



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106928449 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511019643. 1

COBK 3/22(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 30

COBK 3/26(2006. 01)

(71) 申请人 上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司

地址 201109 上海市闵行区北松路 800 号

(72) 发明人 杨桂生 柯昌月

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 赵志远

(51) Int. Cl.

COBG 69/26(2006. 01)

COBG 69/28(2006. 01)

COBK 3/30(2006. 01)

COBK 3/36(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高分子量 PA46 材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高分子量 PA46 材料及其制备方法,首先,将 100 份 1, 6- 己二酸溶于 600-900 份成盐溶剂中,并倒入装有搅拌装置的反应釜中,将 60-66. 5 份 1, 4- 丁二胺滴加到溶有己二酸的成盐溶剂中,反应釜升温至 60°C -90°C,反应 1. 5-3h 之后,得到白色沉淀物,调节溶液 pH 值在 7. 0-7. 5 之间,将溶液冷却到室温后,得到 PA46 盐,用酒精抽滤,烘干备用;再将 PA46 盐、0. 01-0. 05 份成核剂、0. 01-0. 03 份催化剂充分混合,加入到反应釜中,并加入 600-900 份聚合溶剂,搅拌,排除预留在反应釜内的空气,最后预留 0. 05Mpa-0. 15Mpa 惰性气体作为保护气,加热反应结束后出料得到高分子量 PA46 材料。与现有技术相比,本发明制备工艺简单,所得材料结晶度高,力学性能优良,耐热性能好。

1. 一种高分子量PA46材料,其特征在于,由以下重量份的组分制成:

1,4-丁二胺 60-66.5份,

1,6-己二酸 100份,

成核剂 0.01-0.05份。

2. 根据权利要求1所述的一种高分子量PA46材料,其特征在于,所述的高分子量PA46材料的黏均分子量在35000-40000之间。

3. 根据权利要求1所述的一种高分子量PA46材料,其特征在于,所述的成核剂选自硫酸钡、二氧化钛、二氧化硅或碳酸钙中的一种,优选硫酸钡。

4. 一种如权利要求1~3中任一项所述的高分子量PA46材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)PA46盐制备:

将100份1,6-己二酸溶于600-900份成盐溶剂中,并倒入装有搅拌装置的反应釜中,将60-66.5份1,4-丁二胺滴加到溶有己二酸的成盐溶剂中,反应釜升温至60°C-90°C,反应1.5-3h之后,得到白色沉淀物,调节溶液pH值在7.0-7.5之间,将溶液冷却到室温后,得到PA46盐,将PA46盐放入酒精中再进行抽滤,烘干备用;

(2)高分子量PA46材料的制备:

将步骤(1)中制备的干燥处理后的PA46盐、0.01-0.05份成核剂、0.01-0.03份催化剂充分混合,加入到反应釜中,并加入600-900份聚合溶剂,搅拌,排除预留在反应釜内的空气,最后预留0.05Mpa-0.15Mpa惰性气体作为保护气,加热反应结束后出料得到高分子量PA46材料。

5. 根据权利要求4所述的一种高分子量PA46材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的高分子量PA46材料的制备过程中,加热反应的具体步骤如下:

a、将反应釜升温至180-210°C,并恒温处理2-4h,之后对反应釜继续加热,待反应釜内压力为2.0-3.0MPa,温度为270-290°C时,再次进行恒温恒压反应1.5-3h;

b、继续升高反应釜温度,待反应釜内温度升至290-310°C时,将反应釜内压力慢慢卸至常压,泄压时间为1.5-2.5h,之后进行抽真空处理0.5-1.5h,最终控制釜内温度为310-330°C,降低搅拌速度,向反应釜充入0.3-1.0MPa惰性气体,出料得到高分子量PA46材料。

6. 根据权利要求4所述的一种高分子量PA46材料,其特征在于,所述的催化剂选自次亚磷酸钾、亚磷酸钠、亚磷酸镁、亚磷酸钙、亚磷酸锌、磷酸钾、磷酸镁、磷酸钙、磷酸锌、次亚磷酸钾、次亚磷酸钠、次亚磷酸镁、次亚磷酸钙或次亚磷酸锌中的一种,优选次亚磷酸钠。

7. 根据权利要求4所述的一种高分子量PA46材料的制备方法,其特征在于,所述的成盐溶剂选自乙醇或甲醇,聚合溶剂选自去离子水。

8. 根据权利要求4所述的一种高分子量PA46材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述的惰性气体为氮气、二氧化碳、氩气或氦气,优选氮气。

一种高分子量PA46材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种尼龙材料,尤其是涉及一种高分子量PA46材料及其制备方法。

背景技术

[0002] PA46(聚己二酰丁二胺)是一种性能优异的工程塑料,是现代先进材料之一。具有重量轻、强度高、耐热、耐磨、耐辐射、耐疲劳、耐燃、耐老化、尺寸稳定性好、介电性能优良、耐化学介质优良等特性。在机械、汽车、电子、电器和航空、航天等工业上可以代替某些金属作为结构材料,而且它的某些特性和用途是一般金属材料所不能比拟和代替的。

[0003] 高速发展的电子、汽车等行业需求耐热性能好的工程塑料包括全芳香聚酰胺:聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、聚间苯二甲酰间苯二胺(PMPIA)、半芳香聚酰胺聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)、聚己二酰间苯二胺(MXD6)等,另外还有一些其他的耐高温材料,如聚苯硫醚(PPS)、液晶高分子聚合物(LCP)等。但是这些耐高温性能好的材料在加工性、生产成本、工艺上都还有诸多不足,具体如表1所示:

[0004] 表1各常见耐高温材料性能对比

[0005]

材料种类	不足之处
PA6T	加工性能差、韧性不好
PA9T	合成工艺较为复杂、成本较高
PPTA	合成技术难度较大、加工需要特殊工具设备
LCP	成型温度较高,价格昂贵
PPS	韧性差、耐冲击性差、成本高、比重大

[0006] 中国专利CN 104559159 A公布了一种导热耐高温尼龙复合材料及其制备方法。该复合材料由包含以下重量份的组分制成:高温尼龙100重量份、碳纤维5-30重量份、导热填料20-50重量份、偶联剂0.2-1重量份、抗氧剂0.3-0.8重量份、润滑剂0.5-1.5份、结晶成核剂0.1-0.8份。该复合材料通过添加偶联剂与碳纤维来改善高温尼龙的强度,通过添加导热填料来改善高温尼龙的导热性,通过添加结晶成核剂来提高高温尼龙基体的结晶度,进而提高复合材料的力学性能和耐热性。但是上述方法中采用的是一种复合改性的方法,使得原有尼龙含量蹲在较大改变。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种结晶度高、力学性能优良、耐热性能好的高分子量PA46材料及其制备方法。本发明制备工艺简单,制得的高分子量PA46材料可以在很多高温环境中取代金属、PA6T、PA9T等。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0009] 一种高分子量PA46材料,由以下重量份的组分制成:

[0010] 1,4-丁二胺 60-66.5份,

- [0011] 1,6-己二酸 100份,
- [0012] 成核剂 0.01-0.05份。
- [0013] 所述的高分子量PA46材料的黏均分子量在35000-40000之间。
- [0014] 所述的成核剂选自硫酸钡、二氧化钛、二氧化硅或碳酸钙中的一种,优选硫酸钡。
- [0015] 一种高分子量PA46材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0016] (1)PA46盐制备:
- [0017] 将100份1,6-己二酸溶于600-900份成盐溶剂中,并倒入装有搅拌装置的反应釜中,用恒压滴液漏斗将60-66.5份1,4-丁二胺缓慢滴加到溶有己二酸的成盐溶剂中,反应釜加热升温至60℃-90℃,反应1.5-3h之后,得到白色沉淀物,调节溶液pH值在7.0-7.5之间,将溶液冷却到室温后,得到PA46盐,将PA46盐放入酒精中再进行抽滤,烘干备用;
- [0018] (2)高分子量PA46材料的制备:
- [0019] 将步骤(1)中制备的干燥处理后的PA46盐、0.01-0.05份成核剂、0.01-0.03份催化剂充分混合,加入到反应釜中,并加入600-900份聚合溶剂,搅拌,并向反应釜内充入惰性气体、抽真空,重复3-5次,以充分排除预留在反应釜内的空气,最后预留0.05Mpa-0.15Mpa惰性气体作为保护气,加热反应结束后出料得到料条表面光滑连续性较好的高分子量PA46材料。
- [0020] 步骤(2)所述的高分子量PA46材料的制备过程中,加热反应的具体步骤如下:
- [0021] a、通过循环导热油对反应釜进行加热升温,将反应釜升温至180-210℃,并恒温处理2-4h,之后对反应釜继续加热,待反应釜内压力为2.0-3.0MPa,温度为270-290℃时,再次进行恒温恒压反应1.5-3h;
- [0022] b、继续升高反应釜温度,待反应釜内温度升至290-310℃时,将反应釜内压力慢慢卸至常压,泄压时间为1.5-2.5h,之后进行抽真空处理0.5-1.5h,最终控制釜内温度为310-330℃,降低搅拌速度,向反应釜充入0.3-1.0MPa惰性气体,出料得到料条表面光滑连续性较好的高分子量PA46材料,聚合溶剂在泄压过程已全部排出,无需再做其他处理。
- [0023] 高分子量PA46材料的制备过程中,所述的催化剂选自次亚磷酸钾、亚磷酸钠、亚磷酸镁、亚磷酸钙、亚磷酸锌、磷酸钾、磷酸镁、磷酸钙、磷酸锌、次亚磷酸钾、次亚磷酸钠、次亚磷酸镁、次亚磷酸钙或次亚磷酸锌中的一种,优选次亚磷酸钠。
- [0024] 所述的成盐溶剂选自乙醇或甲醇,聚合溶剂选自去离子水。
- [0025] 步骤(2)中所述的惰性气体为氮气、二氧化碳、氩气或氦气,优选氮气。
- [0026] 本发明中,成核剂加入能促进分子的结晶过程和加快结晶速度,使分子具有微晶结构,这样不但有利于提高产品的抗冲击强度、屈服强度,对产品的外观及加工均有一定影响,本发明通过调控成核剂的加入量来调整高分子量PA46材料的分子量与材料性能。催化剂的加入是为了加快反应物的化学反应速率。
- [0027] 由于PA46聚合过程为一个缩聚可逆过程,本发明采取的温度压力,可以使反应更多的向正方向进行,从而更多的得到目标产物,也有利于得到预期的黏度(分子量),另外本发明采用一些保温温度,也对后期产品的颜色有利,温度过高粒子颜色不好,综合摸索结果,本发明相关工艺为最佳工艺。
- [0028] 本发明制得得到的高分子量PA46材料熔点高达295℃,耐热性非常好,它具有重量轻、强度高、耐磨、耐辐射、耐疲劳、耐燃、耐老化、尺寸稳定性好、介电性优良、耐化学介质等

优良特性,在机械、汽车、电子、电器和航空、航天等工业上的应用前景非常广阔。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0030] (1)本发明聚合工艺不是太繁杂,有利于工业化生产;

[0031] (2)聚合所用的溶剂为去离子水,没有毒性,来源广泛,绿色环保,对于减轻环境压力,保护环境方面具有极其重要的意义;

[0032] (3)合成PA46材料结晶度高、力学性能优良、耐热性能好在很多高温环境中可以取代金属及PA6T、9T等。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0034] 在以下的实施例中,采用以下检测方法:

[0035] 熔点测试采用差示扫描热量计(DSC热分析仪)进行测试分析得到。

[0036] 热变形温度按ASTM D648-07测试。

[0037] 密度按ASTM D792-08测试。

[0038] 拉伸性能按ASTM D638-10测试,拉伸速率5mm/min。

[0039] 简支梁缺口冲击强度按ASTM D6110-10测试。

[0040] 弯曲强度按ASTM D790-10测试,下压速度1.25mm/min。

[0041] 洛氏硬度按ASTM D785-08测试。

[0042] 采用粘度法对合成料进行黏均分子量测试,具体方法如下:

[0043] 准确配制浓度为6mg/ml的PA46溶液,溶剂为甲酸,且甲酸质量分数为90%。将配制好的溶液进行抽滤,然后用滤液润洗干净的乌氏粘度计,将润洗液倒掉,重新装入10ml的滤液。在25℃恒温水浴条件下,测试溶液的流出时间,测试结果间的误差应小于0.2S。为保证每个样品的测试条件一致,样品从溶解到开始测试的时间间隔要一致,本实验统一为1h,同时测定甲酸的流出时间,可以得到尼龙46溶液的 η_r 及 η_{sp} ,根据公式下面公式(1)(2),可计算出尼龙46的相对粘均分子量。根据相关文献,在25℃、90%甲酸溶液为溶剂的条件下,Mark-Houwink方程的系数 $K=0.0464\text{cm}^3/\text{g}$, $\alpha=0.76$ 。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (1)$$

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2)$$

[0046] 实施例1

[0047] PA46盐制备:将100份1,6-己二酸溶于600份反应溶剂甲醇中,并倒入装有搅拌装置的反应釜中,开启搅拌,用恒压滴液漏斗将60份1,4-丁二胺缓慢滴加到己二酸的甲醇溶液中,对反应釜加热升温至60℃,反应3h之后,得到白色沉淀物,调节溶液PH值为7.0,将溶液冷却到室温后,得到的PA46盐,将PA46盐放入酒精中再进行抽滤,烘干备用。

[0048] 高分子量PA46合成制备:将上述制备的干燥处理后的PA46盐、0.01份成核剂硫酸钡、0.01份催化剂次亚磷酸钠充分混合,再次加入到反应釜中,并加入600份反应溶剂去离子水,开动搅拌器,并向反应釜内充入适量氮气、抽真空,重复3次,以充分排除预留在反应釜内的空气,最后预留0.05Mpa氮气作为保护气。

[0049] 通过循环导热油对反应釜进行加热升温,在温度为180℃恒温处理4h,之后对反应釜继续加热,待反应釜内压力为2.0MPa,温度为270℃时,再次进行恒温恒压反应3h。

[0050] 继续升高反应釜温度,待反应釜内温度升至290℃时,将反应釜内压力慢慢卸至常压,泄压时间为1.5h,之后抽真空处理0.5h,最终控制釜内温度为310℃,降低搅拌速度,向反应釜充入0.3MPa惰性气体,出料得到料条表面光滑连续性较好的高分子量PA46材料。

[0051] 实施例2

[0052] PA46盐制备:将100份1,6-己二酸溶于750份反应溶剂乙醇中,并倒入装有搅拌装置的反应釜中,开启搅拌,用恒压滴液漏斗将63份1,4-丁二胺缓慢滴加到己二酸的乙醇溶液中,对反应釜加热升温至75℃,反应2h之后,得到白色沉淀物,调节溶液PH值为7.3,将溶液冷却到室温后,得到的PA46盐,将PA46盐放入酒精中再进行抽滤,烘干备用。

[0053] 高分子量PA46合成制备:将上述制备的干燥处理后的PA46盐、0.03份成核剂钛酸钙、0.02份催化剂次亚磷酸钙充分混合,再次加入到反应釜中,并加入750份反应溶剂去离子水,开动搅拌器,并向反应釜内充入适量氮气、抽真空,重复4次,以充分排除预留在反应釜内的空气,最后预留0.08Mpa氮气作为保护气。

[0054] 通过循环导热油对反应釜进行加热升温,在温度为195℃恒温处理3h,之后对反应釜继续加热,待反应釜内压力为2.5MPa,温度为280℃时,再次进行恒温恒压反应2h,

[0055] 继续升高反应釜温度,待反应釜内温度升至300℃时,将反应釜内压力慢慢卸至常压,泄压时间为2h,之后抽真空处理1.0h,最终控制釜内温度为320℃,降低搅拌速度,向反应釜充入0.7MPa惰性气体,出料得到料条表面光滑连续性较好的高分子量PA46材料。

[0056] 实施例3

[0057] PA46盐制备:将100份1,6-己二酸溶于900份反应溶剂乙醇中,并倒入装有搅拌装置的反应釜中,开启搅拌,用恒压滴液漏斗将66.5份1,4-丁二胺缓慢滴加到己二酸的甲醇溶液中,对反应釜加热升温至90℃,反应1.5h之后,得到白色沉淀物,调节溶液PH值为7.5,将溶液冷却到室温后,得到的PA46,将PA46盐放入酒精中再进行抽滤,烘干备用。

[0058] 高分子量PA46合成制备:将上述制备的干燥处理后的PA46盐、0.05份成核剂二氧化硅、0.03份催化剂次亚磷酸钾充分混合,再次加入到反应釜中,并加入900份反应溶剂去离子水,开动搅拌器,并向反应釜内充入适量氮气、抽真空,重复5次,以充分排除预留在反应釜内的空气,最后预留0.15Mpa氮气作为保护气。

[0059] 通过循环导热油对反应釜进行加热升温,在温度为210℃恒温处理2h,之后对反应釜继续加热,待反应釜内压力为3.0MPa,温度为290℃时,再次进行恒温恒压反应1.5h。

[0060] 继续升高反应釜温度,待反应釜内温度升至310℃时,将反应釜内压力慢慢卸至常压,泄压时间为2.5h,之后抽真空处理0.5h,最终控制釜内温度为330℃,降低搅拌速度,向反应釜充入1.0MPa惰性气体,出料得到料条表面光滑连续性较好的高分子量PA46材料。

[0061] 将实施例1-3所得高分子量PA46材料在注塑机进行注塑成型,制备ASTM标准样条进行相关性能测试,注塑温度为300-315℃。

[0062] 对比例:

[0063] 取一定量PA9T干燥后在注塑机进行注塑成型,制备ASTM标准样条进行相关性能测试,注塑温度为310-325℃,测试相关性能并和实施例相关性能进行对比。

[0064] 实施例1-3以及对比例的性能测试结果如表2。

[0065] 表2各实施例、对比例材料性能

[0066]

性能 实施例	熔点 (°C)	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	冲击强度 (KJ/m ²)	洛氏硬度 (R)	密度 (g/cm ³)	热变形温度 (°C) 1.82MPa	黏均分子 量
实施例 1	293.2	99.6	141	8.9	120	1.18	218.3	36800
实施例 2	294	98	139	8.7	116	1.18	216	35900
实施例 3	295.1	101	144	9.2	118	1.18	220	39600
对比例	308	87	165	8.8	120	1.14	235	41900

[0067] 通过对各实施例的性能测试结果可以看出,本发明制备的高分子量PA46黏均分子量均在35000以上,熔点和热变形温度较高,具有明显的耐高温性,基本和PA9T接近。这是因为PA46结晶度高、分子链结构十分对称,因此它可以取代金属材料广泛应用于一般高温环境中;从性能还可以看出,其力学性能也较为理想,这是由于PA46作为全脂肪族结构,其分子链具有优良的柔软性、韧性和滑动性;另外合成出料连续性好,避免疙瘩节点现象的出现,有利于产品推广销售。

[0068] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。