

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.008

半生物基耐高温尼龙 5T/56 制备及性能

叶耀挺, 杨克俭, 陈林飞, 倪金平, 路丹, 汤兆宾

(浙江新力新材料股份有限公司, 浙江温州 325000)

摘要: 为探究以生物基 1,5-戊二胺为聚合单体的耐高温尼龙树脂性能,采用高温溶液聚合法,以 1,5-戊二胺、对苯二甲酸、己二酸为共聚单体,制备了一种半生物基耐高温共聚尼龙聚对苯二甲酸-戊二胺/己二酸-戊二胺(PA5T/56),并与相同单体配比的石油基耐高温尼龙 PA6T/66 进行对比。红外光谱和核磁氢谱结果表明,成功制备了共聚尼龙 PA5T/56。热性能分析结果表明,受制于 PA5T/56 的高分子链段分子构象不够规整原因,PA5T/56 的熔点和结晶温度比相同配比组成的 PA6T/66 分别低了 6℃ 和 8℃,但是 PA5T/56 的热分解稳定性更好,成炭性更佳,热分解残炭率从 PA6T/66 的 4.4% 提高至 9.2%。动态热机械分析和力学性能测试结果表明,半生物基耐高温尼龙 PA5T/56 与石油基耐高温尼龙 PA6T/66 的综合性能基本一致,具有显著的应用价值,可以广泛应用在汽车、电子电器等耐高温、高强度部件领域。

关键词: 溶液聚合; 共聚尼龙; 半生物基; 1,5-戊二胺

中图分类号: TQ317.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0046-05

Preparation and Properties of Semi-biological High Temperature Resistant Copolymer Nylon 5T/56

Ye Yaoting, Yang Kejian, Chen Linfei, Ni Jinping, Lu Dan, Tang Zhaobin

(Zhejiang Shiny New Material Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

Abstract : In order to explore the properties of high temperature resistant nylon resin with biological 1,5-pentanediamine as polymerization monomer, a semi-biological polyamide PA5T/56 was prepared by solution polymerization using 1,5-pentanediamine, terephthalic acid and adipic acid as raw materials. PA5T/56 was compared with petroleum based high temperature resistant nylon PA6T/66 with the same monomer ratio. The results of FTIR and ¹H-NMR show that PA5T/56 is successfully prepared. Thermal properties indicate that the melting point and crystallization temperature of PA5T/56 are 6℃ and 8℃ lower than those of PA6T/66, but the carbon residue rate of PA5T/56 increases to 9.2%, compared to 4.4% of PA6T/66. The results of dynamic thermo-mechanical analysis and mechanical properties show that the comprehensive mechanical properties of semi-biological nylon PA5T/56 are the same as the nylon resin of PA6T/66, which has significant application value, and can be widely used in the fields of high heat resistance and high strength components such as automobiles, electronics and appliances.

Keywords : solution polymerization ; copolymerized nylon ; semi-biological ; 1,5-pentanediamine

耐高温尼龙材料是一种具有耐高温、耐磨、耐疲劳、高强度、高抗冲等优异性能的特种工程塑料。其一方面能够适应电子电器表面涂装技术的无铅耐回流焊工艺温度需求;另一方面能够提高汽车发动机管道的耐热温度,起到提升发动机燃烧效率的作用;因此,耐高温尼龙材料在电子电器和汽车零部件领域的应用越来越广泛^[1-2]。

由于耐高温尼龙如 PA6T, PA9T 等的分解温度比熔点低,造成耐高温尼龙的成型加工是一大难题。因此,为了提高其加工稳定性,一般是对耐高温尼龙进行共聚聚合改性,来部分降低耐高温尼龙的熔点,实现可成型性。所以说,大部分商品化的耐高温尼龙材料是共聚聚合改性的品种。在目前众多的耐高温尼龙树脂品种中,又以 PA6T/66 最为常见。

基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2020C01140)

通信作者: 汤兆宾,正高级工程师,博士,主要研究方向为特种聚酰胺树脂的功能化聚合改性

收稿日期: 2021-08-16

引用格式: 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.

目前,全球的耐高温尼龙技术与市场大部分被荷兰 DSM 公司、美国 Dupont 公司、比利时 Solvay 公司、日本三井及可乐丽等国外巨头公司占据,但是这些耐高温尼龙树脂基本上采用石油基的单体技术制备得到^[3-5]。比如合成单体丁二胺、己二胺和壬二胺均来自石油基。随着全球经济不断发展,世界各国越来越重视经济可持续发展战略,环境友好型材料日益成为社会大众关注的焦点,来自于生物基的低碳环保型新材料即将成为发展主流趋势^[6-11]。

1,5-戊二胺作为一种来自于酶催化赖氨酸脱羧产生的化合物,原料来源于可再生的糖基生物质,是一种典型的生物基化合物。但是由于其生物化学合成方法的复杂性和高成本的原因,很长一段时间都不被人们所关注。近年来,随着戊二胺合成制备技术的不断成熟,其合成成本和纯度已经达到石油基尼龙单体诸如己二胺的水平。因此,开展基于戊二胺单体的生物基耐高温尼龙(PA5T)对于降低碳排放而言具有重大的现实意义。

笔者以戊二胺、对苯二甲酸、己二酸作为聚合反应单体,采用高温高压溶液聚合方法共聚聚合制备半生物基耐高温尼龙聚对苯二甲酸-戊二胺/己二酸-戊二胺(PA5T/56),对产物分子结构和性能表征与测试,并与分子链结构高度相似的石油基耐高温尼龙 PA6T/66 进行了详细对比研究。

1 实验部分

1.1 原材料

1,5-戊二胺:工业级,上海凯赛生物技术股份有限公司;

对苯二甲酸:工业级,南京华虹化工有限公司;

己二酸:工业级,南京华虹化工有限公司;

超纯水:自制;

无水次磷酸钠:试剂级,麦克林化工试剂有限公司;

1,6-己二胺:工业级,上海英威达尼龙化工有限公司。

1.2 仪器与设备

高温高压聚合釜:GSH-5 型,烟台科立化工机械有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET-460 型,美国梅特勒-托利多公司;

差示扫描量热(DSC)仪:NETZSCH DSC-204 型,美国梅特勒-托利多公司;

热重(TG)分析仪:TGA/1100SF 标准型,美国

梅特勒-托利多公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE IIIIT 600HD 型,瑞士 Bruker BioSpin 公司;

万能拉伸试验机:CMT5000 系列,深圳市三思试验仪器有限公司;

冲击性能试验机:XJJ-50 型,承德金建检测仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA7100 型,日本日立公司。

1.3 共聚尼龙盐合成

(1) PA5T 盐和 PA56 盐制备。

将对苯二甲酸置于 5 L 三口烧瓶中,加入适量的超纯水,在氮气气氛中搅拌至体系混合成均匀的悬浮液,加热至 80℃左右;然后缓慢滴加一定量的 1,5-戊二胺水溶液,不断搅拌,同时缓慢升温至体系澄清;用酸度计测试体系的 pH 值,待溶液 pH 达到 7.5~7.8 即为反应终点,冷却得到 PA5T 盐溶液。按上述反应步骤操作,采用己二酸和 1,5-戊二胺作为反应单体,得到 PA56 盐溶液。将 1,6-己二胺替换 1,5-戊二胺,得到 PA6T, PA66 盐溶液。

(2) PA5T/56 制备。

将制备好的 PA5T 盐溶液和 PA56 盐溶液,按照 PA5T 盐与 PA56 盐质量比 6:4 投入到 10 L 不锈钢高压反应釜中,再加入质量分数 0.3% 的催化剂无水次磷酸钠,在温度 200~250℃、压力 1.5~2 MPa 条件下反应 2 h,再卸压至压力为零,最后用氮气吹扫,在 240℃条件下反应 6 h,制备得到共聚尼龙 PA5T/56。

(3) PA6T/66 制备。

按照 PA5T/56 的制备步骤及配比,采用 PA6T 尼龙盐和 PA66 尼龙盐分别替换 PA5T 尼龙盐和 PA56 尼龙盐,制备得到共聚尼龙 PA6T/66。

1.4 测试与表征

FTIR 分析:将样品制成膜片,测试扫描波数范围 4000~400 cm⁻¹。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析:将样品用氘代试剂 CF₃COOD 溶解,然后进样测试。

DSC 分析:在氮气气氛下,以 10℃/min 升降温速率,将温度从室温升到 350℃,恒温 3 min,然后降至室温,再升温至 350℃。

TG 分析:在氮气条件下,以速率 10℃/min,从 25℃升温到 850℃。

力学性能测试:均在温度 25℃、相对湿度 75%

条件下测试,其中拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率 20 mm/min;弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,跨距 64 mm,速率 2 mm/min;简支梁冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试,无缺口试样。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 是 PA5T/56 的 FTIR 谱图。从图中可以看出,特征峰 3277 cm^{-1} 处为 PA5T/56 大分子链酰胺键中—NH 伸缩振动;特征峰 $2920, 2840\text{ cm}^{-1}$ 处为 PA5T/56 的大分子链中 C—H 键的伸缩振动,特征峰 1640 cm^{-1} 处为大分子链酰胺键中酰胺基团 C=O 的伸缩振动;特征峰 1520 cm^{-1} 处是大分子链中苯环—CH 特征吸收峰。

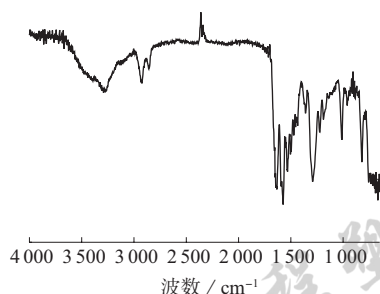


图 1 PA5T/56 的 FTIR 谱图

图 2 为 PA5T/56 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从谱图可以看出,化学位移位于 7.9, 3.6, 2.72, 1.8 和 1.43 处分别对应苯二甲酸单元的 C—H 振动峰、1,5 戊二胺单元的 N—H 振动峰、己二酸单元的 C—H 振动峰、5T 盐结构中戊二胺单元的 C—H 振动峰和 56 盐结构中戊二胺单元的 C—H 振动峰。核磁谱图中不同环境的氢原子比例和化学位移与理论相符合。根据 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 结果可以得出,PA5T/56 共聚聚合物制备成功。

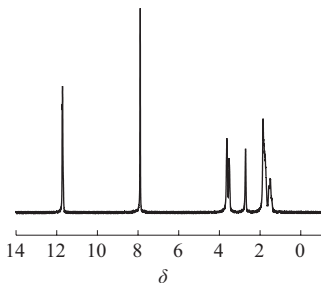
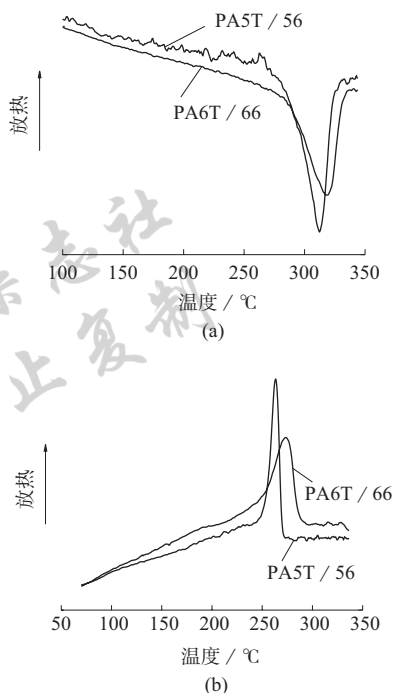


图 2 PA5T/56 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 热行为分析

图 3 为 PA5T/56 和 PA6T/66 的 DSC 升降温

曲线。从图 3a 可以看出, PA5T/56, PA6T/66 的熔点分别为 $313\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $319\text{ }^{\circ}\text{C}$, PA5T/56 较 PA6T/66 低 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从图 3b 可以看出, PA5T/56, PA6T/66 的结晶温度分别为 $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $272\text{ }^{\circ}\text{C}$, PA5T/56 较 PA6T/66 低 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$,但是 PA5T/56 的结晶峰比 PA6T/66 窄而尖,结晶速度较快。这表明 PA5T/56 和 PA6T/66 具有相近的熔点和结晶温度。PA5T/56 的熔点和结晶温度略低,可能是因为相比 PA6T/66 而言, PA5T/56 高分子链段的分子构象不够规整,不利于高分子链之间氢键的形成^[9-14]。



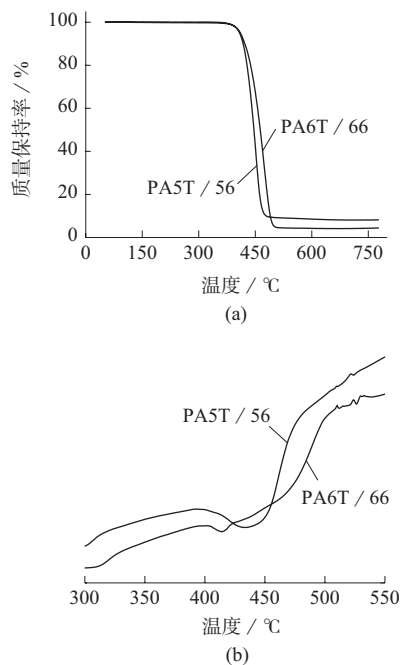
a—升温曲线; b—降温曲线

图 3 PA5T/56 和 PA6T/66 的 DSC 升降温曲线

高分子聚合物的热稳定性主要通过热分解温度来评价^[10]。图 4 是 PA5T/56 和 PA6T/66 的 TG 和微分热重 (DTG) 曲线。从图 4a 可以看出, PA5T/56 的起始热分解 (失重 5%) 温度为 $408\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最终热分解温度为 $521\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热分解残余量为 9.2%; PA6T/66 的起始热分解温度为 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最终热分解温度为 $523\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热分解残余量为 4.4%。从图 4b 可以看出, PA5T/56 和 PA6T/66 失重速率最快的温度分别为 $436\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $413\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这说明 PA5T/56 具有比 PA6T/66 更好的热稳定性和热氧化成炭性。

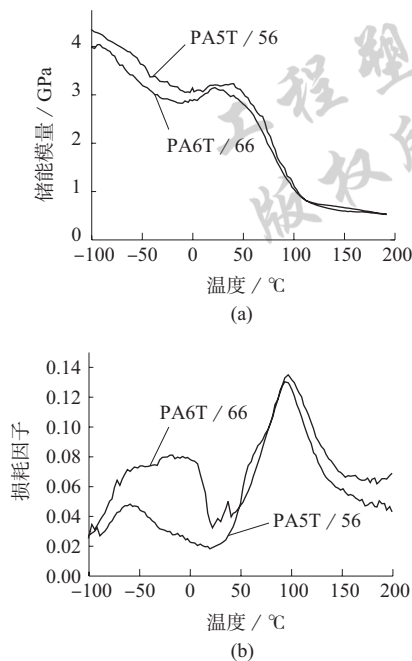
2.3 DMA 分析

图 5 是对 PA5T/56 和 PA6T/66 进行 DMA 分析,得到的储能模量和损耗因子与温度关系曲线。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图4 PA5T/56 和 PA6T/66 的 TG 及 DTG 曲线



a—储能模量; b—损耗因子

图5 PA5T/56 和 PA6T/66 的储能模量及损耗因子

从图5可见, PA5T/56 的储能模量比 PA6T/66 稍高, 在温度 94℃ 附近 PA5T/56 出现了最强的损耗峰; 在温度 96℃ 附近 PA6T/66 出现了最强的损耗峰。根据高聚物黏弹性理论^[9,16], 可以认为 94℃ 和 96℃ 分别为 PA5T/56 和 PA6T/66 的玻璃化转

变温度。DMA 研究结果表明, PA5T/56 具有与 PA6T/66 基本相当的力学黏弹性行为。

2.4 力学性能分析

表1是 PA5T/56 和 PA6T/66 的各项性能参数。从表1可以看出, PA5T/56 和 PA6T/66 具有基本一致的密度、拉伸强度、弯曲强度和冲击强度。

表1 PA5T/56 和 PA6T/66 的性能参数

项目	PA5T/56	PA6T/66
密度/(g·cm ⁻³)	1.18	1.18
相对黏度	2.15	2.2
拉伸强度/MPa	76.5	72.7
弯曲强度/MPa	131	127
弯曲弹性模量/MPa	3200	3160
简支梁冲击强度/(kJ·m ⁻²)	30	31
热变形温度(1.8 MPa)/℃	107	106

3 结论

以 1,5-戊二胺、对苯二甲酸和己二酸为原料, 采用溶液聚合法制备了一种综合性能优良的半生物基共聚尼龙 PA5T/56。热性能分析结果表明, PA5T/56 的熔点和结晶温度比相同配比组成的 PA6T/66 略低, 但是热分解稳定性更好, 成炭性更佳。动态热机械分析和力学性能研究结果表明, 半生物基耐高温尼龙 PA5T/56 与石油基耐高温尼龙 PA6T/66 的综合性能基本一致。PA5T/56 具有显著的应用价值, 可以广泛应用于汽车、电子电器等耐热、高强度部件领域。

参考文献

- [1] Li Kaifeng, Fu Peng, Liu Chuanlin, et al. Synthesis, characterization and isothermal crystallization kinetics of poly (dodecamethylene terephthalamide)[J]. Adv Mater Res, 2011, 284-286:1 894-1 900.
- [2] 常静. 含芳环聚酰胺的合成与表征 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
Chang Jing. Synthesis and characterization of aromatic polyamides [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [3] 王萍丽, 任中来, 邹光继, 等. 半芳香族聚酰胺的发展与应用研究 [J]. 化工新型材料, 2016(6):233-234, 239.
Wang Pingli, Ren Zhonglai, Zou Guangji, et al. Development and application of semi aromatic polyamides[J]. New Chemical Materials, 2016(6):233-234, 239.
- [4] 王双. 半芳香聚酰胺 PA6T/66 的合成工艺及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
Wang Shuang. Synthesis and properties of semi aromatic polyamide PA6T/66[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [5] 张凯, 赵建青, 刘述梅, 等. 半芳香族尼龙的结构性能及其应用 [J].

- 石油化工,2015(5):536-542.
- Zhang Kai, Zhao Jianqing, Liu Shumei, et al. Structural properties and application of semi aromatic nylon[J]. Petrochemical,2015(5):536-542.
- [6] 李秀峥,李澜鹏,曹长海,等.生物基聚酰胺及其单体研究进展[J].工程塑料应用,2018,46(7):138-145.
- Li Xiuzheng, Li Lanpeng, Cao Changhai, et al. Research progress of bio-based polyamide and its monomer[J]. Engineering Plastics Application,2018,46(7):138-145.
- [7] Zhao Wang, Tao Wei, Xiao Xue, et al. Synthesis of fully bio-based polyamides with tunable properties by employing itaconic acid[J]. Polymer,2014,55(19):4846-4856.
- [8] He Miaomiao, Wei Tao, Zhang Liqun, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of fully bio-based polyamides[J]. Polymer Engineering & Science,2016,56(7):829-836.
- [9] He Miaomiao, Wang Zhao, Zhang Liqun, et al. Preparation of bio-based polyamide elastomer by using green plasticizers[J]. Polymers 2016,8(7).<https://doi.org/10.3390/polym8070257>.
- [10] 常欢,叶南彪,王善文,等.生物基耐高温 PA10T / 10F 的合成及非等温结晶动力学[J].工程塑料应用,2019,47(9):109-115.
- Chang Huan, Ye Nanbiao, Wang Shanwen, et al. Synthesis and non isothermal crystallization kinetics of bio based high temperature resistant PA10T / 10F[J]. Engineering Plastics Application,2019,47(9):109-115.
- [11] 姜苏俊,常欢,张传辉,等.含六元脂环耐高温聚酰胺 PA10T / 10C 合成与表征[J].工程塑料应用,2020,48(8):10-15.
- Jiang Sujun, Chang Huan, Zhang Chuanhui, et al. Synthesis and characterization of high temperature resistant polyamide PA10T / 10C containing six membered alicyclic[J]. Engineering Plastics Application,2020,48(8):10-15.
- [12] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理(修订版)[M].上海:复旦大学出版社,1990:84-94.
- He Manjun, Chen Weixiao, Dong Xixia. Polymer physics (revised edition)[M]. Shanghai:Fudan University Press,1990:84-94.
- [13] 刘冰肖,胡国胜,张静婷,等.长碳链耐高温聚酰胺 10T / 66 热降解机理[J].工程塑料应用,2019,47(4):95-98,102.
- Liu Binxiao, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Thermal degradation mechanism of long carbon chain high temperature resistant polyamide 10T / 66[J]. Engineering Plastics Application, 2019,47(4):95-98,102.
- [14] 王忠强,胡国胜,张静婷,等.熔融聚合耐高温聚酰胺的非等温结晶动力学研究[J].材料导报,2017(6):161-170.
- Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Non isothermal crystallization kinetics of melt polymerized high temperature resistant polyamide[J]. Materials Reports,2017(6):161-170.
- [15] Cakir S, Jasinska-Walc L, Villani M, et al. Morphology and local chain structure of polyamide 6 modified in the solid state with a semi-aromatic nylon salt[J]. Materials Today Communications, 2015(2):e62-e69.
- [16] 莫志深.一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J].高分子学报,2008(7):656-661.
- Mo Zhishen. A method for studying non isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. Acta Polymer Sinica,2008(7):656-661.
- [17] Cakir S, Nieuwenhuizen M, Janssen P G A, et al. Incorporation of a semi-aromatic nylon salt into polyamide 6 by solid-state or melt polymerization[J]. Polymer,2012,23(53):5242-5250.
- [18] 叶少勇,柴海博,龙杰明,等.成核剂和 PA66 对可激光焊接 PA6T / 6I 增强复合材料性能的影响[J].塑料工业,2019(4):147-151.
- Ye Shaoyong, Chai Haibo, Long Jieming, et al. Effect of nucleating agent and PA66 on properties of laser weldable PA6T / 6I reinforced composites[J]. China Plastics Industry,2019(4):147-151.
- [19] Wang W Z, Wang X W, Li R X, et al. Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance[J]. J Appl Polym Sci,2009,114(4):2036-2042.