

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.006

# 对苯二甲酸间苯二甲胺盐共聚改性 PA6 的制备及性能

张英伟<sup>1</sup>, 杨威<sup>2</sup>, 易勇<sup>1</sup>, 黄安民<sup>3</sup>, 杨军<sup>3</sup>

[1. 湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南株洲 412007; 2. 博戈橡胶塑料(株洲)有限公司, 湖南株洲 412001;  
3. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007]

**摘要:** 为了提升聚酰胺(PA)6的耐热性能和力学性能, 选用间苯二甲胺(MXDA)和对苯二甲酸(PTA)为原材料, 先合成对苯二甲酸间苯二甲胺盐(MXDA-T 盐), 再与己内酰胺共缩聚, 制备得到一系列 MXDA-T 盐改性 PA6 树脂。傅里叶变换红外光谱测试结果表明 MXDA-T 盐链段成功引入 PA6 分子主链中; 树脂相对黏度测试结果表明 MXDA-T 盐具有较高的反应活性, 可获得相对黏度较高的 MXDA-T 盐改性 PA6 树脂; 热重测试结果表明随着 MXDA-T 盐用量的增加, MXDA-T 盐改性 PA6 树脂的热稳定性逐步提升; 动态力学热分析和差示扫描量热分析的结果表明, 随着共聚组分中 MXDA-T 盐用量增加, MXDA-T 盐改性 PA6 树脂的熔融和结晶温度降低, 玻璃化转变温度提高, 当 MXDA-T 盐组分质量分数为 20% 和 30% 时, 聚合物由半结晶态转变为非晶态; 力学性能测试结果表明随着共聚组分中 MXDA-T 盐用量的逐步提升, 改性 PA6 树脂的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度均呈现出先减后增的变化趋势, 当 MXDA-T 盐的质量分数为 30% 时, 改性 PA6 树脂的力学性能最佳。

**关键词:** 聚酰胺 6; 对苯二甲酸间苯二甲胺盐; 共聚改性; 耐热性能; 力学性能

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0035-05

## Preparation and Performance of Modified Polyamide 6 Copolymerized with m-Xylylenediamine Salt of Terephthalic Acid

Zhang Yingwei<sup>1</sup>, Yang Wei<sup>2</sup>, Yi Yong<sup>1</sup>, Huang Anmin<sup>3</sup>, Yang Jun<sup>3</sup>

[1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. BOGE Rubber & Plastics (Zhuzhou) Co., Ltd., Zhuzhou 412001, China; 3. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China]

**Abstract :** In order to improve the heat resistance and mechanical properties of polyamide (PA) 6, m-xylylenediamine (MXDA) and terephthalic acid (PTA) was selected as raw materials, then the MXDA salt of PTA (MXDA-T salt) first was synthesized, and then it was copolymerized with caprolactam to prepare a series of MXDA-T salt modified PA6 resins. The infrared spectrum test results indicate that the MXDA-T salt segment of polyamide is successfully introduced into PA6 molecular main chain. The relative viscosity test results of the resin indicate that the MXDA-T salt has high reaction activity and MXDA-T salt modified PA6 resin with high relative viscosity can be obtained. The thermogravimetric test results show that with the increase of the content of MXDA-T salt, the thermal stability of MXDA-T salt modified PA6 resin gradually improves. The results of dynamic mechanical thermal analysis and differential scanning calorimetry analysis show that with the increase of MXDA-T salt content in the copolymer component, the melt and crystallization temperature of MXDA-T salt modified PA6 resin decrease, and the glass transition temperature increases. When the content of MXDA-T salt reaches 20 wt% and 30 wt%, the polymer changes from semi crystalline to amorphous. The test results of mechanical properties show that with the gradual increase of the content of MXDA-T salt in the copolymer components, the tensile strength, bending strength, bending modulus, and notch impact strength of MXDA-T salt modified PA6 resin show a trend of first decreasing and then increasing. When the content of MXDA-T salt is 30 wt%, the mechanical properties of MXDA-T salt modified PA6 resin are the best.

**Keywords :** polyamide 6 ; m-xylylenediamine salt of terephthalic acid ; copolymerization modification ; heat resistance ; mechanical property

**通信作者:** 杨军, 教授级高级工程师, 主要从事高分子材料产品技术研究

**收稿日期:** 2023-03-10

**引用格式:** 张英伟, 杨威, 易勇, 等. 对苯二甲酸间苯二甲胺盐共聚改性 PA6 的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6):35-39.

Zhang Yingwei, Yang Wei, Yi Yong, et al. Preparation and performance of modified polyamide 6 copolymerized with m-xylylenediamine salt of terephthalic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 35-39.

聚酰胺(PA)是分子链上含有重复酰胺基团一类树脂的总称,其综合性能优异<sup>[1]</sup>,特别是在力学性能<sup>[2]</sup>、耐化学品性、耐候性<sup>[3]</sup>等方面相较于通用树脂具有明显优势,其产品品种具有多样性,代表性产品包含 PA6, PA66, PA1010, PA6T/6, PA9T, PA10T 等,应用领域亦十分广泛,可用于纤维纺丝<sup>[4]</sup>、薄膜包装<sup>[5]</sup>、工程塑料等各个领域<sup>[6]</sup>。

PA6是PA体系中产量和用途最大的一类,占比超过70%,其属于脂肪族聚酰胺,分子柔顺性较大,为了增大其强度,一般可通过添加无机纤维<sup>[7-8]</sup>、填料粒子<sup>[9-10]</sup>等方式,但这会在一定程度上导致材料韧性降低。将PA6单体与芳香族PA单体共聚,是解决这一问题的一种方法。韩冰等<sup>[11]</sup>通过溶液共聚的方法制备了半芳香共聚PA6T/6,并系统研究了共聚单体配比、共聚反应温度、时间等工艺因素对共聚物熔点、特性黏数和结晶性能的影响,结果表明,共聚物的特性黏数提高,熔点也得到小幅提升,影响共聚物熔点的主要因素是原料配比和聚合物链段的规整度,随着熔点升高,结晶热焓提高,结晶速率增快,结晶能力增强。笔者选用间苯二甲胺(MXDA)和对苯二甲酸(PTA)为原材料,先合成对苯二甲酸间苯二甲胺盐(MXDA-T盐),再与己内酰胺(CPL)共缩聚,制备得到一系列MXDA-T盐改性PA6树脂,研究了MXDA-T盐含量对改性PA6耐热性能和力学性能的影响,为PA6的共聚改性提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

己内酰胺:工业级,中国石化巴陵石化公司;

MXDA:工业级,鞍山七彩化学股份有限公司;

PTA:工业级,中国石化扬子石油化工有限公司;

苯甲酸:分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

高温高压聚合反应釜:FCF型,烟台科立化工设备有限公司;

注塑机:MA1200型,海天塑机集团有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET IS 10型,杭州明凯科技有限公司;

数字式自动黏度仪:IVS300-4型,杭州中旺科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC3型,梅特勒-托利多(科技)中国有限公司;

热重(TG)分析与动态力学热分析仪:MCR 702e MultiDrive型,上海安东帕有限公司;

万能试验机:ZBC7750-C型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:501J型,深圳万测试验设备有限公司。

### 1.3 试样制备

称取一定量的PTA加入去离子水中,搅拌使PTA分散,升温至50℃;保持搅拌然后缓慢加入MXDA液体,保持体系温度在50~80℃,直至体系pH达到7.5,得到MXDA-T溶液;将MXDA-T溶液置于-5℃的环境中放置12h,然后抽滤得到含有一定水分的MXDA-T盐,将之置于温度50℃、绝对气压1000Pa的环境下干燥6h,得到MXDA-T盐。再依据表1配方将一定量的CPL和MXDA-T盐投入反应釜中,并加入苯甲酸和去离子水,用高纯氮气置换反应釜内空气3~4次,升温至220℃,保持釜内压力1.2~1.5MPa,保温保压反应2h再升温至250℃,保持釜内压力1.5~2.0MPa,保压1.5h后,放气至0.1MPa,排空水汽后,逐步抽真空,使反应釜内减压至-0.07MPa,保压1.0h后,即得到MXDA-T盐改性PA6树脂。表1为MXDA-T盐改性PA6树脂配方设计,图1为MXDA-T盐改性PA6树脂的合成反应式。

表1 MXDA-T盐改性PA6树脂各组分质量分数 %

样品代号	CPL	MXDA-T盐	苯甲酸
PA6	99.8	0	0.2
c-PA6-1	94.8	5	0.2
c-PA6-2	89.8	10	0.2
c-PA6-3	79.8	20	0.2
c-PA6-4	69.8	30	0.2

注:聚合中还需添加全部原料质量20%的去离子水作为溶剂。

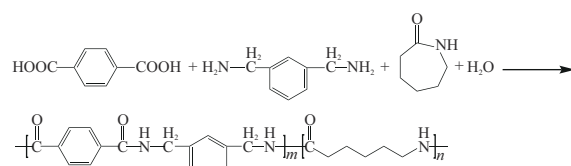


图1 MXDA-T盐改性PA6树脂的合成反应式

### 1.4 性能测试与表征

FTIR表征:将样品在80℃干燥箱中干燥2h,使用FTIR仪进行结构表征,参考标准为GB/T 6040-2019。

树脂相对黏度测试:将样品在80℃干燥箱中干燥24h,然后配置成0.005g/mL的浓硫酸溶液进行相对黏度测试,参考标准为ISO 307-2019。

TG测试:称取样品5~8 mg,在N<sub>2</sub>氛围中,以10 °C/min速率将样品升温至800 °C,参考标准为ISO 11358-1-2022。

DSC分析:测试条件为N<sub>2</sub>氛围中,设定升、降温速率均为10 °C/min,先升温至280 °C,然后降至20 °C,再升温至280 °C。

动态力学热分析:将MXDA-T盐改性PA6树脂样条恒温恒湿处理24 h,测试温度范围为-70~100 °C,参考标准为ISO 6721-5-1996。

拉伸强度和断裂伸长率测试:将样条置于恒温恒湿箱中处理24 h,测试时的拉伸速率为50 mm/min,参考标准为GB/T 1040.2-2006。

弯曲强度测试:将样条置于恒温恒湿箱中处理24 h,测试时的弯曲速率为2 mm/min,无挠度,参考标准为GB/T 9341-2008。

冲击强度测试:将样条置于恒温恒湿箱中处理24 h,测试时的冲击能量选择7.5 J,参考标准为GB/T 1043.1-2008。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MXDA-T盐改性PA6树脂的分子结构

运用FTIR对MXDA-T盐改性PA6树脂的分子结构进行表征,图2为MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的FTIR图。由图2可以看出,其谱图曲线基本相同。MXDA-T盐改性PA6在870 cm<sup>-1</sup>和1460 cm<sup>-1</sup>处还出现了MXDA,PTA结构中苯环的特征吸收峰,表明MXDA-T盐链段成功引入PA6的分子主链中。

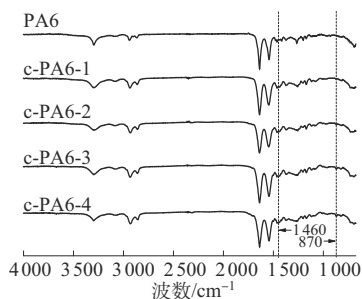


图2 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的FTIR图

### 2.2 MXDA-T盐改性PA6树脂的相对黏度

运用数字式自动黏度仪对MXDA-T盐改性PA6树脂的相对黏度进行表征,结果见表2。由表2可以看出,随着MXDA-T盐用量增加,树脂相对黏度逐渐下降,但下降幅度很小,MXDA-T盐质量分数为30%时,树脂相对黏度较普通PA6仅下降了3.94%,表明MXDA-T盐具有较高的反应活性,可获

得相对黏度较高的共聚PA树脂。但在相同的聚合工艺下,树脂相对黏度呈下降趋势,这可能是由于MXDA-T盐中的二元胺与二元酸的比例略大于1,对树脂有微弱的封端作用。

表2 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的相对黏度

项目	样品代号				
	PA6	c-PA6-1	c-PA6-2	c-PA6-3	c-PA6-4
相对黏度	2.79	2.77	2.75	2.70	2.68

### 2.3 MXDA-T盐改性PA6树脂的力学性能

对普通PA6和MXDA-T盐改性PA6的力学性能进行测试,结果见表3。由表3可知,随着共聚组分中MXDA-T盐用量的逐步增加,MXDA-T盐改性PA6的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度总体上均呈现出先减后增的变化趋势。这种现象可能是由于当共聚组分MXDA-T盐用量较少时,共聚对材料结晶性破坏明显,而苯环的刚性结构对材料性能提升作用还不明显。当共聚组分用量进一步提高时,由结晶被破坏导致的强度下降效果已经不显著,而苯环结构对材料刚性的提升开始出现明显效果。另外,结晶性聚合物在承受缺口冲击时容易因缺口处的裂纹延展而断裂,非晶聚合物则对缺口不敏感,在MXDA-T盐用量较高时,聚合物几乎不结晶,缺口冲击强度上升。综合结果是当MXDA-T盐的质量分数为30%时,MXDA-T盐改性PA6树脂的力学性能最佳,相比纯PA6,其拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度同时提高。但苯环使材料分子链之间滑移难度增加,拉伸时材料不易屈服变形,只发生脆性断裂,材料的断裂伸长率显著降低。

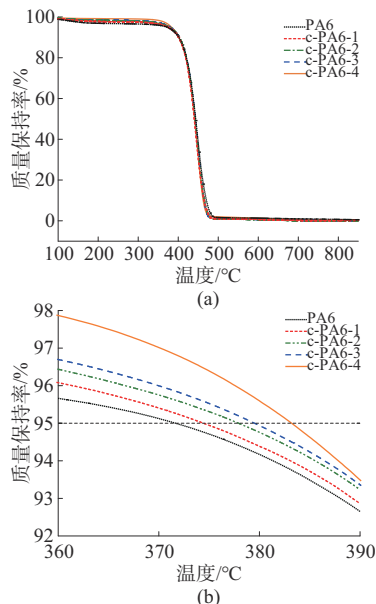
表3 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的力学性能

项目	样品代号				
	PA6	c-PA6-1	c-PA6-2	c-PA6-3	c-PA6-4
拉伸强度/MPa	71.9	72.2	71.6	75.98	78.84
断裂伸长率/%	89.1	78.1	4.3	4.5	7.5
弯曲强度/MPa	95.4	94.8	90.4	99.2	107.1
弯曲弹性模量/MPa	2388.8	2324.5	2227.0	2525.2	2623.5
简支梁无缺口冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )	161	162.46	118.3	165.45	162.63
简支梁缺口冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )	6.6	6.2	6.2	7.7	14.0

### 2.4 MXDA-T盐改性PA6树脂的热性能

通过TG分析考察MXDA-T盐改性PA6的热稳定性,如图3所示。图3表明,MXDA-T盐改性PA6树脂具有优异的热稳定性,在N<sub>2</sub>气氛下,其初始分解温度(失重5%的温度)≥370 °C,相比普通PA6均有

所提升,且随着MXDA-T盐用量的增大,MXDA-T盐改性PA6的初始分解温度和最大分解速率温度均逐步提升,这是由于大量苯环结构引入其分子主链中,使其热稳定性得到增强<sup>[12]</sup>。



a—整体TG曲线; b—360~390°C TG曲线

图3 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的TG曲线

采用动态力学热分析法进一步考查MXDA-T盐改性PA6树脂的热力学性能,如图4所示。图4结果表明,与普通PA6相比,随着MXDA-T盐用量的增大,其损耗角正切值的峰值位置逐渐提高,反映出材料玻璃化转变温度提高,同时峰强度也显著升高,这可能暗示着材料中非晶结构占比提高,即材料的结晶度降低<sup>[13-14]</sup>。

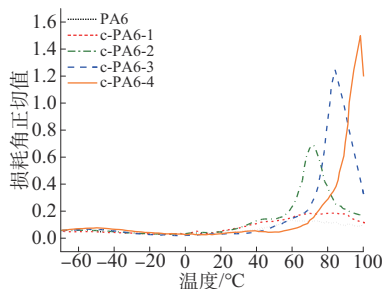


图4 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的损耗角正切值曲线

图5是普通PA6和MXDA-T盐改性PA6树脂在动态力学热分析测试中储能模量随温度变化的曲线。由图5发现普通PA6在玻璃化转变温度附近模量变化较小,因为PA6是一种半结晶性材料,结晶是提供其力学性能的主要因素,发生玻璃化转变前后模量变化较小。而MXDA-T盐改性PA6的结晶被破坏,玻璃化转变对其性能的影响显著增加<sup>[15]</sup>。

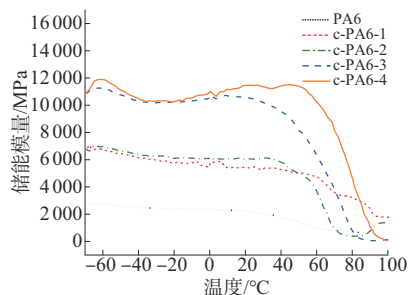


图5 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的储能模量曲线

最后使用DSC分析MXDA-T盐改性PA6树脂的结晶性,图6是普通PA6和改性PA6树脂的DSC降温曲线。由图6可以发现,随着MXDA-T盐组分用量增加,聚合物的结晶温度逐渐下降,结晶峰面积逐渐减小。PA6, c-PA6-1, c-PA6-2的结晶温度依次为167.3, 159.4, 136.4 °C,而聚合物c-PA6-3/4没有明显的结晶峰。图7是普通PA6和改性PA6树脂的DSC二次升温曲线。由图7可以发现与结晶过程相对应,随着MXDA-T盐组分用量增加,聚合物的熔融温度也逐渐下降,PA6, c-PA6-1, c-PA6-2的熔融温度依次为222.3, 214.5, 199.6 °C。聚合物c-PA6-3/4因为降温过程中没有结晶,因此也没有熔融峰,但其玻璃化转变较为明显,且DSC中显示的玻璃化转变温度与动态力学热分析测试接近。表明材料在MXDA-T盐组分质量分数达到20%后,已经不再是半结晶材料,而是一种非晶材料<sup>[16]</sup>。

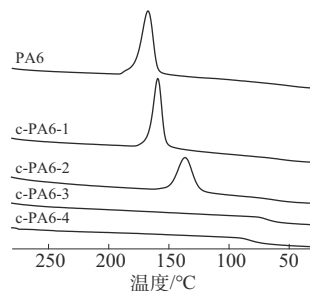


图6 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的DSC降温曲线

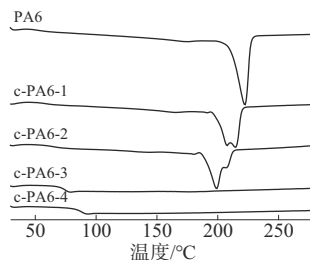


图7 MXDA-T盐改性PA6和普通PA6的DSC二次升温曲线

### 3 结论

(1) FTIR 测试结果表明MXDA-T盐成功引入到PA6分子链中,且其具有较高的反应活性,可获得

相对黏度较高的共聚PA树脂。

(2)力学性能测试结果表明,随着共聚组分中MXDA-T盐用量的逐步提升,MXDA-T盐改性PA6树脂的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度均呈现出先减后增的变化趋势;当MXDA-T盐的质量分数为30%时,MXDA-T盐改性PA6树脂的综合力学性能最佳。

(3)TG分析和动态力学热分析测试结果表明,随着MXDA-T盐用量的增大,MXDA-T盐改性PA6树脂的初始分解温度逐步提升。

(4)动态力学热分析和DSC分析结果表明,随着共聚组分中MXDA-T盐用量增加,MXDA-T盐改性PA6树脂的熔融和结晶温度降低,玻璃化转变温度提高,当MXDA-T盐组分质量分数达到20%后,聚合物由半结晶性转变为非晶性。

#### 参考文献

- [1] 董建勋,何泽涵,杨光杰,等.我国尼龙6和尼龙66发展研究[J].能源与环保,2018,40(6):162-164.  
Dong Jianxun, He Zehan, Yang Guangjie, et al. Study on development of nylon 6 and nylon 66 in China[J]. China Energy and Environmental Protection, 2018, 40(6):162-164.
- [2] 毛雄亮,宁佐龙,郁萍华,等.纳米云母改性聚酰胺6纤维的制备及其力学性能研究[J].现代纺织技术,2015,23(1):6-8,12.  
Mao Xiongliang, Ning Zuolong, Yu Pinghua, et al. Study on preparation and mechanical properties of polyamide 6 fiber modified with nano-mica[J]. Advanced Textile Technology, 2015, 23(1):6-8,12.
- [3] 汪灵骥,尹波,杨鸣波,等.氧化石墨烯对聚酰胺6热氧老化性能的影响[J].塑料工业,2018,46(4):68-71,97.  
Wang Lingji, Yin Bo, Yang Mingbo, et al. The influence of graphene oxide to thermal oxidative aging performance of polyamide 6[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):68-71,97.
- [4] 何建辉,宋新,冯美平,等.世界聚酰胺纤维产业链现状及发展趋势[J].合成纤维工业,2013,36(3):38-43.  
He Jianhui, Song Xin, Feng Meiping, et al. Status and development trend of world polyamide fiber industry chain[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(3):38-43.
- [5] 李志嘉,陈曦,林新土,等.国内食品领域聚酰胺薄膜的发展现状[J].食品安全质量检测学报,2018,9(12):3 034-3 039.  
Li Zhijia, Chen Xi, Lin Xintu, et al. Development of polyamide film in domestic food industry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(12):3 034-3 039.
- [6] 祁婷,肖岚,汪军,等.我国聚酰胺6产业链的发展现状[J].纺织导报,2021,7(4):50-54.  
Qi Ting, Xiao Lan, Wang Jun, et al. The development status of PA6 industrial chain in China[J]. China Textile Leader, 2021, 7(4):50-54.
- [7] 王艇.玻璃纤维增强聚酰胺性能的研究[J].化工技术与开发,2010,39(2):18-21.  
Wang Ting. Study on the properties of glass fiber reinforced polyamide[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2010, 39(2):18-21.
- [8] 陈光剑,宋玉兴,金学斌,等.连续玻璃纤维增强聚酰胺6复合材料的力学性能[J].工程塑料应用,2019,47(5):38-41,47.  
Chen Guangjian, Song Yuxing, Jin Xuebin, et al. Mechanical properties of continuous glass fiber reinforced PA6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):38-41,47.
- [9] 孙攀,刘国明,吕冬,等.埃洛石纳米管增强聚合物复合材料研究进展[J].中国科学:技术科学,2015,45(6):602-616.  
Sun Pan, Liu Guoming, Lyu Dong, et al. Recent advances in halloysite nanotubes reinforced polymer composites[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2015, 45(6):602-616.
- [10] 白露,王敏,杨红军,等.氧化石墨烯改性聚酰胺膜研究进展[J].无机盐工业,2021,53(10):15-21.  
Bai Lu, Wang Min, Yang Hongjun, et al. Research progress of graphene oxide modified polyamide membrane[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(10):15-21.
- [11] 韩冰,张声春,张春祥,等.半芳香共聚尼龙6T/6的合成与结晶性能研究[J].塑料工业,2013,41(9):21-23,59.  
Han Bing, Zhang Shengchun, Zhang Chunxiang, et al. Preparation and crystalline properties of semi-aromatic co-polyamide 6T/6[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9):21-23,59.
- [12] Yang K J, Liu Y L, Zheng Z K, et al. Synthesis and thermal degradation mechanism of a semi-aromatic copolyamide from renewable sources[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 203. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110089.
- [13] Ming Li. Synthesis, characterization and properties of semi-aromatic polyamide thermosets[D]. Delft, Netherlands: Delft University of Technology, 2017.
- [14] 孙鹏,姜其斌,王文志,等.半芳香共聚尼龙MXD6/6的制备与性能研究[J].塑料工业,2019,47(6):36-40.  
Sun Peng, Jiang Qibin, Wang Wenzhi, et al. Study on the preparation and properties of semi-aromatic MXD6/6 co-polymer[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(6):36-40.
- [15] 叶耀挺,杨克俭,陈林飞,等.半生物基耐高温尼龙5T/56制备及性能[J].工程塑料应用,2021,49(11):46-50.  
Ye Yaoting, Yang Kejian, Chen Linfei, et al. Preparation and properties of semi-biological high temperature resistant copolymer nylon 5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):46-50.
- [16] 易勇,张英伟,曹凯凯,等.半芳香共聚尼龙DT/6I的制备及其性能研究[J].塑料工业,2018,46(12):18-21.  
Yi Yong, Zhang Yingwei, Cao Kaikai, et al. Preparation and properties of semi-aromatic polyamide DT/6I[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(12):18-21.