

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.004

半芳香族耐高温聚酰胺的制备及性能

武嘉¹, 田国锋¹, 罗金华¹, 张岳¹, 李迎春²

(1. 山东东辰瑞森新材料科技有限公司, 济南 250014; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030000)

摘要: 为满足电子电器、汽车涡轮增压发动机等对聚酰胺(PA)耐高温性能提出的更高要求, 开发了一种能够获得各种黏度的耐高温聚酰胺(PA6T/66)树脂的工艺, 该工艺简单, 耗能低, 环保安全。首先, 利用熔融法和固相增黏法相结合的方式制备了不同黏度的PA6T/66, 此时树脂黏度较高。其次, PA6T/66树脂在一定温度和真空度下增黏至所要求的黏度。探究了不同pH条件下制备的对苯二甲酸己二胺(6T)盐的形貌与颜色; 研究了不同pH下制备的6T盐与己二酸己二胺(66)盐、聚合压力、聚合时间、封端剂用量、树脂增黏时间等对PA6T/66树脂相对黏度的影响。结果表明, 各种pH条件下制备的无水6T盐为白色结晶状粉末; 当6T盐与66盐质量比为55:45时, PA6T/66树脂的熔点为307℃; 聚合压力为2.35 MPa, 聚合时间为3 h, 封端剂占总盐质量0.1%, 增黏时间为6 h时, 制备的PA6T/66树脂达到玻纤增强、电子电器应用的要求。

关键词: 聚酰胺; 耐高温; 黏度; 封端剂

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0021-05

Preparation and Properties of Semi-Aromatic High-Temperature Resistant Polyamide

Wu Jia¹, Tian Guofeng¹, Luo Jinhua¹, Zhang Yue¹, Li Yingchun²

(1. Shandong Dongchen Ruisen New Material Technology Co., Ltd., Jinan 250014, China;

2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030000, China)

Abstract : In order to meet the higher requirements of high temperature resistance of polyamide (PA) in electronic appliances, automobile turbocharged engines, etc., a process for obtaining high temperature resistant polyamide (PA6T/66) resin with various viscosities was developed. The process is simple, low energy consumption, environmental protection and safety. Firstly, PA6T/66 with different viscosities was prepared by combining melting method and solid-phase viscosity enhancement method, and the resin viscosity was high. Secondly, the resin was tackled to the required viscosity at a certain temperature and vacuum. The morphology and color of hexanediamine terephthalate (6T) prepared under different pH conditions were explored. The effects of 6T salt and hexamethylene adipate (66) salt prepared at different pH, polymerization pressure, polymerization time, amount of capping agent, and resin thickening time on the relative viscosity of PA6T/66 resin were studied. The results show that the anhydrous 6T salt prepared under various pH conditions is white crystalline powder. When the mass ratio of 6T salt to 66 salt is 55:45, the melting point of the PA6T/66 resin is 307℃; When the polymerization pressure is 2.35 MPa, the polymerization time is 3 h, the end capping agent accounts for 0.1% of the total salt mass, and the tackification time is 6 h, the prepared PA6T/66 resin meets the requirements of glass fiber reinforcement and electronic and electrical applications.

Keywords : polyamide ; high temperature resistance ; viscosity ; capping agent

耐高温聚酰胺(PA), 俗称高温尼龙, 通常指可以在高温环境下(150℃以上)长时间使用的PA材料, 材料微观内部结构中酰胺键密度大、苯环含量多,

PA除了耐磨、耐油特性外, 还具有耐高温性。但随着耐高温PA材料在5G通信装置、电子焊接、表面贴装技术、电子电器等行业应用与发展^[1-5], 行业对PA

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2020QB115)

通信作者: 武嘉, 博士, 主要研究方向为长碳链聚酰胺及特种聚酰胺的设计与制备、改性

收稿日期: 2023-04-02

引用格式: 武嘉, 田国锋, 罗金华, 等. 半芳香族耐高温聚酰胺的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 21-25.

Wu Jia, Tian Guofeng, Luo Jinhua, et al. Preparation and properties of semi-aromatic high-temperature resistant polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 21-25.

的耐高温性能和力学性能提出了更高的要求,促进了耐高温PA产品的长足发展。由于半芳香族PA结合了脂肪族PA优异的加工性和全芳香族PA优异的耐热性而受到越来越多的关注^[6-10]。

目前,已有多种耐高温PA实现工业化生产,如脂肪族的PA46、全芳香族PMIA及半芳香族PAMXD6、PA6T、PA9T等^[11]。PA6T是一种常用的低成本、综合性能优异的耐高温PA,其熔融温度约370℃,但很难加工使用。而将其与熔点低的脂肪族聚己二酸酐己二胺(PA66)共聚形成嵌段共聚材料,既易加工又兼具耐高温性。金发科技公司等已利用预聚、固相增黏两步法制备了PA10T/66、PA6T/66等耐高温PA^[11]。付鹏已利用成盐、预聚合、固相聚合三步法制备了PA6T/66^[12]。笔者利用熔融聚合得到一定黏度的树脂,然后把固体树脂用高温增黏的方式进一步提高黏度,获得了适合工艺要求的PA6T/66树脂。其中,相对黏度是影响力学性能的重要指标之一^[13-15],因此从盐的制备、聚合工艺条件等方面研究PA6T/66树脂的相对黏度大小。为耐高温PA的生产、应用提供工艺参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己二胺:工业级,温州华峰集团有限公司;

己二酸:工业级,辽阳石油化工有限公司;

对苯二甲酸:工业级,扬子石化有限公司;

苯甲酸:分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;

次亚磷酸钠:分析纯,无锡市亚泰联合化工有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器及设备

高温高压聚合反应釜:ZSK-001型,威海新元化工机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC3型,瑞士Mettler-Toledo公司;

自动黏度仪:IV6000型,杭州卓祥科技有限公司。

1.3 耐高温聚酰胺PA6T/66树脂的制备

(1)对苯二甲酸己二胺(6T)盐的制备。

把一定量的己二胺水溶液、对苯二甲酸、水加入到玻璃反应聚合釜中,调节盐溶液的pH到中性,溶液温度55℃,反应1.5h后停止加热。把6T盐溶

液放置冷却后,析出白色结晶盐。白色结晶盐烘干后为白色粉末状6T盐。

(2)己二酸己二胺(66)盐的制备。

把己二胺、己二酸、水加入到玻璃反应聚合釜中反应,66盐溶液加热到45℃时,调节pH到中性,反应1h后停止加热,即得到66盐水溶液。

(3)PA6T/66树脂的制备。

准确称量6T盐与66盐,按质量比为55:45的量加入到高温高压聚合釜中,加入苯甲酸封端剂、次亚磷酸钠抗氧剂后混合均匀。升温至230℃开始保压排气,此时聚合压力为2.35MPa。物料温度在285℃时,开始降压,降至常压时间约为1.5h。最后物料温度为330℃。冲入N₂加压,然后拉条、切粒,即得到一定相对黏度的耐高温聚酰胺PA6T/66树脂。在真空度为-0.05MPa时,在180℃下增黏不同时间,即可得到最终树脂。

1.4 测试与表征

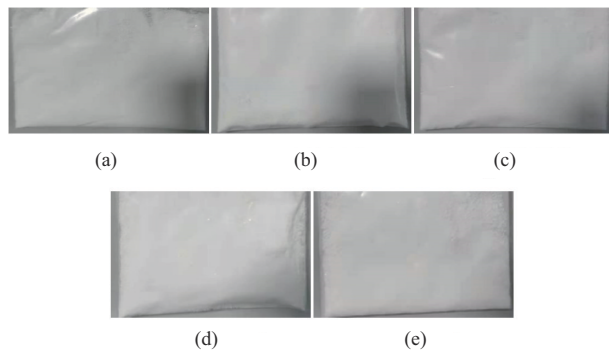
DSC仪测试6T盐和PA6T/66树脂的熔点,测试条件:N₂流速为50mL/min,升温速率10℃/min,温度范围为20~380℃。

自动黏度仪测定树脂的相对黏度。取样品0.5g溶于50mL容量瓶中,加入50mL浓硫酸常温下搅拌充分溶解,全部溶解后测定树脂相对黏度。

2 结果与讨论

2.1 6T和66盐的形貌

盐的制备是整个工艺起始部分。首先研究不同pH盐溶液下得到6T盐的形态和颜色。当6T盐溶液在55℃以上时,是无色透明溶液。降至常温后,盐溶液逐渐析出白色固体。白色固体烘干后即白色粉末^[16]。溶液pH分别为6.9、7.0、7.1、7.2、7.3时,得到最终6T盐也都为白色粉末,如图1所示。但在聚合过程中,排出的水蒸气中会带出部分己二



pH值:a—6.9;b—7.0;c—7.1;d—7.2;e—7.3

图1 不同pH下制备6T盐的照片

胺,为弥补酸碱平衡,6T盐需略带碱性,因此选择6T盐的pH为7.2。

为进一步研究制盐的反应条件,根据制备6T盐的过程,提高反应温度至90℃、反应时间3h,得到的6T盐不再是白色,而是轻微泛黄的大颗粒结晶体,说明制备6T盐需要的条件温和,不宜时间过长。6T盐的酰胺键与苯环形成富电子区域,在高温时,容易形成自由基,导致一定的氧化,产生其它颜色。用DSC仪测定6T盐的熔点约为282℃,聚合工艺中的降压温度设定在285℃。根据6T盐与66盐不同的质量比,在相同聚合工艺条件下得到不同熔点的PA6T/66树脂,见表1。

表1 6T盐与66盐在不同质量比下得到的树脂熔点

项目	6T盐与66盐质量比			
	40:60	45:55	50:50	55:45
树脂熔点/℃	290	295	301	307

2.2 聚合反应条件和工艺对PA6T/66树脂相对黏度的影响

(1) 6T盐和66盐的pH值对PA6T/66树脂相对黏度的影响。

盐的pH值对树脂的相对黏度有重要影响。表2分别列出了不同pH的6T盐和66盐溶液,通过相同聚合工艺条件制备了不同相对黏度的PA6T/66树脂。6T盐溶液的pH值分别为6.9,7.0,7.1,7.2,7.3,66盐溶液pH值分别为7.0,7.1,7.3,7.4,7.5时,PA6T/66树脂的相对黏度分别为1.95,2.01,2.03,2.2,2.1,见表2。由表2看出,当6T盐和66盐的pH分别为7.2和7.4时,PA6T/66树脂的相对黏度最高。这是由于聚合过程中排出的水蒸气能把胺带出,为防止酸碱物质的量之比失衡,因此都偏弱碱性。66盐的pH高于7.5时,PA6T/66树脂的相对黏度较小。pH值小于7.0时,PA6T/66树脂的相对黏度都小于2,说明酸和碱的配比失衡,酸封端降低最终产物相对黏度。总而言之,盐溶液的pH值过高或过低都不利于提高PA6T/66树脂的相对黏度。因此,PA6T/66体系中6T盐pH为7.2,66盐pH为7.4(下述讨论

表2 不同pH值的6T盐与66盐制备的PA6T/66树脂的相对黏度

pH值		黏度
66	6T	
7.0	6.9	1.95
7.1	7.0	2.01
7.3	7.1	2.03
7.4	7.2	2.2
7.5	7.3	2.1

实验条件均以此pH制备)。

(2) 聚合压力对PA6T/66树脂相对黏度的影响。

聚合压力的大小影响PA6T/66树脂的相对黏度。图2为聚合压力对PA6T/66树脂相对黏度的影响,从图2看出,初始聚合压力从1.8 MPa增加到2.8 MPa时,其它相同聚合工艺下制备的PA6T/66树脂,相对黏度分别从1.85增加到2.2,说明随着聚合压力的提升,能提高预聚体分子量,最终树脂的相对黏度也逐渐增加。但聚合压力逐渐增大对釜的要求、耗能也逐渐增大,经综合耗能考虑,实验中选择的聚合压力为2.3~2.35 MPa。

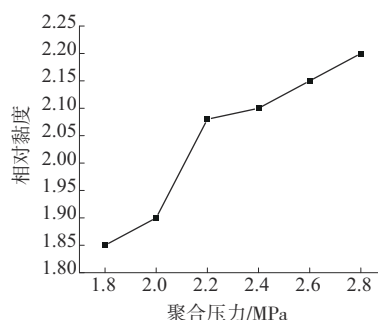


图2 聚合压力对PA6T/66树脂相对黏度的影响

(3) 聚合时间对PA6T/66树脂相对黏度的影响。

聚合时间为压力降至常压时的时间,其长短影响树脂的相对黏度。图3为聚合时间对PA6T/66树脂相对黏度的影响,由图3可知,聚合时间从压力2.35 MPa降至常压时,釜内树脂熔体温度从285℃升至330℃,聚合时间分别为1 h到3 h,PA6T/66树脂的相对黏度从1.85逐渐增加到2.1左右。聚合时间的增长,有利于提高树脂的相对黏度。但在高温高压下聚合时间越长,PA6T/66树脂易发生部分分解,形成无氧老化变黄^[17]。因此,应根据相对黏度大小控制聚合反应时间。最终聚合时间控制在3 h。

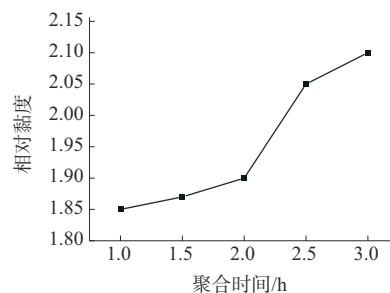


图3 聚合时间对PA6T/66树脂黏度的影响

(4) 封端剂含量对PA6T/66树脂相对黏度影响。

封端剂是一种常见的聚合反应辅料,目的是控制树脂的分子量、黏度,一定程度上能控制高分子

树脂分子量分布。选用苯甲酸为封端剂。苯甲酸既能控制 PA6T/66 树脂的相对黏度,还与 PA6T/66 树脂具有优异的相容性。苯甲酸含有苯环,也易提高聚酰胺的耐温性。

图4为封端剂含量对 PA6T/66 树脂相对黏度的影响。从图4可看出,随着封端剂质量分数从0.1%增加到0.5%时,PA6T/66树脂的相对黏度从2.12降低到1.95,说明加入一定量的封端剂能够非常有效地控制分子链的增加。综合原料成本考虑,选择使用占总盐质量的0.1%左右的封端剂。

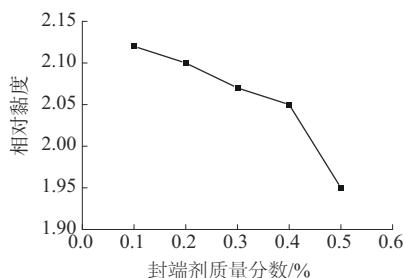


图4 封端剂含量对PA6T/66树脂相对黏度的影响

(5)增黏时间对 PA6T/66 树脂相对黏度的影响。

增黏时间的长短直接影响树脂的相对黏度。PA6T/66树脂在反应的最终阶段,相对黏度已达到一定值,此时冲入氮气出料、切粒,把得到的树脂颗粒放入真空干燥箱中增黏。图5为增黏时间对 PA6T/66 树脂相对黏度的影响,由图5可知,随着增黏时间的增加,PA6T/66树脂的相对黏度从2.45增加到2.95,起到非常好的增黏效果,相对黏度达到改性需求。考虑成本、设备等要素,选择增黏时间为6~7 h。

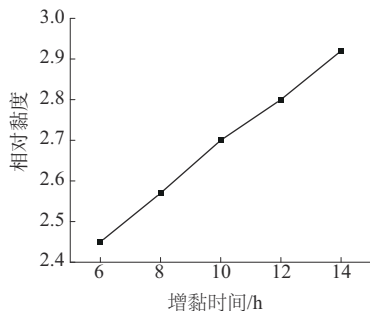


图5 增黏时间对PA6T/66树脂相对黏度的影响

3 结论

根据上述测试及表征结果得出,增加聚合压力、聚合时间、增黏时间都能有效提高 PA6T/66 树脂的相对黏度;增加封端剂含量能有效控制分子量,降低树脂的相对黏度。根据设备、聚合工艺、原料成本、能耗等综合考虑,设置总体工艺条件为 6T 盐

pH 为 7.2, 66 盐 pH 为 7.4, 6T 盐与 66 盐质量比为 55:45, 聚合压力为 2.35 MPa, 聚合时间为 3 h, 封端剂占总盐质量的 0.1%, 增黏时间为 6~7 h。得到的 PA6T/66 树脂满足玻纤改性、电子电器等应用的需求。

参考文献

- [1] 王东升. 国外聚酰胺工程塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 1993, 21(2):47-51.
Wang Dongsheng. Advance of the external PA engineering plastics [J]. Engineering Plastics Application, 1993, 21(2):47-51.
- [2] Chen Jinzhou, Qu Liangjun, Li Xinfu, et al. Rheological behavior of semi-aromatic transparent polyamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(4):1 586-1 589.
- [3] Hergenrother P M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: An overview[J]. High Performance Polymers, 2003, 15(1):3-45.
- [4] 姚臻, 周亚单, 曹堃. 透明聚酰胺的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(12):3 276-3 282.
Yao Zhen, Zhou Yachan, Cao Kun. Development of transparent polyamides[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(12):3 276-3 282.
- [5] 程晓敏, 李万里. 聚酰胺的共聚改性研究进展[J]. 化工时刊, 2007, 21(3):41-45.
Cheng Xiaomin, Li Wanli. Progress of study on copolymerization modification of polyamide[J]. Chemical Industry Times, 2007, 21 (3):41-45.
- [6] 李小伟, 种国双. 耐高温尼龙的研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(10):38-40.
Li Xiaowei, Chong Guoshuang. Advance in research of heat resistant nylon[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(10):38-40.
- [7] 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.
- [8] Wang Wenzhi, Huang Anmin, Liu Aixue, et al. Synthesis and characterization of long chain semiaromatic polyamides based on undecanediamine[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 27(4):689-693.
- [9] Wang Wenzhi, Wang Xianwen, Li Ruixue, et al. Environment-friendly synthesis of Long chain semiaromatic polyamides with high heat resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4):2 036-2 042.
- [10] 林嘉平, 吴和融, 李世璠. 尼龙 6/聚对苯甲酰胺共混物的形态[J]. 华东理工大学学报, 1993, (1):30-34.
Lin Jiaping, Wu Herong, Li Shijin. Morphology of nylon 6/poly(p-benzamide) blends[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1993, (1):30-34.
- [11] 李远远, 胡国胜, 张静婷, 等. PA6T 共聚物的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4):9-12.

- Li Yuanyuan, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Advance in research of PA6T copolymer[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(4):9-12.
- [12] 付鹏,杨韶辉,曹凯凯,等.半芳香尼龙6T/66的合成和非等温结晶动力学研究[J].高分子通报,2010(1):73-76.
- Fu Peng, Yang Shaohui, Cao Kaikai, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization kinetics of semi-aromatic nylon 6T/66 [J]. Polymer Bulletin, 2010(1):73-76.
- [13] 杨拯,潘婉莲,曹煜彤,等.对位芳香族聚酰胺共缩聚工艺研究[J].高科技纤维与应用,2006,31(5):1-5.
- Yang Zheng, Pan Wanlian, Cao Yutong, et al. Study on the copolymerization process of para-aromatic polyamide[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2006, 31(5):1-5
- [14] Novitsky T F, Lange C A, Mathias L J, et al. Eutectic melting behavior of polyamide 10, T-CO-6T and 12, T-co-6, T copolyterephthalamides[J]. Polymer, 2010, 51(11):2 417-2 425.
- [15] 冯美平,吴雷.耐热性聚酰胺新品种PA9T[J].工程塑料应用, 2002, 30(2):58-60.
- Feng Meiping, Wu Lei. A new heat-resisting polyamide PA9T [J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(2):58-60.
- [16] 卢彦斌,苏桂仙,宋媛,等.可溶性耐高温聚酰胺亚胺压电复合材料的制备及性能[J].塑料工业,2007,35(6):66-68.
- Lu Yanbin, Su Guixian, Song Yuan, et al. Synthesis and property of soluble heat resistant and piezoelectric polyamide composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(6):66-68.
- [17] 蒋爱云,李新法,牛明军,等.固相缩聚的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2006,22(5):15-18.
- Jiang Aiyun, Li Xinfu, Niu Mingjun, et al. Advance in study of solid polycondensation[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(5):15-18.
-
- (上接第20页)
- [12] 孙殿波,肖锦平,童敏伟.聚丙烯接枝物的制备及其在PP/PA6共混体系中的应用[J].精细与专用化学品,2010,18(12):8-12.
- Sun Dianbo, Xiao Jinping, Tong Minwei. Preparation of polypropylene graft copolymers and its application in PP/PA6 blends[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2010, 18(12):8-12.
- [13] 王盼盼.高接枝率的马来酸酐接枝聚丙烯制备和表征[D].青岛:青岛科技大学,2019.
- Wang Panpan. Preparation and characterization maleic anhydride grafted polypropylene with high grafting rate[D]. Qingdao : Qingdao University of Science and Technology, 2012.
- [14] Wang Z M, Hong H, Chung T C. Synthesis of maleic anhydride grafted polypropylene with high molecular weight using borane/ O_2 radical initiator and commercial PP polymers[J]. Macromolecules, 2005, 38(22):8 966-8 970.
- [15] Bettini S H P, Ruvolo Filho A C. Styrene-assisted grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(3):1 430-1 438.
- [16] 傅和青,黄洪,张心亚,等.马来酸酐熔融接枝聚丙烯及降解机理研究[J].高校化学工程学报,2007,(5):808-813.
- Fu Heqing, Huang Hong, Zhang Xinya, et al. Degradation mechanisms of melt-grafting maleic anhydride onto polypropylene[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, (5):808-813.