

聚酰胺 46 合成工艺研究

窦晓勇*, 李吉芳, 牛乐朋

(炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室, 中国平煤神马集团能源化工研究院,
河南 平顶山 467000)

摘要:以丁二胺、己二酸为原料, 经过成盐、预聚、后聚 3 个步骤得到黏均分子质量为 40 000 左右的聚酰胺 46 (PA46), 并详细考察了 PA46 盐 pH、预聚温度、压力对预聚物分子质量的影响, 以及预聚物颗粒粒径、后聚温度、时间对后聚物分子质量的影响。通过 FT-IR 及 DSC 熔点对所得产物进行了表征, 结果表明, 所得产物即为 PA46。实验所得 PA46 分子质量较高, 聚合工艺条件较为温和, 对我国 PA46 工业化生产具有一定的指导意义。

关键词:聚酰胺 46; 丁二胺; 己二酸; 缩聚反应

中图分类号:T233.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0105-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.08.025

Synthesis technology of polyamide 46

DOU Xiao-yong*, LI Ji-fang, NIU Le-peng

(State Key Laboratory of Coking Coal Exploitation and Comprehensive Utilization, China Pingmei
Shenma Institute of Energy and Chemical Industry, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: Polyamide 46 (PA 46) is obtained by a three-step process including salification, prepolymerization and polycondensation, using butanediamine and adipic acid as raw materials. The viscosity-average molecular weight of the resultant PA 46 is about 40 000. The effects of pH of salt solution, temperature and pressure on the molecular weight of prepolymerization products, and the effects of the particle size of prepolymerization products, temperature, reaction time on the molecular weight of polycondensation products are investigated. The structure of the products is characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC) methods. The results show that high molecular weight of PA46 product is achieved under the mild conditions, which has an important guiding significance for the domestic industrial production of PA46.

Key words: polyamide 46; butanediamine; adipic acid; polycondensation

聚酰胺 46 (Polyamide46, PA46) 分子结构高度对称, 具有结晶度高、刚性强、强度大以及耐高温等特性。PA46 的出现填补了普通工程塑料 (PA6、PA66、PBT) 和特种材料 (LCP、PPS、PEEK) 的空白, 被称为“超级尼龙”, 其主要应用于汽车和电子电气领域。

PA46 的原料丁二胺具有强亲水性, 在其他溶剂中的溶解度远远低于在水中的溶解度^[1], 且丁二胺的物化性质不稳定, 常温下易挥发, 受热易成环, 因此常规聚合工艺不适合于 PA46 的制备。在 PA46 的聚合过程中, 丁二胺与己二酸等当量与是否是 PA46 聚合的难点之一, 常见的做法是将丁二胺与己二酸先制备成 PA46 盐, 然后再进一步聚合。由于 PA46 在高温下易发生氧化变色、分解等反应, 因此聚合温度的控制是 PA46 合成的关键因素之一。

Gaymans 等^[2]在乙醇中制备 PA46 盐, 将所制备的干盐在密闭压力容器中进行预聚, 再在密闭真空

反应釜内进行后聚合, 得到数均分子质量为 45 000 的 PA46。在前期研究的基础上该研究团队^[3-5]在所成盐中加入无机酸作为催化剂, 并对聚合釜进行优化设计, 先后在预聚釜及蛇形管中进行两段预聚合反应, 再进行固相后聚合反应, 得到聚合度较高的 PA46。Bongers 等^[6]在 Gaymans 等的研究基础上研究了规模化连续生产尼龙 46 的工艺。但研究的预聚温度较高, 均在 300℃左右, 容易引起预聚物的氧化、分解等副反应, 不利于后续固相聚合反应。

Pipper^[7-8]等将 PA46 盐配成质量分数为 60% 的水溶液, 再将水溶液注入长 3 m 以上的反应管中进行预缩聚反应, 反应结束后分离出水得到预聚物, 再将预聚物进行固相后缩聚得到最终产物 PA46。将 PA46 盐配成水溶液进行预聚反应, 虽然可以减少合成过程中丁二胺的挥发以及成环反应, 有利于后缩聚反应中分子链的增长, 但却增加了除水工序, 提高了生产成本。

Bour^[9]等以 2-吡咯烷酮为溶剂制备 PA46, 通过成盐、预聚以及后聚获得相对黏度为 5.57 的 PA46; 赵晓等^[10]以乙醇为溶剂制备 PA46 盐, 通过预聚和后聚制备 PA46, 并在预聚阶段补加丁二胺调整胺酸比。这 2 种方法的成盐温度为 180℃ 左右, 在丁二胺的沸点之上, 易引起丁二胺的挥发、氧化及环化等问题, 造成胺酸比不合适, 最终影响 PA46 分子质量的提高和产品质量。

方欣闪等^[11]采用超临界二氧化碳作为绿色介质, 利用超临界二氧化碳对聚酰胺的溶胀、增塑和降低熔点作用, 使 PA46 盐在 300℃ 以下进行缩聚反应。因超临界二氧化碳对设备要求较高, 限制了其在工业中的规模化应用。

笔者采用成盐、预聚合及后聚合 3 个步骤对 PA46 合成工艺进行研究, 在相对较低的温度下制备出白色、分子质量高达 4.6×10^4 的 PA46 聚合物。制备过程中避免了因丁二胺的热稳定性差、易挥发引起的胺酸不等当量及聚合温度过高引起的副反应等问题。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

己二酸, 质量分数 $\geq 99.9\%$, 河南神马尼龙化工有限责任公司生产; 丁二胺, 质量分数 $\geq 98.0\%$, 阿法埃莎(中国)化学有限公司生产; 乙醇; 甲酸。

乌氏黏度计, 毛细管直径为 0.5~0.6 mm; 梅特勒-托利多 FE-20pH 计; 德国 Bruker 公司 VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪; 瑞士 METTLER TOLEDO DSC1。

1.2 试验与分析

通过成盐反应、预聚合反应和后聚合反应三步完成 PA46 聚合反应。

1.2.1 成盐反应

在带有搅拌器和冷凝管的四口瓶中按 1:8 的质量比将己二酸溶于乙醇中, 开启搅拌, 用恒压滴液漏斗将丁二胺缓慢滴加到己二酸的乙醇溶液中, 用油浴锅加热至 60℃, 反应一段时间之后, 得到白色沉淀物。溶液冷却到室温后, 将得到的盐抽滤, 烘干备用。

1.2.2 预聚合反应

将成盐加入到反应釜中, N_2 置换釜内空气后, 油浴加热, 在 30 min 内将体系加热到设定温度后, 保持体系温度、压力恒定一定时间, 到达既定时间后将体系的压力放至常压。反应结束并冷却后, 得到

白色预聚物。

1.2.3 后聚合反应

将所得预聚物粉碎、筛分成不同粒径的颗粒, 放入转鼓干燥器, 在一定温度、压力下进行固相后聚反应, 得到产物 PA46。

相对分子质量的测定: 将 PA46 配制成质量浓度为 0.005 g/mL 的甲酸溶液。在 25℃ 的恒温水槽中, 用乌氏黏度计测定溶液和纯溶剂流出毛细管的时间, 通过公式 $\eta_r = t/t_0$ (t 、 t_0 分别为溶液和纯溶剂的流出时间) 计算出相对黏度, 通过一点法计算特性黏度 $[\eta]$ 。一点法公式为:

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} / c$$

其中, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$; c 为所配溶液的浓度。

文献[12]中, PA46 在 25℃, 以 90% 甲酸为溶剂, Mark-Houwink 方程 $[\eta] = KM^\alpha$ 中, 参数 $K = 46.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{g}^{-3/2}$, α 值为 0.76, 通过一点法可计算出特性黏度, 并间接计算出 PA46 的黏均分子质量。

pH 计测试条件: 将所制得的盐溶于蒸馏水中配成质量分数为 1% 的盐溶液, 然后用 pH 计测试盐溶液的 pH。

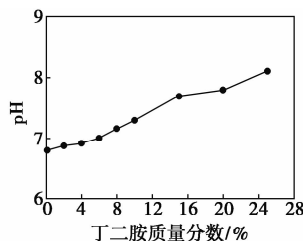
红外光谱测试条件: 采用 KBr 压片法测试, 测定波长范围为 400~4 000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

DSC 测试条件: 升温速率为 10℃/min, 气氛: 氮气, 由室温升至 330℃, 保温 3 min, 之后再从 330℃ 降至室温, 然后再从室温升至 330℃ 进行二次扫描。

2 结果与讨论

2.1 丁二胺的质量分数对 PA46 盐 pH 的影响

丁二胺易挥发, 稳定性较差, 为了保证反应按等当量比进行, 在成盐过程中需加入过量的丁二胺。丁二胺质量分数与所得 PA46 盐 pH 的关系如图 1 所示。



成盐条件: 温度为 60℃, 时间为 40 min

图 1 丁二胺加入质量与 PA46 盐 pH 的关系

由图 1 可以看出, PA46 盐的 pH 随着丁二胺质量分数的增加而升高。合适的 pH 是保证胺酸比等

当量的关键因素,pH 过大或过小均易引起预聚物封端或其他副反应的发生。

2.2 PA46 盐 pH 与预聚物分子质量之间的关系

在 180℃、1 MPa 条件下,将上述所得不同 pH 的 PA46 盐进行预聚合反应,预聚时间为 2 h,所得预聚物分子质量的变化如图 2 所示。

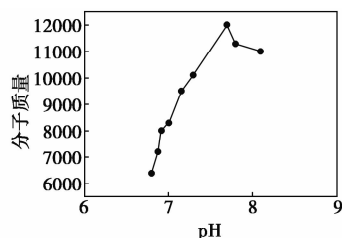


图2 不同 pH 的尼龙 46 盐聚合后得到的分子质量

由图 2 可以看出,当 PA46 盐 pH 为 7.7 时,预聚物分子质量最大,表明此工艺条件下胺酸比合适,有利于分子链增长;当 PA46 盐 pH > 7.7 时,预聚物分子质量开始下降,表明过量的胺对链端羧基进行了封端,致使分子质量停止增长。因此 PA46 盐 pH 为 7.7 较为适宜,即成盐时胺酸比为 1.15:1 (当量比)。

2.3 预聚压力对预聚物分子质量的影响

在 210℃、PA46 盐 pH 为 7.7 条件下,反应压力对预聚物分子质量的影响如图 3 所示。

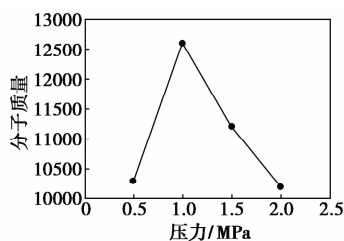


图3 不同预聚合压力下产物分子质量

由图 3 可以看出,随着预聚合压力的升高,产物分子质量先升高再降低。在 1.0 MPa 时产物分子质量最高。这是因为随着压力升高,分子间碰撞几率增加,反应活性提高,反应速率增大,产物分子质量增大。当压力上升到一定值时,便开始有副反应发生,导致预聚物的分子质量下降。因此,预聚压力选择 1.0 MPa 较为合适。

2.4 预聚温度对预聚分子质量的影响

在 PA46 盐的 pH 为 7.7,预聚压力为 1.0 MPa 的条件下进行预聚合,预聚时间为 2 h。所得预聚物

分子质量随温度的变化情况如图 4 所示。

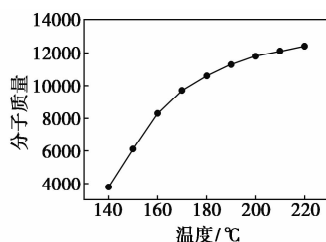


图4 不同预聚温度下产物的分子质量

由图 4 可以看出,随着预聚温度的升高,产物的分子质量随之升高,在温度达到 190℃ 以上时,分子质量增加趋势变缓。在反应温度为 220℃ 时,预聚物颜色变黄,表明在 220℃ 时有预聚产物的氧化等副反应发生。因此,预聚温度不宜太高,预聚合最佳温度选择 210℃。

2.5 后聚温度对后聚物分子质量的影响

固相聚合时,反应温度是影响其聚合速率及产物最终分子质量的重要参数。将分子质量为 12 000 的预聚物在不同的温度下进行后聚反应 8 h,所得分子质量与温度的变化关系如图 5 所示。

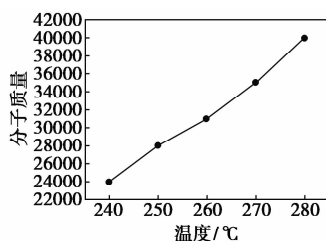


图5 后聚温度对后聚物分子质量的影响

由图 5 可以看出,随着温度的升高,所得后聚产物的分子质量随之增大,即固相温度越高对提高后聚物分子质量越有利。这是因为随着反应温度的提高,参与反应的链端基更多的不是分散在晶区而是在无定形区,反应物分子链链端的迁移扩散能力也会随之提高,反应活性明显增强。当温度升高时产物颜色明显变黄,表明此时热氧化等副反应开始发生,因此选择固相后缩聚温度为 270℃。

2.6 固相后聚时间对后聚物分子质量的影响

将分子质量为 12 000 的预聚物在不同的反应时间内进行固相后聚合,所得后聚产物分子质量与后聚时间的变化关系如图 6 所示。

由图 6 可以看出,随着反应时间的延长,产物的分子质量不断上升,这是因为后聚反应的反应物为固态,链段的运动和扩散空间都受到很大的限制,延长反应时间有利于链端基充分碰撞。但分子质量升

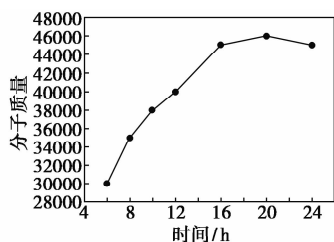


图 6 后聚合时间对后聚合物分子质量的影响

高的速率随着时间的延长而降低,甚至分子质量有所降低,这是因为在密闭体系中,反应体系最终会达到平衡,且随着反应时间的延长,副反应增多。后聚时间为 24 h 时产物的相对黏度略有下降,这是因为随着后聚合时间增加,产物的分子链不但不会继续增长,而是在较高的温度下副反应开始占主导地位,因此,固相后聚合的较佳反应时间约为 16 h。

2.7 预聚物颗粒粒径对后聚合物分子质量的影响

预聚物尺寸对固相后聚合反应也有一定的影响。将分子质量为 12 000 的预聚物粉碎成不同大小的颗粒,在 270℃ 下进行固相后聚合,后聚时间为 16 h,所得后聚产物与反应物粒子尺寸之间的变化关系如表 1 所示。

表 1 预聚物颗粒尺寸对后聚合物分子质量的影响

颗粒尺寸/ mm	预聚分子质量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	后聚分子质量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
5~10	12000	41000
2~5	12000	45000
1~2	12000	46000

由表 1 可以看出,产物的分子质量随着颗粒尺寸的减小而增大。这是因为,如果反应物颗粒粒径较大,反应过程产生的副产物不易扩散到颗粒外,致使反应不能正向进行。反应物颗粒尺寸减小,其表面积比就会增大,小分子副产物从其内部向表面扩散更为容易,从而加速了正向反应的速率。当粒子尺寸减小到一定值时,对固相聚合产物分子质量的影响较小。因此,预聚物颗粒尺寸选择在 1~2 mm 较佳。

3 产物表征

将后聚产物进行 FT-IR 及 DSC 熔点测定,所得结果如图 7、图 8 所示。

由图 7 可得,3 302 cm^{-1} 处的吸收峰是为 N—H 键伸缩振动;2 948、2 863 cm^{-1} 处分别是 CH_2 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动;1 654 cm^{-1} 处的吸收峰是 C=O 键的伸缩振动;1 536 cm^{-1} 处的吸收

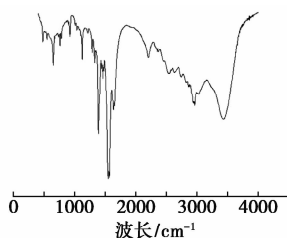


图 7 产物的红外光谱图

峰是 C—N 键的伸缩振动和 N—H 键的面内弯曲振动的组合吸收峰,以上分别为酰胺 I 谱带和 II 谱带;1 273 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—N 键的伸缩振动和 C—H 键的面内弯曲振动的组合吸收峰,即酰胺 III 谱带;酰胺 IV 谱带位于 944 cm^{-1} 处,羰基的面外弯曲振动,酰胺 V 谱带位于 690 cm^{-1} 处,是氨基的面外弯曲振动。因此,可以确定所得产物为聚酰胺。

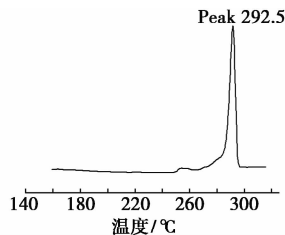


图 8 产物的 DSC 曲线

由图 8 可以看出,经 DSC 测试所得产物熔点为 292.5℃,与文献[13]中报道的 PA46 的熔点一致,综合红外光谱结果可以确定所得产物为聚酰胺 46。

4 结论

以丁二胺、己二酸为原料,经过成盐、预聚、后聚 3 个步骤得到黏均分子质量为 40 000 左右的 PA46 聚合物,探索出了较为温和的 PA46 聚合工艺条件:PA46 盐 pH 为 7.7,即成盐时胺的质量分数为 15%;预聚压力为 1.0 MPa;预聚温度为 210℃;固相后缩聚温度为 270℃;预聚物颗粒尺寸为 1~2 mm。实验所得 PA46 分子质量较高,聚合工艺条件较为温和。

参考文献

- [1] Paul W Morgan. Condensation polymers: By interfacial and solution methods[M]. New York: Interscience Publishers, 1965: 65-68.
- [2] Gaymans RJ, TEC Van Utteren, JWA Van Den Berg, et al. Preparation and some properties of nylon46[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977, 15(3): 537-545.
- [3] Reinoud J Gaymans, Edmond H J P Bour. Preparation of polytetramethylene adipamide: US, 4408036[P]. 1983-10-04.

型 X 射线衍射仪进行检测, Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度范围为 $10 \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $2(^\circ)/\text{min}$ 。

程序升温脱附 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) 表征: 采用天津鹏翔科技仪器进行检测, 将 20 ~ 60 目样品装填在 U 型玻璃管中, 先从室温以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 450°C , 在 450°C 下保持 30 min, 降至室温, 通入 N_2 和 NH_3 的混合气 (N_2 流量为 $45 \text{ mL}/\text{min}$, NH_3 流量为 $5 \text{ mL}/\text{min}$) 使催化剂饱和和吸附, 升温至 90°C 吹扫多余的 NH_3 , 吹扫结束后开始程序升温脱附, 并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 450°C , 保持 10 min。

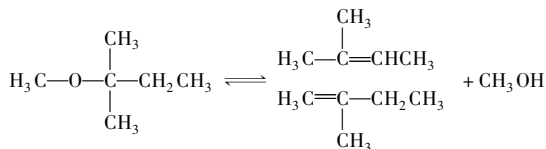
傅里叶变换红外 (FT-IR) 表征: 采用吡啶为吸附质的 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪进行分析, 将样品置于样品管中, 在真空度为 20 Pa 以下 400°C 预处理 1 h, 降至室温, 采集背景。在室温条件下吸附吡啶至平衡, 然后进行程序升温脱附。

2 结果与讨论

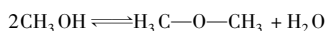
2.1 催化反应与活性

在常压、 165°C 和 WHSV 为 1.5 h^{-1} 条件下, 未检测出异戊烯发生聚合和水合等反应的副产物, 故只考虑 TAME 的转化率和 MeOH 的选择性。

TAME 裂解反应:



MeOH 脱水反应:



考察了质量分数为 0%、4%、8%、12%、16% NiSO_4 浸渍制备 $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性, 结果如表 1 所示; 同时考察了将质量分数为 0%、1%、3%、5%、6% HPW 加入到质量分数为

12% NiSO_4 浸渍液之中制备的 $\text{HPW-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性, 结果如表 2 所示。

从表 1 可以看出, 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂时, TAME 的转化率仅为 7.9%, 表明单纯的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并不适用于 TAME 裂解反应。随着 NiSO_4 的加入, TAME 的转化率急剧增加至 90% 以上, 并且随着 NiSO_4 浸渍质量分数的增加, TAME 的转化率不断增加, 但是甲醇的选择性不断减小, 说明 NiSO_4 能够为该裂解反应提供足够的酸中心, 同时也伴随着甲醇脱水生成二甲醚副反应的增强。

表 1 不同质量分数 NiSO_4 浸渍的 $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性

编号	催化剂	$C(\text{TAME})/\%$	$S(\text{MeOH})/\%$
a	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.9	100.0
b	4% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	90.3	99.7
c	8% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	96.9	99.5
d	12% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.0	99.1
e	16% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.1	98.0

表 2 不同质量分数 HPW 浸渍的 $\text{HPW-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化活性

编号	催化剂	$C(\text{TAME})/\%$	$S(\text{MeOH})/\%$
d	12% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.0	99.1
f	1% HPW-12% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.1	100.0
g	3% HPW-12% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.6	100.0
h	5% HPW-12% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.6	99.9
i	6% HPW-12% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	99.7	99.6

从表 2 可以看出, 当向 12% NiSO_4 浸渍液中加入 HPW 时, TAME 转化率有一定程度提高, 同时甲醇选择性达到 100%, 说明向 $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中加入 HPW 不但能够提高 TAME 的转化率, 而且质量分数为 1% ~ 3% 能显著抑制二甲醚的生成, 具有较强的工业化应用前景。

(上接第 108 页)

[4] Reinoud J Gaymans. Preparation of high molecular polytetramethylene adipamide; US, 4460762 [P]. 1984-07-17.
 [5] Reinoud J Gaymans, Antonius J P Bongers. Process for the preparation of polytetramet-hylene adipamide; US, 4716214 [P]. 1987-12-29.
 [6] Antonius JP Bongers, Eize Roerdink. High molecular weight polytetramethylene adipamide pellets; US, 4814356 [P]. 1989-03-21.
 [7] Pipper G, Koch E M. Process for the continuous preparation of nylon 4,6 from aqueous salt solution; US, 4994550 [P]. 1991-06-14.
 [8] Rudolf Binsack, Ludwig Bottenbruch, Hermann Brinkmeyer, et al. Multistage process for the preparation of poly (tetramethylene-adi-

pamide); US, 4719284 [P]. 1988-01-12.

[9] Edmond H J P Bour, Jean M M Warnier. Process for making polytetramethylene adipamide; US, 4463166 [P]. 1984-07-31.
 [10] 赵晓. 高分子量聚己二酰丁二胺的合成工艺及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
 [11] 方欣闪. 尼龙 46 在超临界二氧化碳中的制备研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2016.
 [12] Srinivasan R, Almonacil C, Narayan S, et al. Mechanism, kinetics and potential morphological consequences of solid state polymerization [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(20): 6813-6821.
 [13] 汪多仁. 尼龙 46 的合成与应用 [J]. *高科技纤维与应用*, 2000, 25(2): 19-24. ■