

量可达 20,000。我们也曾用癸二酸做分子量调节剂，用量为单体的 1/125 克分子。多次试验结果，调节剂效果不大。不用调节剂，分子量仍可稳定^[14]。此外在 15 升反应釜中进行缩聚，不用调节剂，得到分子量为 26,000 的聚合物，收率达 84%。

聚合物在 288°C 熔融纺丝，卷绕速度 280 米/分，在 120°C 牵伸 4.5 倍，得到性能良好的尼龙-9 复丝，纤度为 77 袋。

我们对聚壬酰胺和尼龙-9 纤维进行了各种表征和性能测试工作。

X-线衍射，用铜 K_{α} 单色 X-线照射尼龙-9 纤维，其衍射图如图 1。与河本央的结果相似，证明尼龙-9 只有 α -和 β -两种晶体结构^[10]。



图 1 尼龙-9 的 X-线衍射图

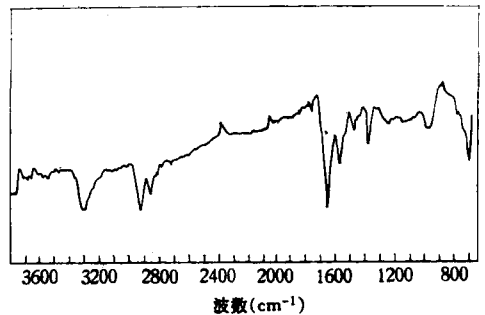


图 2 聚壬酰胺的红外光谱

聚壬酰胺的红外光谱如图 2。其中 1650 cm^{-1} 为 Amide I ($>\text{C}=\text{O}$)； 1560 cm^{-1} 为 Amide II ($-\text{NH}-$)； 690 cm^{-1} 峰表明样品是 α -型。

我们进行了聚壬酰胺的核磁共振谱测定，其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图尚未见文献报道。溶剂为 CF_3COOD ，聚合物的谱图见图 3。

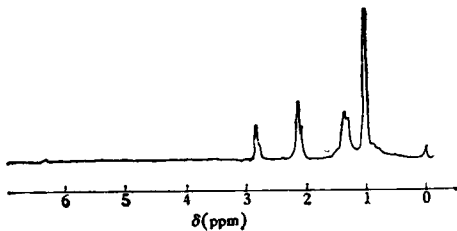


图 3 聚壬酰胺的 $^1\text{H-NMR}$ 谱化学位移 δ (ppm):

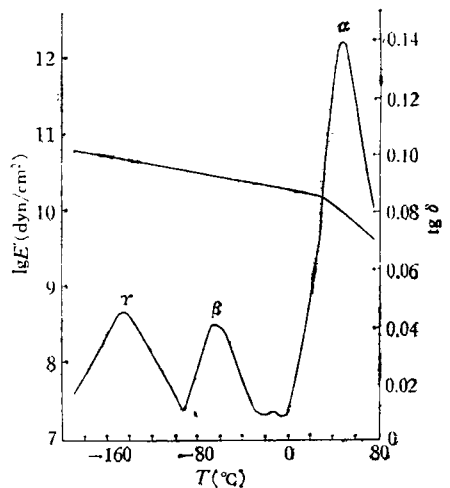


图 4 聚壬酰胺动态粘弹性性能

河本央^[9]在 $-50-150^\circ\text{C}$ 范围内对尼龙-9 纤维测定了动态粘弹性，发现在 48°C 附近，动态模量急剧下降，我们在 $-190-80^\circ\text{C}$ 间测定聚合物本体的粘弹谱，结果见图 4（仪器：日本岩本 N-VES 型）。从图 4 可见，动态弹性模量 E' ，在 30°C 附近随着温度增高而急

剧下降。损耗正切值 $\text{tg } \delta$ 出现 γ -、 β -和 α -三个峰。 γ -峰表征分子链中 $-\text{CH}_2-$ 的曲柄运动。 β -峰表征非氢键偶合酰胺链运动。 α -峰表征分子主链运动,可以看出,聚合物的 tg 为 46°C 。

对于聚合物和纤维的热性能的测定热分析 DTA 和热失重 TG 的结果分别见图 5 和图 6。图 5 表明,纤维的熔点为 210°C , 聚合物熔点为 213.6°C 。从图 6 可以看出,聚壬酰胺和尼龙-9 的热稳定性很好,从 395°C 开始分解,到 422°C 才有显著的失重。

我们还测定了聚壬酰胺在各个不同温度的流动曲线,见图 7,可以看出聚壬酰胺有较好的流动性能,有利于加工成型。

其它物理机械性能的结果分别见表 1 和表 2。表 1 为聚壬酰胺本体与其它聚酰胺的性能比较,表 2 为尼龙-9 纤维与各种聚酰胺纤维性能的比较。

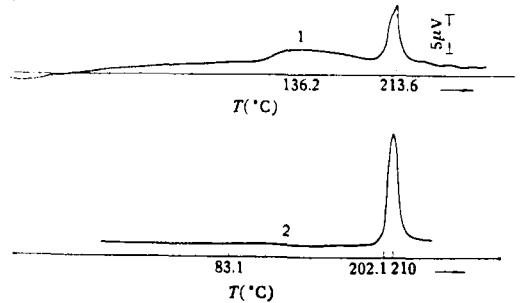


图 5 聚壬酰胺和尼龙-9 的 DTA 分析
 N_2 气中, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $\pm 50\mu\text{V}$, 250 mm/hr .
 1 聚壬酰胺; 2 尼龙-9

表 1 几种聚酰胺(本体)的物理机械性能*

聚酰胺	6	6,6	11	12	9	
					文献值	实测值
熔点($^\circ\text{C}$)	215	255	186	177	211	213.6
比重	1.13—1.14	1.14—1.15	1.04	1.02	1.08	1.05
硬度 (Rockwell)	R 114	R 118	R 100	R100	—	15**
吸水 (23 $^\circ\text{C}$, 24hr) (%)	1.9	1.5	0.29	0.27	0.35	—
抗张屈服强度 (kg/cm^2)	740	780	371	343	448	539
抗张断裂强度 (kg/cm^2)	690	600	323	379	443	440
断裂延伸(%)	200	60	230	230	180	120
弹性模量 (kg/cm^2)	2.6×10^4	3.2×10^4	1.25×10^4	1.8×10^4	—	$0.97-1.21 \times 10^4$
抗弯强度 (kg/cm^2)	1250	1300	650	590	752	847
Izod 冲击强度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$)	3.1	3.9	5.1	5.1	—	15.3**b
热变形温度 (66psi)($^\circ\text{C}$)	185	190	166	140	—	199
分解温度($^\circ\text{C}$)	310—380	310—380	—	—	—	395
比热 ($\text{cal}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$)	0.46	0.4	0.58	0.62	—	0.487
介电常数 (60 Hz)	5.3	6.0	4.0	4.2	—	3.73**c
损耗因子 (60 Hz)	0.01	0.03	0.05	0.04	—	0.0186**c
介电强度 (KV/mm)	31	15.4	28	33	—	15

* 聚酰胺性能数据引自文献 [8]、[15]、[16] 下同; **a Brinell 硬度; **b Charpy 试验 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$); **c 50 Hz.

从表 1 可以看出,聚壬酰胺强度低于聚酰胺-6,6 和-6,但比聚酰胺-11 和-12 的抗张、弯曲强度均高。吸水率略高于聚酰胺-11,却远低于-6。热稳定性远比聚酰胺-6 和-6,6 为好。聚壬酰胺具有优良的加工性能,回料重新成型次数可达 10 次以上,性能不变。而其它聚酰胺一般回料一、二次强度即显著下降。聚壬酰胺最突出的优点是它的耐磨性和

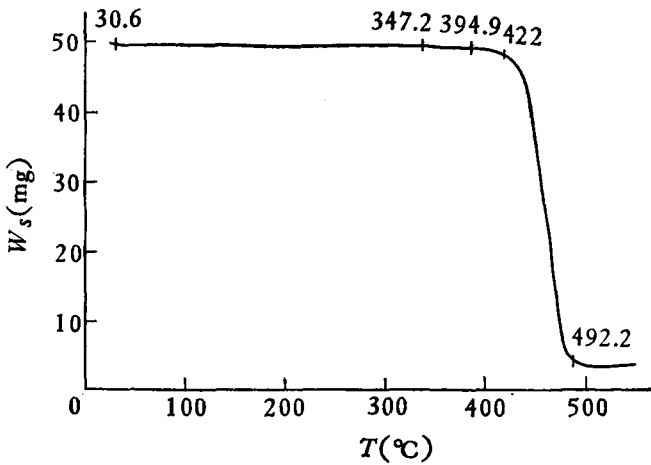


图6 聚壬酰胺的 TG 测定 N_2 气中, $10^\circ C/min$, 样品重 49.90 mg

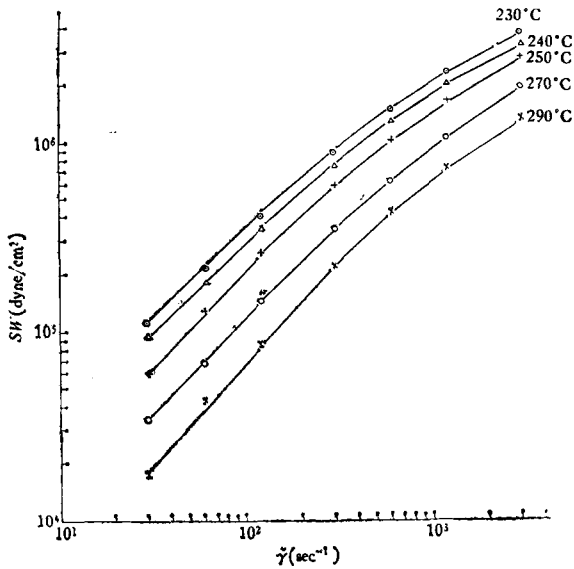


图7 聚壬酰胺在不同温度时的流动曲线

极高的双弯曲数,此外它还比较轻柔、比重小、手感好。

实 验 部 分

1. 单体制备

(a) 癸二酸单乙酯合成

癸二酸 50.5 克,癸二酸二乙酯 45.2 克,乙醇 19.6 克(克分子比为1:0.7:1.3),放入 250 毫升三颈瓶中,加入 0.5—1 毫升浓硫酸,回流 4 小时。水洗,然后用硫酸钠水溶液洗到无酸性,再水洗。减压蒸馏,以 $182-187^\circ C/6mm$ 馏分为产物,重 68—73 克,产率 70—75%。

(b) 癸二酸单酰胺的合成

癸二酸单乙酯 23 克与 34% 氨水 96 毫升,放入 200 毫升圆瓶中,木塞封口,在 $30^\circ C$

表2 几种聚酰胺纤维的物理机械性能

尼龙纤维	6	6,6	7	11	9	
					文献值	实测值
熔点(°C)	228	255	235	194	215	210
比重	1.137	1.14	1.108	1.107	1.09	1.058
抗张强度 (65RH, 32°C) (g/d)	4.0—6.8	3.0—6.0	4.8—5.3	5.7	4.8	5.08**
延伸 (65RH, 32°C)(%)	23—45	26—45	22—26	17	40	14.4**
起始模量 (g/d)	25—35	27—40	—	—	—	34.1
湿强度 (g/d)	3.6—6.2	2.6—5.2	4.0—4.6	4.5	4.1	5.15
湿延伸(%)	28—47	30—70	23—27	60	40	18.6
吸水率 (65RH 21°C)(%)	4.4	4.2	—	0.9	1.5	1.56
吸水汽 (65RH 21°C)(%)	4.4	—	5.2	1.5	2.8	1.58
最高双折射	—	—	0.058	—	0.064	0.042
耐磨损	2300	—	2028	—	—	7216**
双弯曲(到断裂) 45d	2900	—	4000	—	40000	332100**
双弯曲(到断裂) 264.7d	1700	—	3500	—	—	—

* a 在 65% RH, 20°C 测定; *b 在 LEY-2 上测定, 自磨损, 负荷 14g; *c 纤度 77d.

放置 3—4 天. 温热除去多余的氨. 用稀盐酸酸化, 蒸干后以乙醇重结晶, 至熔点 124—126°C, 得无色晶体 16 克, 产率 80%.

(c) 9-氨基壬酸的制备

癸二酸单酰胺 51.5 克溶于冰冷的 130 毫升 40% 氢氧化钠和 150 毫升水中, 冰浴至 0°C. 剧烈搅拌, 缓慢加入计量的新配制的次氯酸钠水溶液, 使氯与单酰胺克分子比为 1:1. 嗣后继续搅拌 50 分钟, 保持在 5°C 以下. 移去冰浴, 在 2—3 分钟内迅速加热到 45°C, 此时反应液自行升温. 当温度开始下降时, 立即用稀盐酸酸化到 pH = 2. 放置候冷, 滤去沉淀物. 滤液小心地中和到 pH = 7, 在冰箱中放置过夜. 滤出晶体, 用蒸馏水重结晶, 得产物 31 克 (产率 70%) 从水中再结晶一次, 熔点 186—187°C.

元素分析:	C	H	N
计算值,	62.37	10.98	8.09
	62.34	11.04	8.02

2. 聚合反应

(a) 实验室规模

9-氨基壬酸 17.3 克与 5 毫升水调成糊状, 放在聚合管中. 通入缓慢氮气流. 在油浴中缓慢加热到 105°C. 水汽去净后, 快速升温到 260°C, 保持此温度 3—4 小时, 冷到室温, 得到白色角质状物. 用电位滴定法于热苯甲醇中测定分子量, 约为 20000—23000.

(b) 放大量

9-氨基壬酸 4 公斤, 蒸馏水 800 毫升, 放在 15 升不锈钢高压釜中. 慢慢升温, 约在 4.5 小时升温到 210°C, 压力为 13 公斤/厘米², 维持压力在 12—13 公斤/厘米² 2 小时, 在 220°C 缓慢放气, 并升温到 260°C. 约在 1.5 小时后达到常压, 在常压下维持 1.5 小时, 然后压出铸带造粒, 聚合物收率 84%, 分子量达 26100, 适于纺丝.

3. 纺丝

用熔融纺法, 纺丝设备为: 螺杆 $\phi = 20$ mm, 转速 34 转/分, 计量齿轮泵 2.4 ml/转, 转速 5 转/分。喷丝板 0.4 mm \times 12 孔。

纺丝操作: 聚合物切片预处理, 750mm 减压下 100°C 干燥 14 小时。

纺丝温度, 288°C ; 卷绕速度 280 米/分。热板温度 120°C , 后牵伸倍数 4.5 倍。油剂选用复丝油剂配方。所得尼龙-9 纤维的纤度为 77 袋。

致谢: 本项工作中 9-氨基壬酸的缩聚及尼龙 9 纺丝分别由江苏省清江化工研究所和中国科学院广州化学研究所协助进行, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Mark, H. et al. "Collected Papers of W. H. Carothers on High Polymeric Substances", Wiley-Interscience, New York, 1940.
- [2] Dolton, E. K., *Ind. Eng. Chem.*, 1942, 34, 53.
- [3] Coffman, D. D. et al., *J. Polym. Sci.*, 1945, 3(1), 85.
- [4] 大槻广, 高分子, 1956, 5, 18.
- [5] Nesmeyanov, A. N. et al., *Chem. Techn. (Berlin)*, 1957, 9(3), 139.
- [6] Monerief, R. W. "Man-Made Fibers". Newnes-Butterworths, London, 1975, p. 1056.
- [7] Miller, W. R. et al., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 1971, 10(4), 442.
- [8] Perkins, R. B. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1975, 52(11), 473.
- [9] 河本央, 高分子化学, 1965, 22(242), 337.
- [10] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics", Academic Press, New York, Vol. 1, 1973, p. 131.
- [11] Matsubara, I. et al., *Polymer*, 1966, 7(5), 199.
- [12] 中国科学院化学研究所尼龙-9 研究小组, 工作报告, 1959.
- [13] Sweeny, W. and Zimmermon, J., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Mark, H. ed. John Wiley, New York, Vol. 10, 1969, p. 576.
- [14] 王葆仁, 毕先同, 高分子通讯, 1964, 6, 931.
- [15] Anon, *Plast. Technol.*, 1980, 26(6), 337.
- [16] 伊藤公正, "プラステツワテータハニドブツワ", 工业调查会, 1980, p. 431.

THE PREPARATION AND SPINNING OF POLYPELARGON-AMIDE AND THE STUDIES OF STRUCTURE AND PROPERTIES

Wang Baoren, Wang Yuhuai and Wang Youxiong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

9-Amino-pelargonic acid was synthesized from sebacic acid through mono-esterification, ammonolysis and Hofmann's degradation. The monomer was polycondensed both in 15 g and in 4 kg scale, by heating at 260°C for 3—4 hours. The molecular weight of the polymer attained 20000—26000. The polymer was spun into nylon-g fiber at 288°C and drawn at 120°C to 4.5 times its length. The structure and the properties of the polymer and the fiber were determined by various methods, which included X-ray diffraction, IR, NMR, dynamic viscoelastic, DTA, TG, viscous flow, etc. The outstanding features of the nylon-g fiber are its wearability, double flexural times.