992的要求测定其拉伸性能,按GB/T 9341—2000的要求测定其弯曲性能,按GB/T 9342—1988的要求测定其洛氏硬度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图1所示为实验所得PA13O的红外光谱图。

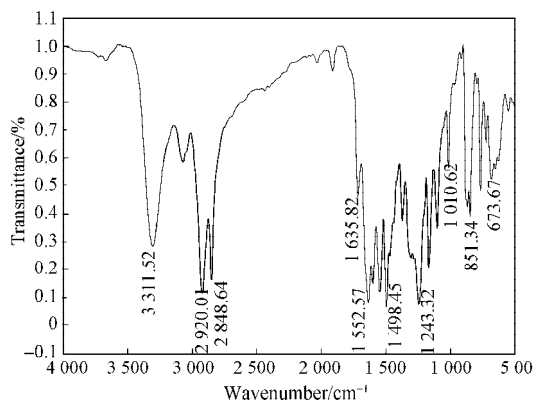


图1 PA13O的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of PA13O

在图1所示的红外光谱图中,谱带归属如下:在

3 311.52 cm^{-1} 处出现仲胺N—H的伸缩振动吸收峰,在2 920.01 cm^{-1} 处是N—H和C—N伸缩振动吸收峰的组合倍频,2 848.64 cm^{-1} 处为亚甲基伸缩振动吸收峰,在1 635.82 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺C=O基的伸缩振动峰,1 243.32 ~ 1 552.57 cm^{-1} 处是N—H弯曲振动和C—N伸缩振动的组合,1 010.62 cm^{-1} 处是C—CO的伸缩振动,673.67 ~ 851.34 cm^{-1} 处是联苯环上次甲基的弯曲振动。

图2所示为测试所得PA130的核磁谱图。

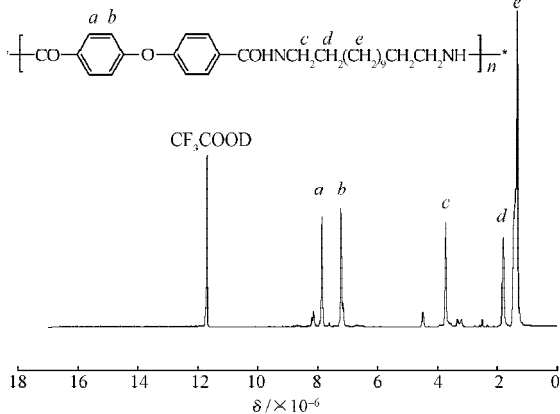


图2 PA130的核磁谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PA130

由图2可知,PA130分子链含有多种不同的氢原子, δ 在 $7.6 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6}$ 之间,是苯环上和酰胺键相邻(4H)的质子峰; δ 在 $7.0 \times 10^{-6} \sim 7.2 \times 10^{-6}$ 之间,是和苯环上和酰胺键不相邻(4H)的质子峰; δ 在 $3.6 \times 10^{-6} \sim 3.8 \times 10^{-6}$ 之间是和酰胺键相邻的亚甲基上(4H)的质子峰; δ 在 $1.7 \times 10^{-6} \sim 1.9 \times 10^{-6}$ 之间是和酰胺键次相邻的亚甲基上(4H)的质子峰; δ 在 $1.2 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ 之间是分子链上其它亚甲

表1 PA130与其它尼龙性能比较

Table 1 Comparison of the physical and mechanical properties of PA130 and other polyamides

尼龙	密度/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲模量/GPa	冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	洛氏硬度/HRR
PA130	1.14	294	87.0	20	2.0	5.0	94
PA46	1.18	294	102.0	200	3.2	-	123
PA9T	1.14	308	92.0	20	2.6	-	94

从表1可看出,PA130具有较好的力学性能,其拉伸强度、弯曲弹性模量和断裂伸长率与PA9T相近,其耐热性(熔点)稍低于PA9T而与PA46一致,所以PA130是一种综合性能较好的新型耐热工程塑料,在电子电器、汽车工业、特种包装行业方面将有广泛的应用。

2.4 溶解性

表2为PA130在不同溶剂中的溶解性。

基上的质子峰; $\delta=11.6 \times 10^{-6}$ 处是溶剂三氟乙酸的峰。由于酰胺基团中的氢质子属于活泼氢,其归位因被氧化而产生高场的苯胺型以及低场的硝基苯型而有所移动,在谱图上显示为宽矮峰,由红外光谱图和核磁谱图分析,可以确认合成的PA130的分子结构。

2.2 热性能

所制得PA130的TG和DSC测定曲线如图3所示。

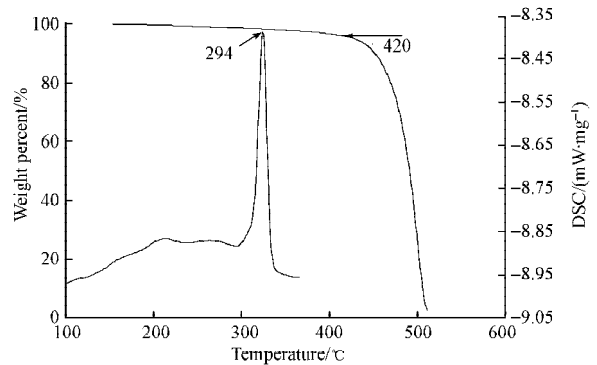


图3 PA130的TG和DSC曲线

Fig. 3 TG and DSC melting curve of PA130

从图3中可以看出,所制得PA130的熔点为294 $^{\circ}\text{C}$ 。通过TG曲线分析,可以得出PA130的起始降解温度约为420 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可见,聚合物主链上引入了刚性的联苯环结构,从而降低了大分子链的柔顺性,提高了聚合物的耐热性能,合成的半芳香尼龙具有比一般脂肪族尼龙要高的熔融温度和起始降解温度。

2.3 力学性能

将所得PA130注射成型后,分别进行拉伸、弯曲、冲击试验,所得测试结果见表1。

表2 PA130的溶解性

Table 2 The solubility of PA130

溶剂	N,N-二甲基甲酰胺	N-甲基吡咯烷酮	二甲基亚砷			
溶解性	-	-	-			
溶剂	间甲酚	吡啶	甲苯	三氯甲烷	浓硫酸	三氟乙酸
溶解性	-	-	-	-	+	+

注:“-”不溶,“+”可溶。

由表2可看出,PA130不溶于N,N-二甲基甲酰

胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、间甲酚、吡啶、甲苯和三氯甲烷等常用的极性有机溶剂, 仅能溶于强极性质子酸如浓硫酸和三氟乙酸。由此可见, PA13O 具有良好的耐溶剂性能。

3 结语

本研究以联苯醚二甲酸和十三碳二胺为原料, 经成盐、预聚合和固相聚合 3 个步骤成功制备了新型高分子量的半芳香尼龙 PA13O。用红外和核磁谱图表征了 PA13O 的分子结构, 并研究了其物理机械性能, 结果发现, PA13O 的力学性能与 PA9T 和 PA46 的一致; 通过分析 PA13O 在不同溶剂中的溶解性能, 发现所制得的产品具有良好的耐溶剂性。因而, 所制备的半芳香尼龙 PA13O 是一种较有前景的耐热工程塑料。

参考文献:

- [1] Wang Xiaochun, Zheng Qiang, Du Libo, et al. Influence of Preparation Methods on the Structures and Properties for the Blends between Polyamide 6co6T and Polyamide 6: Melt-Mixing and In-Situ Blending[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2008, 46: 201-211.
- [2] Endo M, Morishima Y, Yano S, et al. Miscibility in Binary Blends of Aromatic and Alicyclic Polyamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 3971-3978.
- [3] Uddin A J, Ohkoshi Y, Gotoh Y, et al. Influence of Moisture on the Viscoelastic Relaxations in Long Aliphatic Chain Contained Semiaromatic Polyamide, (PA9-T) Fiber [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41: 2878-2891.
- [4] 高丽君, 刘民英, 赵清香, 等. 聚对苯二甲酰十二碳二胺的热降解过程与机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (6): 129-132.
Gao Lijun, Liu Mingying, Zhao Qingxiang, et al. Thermal Degradation Process and Mechanism of Poly (Dodecamethyleneterephthalamide) [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18 (6): 129-132.
- [5] 裴晓辉, 赵清香, 刘民英, 等. 双苯环长碳链半芳香尼龙的合成与表征[J]. 塑料工业, 2005, 33 (1): 7-9.
Pei Xiaohui, Zhao Qingxiang, Liu Mingying, et al. Synthesis and Characterization of Two New Semi-Aromatic Polyamides [J]. China Plastics Industry, 2005, 33 (1): 7-9.
- [6] Wang Wenzhi, Wang Xianwen, Li Ruixue, et al, Environment-Friendly Synthesis of Long Chain Semiaromatic Polyamides with High Heat Resistance[J]. Journal Applied Polymer Science, 2009, 114 (4): 2036-2042.
- [7] 王佩刚, 顾雪萍, 冯莲芳. 半芳香尼龙合成工艺研究进展[J]. 合成技术及应用, 2006, 21(4): 29-33.
Wang Peigang, Gu Xueping, Feng Lianfang. Progress in the Synthesis Technique of Semi-Aromatic Polyamides[J]. Synthetic Technology and Application, 2006, 21(4): 29-33.
- [8] 彭 军, 邓程方, 李艳花. 不同相对分子质量 PTMG 合成聚醚酯的表征与性能研究[J]. 包装学报, 2011, 3(1): 53-56.
Peng Jun, Deng Chengfang, Li Yanhua. Preparation and Characterization of Terpoly(Ester-Ether) Synthesized with PTMG of Different Molecular Weight[J]. Packaging Journal, 2011, 3(1): 53-56.

(责任编辑: 廖友媛)