

PA6T 共聚物的研究进展

李远远 胡国胜* 张静婷 刘冰肖 张静雅

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘 要 半芳香尼龙作为高性能工程塑料的一类,因具有耐高温、易加工、耐化学腐蚀性、高强度、吸水率低等特点而备受关注,此类工程塑料大多为国外大公司垄断生产。半芳香尼龙的共聚改性是耐高温尼龙的研究热点,其中聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)作为半芳香尼龙的代表,受到了学者的关注。PA6T 是半芳香族共聚酰胺中成本较为低廉,原料容易获得,应用较为广泛的一种耐热性材料。纯 PA6T 的缺点是熔点高于分解温度。因此,许多学者对 PA6T 共聚物的制备方法及其性能进行了研究,PA6T 共聚物的改性是耐高温尼龙的热点之一。

关键词 PA6T,共聚物,制备,性能

Advance in research of PA6T copolymer

Li Yuanyuan Hu Guosheng Zhang Jingting Liu Bingxiao Zhang Jingya

(1.Institute of Engineering Plastics, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract As a kind of high-performance engineering plastics, semi-aromatic nylon has attracted much attention due to its characteristics of high temperature resistance, easy labor, chemical corrosion resistance, high strength and low water absorption. Most of these engineering plastics are monopolized by large foreign companies. The copolymerization modification of semi-aromatic nylon is a research hotspot of high temperature resistant nylon. Among them, poly(*p*-phenylene hexamethylenediamine)(PA6T) is a representative of semi-aromatic nylon and has attracted the attention of scholars. In semi-aromatic copolyamide, PA6T is a heat-resistant material which is relatively inexpensive, easy to obtain raw materials and widely using. A disadvantage of pure PA6T is that the melting point is above the decomposition temperature. Therefore, many scholars have studied the preparation methods and properties of PA6T copolymers. The modification of PA6T copolymer is one of the hot spots of high temperature resistant nylon.

Key words PA6T, copolymer, preparation, performance

半芳香尼龙是芳香族胺或者酸与脂肪族酸或者胺缩聚形成的聚酰胺。半芳香族尼龙是介于通用工程塑料与耐高温工程塑料之间的具有较好性价比的一种聚合物。与脂肪族尼龙相比,半芳香族尼龙具有较高的耐热性;与全芳香族尼龙相比,半芳香族尼龙较易加工。半芳香族尼龙中具有代表性的是聚对苯二甲酰己二胺(PA6T),国内外许多学者都对其进行了研究。PA6T 是一种用途广泛的半芳香工程塑料,在一定的聚合条件下由对苯二甲酸(PTA)和己二胺经缩合聚合制得。PA6T 的耐溶剂性、耐热性以及物理机械性能较优。纯的 PA6T 熔点为 370℃,高于其分解温度(350℃左右)^[1],不能熔融加工。实际应用的 PA6T 一般是 PA6T 与其他材料的共聚物,PA6T 与其他组分共聚使熔点降至 280~320℃,便于成型加工^[2]。

1 PA6T 共聚物

1.1 二元共聚物

王双^[3]以聚己二酰己二胺(PA66)盐和合成的 PA6T 盐为原料,通过高温高压溶液聚合和固相缩合聚合的方法制备了 PA6T/66 共聚物。探究了 PA6T 盐的合成工艺、材料的配合比和最佳合成工艺,并对不同组分的 PA6T/66 共聚物的力学性能进行了测试。较好的工艺条件的反应温度为 50~55℃,每合成 1mol PA6T 盐用蒸馏水约 500mL,以溶液的 pH 确定反应终点,测定 pH=7.2 条件下反应完成;高温高压溶液预聚合反应最佳合成工艺反应温度为 220℃,放气时间为 1.5~2h,反应后期抽真空 1h,盐的摩尔配合比为 50:50,抗氧剂为 B215,其预聚物的相对黏度最大达到 1.42;固相缩合聚合

作者简介:李远远(1993-),女,硕士,研究方向为聚合物合成。

联系人:胡国胜(1959-),男,博士,教授,研究方向为高聚物合成与改性。

制备终聚物的最佳合成工艺真空度为 10Pa,聚合温度为 270℃,反应时间为 8h,其相对黏度高达 2.5,聚合物熔点为 300~320℃,结晶温度为 235~240℃,其初始分解温度为 400℃,为进一步降解反应,制得的 PA6T/66 共聚物的拉伸强度为 92.1MPa,弯曲强度为 116MPa,弯曲模量为 2.12GPa,缺口冲击强度为 3.1kJ/m²。

王佩刚^[4]以制备的 PA6T 盐和 PA66 盐为原料,采用高温高压溶液缩聚法和固相缩聚法制备了不同 PA6T 含量的 PA6T/66 共聚物。首先分别在 48℃和 52℃左右以对苯二甲酸(PTA)、己二胺以及己二酸(ADA)为原料,分别制备了 PA6T 盐和 PA66 盐,并且发现 PA6T/66 盐不是 PA6T 盐和 PA66 盐缔合在一起的,所形成的混合物是由于两者溶解度的差异。然后以 PA66 盐和 PA6T 盐为原料,确定了制备 50%PA6T/66 预聚物的最佳合成工艺条件:反应温度为 220℃,反应 5h,搅拌转速为 300r/min,聚合初期采取程序升温的方法,聚合后期不断放气,且速度较慢,并保压一段,有助于小分子的及时完全脱除,最后采用气相固相缩聚装置制备了不同芳香环含量的终聚物,优化工艺条件:反应温度为 230~270℃,反应时间为 6h~10h,N₂ 流量为 40~60mL/min,随着 PA6T 含量的增加,适当提高反应温度,固相缩聚后,聚合产物成为结晶度较高,熔融温度较高(290~305℃),热稳定性较好(最大分解温度均在 450~500℃以上)的终聚产品。

付鹏等^[5]以 PA66 盐和合成的 PA6T 盐为原料,通过预聚合和固相聚合合成了 PA6T/66 共聚物,配合比为 1:0.96~1.02 的对苯二甲酸和己二胺在 50℃搅拌状态下反应 2h,待 pH 稳定在 7.5 后反应 1h,冷却(低于 10℃)过滤、烘干得到 PA6T 盐。PA6T/66 共聚物的非等温结晶动力学,研究结果表明:合成的 PA6T/66 共聚物随着降温速率的增大结晶温度降低、结晶速率提高的,非等温结晶活化能为 -61.51kJ/mol,熔点为 300℃。

张春祥等^[6]采用溶液共聚和固相缩聚的方法,以 PA6T 和己内酰胺(PA6)为原料制备了系列 PA6T/6 共聚物。首先将市售的 PA6T 配成 60%的水溶液,采用不同质量配合比的 PA6T 盐溶液与 PA6 混合均匀,在高压反应釜中完成反应,将得到的预聚物在 190℃固相聚合反应器中聚合 3h,得到 PA6T/6 共聚物。研究发现随着 PA6T 用量的增大,共聚物的熔点呈先下降后上升态势,在 PA6T 含量为 25%条件下,共聚物的熔点最低,透明性

提高。

瞿兰^[7]以固相缩聚的方法制备了系列 PA6T/6,然后对 PA6T/6 共聚物采用双螺杆挤出机进行加工。发现在高压釜中进行固相缩聚 PA6T 用量占 50%条件下,PA6T/6 共聚物的力学和热学性能最佳,在真空的高压釜内继续反应 3~5h,能够提高分子量,经双螺杆挤出可以改善共聚物分子量分布不均匀的状态。

张其^[8]以固相缩聚的方法制备了系列 PA6T/6,先用对苯二甲酸与己二胺合成了 PA6T 盐,然后在高压釜中采用固相缩聚制备了 PA6T/6 共聚物,发现 PA6T 盐摩尔用量为 50%条件下制得的系列 PA6T/6 的熔点最低,为 300℃左右,扩大了加工窗口,可注塑成型。

张声春等^[9]通过溶液共聚和固相聚合制备了 PA6T/6 共聚物,并对得到的共聚物进行了非等温结晶动力学研究。首先将 PA6T 盐配成浓度 60%左右的水溶液,添加 1‰的催化剂,与 PA6 以一定的质量配合比混合均匀在反应釜中以 200℃,3h,再以 280℃,2h 完成阶梯反应,之后缓慢放气,直至釜内压力降至 0.15MPa。将得到的预聚物在相对真空的有氮气保护的 200℃烘箱中固相聚合得到终聚物。探究得到的终聚物的非等温结晶过程发现,随着降温速率的增大,终聚物的结晶速率逐渐升高,终聚物的非等温结晶过程包括初次结晶和 2 次结晶,2 个结晶过程的生长方式和成核机理不同。

王建霞^[10]以自制的 PA6T 盐和不同含量的 11-氨基十一酸为原料通过熔融缩聚的方法制备了系列 PA6T/11 共聚物,探究了 PA6T 成盐和 PA6T 盐与 11-氨基十一酸熔融聚合的最佳工艺以及得到的共聚物的热性能、结晶性能。制备 PA6T 盐的工艺为:与蒸馏水的配合比为 1:3,pH=7.2,温度 50℃,测得制备的 PA6T 盐的熔点为 271.1℃。熔融聚合最佳工艺的预聚温度、压力、时间分别为 280℃、2.4MPa、2h;终聚温度、压力、时间分别为 315~325℃、-0.09MPa、1h。PA6T/11 的结晶温度和熔融温度随着 11-氨基十一酸含量的增加而减少,PA6T 的球晶结构受到破坏。对共聚物进行非等温结晶研究发现,在单位结晶时间内,可以使用较高的降温速率得到较高的结晶度。

张洁等^[11]探究了新型无规半芳香尼龙 PA6T/聚癸二酰癸二胺(1010)的热性能。发现 PA6T 含量为 40%条件下,PA6T/1010 共聚物达到 165℃的最低共熔点,共聚物的热降解温度在 400℃以上,过

程为一步降解。

Novitsky 等^[12]以对苯二甲酸、己二胺、癸二胺、1,12-二氨基十二烷(PA12)为原料通过熔融缩聚的方法合成了聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)/PA6T和PA12/6T共聚物,并对他们的共晶熔融行为进行了探究。发现共聚单体的熔融缩聚形成了无规共聚物。在PA6T含量为15%和30%共聚物中,存在较少的纯PA6T序列,大部分PA6T共聚单体存在PA10T(或12T)和PA6T的交替序列中,而且可以通过共聚物中PA6T共聚单体的用量来调节熔融温度和纯净度。

Rwei 等^[13]以己二胺、对苯二甲酸、PA6和PA66为原料分别合成不同PA6T用量的PA6T/6和PA6T/66共聚物。对聚合物的结晶性能进行了探究,随着PA6T用量增加,PA6T/6聚合物的晶型由 α 晶型转变为 γ 晶型,聚合物的熔点下降,结晶速率也降低;PA6T/66共聚物的晶型和熔点无明显变化。造成这种差异的原因是PA6T与PA66分子长度相近,晶型一致,所以不同PA6T用量对PA6T/66的结晶性能影响不大。

Harvey 等^[14]分别合成了不同PA6T用量的共聚半芳香尼龙PA6T/66与PA6T/610。发现随着PA6T用量增加,PA6T/66的熔点提高,PA6T/610的熔点下降,PA6T/66的熔点变化证明了PA6T与PA66是以共晶形式存在的,PA6T/610的熔融焓降低说明这种共晶是不完善的;PA6T/610熔点变化符合共聚物的熔点变化规律,说明当共聚半芳香尼龙组分间不能形成共晶时,少量的PA6T只在主要结晶部分起稀释剂的作用。

韩冰等^[15]以自制的6T盐、催化剂和己内酰胺为原料,通过溶液预聚和固相缩聚制备了PA6T/6共聚物,用玻璃纤维(GF)与得到的共聚物经双螺杆挤出机挤出进行了共混,发现在GF用量为30%条件下,可得到拉伸强度高达185MPa的改性材料,可以在较为严峻的环境下使用。

在PA6T二元共聚物的制备与性能探究中,许多学者采用固相缩聚的方法制备了PA6T/66或PA6T/6共聚物,发现PA6T用量在50%左右条件下制得的共聚物性能较优,为今后制备提供了参考。PA6T与其他脂肪链聚酰胺的共聚也是今后的研究重点。

1.2 三元共聚物

曹凯凯等^[16]以对苯二甲酸、己二胺、间苯二甲酸、PA66为原料通过低温聚合和固相缩聚制备了

PA6T/6I/66共聚物,探究了共聚物的力学性能和热性能,共聚物的熔点为306℃,结晶温度为257℃,起始热分解温度为431℃,玻璃化转变温度为100℃,拉伸强度88MPa,断裂伸长率4.5%,弯曲强度120MPa,弯曲模量2520GPa,冲击强度5.0kJ/m²。

易庆锋等^[17]以PA10T和PA6T/66为原料,以不同配合比采用双螺杆挤出机共混,制备了PA10T/PA6T/66合金,其中发生了酰胺交换反应,PA10T的分子链规整结构被一定程度破坏,熔点与结晶温度降低。随着PA6T/66用量增加,熔体剪切黏度下降。

赵志^[18]以自制的6T盐、6I盐溶液、市售的66盐与癸二酰癸二胺(1010)盐为原料,通过高温溶液熔融预聚合与固相缩聚制备了系列PA6T/66/1010与PA6T/6I/1010。探究了PA1010盐能否提高半芳香共聚酰胺的韧性以及对共聚物的力学性能、热性能的影响。确定的最优成盐工艺:添加对苯二甲酸2.11倍质量的水,在60℃条件下反应,预聚合工艺反应温度为310℃,压力为常压;固相工艺的压力为100Pa、温度210℃、时间8~10.5h。发现聚合物的热分解温度达400℃,聚合物的拉伸、弯曲性能随着PA1010含量的增加呈逐渐降低态势,冲击性能有所上升,耐热性逐渐下降,PA66:6I:1010摩尔配合比为55:25:20的聚合物韧性较好。

张传辉等^[19]以对苯二甲酸、己二胺、PA66盐、PA6等为原材料,通过预聚和固相增黏的方法合成了PA6T/66、PA6T/66/6以及PA6T/6共聚物。确定最佳的预聚条件为:预聚温度240℃,得到的预聚物含水量为22.7%;最佳的固相增黏条件为:温度240℃,氮气流量0.20mL/min;发现与PA66盐相比,PA6的共聚能更大程度降低聚合物的熔点和结晶温度,发现预聚物在第一次升温过程中已经完成了增黏,预聚物和聚合物热失重曲线的差别来源于预聚物在升温增黏过程中释放的小分子。

在PA6T的三元共聚物的制备中,科研人员主要采用预聚加固相增黏的方法,得到了性能改善的共聚物。

2 结语

半芳香尼龙PA6T的研究是耐热尼龙的研究热点。科研人员采用各种方法探究了PA6T改性后的力学性能、热学性能等,其中采用最多的合成方法是成盐、预聚和固相缩聚,制备了具有不同性能的

PA6T 共聚物。今后对 PA6T 改性的研究可以尝试其他方法合成 PA6T 共聚物。

参考文献

- [1] 李小伟, 种国双. 耐高温尼龙的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(8): 38-40.
- [2] 马建民, 宋诗文, 郭健. 新型耐热尼龙[J]. 现代塑料加工应用, 2003, 15(2): 41-44.
- [3] 王双. 半芳香聚酰胺 PA6T/66 的合成工艺及性能研究[D]. 郑州: 郑州大学材料科学与工程学院, 2014.
- [4] 王佩刚. 含芳环尼龙的合成与表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [5] 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.
- [6] 张春祥, 冯志明, 张声春, 等. 半芳香共聚尼龙 6T/6 的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(10): 13-16.
- [7] 瞿兰. PA6/6T 的合成及加工性能研究[C]. 武汉: 中国化学会, 2012.
- [8] 张其. PA6/6T 共聚物的合成及性能研究[C]. 武汉: 中国化学会, 2012.
- [9] 张声春, 韩冰, 张春祥, 等. 半芳香共聚尼龙 6T/6 的非等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(11): 91-94.
- [10] 王建霞. 半芳香族耐高温 PA6T/11 的合成与表征[D]. 太原: 中北大学材料科学与工程学院, 2015.
- [11] 张洁, 田攀攀, 李新法, 等. PA6T/1010 共聚物热性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(2): 63-66.
- [12] Novitsky T F, Lange C A, Mathias Lon J, et al. Eutectic melting behavior of polyamide 10T-co-6T and 12T-co-6T copoly-terephthalamides[J]. Polymer, 2010, 51(11): 2417-2425.
- [13] Rwei S P, Tseng Y C, Chiu K C, et al. The crystallization kinetics of nylon 6/6T and nylon 66/6T copolymers[J]. Thermochimica Acta, 2013, 555: 37-45.
- [14] Harvey E D, Hybart F J. The melting and crystallization of copolymers of nylon-6,6 and nylon-6,10 with poly (hexamethylene terephthalamide) (nylon-6T) [J]. Polymer, 1971, 12(11): 711-716.
- [15] 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.
- [16] 曹凯凯, 陈林飞, 王文志, 等. 三元共聚半芳香尼龙的低温聚合及其性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(10): 13-16.
- [17] 易庆锋, 姜苏俊, 曾祥斌, 等. 不同比例 PA10T/PA6T/66 合金的性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(5): 50-52.
- [18] 赵志. 多元共聚半芳香尼龙的合成与性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学化学学院, 2015.
- [19] 张传辉, 彭也, 焦蓓, 等. 耐高温 PA6T 共聚物的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(5): 14-20.

收稿日期: 2017-11-09

修稿日期: 2019-01-09

(上接第 8 页)

- [15] 岳海星, 郑楠, 岳思羽, 等. 地质聚合物在有机-无机杂化材料中的应用研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(3): 13-15.
- [16] Xu G, Guo G, Wang M, et al. Photochromism of a methyl viologen bismuth(III) chloride: structural variation before and after UV irradiation & dagger[J]. Angewandte Chemie, 2007, 46(18): 3249-3251.
- [17] Kamogawa K, Sugiyama M. Photochromism of benzylviologens containing methyl groups on pyridinium rings and embedded in solid poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) matrix[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1985, 58(8): 2443-2444.
- [18] 库宗军, 李云波. 多金属氧酸盐无机-有机杂化材料的光致变色机理及制备[J]. 湖北工程学院学报, 2007, 27(6): 28-31.
- [19] Dessapt R, Collet M, Coué V, et al. Kinetics of coloration in photochromic organoammonium polyoxomolybdates[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(2): 574-580.
- [20] Zhao Z G, Miyauchi M. A novel visible-light-driven photochromic material with high-reversibility: tungsten oxide-based organic-inorganic hybrid microflowers[J]. Chemical Communications, 2009, 16(16): 2204-2206.
- [21] Zhu L, Zhu M Q, Hurst J K, et al. Light-controlled molecular switches modulate nanocrystal fluorescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(25): 8968-8970.
- [22] Meriwether L S, Breitner E C, Sloan C L. The photochromism of metal dithizonates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87(20): 4441-4448.
- [23] Decurtins S, Güthlich P, Köhler C P, et al. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: the hexa-1-propyltetrazole-iron(II) tetrafluoroborate spin-crossover system[J]. Chemical Physics Letters, 1984, 105(1): 1-4.
- [24] Mobian P, Kern J M, Sauvage J P. Light-driven machine prototypes based on dissociative excited states: photoinduced decoordination and thermal recoordination of a ring in a ruthenium(II)-containing [2] catenane[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(18): 2392-2395.
- [25] Inamo M, Nakaba H, Nakajima K, et al. Laser photolysis of chromium(III) porphyrins with axial pyridines in dichloromethane and toluene solutions. novel effects of a hydrogen bond in the ligand exchange reaction[J]. Inorganic Chemistry, 2000, 39(20): 4417-4423.
- [26] 王超, 张慧. 有机-无机杂化材料耐热性研究[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(1): 48-52.
- [27] Takahashi K, Nakajima R, Gu Z Z, et al. Unusually long-lived light-induced metastable state in a thermochromic copper(II) complex[J]. Chemical Communications, 2002, 15(15): 1578-1579.

收稿日期: 2017-12-08

修稿日期: 2019-01-01