

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.003

半芳香共聚尼龙 6T/6 的合成与表征^{*}

张春祥^{1,2}, 冯志明¹, 张声春^{1,3}, 顾晓华², 韩冰^{1,2}, 张克杰¹

(1. 南京工程学院材料工程学院, 南京 211167; 2. 江苏省工业用化学纤维工程技术研究中心, 江苏张家港 215617;

3. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 采用尼龙 (PA)6T 盐 (对苯二甲酸己二胺盐) 和己内酰胺等通过溶液共聚法合成了系列半芳香共聚 PA6T/6, 通过傅立叶变换红外光谱、差示扫描量热仪对产物结构进行了表征。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、特性黏度等的影响规律。结果表明, 随着 PA6T 盐/己内酰胺物质的量比的增大, 共聚物的熔点呈现出先降低后增加的趋势。增加固相反应的温度与时间有利于共聚物特性黏度的增大, 优化的工艺条件为 190℃ 下固相反应 3 h。通过固相聚合来提高共聚物熔点的方法效果并不明显。

关键词: 半芳香共聚尼龙; 固相聚合; 表征

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0013-04

Preparation and Characterization of Semi-Aromatic Co-Polyamide 6T/6

Zhang Chunxiang^{1,2}, Feng Zhiming¹, Zhang Shengchun^{1,3}, Gu Xiaohua², Han Bing^{1,2}, Zhang Kejie¹

(1. School of Materials and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;

2. Research Center on Engineering Technology of Industrial Chemical Fibers, Zhangjiagang 215617, China;

3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Series of semi-aromatic copolyamides 6T/6 were synthesized via solution polymerization by using hexamethylenediamine salt of terephthalic acid (PA6T salt) and caprolactam as raw materials. The structure of obtained samples were characterized by fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. The influence of co-monomer ratio, polymerization temperature, polymerization time and other process factors on the melting point, intrinsic viscosity was discussed in detail. The results show that with increasing the amount of substance ratio of PA6T salt/caprolactam, the melting points of PA6T/6 show an increasing trend after the first reduction. The increase in the solid-phase reaction temperature and time is conducive to the increase of intrinsic viscosity. The optimum polymerization conditions are 190℃ for 3 h. The effect of solid-phase polymerization to raise the melting point of co-polyamide is not obvious.

Keywords: semi-aromatic co-polyamide; solid phase polymerization; characterization

半芳香共聚尼龙是在脂肪族聚酰胺分子链中引入部分芳香环所制备的一种新型聚酰胺树脂, 通常由芳香族二元酸、脂肪族二元酸、脂肪族二元胺、芳香族二元胺或其它聚酰胺单体的两种或多种共聚制备而成, 是高分子主链中既含有苯环, 也含有脂肪链的一种尼龙树脂^[1-6]。该类尼龙树脂 (PA) 既保持了脂肪族 PA 良好的加工流动性, 同时具有吸水率低、耐热性和力学性能提高的特点, 是介于通用 PA 和聚醚醚酮 (PEEK) 等耐高温工程塑料之间的一类高耐热性树脂, 特别适合生产一些耐热、耐磨及强度要求高的特殊部件, 在汽车发动机周边部件、电路板表面安装技术、航空航天、机械轴承保持架、压缩机阀片、兵器工业等领域有着广泛应用^[7-14]。T. F. Novitsky 等^[8]研究了 PA10T, PA12T 与 PA6T 的

共晶熔融行为, 得出当 PA6T 盐质量分数为 30% 时出现共晶熔点并达到其最小值。程晓敏等^[12]采用熔融缩聚法合成了 PA1212 与 PA12T 的新型半芳香尼龙, 对其结构、热降解过程及机理进行了研究, 表明 PA1212/12T 的降解为一步过程, 随着升温速率的增大, 平衡降解温度线性升高。王晓春等^[14]将一种半芳香的非晶尼龙共聚物溶解于熔融的己内酰胺中, 引发后者负离子开环聚合原位制备尼龙与非晶尼龙的共混物, 其强度与弹性模量显著提高。

^{*} 江苏省自然科学基金项目 (BK2011372), 江苏省高校自然科学基金项目 (11KJB430008), 南京工程学院人才引进基金项目 (YKJ201202, YKJ201209)

联系人: 韩冰, 高级工程师, 主要从事尼龙及其复合材料研究

收稿日期: 2013-08-02

笔者通过 PA6T 盐(对苯二甲酸己二胺盐)与己内酰胺溶液共聚的方式制备了系列半芳香共聚 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 PA6T/6 熔点、分子量等的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:工业级,湖南岳阳巴陵石化有限公司;

PA6T 盐:聚合级,市售;

次亚磷酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高压反应釜, GCF-5 型,威海景达化工机械有限公司;

固相聚合反应系统,自制;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: NEXUS870 型,美国 NICOLET 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC200 F3 型,德国耐驰公司;

乌氏黏度计:上海申立玻璃仪器有限公司。

1.3 试样制备

半芳香共聚 PA6T/6 由溶液共聚方法制备。首先将 PA6T 盐先配成浓度为 60% 的水溶液,以不同的质量比与己内酰胺混合均匀,添加一定量的催化剂,投入高压反应釜中,反复五次充放二氧化碳以置换釜内空气;然后封闭反应釜,开启搅拌,200℃ 下保压 3 h,接着 280℃ 下保压 2 h(如目标产物熔点超过 280℃,则反应条件调整为 310℃ 下保压 2 h)完成阶梯反应,反应过程中最高蒸气压力维持在 4.0 MPa,超过后自动泄压排气;阶梯反应完成后,如釜内压力仍较高,则维持 280℃ 或 310℃ 高温,轻开泄压阀,缓慢放出其中的水蒸气,待釜内蒸气压力下降至 0.05 MPa 时,关闭阀门;充二氧化碳使釜内压力回升至 0.15 MPa,开启底阀,从釜底细孔放料口放料,经水拉条切粒得到预聚物;将上述预聚物在 170℃ 固相聚合反应器中固相聚合,最终得到半芳香共聚 PA6T/6。

1.4 性能测试与表征

共聚物的特性黏度参照 GB/T 12006.1-2009 采用乌氏黏度计测定,所用溶剂为 96% 浓硫酸,试样浓度为 0.01 g/mL。

样品的组成与分子结构变化采用 FTIR 仪进行

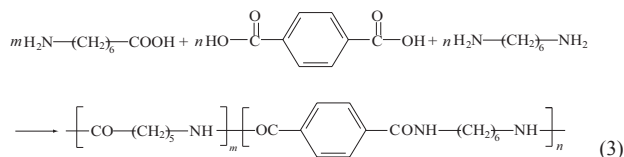
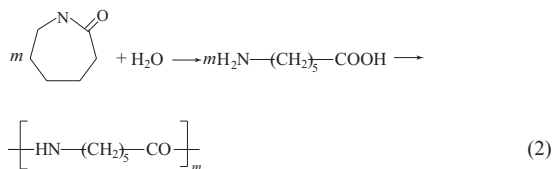
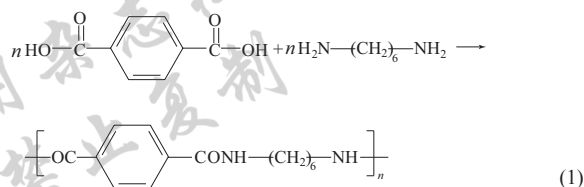
分析,将待测样品与 KBr 均匀混合、压片,测试的波数范围为 400~4000 cm⁻¹。

样品的熔点及熔融行为采用 DSC 仪在氮气气氛下测定,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 共聚反应机理分析

为合成高分子量的缩聚产物,需要保证聚合单体的等物质的量比,制备 PA6T 盐所用二元酸与二元胺的摩尔比为 1:1,但成盐加热过程中不可避免会有少量己二胺的挥发,因此加入稍过量的己二胺,盐溶液的 pH 值稍大于 7.0。具体为以下(1)~(3)式的聚合过程:(1)式为二元酸与二元胺反应成盐,经由缩聚后得到 PA6T 盐;(2)式为己内酰胺典型的开环与缩聚生成 PA6 的过程;(3)式为混合体系中己内酰胺的开环产物与 PA6T 盐生成 PA6T/6 的过程。



由于 PA6T 盐与己内酰胺竞聚率的差异,该共聚反应难以按照无规的方式进行,而是以嵌段共聚的方式进行,相对于 PA6T 盐而言,己内酰胺的聚合速度要高得多,最终得到的产物是两种单体的嵌段共聚物。

2.2 反应过程的红外光谱分析

通过红外光谱可以观察样品在整个合成过程中的反应机制。图 1 为所测样品的 FTIR 谱图。其中,己内酰胺和开环聚合而成的 PA6 的谱图中 2939 和 1551 cm⁻¹ 处的较强吸收峰分别归属于聚酰胺中典型的 N—H 伸缩振动与弯曲振动吸收峰。从己二胺、对苯二甲酸和 PA6T 盐的 FTIR 谱图可看出,成盐前后对应物质的结构发生了较大的变化,成盐后乙

二胺中 3345 cm^{-1} 处的 —NH_2 吸收峰消失, 2937 , 2857 cm^{-1} 处对应 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的吸收峰变得微弱, 对苯二甲酸中 $1686, 1420, 1290\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于 C=O 和 C—O 的振动吸收, 与乙二胺成盐后 C=O 振动吸收峰向低波数方向移动至 1641 和 1571 cm^{-1} 。图 1 中 PA6T/6 的红外特征吸收峰与 PA6 的基本类似, 波数 3310 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 N—H 键的吸收, 而 $2938, 2860\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应 PA 分子链中 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的振动吸收, 1638 和 1546 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酰胺基团的特征吸收, 相比 PA6T 盐, 吸收峰的强度大大增强。对苯二甲酸、PA6T 盐和 PA6T/6 曲线中 1500 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于苯环的振动吸收, 这与 PA6 的结构有所不同。以上分析表明有机小分子经由开环、成盐以及聚合过程生成了具有酰胺基及苯环结构的聚合物。

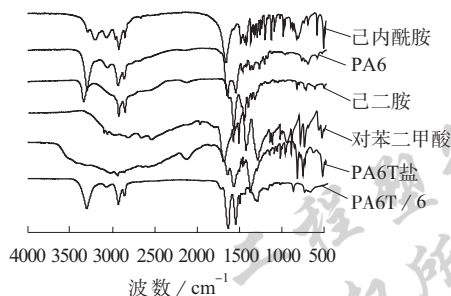


图 1 样品的 FTIR 谱图

2.3 原料配比对共聚物熔融的影响规律

将己内酰胺与 PA6T 盐以不同的原料配比, 按照 1.3 的制备工艺合成 PA6T/6, 采用 DSC 对其熔融行为进行测试, 并与 PA6 和 PA66 进行对比, 其典型的 DSC 曲线如图 2 所示。

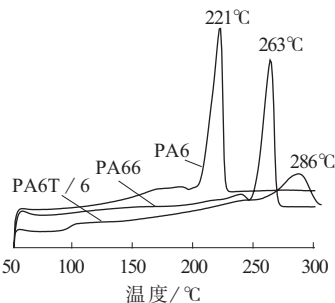


图 2 PA6, PA66 与 PA6T/6 的 DSC 曲线对比图

从图 2 可见, PA6 及 PA66 的熔融峰均为双重峰, PA6T/6 为单一峰, 这与材料结晶过程中结晶度和结晶完善程度有关。结晶条件的不同会形成晶片厚度和完善程度不同的聚合物晶体, 同时由于高分子链运动松弛时间长, 分子链的迁移速度慢, 也会使得高分子很难形成结构完整、尺寸统一的晶粒。

PA6T/6 的熔融峰的强度较弱, 可能与 PA6T/6 在结晶时倾向于形成结晶度较小、结晶完善程度较低的晶体有关。这表明所制备的共聚产物中特定比例的 PA6T 盐与 PA6 会对结晶产生阻碍作用, 降低具有较高完善结晶晶粒的尺寸和数目。

通过 DSC 也可获得不同共聚物的熔点。图 3 给出了原料配比对共聚物熔点的影响。

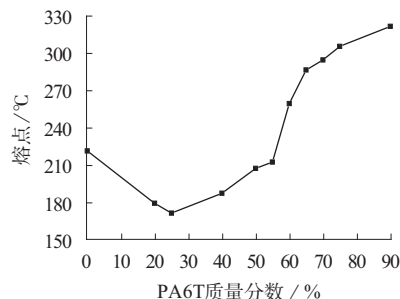


图 3 PA6T 盐含量对共聚物熔点的影响

从图 3 可见, 随着己内酰胺 / PA6T 盐比例的降低, 共聚物的熔点呈现出先降低后增加的趋势, 这是因为在一定的配比范围内, 共聚使聚合物分子链段的规整度降低, PA6T 盐在聚合体系中充当着杂质的作用, 会使得 PA6 的结晶度更低、晶型更加的不完整, 从而导致了熔点的降低。实验也发现, 在较低的熔点下, 共聚物的透明性提高, 而较高熔点的共聚物呈现半透明状, 这也是分子链段规整度不同而引起的结晶度差异所造成的。T. F. Novitsky 等^[8]在研究 PA10T 和 PA12T 与 PA6T 盐共聚过程中也发现了类似的转变行为。随着 PA6T 盐所占质量分数从 25% 增加至 90% 过程中, 含有刚性苯环结构的链段比例不断增加, 刚性链段会不断增大共聚物分子的活动阻力, 从而提高共聚物的熔点, 另外芳香环上具有较大的离域 π 电子也有助于分子链间作用力的提高, 导致耐热性能的提升。

2.4 固相聚合工艺与特性黏度和熔点的关系

(1) 固相聚合工艺对共聚物特性黏度的影响。

图 4 给出了固相聚合温度分别为 $150, 170, 190$ 和 210°C 时反应时间对共聚物特性黏度的影响。

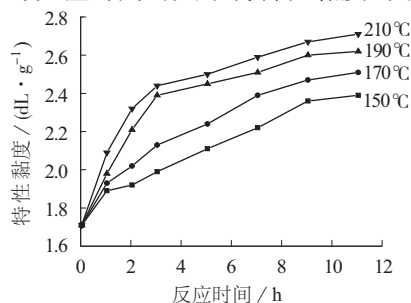


图 4 固相聚合工艺对共聚物特性黏度的影响

由图4可见,在考察的温度范围内,聚合温度一定时,特性黏度随时间延长而不断增大,在相同的聚合时间下,温度越高其固相聚合产物的特性黏度也越高。固相聚合前,特性黏度为1.7 dL/g,固相聚合后,黏度可以达到2.7 dL/g,在150~210℃的固相聚合温度范围内,温度较高时,黏度上升的速度会加快,但黄变现象明显。另外考虑到后续改性加工工艺的要求,控制体系黏度在2.3~2.5 dL/g适于改性加工。综上所述,选择190℃下固相反应3 h较为合适。

(2) 共聚物特性黏度与熔点的关系。

以熔点为286℃的PA6T/6预聚物为实验原料,通过固相聚合,研究共聚物特性黏度与熔点的关系,如图5所示。

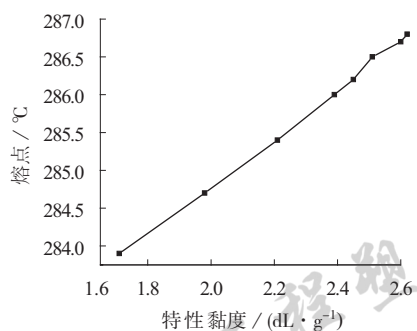


图5 共聚物特性黏度与熔点的关系

随着固相聚合程度的提高,共聚物的特性黏度与熔点均提高,但熔点提高幅度不大,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,跟所合成共聚物的分子量大小关联度不大,因此通过固相聚合来提高共聚物熔点的方法效果不明显。

3 结论

(1) 共聚原料中随着PA6T盐物质的量比的增加,共聚物的熔点呈现出先降低后增加的趋势。

(2) 在所考察的固相反应温度(150~210℃)和时间(0~11 h)范围内,增加固相反应的温度与时间有利于共聚产物特性黏度的增大,优化的工艺条件为190℃下固相反应3 h。

(3) 通过固相聚合可调整特性黏度,但对共聚物熔点的提高无显著影响。

参考文献

- [1] Rulkens R, Koning C. Chemistry and Technology of Polyamides [M]. Elsevier, 2012.
- [2] 韩冰, 方乃照, 张声春, 等. 含芳基高强度特种尼龙及其改性研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(10): 12-14.
Han Bing, Fang Naizhao, Zhang Shengchun, et al. Research on novel semi-aromatic polyamides with high strength and its modification [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10): 12-14.
- [3] 胡君, 贺金梅, 黄玉东, 等. 半芳香聚酰胺合成研究现状 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(10): 23-27.
Hu Jun, He Jinmei, Huang Yudong, et al. Present status of synthesis investigation on semi-aromatic polyamides [J]. New Chemical Materials, 2008, 36(10): 23-27.
- [4] 金国珍. 工程塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Jin Guozhen. Engineering Plastics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [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] 袁绍彦, 刘奇祥, 叶南彪, 等. 耐高温聚酰胺的性能及应用 [J]. 中国塑料, 2009, 23(10): 6-9.
Yuan Shaoyan, Liu Qixiang, Ye Nanbiao, et al. Properties and application of high-temperature resistant polyamide [J]. China Plastics, 2009, 23(10): 6-9.
- [7] Chang K, Huang Y, Lee K, et al. Free volume and polymeric structure analyses of aromatic polyamide membranes: A molecular simulation and experimental study [J]. J Membr Sci, 2010, 354(1): 93-100.
- [8] Novitsky T F, Lange C A, Mathias L J, et al. Eutectic melting behavior of polyamide 10, T-co-6, T and 12, T-co-6, T copolyterephthalamides [J]. Polymer, 2010, 51(11): 2417-2425.
- [9] Wang H H, Lin M F. Modification of nylon-6 with semi-or wholly-aromatic polyamides [J]. J Polym Res, 1998, 5(1): 51-58.
- [10] Wang W, Huang A, Liu A, et al. Synthesis and characterization of long chain semiaromatic polyamides based on undecanediamine [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2012, 27(4): 689-693.
- [11] Wang W, Zhang Y. Synthesis of semiaromatic polyamides based on decanediamine [J]. Chin J Polym Sci, 2010, 28(4): 467-473.
- [12] 程晓敏, 汪乐春, 吴珊珊. 半芳香共聚酰胺的合成及热稳定性的研究 [J]. 化学学报, 2009, 67(9): 983-988.
Cheng, Xiaomin, Wang Lechun, Wu Shanshan. Semi-aromatic copolyamide: synthesis and thermal stability [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(9): 983-988.
- [13] 师蕊, 姜春燕, 郑艳菊. 超支化半芳香型聚酰胺的合成及其表征 [J]. 胶体与聚合物, 2009, 27(4): 13-16.
Shi Rui, Jiang Chunyan, Zhang Yanju. Synthesis and property of hyperbranched semi-aromatic polyamide [J]. Chinese Journal of Colloid and Polymer, 2009, 27(4): 13-16.
- [14] 王晓春, 杨桂生, 郑强. 尼龙6与半芳香性非晶尼龙原位共混物的结构与性能 [J]. 高分子学报, 2007(9): 796-801.
Wang Xiaochun, Yang Guisheng, Zheng Qiang. The structure and properties of an in situ blend composed of polyamide 6 and a non-crystallizable semi-aromatic polyamide copolymer [J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(9): 796-801.