

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.001

耐高温聚酰胺 PA10T 的聚合反应相态

代惊奇^{1,2},何波²,常欢^{1,2},张传辉^{1,2},曹民^{1,2},阎昆^{1,2}

(1. 金发科技股份有限公司企业技术中心,广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司,广东珠海 519050)

摘要:研究了不同反应温度与压力条件下,耐高温聚酰胺聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)聚合反应相态情况,通过在升温反应前预先向反应釜内充入一定压力氮气的方法提高反应压力,在此基础上对比了不同初始压力下 PA10T 聚合反应的温度和压力随反应时间的变化情况,并绘制了 PA10T 聚合反应温度-压力相图。结果表明,在设定的反应温度范围内(220~270℃),反应温度与压力对 PA10T 的相对黏度和端基含量影响很小;PA10T 聚合物溶液在 230~250℃范围内(尤其在 240℃时),处于热力学不稳定状态,在反应釜内长时间停留容易发生相分离,导致放料困难。通过降低反应温度至 220℃或提高反应温度至 260℃以上以及提高反应釜内初始压力两种途径,可大幅度延长相分离出现的时间,保持 PA10T 聚合物溶液处于均相状态,解决放料困难问题。

关键词:耐高温聚酰胺;聚对苯二甲酰癸二胺;聚合反应;温度;压力;相形态

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0001-05

Phase Behavior in Polymerization of High Temperature Polyamide PA10T

Dai Jingqi^{1,2}, He Bo², Chang Huan^{1,2}, Zhang Chuanhui^{1,2}, Cao Min^{1,2}, Yan Kun^{1,2}

(1. National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract: The phase behavior of high temperature polyamide poly(decamethylene terephthalamide) (PA10T) under different reaction temperatures and pressures were investigated. Through pre-filling the nitrogen with certain pressure into the reactor for improving reaction pressure before temperature reaction, the change conditions of reaction temperature and pressure with reaction time change in the polymerization of PA10T under different initial pressures were studied. The reaction temperature-pressure phase diagram of PA10T was carefully drew. The results show that, within the set range of reaction temperature (220~270℃), the reaction temperature and pressure has little effects on the relative viscosity and terminal group content of PA10T. The PA10T polymeric solution is thermodynamically unstable under the conditions of 230~250℃ (especially at 240℃), so solid-liquid separation is likely to occur if the solution is kept in the reactor under these conditions for a certain period of time, causing discharge problem. By using two methods: Decreasing the reaction temperature to 220℃ or increasing the reaction temperature over 260℃, and increasing the initial pressure in the reactor, the phase separation time can be extensively prolonged for solving the discharge problem.

Keywords: high temperature polyamide; poly(decamethylene terephthalamide); repolymerization; temperature; pressure; phase behavior

半芳香耐高温聚酰胺由脂肪族二胺和芳香族二酸,或芳香族二胺和脂肪族二酸缩聚而成^[1]。半芳香耐高温聚酰胺不仅保留了传统聚酰胺优异的力学性能、耐摩擦性能、耐有机溶剂等特点,而且随着苯环引入,耐热性能大幅度提高、吸水率明显降低

^[2-3]。随着电子电气、汽车、航空航天、军工等领域对塑料材料要求的不断提高,半芳香耐高温聚酰胺的市场需求急剧扩大。金发科技股份有限公司开发的聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T),其合成单体之一的癸二胺来源于蓖麻油,是一种新型的生物基半芳香

基金项目: 广州市科创委项目(2016201604030023)

通讯作者: 阎昆,博士,主要从事特种工程塑料研究 E-mail: yankun@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-02-01

引用格式: 代惊奇,何波,常欢,等. 耐高温聚酰胺 PA10T 的聚合反应相态[J]. 工程塑料应用,2018,46(4):1-5.

Dai Jingqi, He Bo, Chang Huan, et al. Phase behavior in polymerization of high temperature polyamide PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4): 1-5.

耐高温聚酰胺^[4]。PA10T具有更低的吸水率与更好的尺寸稳定性,特别适用于表面贴装技术、LED反射支架与汽车发动机周边零部件^[5-7]。

PA10T聚合过程通常以去离子水为分散介质,单体二胺和二酸在高温高压条件下进行缩聚反应,基本过程如下:首先在较低温度下进行成盐反应(一般不超过200℃),然后逐渐升高反应温度至220℃以上,此时反应釜内的压力为水的饱和蒸气压;达到预定温度后,开始排水,促使缩聚平衡反应向正方向移动;排水结束后,利用反应釜内的压力将物料快速排出,完成聚合反应^[8-11]。聚合过程中,物料的固含量随排水量增加而提高。排水结束后,物料固含量通常高达80%以上。如果对聚合反应温度、压力和反应时间控制不当,很容易导致物料发生相分离(即固液分离),进而引发物料结块、搅拌困难,最终难以放料^[12]。停机清理物料通常需要耗费一周以上,阻碍工业连续化生产。因此,对PA10T聚合反应阶段物料的状态进行研究与控制至关重要。

早在20世纪90年代初期,旭化成公司已着手研究了聚合反应条件对物料状态的影响^[13],研究发现,对于以己二胺为单体的聚酰胺,为控制反应在均相条件下进行,聚合反应温度 T 需满足 $(T_m-80\text{ }^{\circ}\text{C})<T<T_m$ (T_m 为树脂熔点),压力 P 需满足 $P_{\min}<P<(P_{\min}+15\text{ MPa})$ ($P_{\min}$ 是聚合物溶液开始结块的临界压力)。随后,EMS公司研究了熔点高于280℃的耐高温聚酰胺聚合反应条件,得到了相似的结论,即保证物料在均相条件下进行聚合反应,温度需满足 $235\text{ }^{\circ}\text{C}<T<260\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力需满足 $1.6\text{ MPa}<P<3.2\text{ MPa}$ ^[14]。2001年,杜邦公司深入研究了聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)相关体系物料聚合反应的临界状态^[15],研究发现在不同温度和压力条件下,物料发生凝固析出的时间有所不同,控制聚合反应在规定时间内完成,能够防止出现放料困难。

在已发表的相关文献中,半芳香耐高温聚酰胺聚合反应相态研究主要集中在PA6T相关体系,尚未有针对PA10T聚合反应相态研究的相关报道。目前,国内对于PA10T聚合反应研究处于初级阶段,聚合反应温度、压力对物料相形态的影响仍不明确。然而随着PA10T产品在电子电器与汽车领域不断扩张,树脂产能需求不断提高,明晰聚合反应条件对物料相形态影响、解决放料困难、实现工业化连续生产迫在眉睫。笔者研究了PA10T聚合反应的相态,确定了物料发生相分离的临界点,得到了不同反应温度、压力和

时间条件下的PA10T聚合反应相图,深化了对PA10T聚合反应的理解。通过精确控制反应条件,可以保持物料长时间处于均相状态,有效避免固体析出、发生放料困难,满足工业化生产要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,10-癸二胺:纯度>99.5%,无锡殷达尼龙有限公司;

对苯二甲酸:纯度99.99%,英国石油化学公司;

苯甲酸、次亚磷酸钠:分析纯,广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

20 L不锈钢反应釜:GSH/20-6.0型,威海化工机械有限公司;

全自动电位滴定仪:ZD-2型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

乌氏黏度计:NWC-4型,上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 PA10T聚合反应

针对PA10T的聚合反应,共设计10组实验,其中实验1~实验6反应过程相似,实验7~实验10反应过程相似,现分述如下。

对于实验1~实验6,其设定温度分别为220,230,240,250,260,270℃,其它反应条件类似。以实验1为例:在20 L不锈钢反应釜中加入2960 g对苯二甲酸,3200 g 1,10-癸二胺,82.8 g封端剂苯甲酸,6.2 g催化剂次亚磷酸钠和2550 g去离子水;抽真空、充氮气置换3次后,开始升温,物料温度达到180℃时开启搅拌,3 h后物料温度上升至220℃;在此温度下停留40 min后,开始排水;排水过程中,通过调节导热油温度,控制物料温度保持在220℃,排水总量为1650 g;排水结束后关闭排水阀,以恒定25 r/min速率搅拌8 h后打开底阀,通过反应自身的压力将物料喷出至不锈钢料罐中,得到反应产物。

对于实验7~实验10,在聚合反应开始前,提前向反应釜内充入氮气,控制反应起始压力在0.4 MPa左右,设定温度分别为220,230,240,250℃,其它反应条件和过程与实验1~实验4相同。

1.4 测试与表征

相对黏度测试:参照GB/T 12006.1-1989,采用乌氏黏度计在 $(25\pm0.01)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的98%浓硫酸中测量浓度为0.25 g/dL产物的相对黏度。

端基含量测试:采用全自动电位滴定仪滴定样品端基含量;取 0.5 g 聚合物试样,加苯酚 45 mL 及无水甲醇 3 mL,加热回流;试样完全溶解后,冷至室温,用已标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量;取 0.5 g 聚合物,加邻甲酚 50 mL,加热回流溶解,冷却至室温后迅速加入 400 μ L 甲醛溶液,用已标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

2 结果与讨论

实验 1~实验 10 聚合反应过程中的最高温度和压力以及相关结果见表 1。表 1 中,对于实验 1~实验 6,设定反应温度从 220℃ 升高至 270℃,压力从 2.22 MPa 升高至 5.65 MPa;对于实验 7~实验 10,在升温反应开始前,充入约 0.4 MPa 氮气,设定反应温度从 220℃ 升高至 250℃,压力从 2.63 MPa 升高至 4.44 MPa。从表 1 中可以发现,实验 1~实验 10 的聚合产物相对黏度变化很小(相对黏度变化幅度仅 ± 0.033),而端基含量随反应温度升高有所下降,但最大降幅未超过 10%。说明在相同的排水量情况下,反应温度与压力对反应聚合程度的影响可忽略不计。

表 1 不同温度与压力情况下 PA10T 的聚合反应结果

实验组号	初始压力 / MPa	最高温度 / °C	最高压力 / MPa	相分离时间 ^{b)} / min	端基含量 / (mol·t) ⁻¹		相对黏度
					氨基	羧基	
1	0	220.5	2.22	252	1 647	1 638	1.089
2	0	229.8	2.53	62	1 624	1 628	1.090
3	0	241.4	3.25	40	1 591	1 577	1.107
4	0	250.1	4.05	69	1 537	1 530	1.112
5	0	259.8	4.91	227	1 458	1 516	1.114
6	0	270.2	5.65	350	1 435	1 491	1.119
7	0.41	221.4	2.63	368	1 612	1 631	1.090
8	0.43	229.5	2.96	125	1 605	1 628	1.092
9	0.43	241.7	3.68	54	1 582	1 592	1.108
10	0.39	250.6	4.44	134	1 544	1 569	1.110

注:1) 恒速搅拌开始至物料发生相分离的时间。

2.1 常压反应情况

图 1 示出常压时(即初始压力为 0 MPa 时) PA10T 的聚合反应温度和压力随时间变化的情况。从图 1 可以看出, PA10T 整个聚合反应过程可以分为升温、恒温排水和恒速搅拌 3 个阶段。实验 1~实验 6 在升温 and 恒温排水阶段情况相似:反应体系在 120 min 左右升高至设定温度,然后通过调节导热油温度,控制反应体系温度恒定,并实施排水操作,整个恒温排水过程时间约为 240 min;此后,保持导热油温度不变,在恒定速率下进行搅拌。在恒速搅拌最初阶段,反应体系温度和压力均保持稳定,但经过一段时间后,反应体系温度和压力出现骤降情

况,并且对于不同实验组,出现骤降的时间点有所不同。整个骤降过程时间约 100 min,之后反应体系的温度和压力再次稳定。

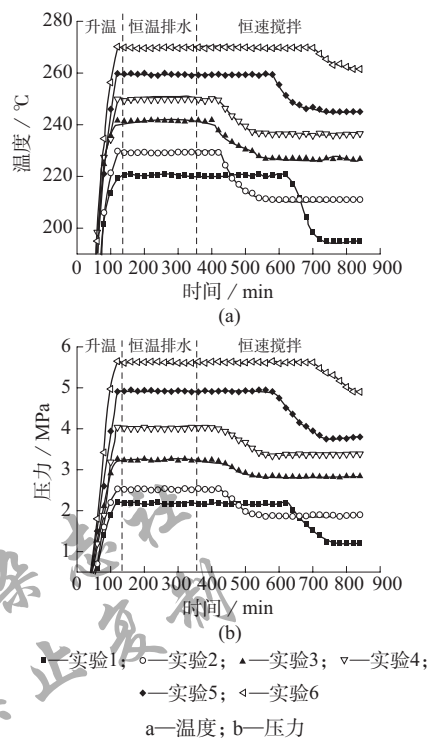
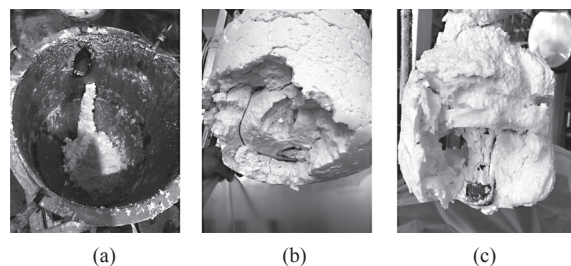


图 1 常压条件下 PA10T 聚合温度与压力随反应时间变化情况

在 PA10T 反应体系的温度和压力骤降后,待其稳定一段时间没有发生变化,打开反应釜底阀开始放料,发现接料罐中放出的物料量非常少,如图 2a 所示。拆开反应釜观察发现,反应釜内的物料已经固化,结成整块,并且物料由反应釜壁至中心位置呈层状分布,如图 2b 所示。进一步对结块物料进行破碎发现,靠近反应釜外壁位置结块物料堆积较为密实,而靠近中心搅拌桨位置物料堆积较为松散,如图 2c 所示。



a—反应釜放料情况; b—反应釜内物料固化结块情况;
c—反应釜内结块物料内部情况

图 2 PA10T 聚合反应末期出料情况

综上分析可知,在反应体系温度和压力骤降点时刻,物料开始发生相分离,这种相分离状态从反应釜壁向中心逐渐扩散,即靠近反应釜壁的物料最先

开始凝固结块(堆积也最为密实),反应釜中心位置物料最后才凝固(堆积最为松散)。随着相分离过程进行,反应体系温度和压力逐渐降低。当反应釜中的物料完全凝固后,体系的温度和压力再次达到恒定。

恒速搅拌情况下,反应体系物料发生相分离的时间列于表1中。从表1可以发现,反应体系温度和压力对发生相分离的时间有显著影响:反应体系设定温度在230~250℃、压力在2.53~4.05 MPa范围内(实验2~实验4),物料容易发生相分离,而进一步降低或升高设定反应温度和压力时,发生相分离的时间明显延长。当提高设定反应温度至270℃且压力为5.65 MPa时,恒速搅拌350 min后物料才开始发生相分离。

2.2 初始加压反应情况

为了进一步调查聚合反应压力对物料相分离情况的影响,在实验7~实验10中,开始升温反应前,在反应釜内充入约0.4 MPa氮气,以提高反应过程的压力。实验7~实验10反应体系的温度及压力随反应时间变化情况如图3所示,其中升温 and 恒温排水过程与实验1~实验4相似。

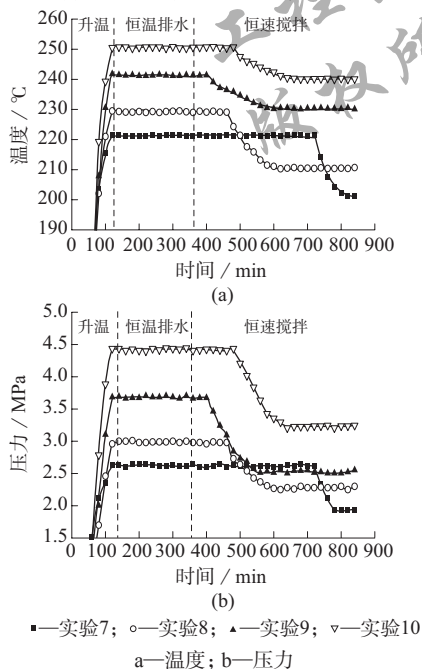


图3 初始加压条件下PA10T聚合温度与压力随反应时间变化情况

类似的,在恒速搅拌一段时间后,反应体系也出现了反应温度和压力骤降,并且出料情况与反应釜内物料状态与图2中的情况类似。但是从图3可以明显看出,对比实验1~实验4,同样的温度情况下,实验7~实验10从恒温搅拌开始至出现

温度和压力骤降的时间点明显延后,详细的相分离时间列于表1中。从表1可以看出,反应温度在240℃附近时,最容易发生相分离,但是随着压力从3.25 MPa提高至3.68 MPa,发生相分离时间从40 min延长至54 min。在其它3组相同温度对比实验中,也发现随着压力提高,发生相分离时间点有不同程度的延后。这说明,同样的反应温度条件下,提高反应过程压力,可以有效抑制物料发生相分离,延长物料处于均匀溶液状态的时间。

2.3 PA10T聚合反应相图

为了避免高温反应条件对树脂颜色与性能带来的劣化影响,半芳香耐高温聚酰胺的聚合反应温度通常控制在225~250℃^[16-17]。然而,先前研究结果显示,在此温度范围内,聚酰胺水溶液体系处于热力学不稳定状态,长时间停留易出现固液相分离情况^[15]。由上述实验结果可知,发生相分离的时间由反应温度与压力共同决定。

据实验1~实验10得到的相分离时间数据,可以绘制如图4所示的PA10T聚合反应温度-压力相图。图4中黑点旁边的时间为该反应温度和压力条件下,恒速搅拌开始至发生相分离所需的时间。将相分离时间相近的点用线相连,可以得到4条近似平行的曲线,表示在该曲线上的温度和压力点情况下,PA10T聚合物溶液发生相分离所需的时间分别约为60,120,240,360 min。从图4可以看出,对于PA10T聚合反应,在230~250℃温度范围内及物料水蒸气产生的自生压力条件下,聚合物溶液处于热力学不稳定状态,在反应釜内仅停留约60 min即发生相分离,形成大量结块。所以在此反应条件下,需缩短聚合物在反应釜内的停留时间,防止出现放料困难。除此之外,根据PA10T温度-压力相图可知,通过降低/提高设定反应温度,或者提高反应压力,可以大幅度延长相分离出现的时间,保持聚合物溶液处于均相状态,达到顺利放料的目的。

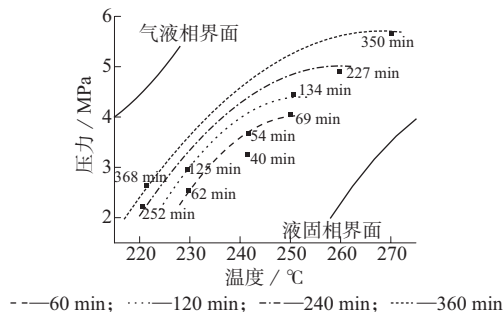


图4 PA10T聚合反应温度-压力相图

3 结论

(1) 研究不同反应温度与压力条件下 PA10T 的聚合反应情况,发现排水结束后,恒速搅拌一段时间,PA10T 反应体系的温度和压力出现骤降。导致该现象的原因是聚合物溶液发生了严重相分离,形成大量结块。

(2) 根据聚合物溶液出现相分离的时间,绘制 PA10T 聚合反应温度-压力相图。从相图中可以发现,PA10T 聚合物溶液在 230~250℃温度范围内,处于热力学不稳定状态,在反应釜内长时间停留容易发生相分离。解决方法有:a)降低反应温度至 220℃,或提高反应温度至 260℃以上;b)保持温度不变,通过预先充入一定压力的氮气等措施提高反应釜压力。通过这两种方式,可以大幅度延长相分离出现的时间,保持反应体系处于均相状态,解决放料困难的问题。

参考文献

- [1] Kohan M I. Nylon plastics handbook[M]. New York: Hanser Publishers, 1995.
- [2] Fink J K. 12-poly(phthalamide)s[M]//High performance polymers. New York: William Andrew Publishing, 2008: 391-422.
- [3] Kemmish D J. 3 semi-aromatic polyamides (polyphthalamides) [M]//Practical guide to high performance engineering plastics. Shropshire: iSmithers, 2011: 47-56.
- [4] 孙学科, 高红军, 麦堪成, 等. 基于 PA10T 的生物基耐高温聚酰胺的合成 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2): 1-5.
Sun Xueke, Gao Hongjun, Mai Kancheng, et al. Synthesis of bio-based heat-resistant polyamides based on PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2): 1-5.
- [5] Sun Xueke, Mai Kancheng, Zhang Chuanhui, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamides[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 130(2): 1 021-1 030.
- [6] Bushelman C, Singletary N J, Desio G P. Polyamide compositions for LED applications: US9862808[P]. 2018-01-09.
- [7] Shim I S, Lim J C, Song S H, et al. Polyamide resin composition with excellent reflectivity, heat resistance, and water resistance: US8957146[P]. 2015-02-17.
- [8] 王佩刚, 顾雪萍, 冯连芳. 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. Research progress in synthesis of semi-aromatic nylon[J]. Synthetic Technology and Application, 2006, 21(4): 29-33.
- [9] 万利, 冯连芳, 顾雪萍. 芳香族尼龙合成中国专利技术分析 [J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1 257-1 262.
Wan Li, Feng Lianfang, Gu Xueping. Chinese patent analysis of aromatic nylon's synthesis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(4): 1 257-1 262.
- [10] Vouyiouka S N, Karakatsani E K, Papaspyrides C D. Solid state polymerization[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2005, 30(1): 10-37.
- [11] 彭治汉, 施祖培. 塑料工业手册: 聚酰胺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Peng Zhihan, Shi Zupai. Handbook of plastic industry: Polyamide [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [12] Zhang C L, Wan L, Gu X P, et al. A study on a prepolymerization process of aromatic-contained polyamide copolymers PA(66-co-6T) via one-step polycondensation[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2015, 9(5): 512-521.
- [13] Fujii O, Ebara K. Highly white polyamide and production thereof: JP5170895[P]. 1991-12-25.
- [14] Liedloff H J, Schmid M. Process for producing precondensates of partially crystalline or amorphous, thermoplastically processable, partially aromatic polyamides or copolyamides: US5708125[P]. 1995-01-13.
- [15] Willis-papi J, Mutel T. Single-phase or multi-phase continuous polyamide polymerization processes: US6759505[P]. 2004-07-06.
- [16] Alzonne N, Briffaud T. Semi-aromatic polyamide preparation method: US15 / 535269[P]. 2017-11-09.
- [17] Rulkens R, Grolman E, POEL G A R V, et al. Process for producing a semi-aromatic semi-crystalline polyamide: US9556310[P]. 2017-01-31.

欢迎订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2018 年定价 15 元/期, 全年 180 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2018 年定价 15 元/期, 全年 90 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355