

高温尼龙 PA10T 改性研究最新进展

付绪兵^{1,2,3}, 杨桂生^{1*}, 童光辉³, 王仕新³, 厉勇³

(1. 上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司, 上海 201109; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190;

3. 宁波墨西科技有限公司, 宁波 315311)

摘要:聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)是我国自主开发的一种新型生物基耐高温尼龙,具有优异的力学性能、耐热性、耐磨性、尺寸稳定性、耐化学腐蚀性、抗水解性和良好的加工性能,且吸水率低,应用前景广阔,是近几年发展较快的一种特种工程塑料。对 PA10T 的改性研究一直是学术界和产业界关注的重点,本文综述了 2015—2020 年间国内外关于 PA10T 改性研究最新发展情况。主要从制备方法(原位共聚、熔融共混、协同改性)和性能(结晶、力学、热氧老化、阻燃、流变、透光和综合性能)等方面重点阐述,详细分析了 PA10T 科研和产业发展现状,并展望了 PA10T 的未来改性发展方向和潜在应用领域。

关键词:PA10T; 改性研究; 原位共聚; 熔融共混

高温尼龙是指在 150℃ 以上长期使用并能在很宽的温度范围内、高湿度环境中仍能保持良好机械强度和尺寸稳定性的聚酰胺,属于特种工程塑料^[1,2]。依据主链结构的不同,高温尼龙包括全脂肪族、全芳香族和半芳香族聚酰胺。半芳香族高温尼龙由脂肪族二胺(二酸)和芳香族二酸(二胺)经缩聚而成,不仅保留了传统尼龙优异的力学性能、耐摩擦性能和耐有机溶剂性能,而且随着苯环的引入,其耐热性能大大提高、吸水率明显降低,在航空航天、汽车、电子电气、LED 和军工等领域具有广阔的应用前景^[3]。目前已经合成出来的半芳香族高温尼龙有:聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)、聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)、聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)、聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)、聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)、聚对苯二甲酰十一二胺(PA11T)、聚对苯二甲酰十二二胺(PA12T)、聚对苯二甲酰十三二胺(PA13T)、聚对苯二甲酰十八二胺(PA18T)、聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)、聚癸二酰对苯二甲胺(PXD10)、聚对苯二乙酰癸二胺(PA10P)、聚联苯二甲酰癸二胺(PA10B)、聚联苯二甲酰十二碳二胺(PA12B)、聚联苯二甲酰十三碳二胺(PA13B),主链含萘环的 PA10N、PA11N、PA12N 和 PA13N,以及主链含 2,5-吡啶二羧酸的 PA4Py 和 PA6Py 等^[4]。其中,PA6T、PA9T、PA10T 等及其改性产品商业化相对成熟。

PA10T 是由对苯二甲酸和癸二胺经缩聚而成(熔点约 316℃),具有优异的力学性能、耐热性、尺寸稳定性、耐化学腐蚀性、抗水解性和良好的加工性能,且吸水率低。由于合成 PA10T 的单体癸二胺来源于蓖麻油,属于绿色可再生资源,因此 PA10T 具有很高的环保价值,也是目前合成的唯一的生物基半芳香族聚酰胺(生物碳含量达 40%(wt)~60%(wt)),主要应用于汽车轻量化(发动机部件、燃油系统、排气系统、冷却系统、引擎箱、动力换向装置等)、电子电气(电动机部件、各类连接器、断路器内部元件、绕线元器件等)、LED(反射支架、导热外壳等)、饮水系统(水龙头、水表部件等)和表面贴装技术(Surface Mounting Technology, SMT)等领域^[5]。由于 PA10T 的合成工艺较难控制,目前掌握合成技术并能规模生产的企业并不多,国外的企业主要有瑞士 EMS (Givoray)、法国 Arkema (Rilsan HT)、德国 Evonik (Vestamid

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.01.001

收稿:2020-07-10;修回:2020-11-26;

基金项目:国家自然科学基金(U1510207);

作者简介:付绪兵,中国科学院化学研究所/上海杰事杰集团联合培养博士后,兼任宁波墨西科技有限公司产品研发总监,主要从事石墨烯在工程塑料、高性能纤维和功能涂料上的应用研究与产品开发。E-mail: fuxb1988@163.com;

* 通讯联系人:杨桂生, E-mail: ygs@geniuscn.com.

HTplus)和日本 Unitika (XecoT)等。上海杰事杰集团于 2006 年推出牌号为 Genius HPN 的 PA10T 产品,为国内首次自主开发成功的高温尼龙品种,2009 年金发科技推出牌号为 Vicnyl 的 PA10T 产品。经从“SooPAT”搜索 PA10T 相关国内专利可见,截至 2020 年 7 月,杰事杰和金发科技分别申请 41 项和 49 项。

由于 PA10T 的熔点接近于其热分解温度(350℃),在熔融加工和注塑成型过程中很容易发生分解,因此在实际应用中所使用的 PA10T 产品几乎全部为其改性产品,杰事杰和金发科技目前销售的也基本是经过改性的 PA10T 产品。由此可见,对 PA10T 的改性研究尤为关键和重要,也是学术界和产业界关注的焦点。作者通过对国内外相关数据库的详细检索发现,目前与 PA10T 研究相关的文献大概有 100 多篇。图 1 给出的是文献的统计情况,近几年文献数量呈明显的增长趋势,而国内作者占 92.86%,说明对于 PA10T 的研究,中国处于主导地位。中北大学、贵州大学、金发科技、中山大学和中科院理化技术研究所等是开展 PA10T 研究的主要科研团队。李小伟、袁绍彦、张传辉、王义亮、马广超、杨冬等对高温尼龙研究进行了综述^[6~12],Xiao 等对 PA10T 的研究进行了综述^[13]。但以上综述所选文献绝大多数为 2015 年之前,且篇幅并不全面。本文主要分析了从 2015 年到 2020 年间 PA10T 的改性研究情况,从制备方法和性能研究等方面详细解读了近几年 PA10T 的科研进展。

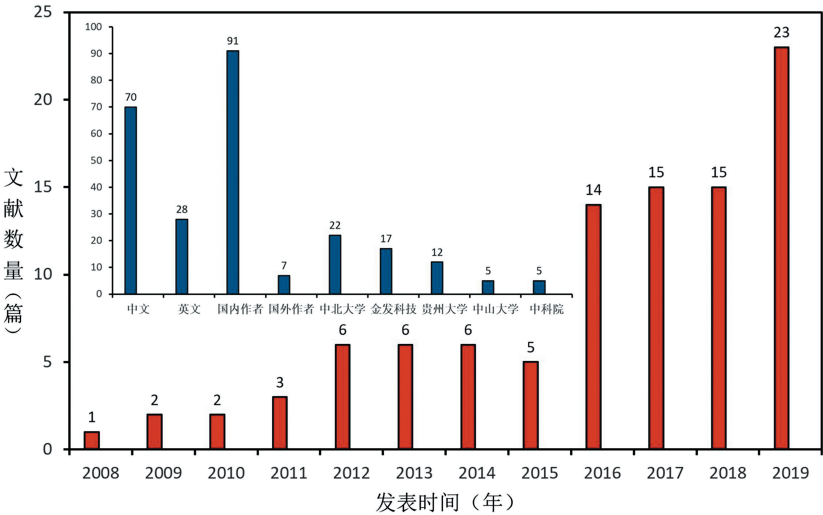


图 1 与 PA10T 研究相关出版文献情况统计

Figure 1 Statistical chart of published literature related to PA10T research

1 原位共聚改性

原位共聚改性是将 PA10T 单体与一种或多种其它单体共聚以达到改善其性能的目的,是 PA10T 较为常用的改性方法。通过共聚的方法可以有效改善 PA10T 的结晶性能、力学性能、阻燃性能、抗热氧化性能和其它性能。

1.1 结晶性能

常欢等^[14]将芳香型生物基单体 2,5-呋喃二甲酸与 PA10T 单体进行共聚,通过优化预聚合和固相增黏工艺,获得了具有较高分子量的高生物基含量 PA10T/10F,结果发现,呋喃环的引入提高了分子链的刚性和偶极矩,促进了 PA10T/10F 主链间的相互作用,增强了分子链间的堆积密度,进而提高了 PA10T 的结晶能力。Wang 等^[15]在 PA10T 的合成过程中加入第三单体癸二酸,制得共聚物 PA10T/1010,应用 Jeziorny 方程和 Mo 方程描述了 PA10T 和 PA10T/1010 的非等温结晶动力学,结果表明,在一定的温度或相对结晶度下,PA10T/1010 的非等温结晶活化能比 PA10T 的低。经对晶体形态的观察发现,癸二酸

共聚单体的加入不仅没有改变 PA10T 的结晶形态,而且明显增加了球晶的数量,减小了球晶的尺寸。此外,癸二酸单体的加入,提高了 PA10T 的结晶速率。师文博等^[16]同样以原位共聚法合成了 PA10T/1010,非等温结晶动力学研究结果显示:随降温速率的增加,共聚物的熔点降低,结晶温度下降、结晶温度的范围变宽。进一步研究发现:PA10T/1010 在结晶过程中,其晶体生长包括二维盘状生长和多维生长两段。Sun 等^[17]采用两步缩聚法合成了 PA10T/10I 和 PA10T/10F,用差示扫描量热(DSC)法研究了共聚物的非等温结晶性能,用 Kissinger 法测定了晶化活化能,由链的规整性和流动性来解释结晶温度、结晶速率和活化能。刘冰肖等^[18]通过缩聚法将 PA10T 和 PA106 进行共聚,制得 PA10T/106,对共聚物结晶行为的研究结果表明:与 PA10T 相比,当降温速率较小时,共聚物的结晶速率更小,而当降温速率较大时,共聚物的结晶速率更大。另外,PA10T/106 比 PA10T 具有更宽的加工窗口。苏成晓等^[19]通过“一锅法”共聚合成了 PA10T/1012,比较研究了 PA10T/1012 和 PA10T 的非等温结晶行为。王忠强等^[20,21]通过原位共聚合成了 PA10T/11,研究了共聚物的等温结晶动力学,分析结果表明:11-氨基十一酸的引入,使 PA10T 的晶粒尺寸显著细化,结晶速率呈先增加后减小趋势。

1.2 力学性能

PA10T 的断裂伸长率低,塑性较差,为了提高其韧性,Feng 等^[22,23]先使用 1,10-二氨基二苯甲酸和 1,10-对苯二甲酸与 PA10T 单体进行缩聚反应,合成了不同 1014 单元含量的长链半芳香族共聚酰胺 PA10T/1014,研究结果表明:与 PA10T 相比,共聚酰胺的熔点有所下降,当 1014 单元含量达到 20%(mol)时,共聚酰胺的断裂伸长率提高了 150%,韧性明显增加,且共聚物具有优异的热性能。然后,以相同的方法原位合成了一系列的 PA10T/10X(X=6,8,10,12,14,16)共聚物,研究了共聚物的热性能和力学性能,同样发现共聚物的断裂伸长率随脂肪族二酸酐链长的增加而显著增加,缺口冲击强度有所下降,但仍高于 PA10T。Zou 等^[24]选用十二烷二酸为共聚单体,合成了 PA10T/1012 共聚酰胺。研究结果表明:1012 共聚单体的加入能显著提高 PA10T 的断裂伸长率,只需添加 5%(wt),共聚物的断裂伸长率就提高了 407%,进而有效地改善了 PA10T 的塑性。李迎春等^[25]以共聚法合成 PA10T/11,力学性能测试表明:当氨基十一酸含量逐渐增加到 50%(wt)时,共聚物的冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率均得到提高,而弯曲强度和弯曲模量下降。

1.3 阻燃与透光性能

PA10T 属于耐高温尼龙,因经常应用于高温环境中而使其自身发生燃烧的可能性大大增加,因此针对 PA10T 的阻燃改性就显的尤为重要。任中来^[26]在 PA10T 聚合过程中加入反应型磷系阻燃剂单体 DDP 进行共聚,将 DDP 分子成功嵌入到 PA10T 的分子链上,合成了本体聚合型阻燃 PA10T 树脂,研究了不同聚合工艺和不同阻燃剂单体含量对 PA10T 阻燃性能和机械性能的影响。结果表明:当阻燃剂的单体含量为 7%(wt)时,共聚物的阻燃等级达到 UL94-V0 级,但此时材料的冲击性能下降的明显,综合性能较差。在保持材料具有使用价值的前提下,共聚物的阻燃等级为 UL94-V2 级,此时阻燃剂单体的含量为 5%(wt)。常欢等^[27,28]同样在 PA10T 的主链上,共聚一定比例的磷系阻燃剂 DDP,得到 PA10T10DDP 共聚物。研究结果发现:与共混阻燃改性 PA10T 相比,经原位共聚阻燃改性的 PA10T 具有更好的阻燃性能。测试结果显示:在气相阻燃和凝聚相阻燃的协同作用下,共聚物的阻燃性能明显提升,达到 V0 级,极限氧指数(LOI)为 35%,而通过原位聚合的方法引入阻燃剂 DDP,对 PA10T 力学性能的影响较小。透明聚酰胺(TPA)是一种高性能的光学材料,因具有卓越的透明性,在医学、电气设备、厨具、机械容器和化妆品领域具有广泛的应用前景。而 PA10T 是一种新型的生物基不透明聚酰胺,为了拓展其应用领域,科研人员也在透明性方面对其进行改性。Zou 等^[29]在 PA10T 聚合过程中加入十二烷二酸和间苯二甲酸为共聚单体,制备了一系列的透明 PA10T/10I/1012 共聚物。研究结果表明:此共聚物为非晶态,具有较高的光学透明性和热稳定性,吸水率低、耐溶剂性良好,与一些商用的透明聚酰胺相比,具有更优的力学性能。方春晖^[30]以对苯二甲酸、癸二胺和间苯二甲酸为原料,采用原位共聚法制备了透明 PA10T/10I,确定了最佳的聚合工艺,并对其性能进行了表征。结果显示:PA10T/10I 透光率高,具有

很好的热稳定性、耐溶剂性和尺寸稳定性,且易于成型加工,而力学性能变化不大。

1.4 聚合工艺与流变性能

PA10T 是由对苯二甲酸和癸二胺及助剂在一定的温度、压力和时间等条件下聚合而成,聚合工艺对聚合物最终的性能有决定性的影响。以共聚的方法对 PA10T 进行改性,共聚物的性能同样受制于聚合工艺。孙学科等^[31]用 2,5-呋喃二甲酸与对苯二甲酸和癸二胺进行共聚,合成 PA10T/10F,研究了预聚合温度、固相增黏温度、氮气流速和排水量等反应条件对共聚物结构的影响。研究结果表明:预聚合温度 225℃、固相增黏温度 235℃、氮气流速不低于 0.2L/min 和排水量 70g 为相对较优的聚合工艺,当聚合温度、固相增黏温度和排水量进一步提高,则会导致共聚物黄变,而提高氮气流速则有利于改善黄变现象。代惊奇等^[32]研究了温度、压力等工艺对 PA10T 聚合反应相态的影响,绘制了聚合反应温度-压力相图。研究发现:PA10T 溶液在 230~250℃ 温度范围内处于热力学不稳定状态,而长时间留在反应釜内则会发生相分离,适当提高反应釜压力则可以使体系处于均相状态。由于 PA10T 熔点较高,材料偏脆,在加工过程中流动性不佳,限制了其应用领域,需要对其流变性能进行改善。王忠强等^[33]在 PA10T 树脂主链上引入 11-氨基十一酸来改善其加工性能,采用毛细管流变仪对共聚物的流变性能进行了研究。结果表明:PA10T/11 和 PA10T 均为假塑性流体,其非牛顿指数随温度的升高而升高,表观黏度随剪切速率或剪切应力的增加而降低,引入第三单体后,有效提高了表观黏度对剪切应力、剪切速率和温度的敏感性,增加了分子链的柔顺性,从而改善了 PA10T 的加工性能。

1.5 综合性能

肖伟等^[34,35]采用对苯二甲酸、癸二胺与间苯二甲酸进行共聚,合成了生物基长碳链尼龙 PA10T/10I,详细研究了预聚合工艺、合成工艺、结构、热性能、结晶动力学、力学性能和其它性能。研究结果发现:PA10I 链段的引入,在有效降低 PA10T 熔点的情况,能保持良好的热稳定性,同时改善了 PA10T 的结晶能力。PA10T/10I 的密度变化不大,吸水率很低,当 PA10I 链段含量达到 10% 时,共聚物具有最佳的综合力学性能。确定了最佳的聚合工艺,随 PA10I 链段的增多,共聚物的熔指增大,加工性能变好。王忠强^[5]在 PA10T 合成过程中引入 11-氨基十一酸制备出 PA10T/11 共聚物,研究了 PA10T 和 PA10T/11 的聚合工艺、密度、吸油值、吸水率、力学性能、结晶性能、结晶动力学、热性能、流变性能、耐溶剂性和耐化学性。研究结果显示:随 11-氨基十一酸含量的增加,共聚物的吸油率和吸水率逐渐增加,冲击强度增加了 124%,而拉伸强度和弯曲强度稍微下降。11-氨基十一酸的引入并没有改变 PA10T 的晶型,共聚物的耐溶剂性较佳,熔体流动速率增加,加工性能得到改善。师文博^[36]将 PA10T 与 PA1010 进行共聚,合成了 PA10T/1010 共聚物,研究了密度、吸油率、吸水率、熔指、结晶动力学、力学性能和热性能等共聚物的综合性能。

2 熔融共混改性

2.1 力学和阻燃性能

叶少勇等^[37]采用熔融共混挤出的方法制备了 20%(wt)玻纤(GF)增强 PA10T 复合材料,并研究了马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)对复合材料力学性能的影响。研究结果表明:当 POE-g-MAH 含量为 15%(wt)时,综合力学性能最佳,拉伸强度和弯曲强度分别提高 25% 和 20%,POE-g-MAH 起到了界面相容剂的作用,提高了玻纤与 PA10T 基体的相容性。邹利华等^[38]也做了类似的研究,发现:POE-g-MAH 的加入,复合材料 PA10T/GF/POE-g-MAH 的拉伸强度和弯曲强度先增大后减小,弯曲模量呈逐渐减小的趋势。Guo 等^[39]采用两种不同的挤出工艺制备了长玻纤(LGF)和短玻纤(SGF)增强 PA10T,发现 LGF 的增强效果要好于 SGF,而 PA10T/SGF 的热稳定性要好于 PA10T/LGF。钟一平等^[40]以阻燃剂二乙基次膦酸铝(Alpi)对 30%(wt)玻纤增强 PA10T 进行阻燃改性,当 Alpi 的质量分数为 12%(wt)时,复合材料的阻燃等级达 UL94-V0 级,进一步研究了阻燃机理。Wen 等^[41]同样以二乙

基次磷酸铝对 PA10T 进行阻燃改性,研究了复合材料的阻燃性能、力学性能和热稳定性。

2.2 热氧老化性能

宋海硕等^[42~44]以熔融共混法制备了 LGF 和 SGF 改性 PA10T 复合材料,并系统研究了复合材料的热氧老化性能。研究在一定的温度下和不同的时间内热氧老化对复合材料结晶性能和力学性能的影响。结果表明:热氧老化会导致复合材料结晶性能和力学性能的下降,且老化时间越长,性能下降的越明显。这是由于热氧老化导致 PA10T 分子链的分解、基体的碳化,使得玻纤与基体界面脱粘造成的,整个老化过程,分子链的分解起主导作用。何雍等^[45]和王健等^[46~48]也做了类似的研究,对玻纤增强 PA10T 复合材料热氧老化性能的研究有助于优化和控制复合材料的使用寿命和应用。宋季岭等^[49]以溴化环氧树脂作为阻燃剂,通过熔融共混法制备出阻燃型玻纤增强 PA10T 复合材料,研究热氧老化对复合材料力学性能的影响。指出玻纤与树脂基体之间的界面粘接作用的强弱是影响复合材料热氧老化性能的主要因素。王蒙等^[50,51]以溴化环氧树脂/三氧化二锑作为协效阻燃剂,制备了阻燃型短玻纤增强 PA10T 复合材料,研究了复合材料的热氧老化性能。结果表明:复合材料在 160℃ 老化过程中发生了微交联反应,从而提高了储能模量和玻璃化转变温度(T_g),而分子降解主要发生在 200℃ 和 240℃ 的老化后期,导致 T_g 降低,出现大量小分子。老化后热重分析得到的树脂残留率增加,复合材料在 240℃ 下老化 30h 后,出现明显的碳化现象,严重破坏了复合材料的结构,热稳定性明显下降。

2.3 综合性能

张凯^[52]通过熔融共混法制备出热致性液晶聚合物(TLCP)/PA10T 和无机填料/TLCP/PA10T 复合材料,研究了 TLCP 对 PA10T 加工性能的改善情况,以及无机填料对复合材料的力学性能、结晶性能、热性能和流变性的影响情况。研究结果发现:添加少量的(3%(wt))的 TLCP 就可以有效地改善 PA10T 的加工性能。TLCP 起到了成核剂的作用,促进了 PA10T 的结晶。无机填料可以显著提高 TLCP/PA10T 复合材料的力学性能和耐热性,加工性能也有改善。易庆锋等^[53]从熔融共混挤出工艺角度出发研究了球形氧化铝在 PA10T 基体的分散性及其对 PA10T 加工性能和力学性能的影响,解决了高填充氧化铝的分散难题,而分散性越好,复合材料的综合性能越好。宋海硕^[54]分别采用传统共混挤出工艺制备 SGF 增强 PA10T 和新型熔融浸渍方法制备 LGF 增强 PA10T 复合材料,以人工加速热氧老化方法,系统研究了热氧老化对玻纤增强 PA10T 复合材料综合性能的影响,进一步研究了复合材料的微观结构、力学性能、结晶性能、热稳定性和动态力学性能。

3 协同改性

本文的协同改性指的是同时采用原位共聚和熔融共混的方法对 PA10T 进行改性研究,以期获得更好的改性效果。Zhang 等^[55,56]以分子量调节剂苯甲酸(BA)与癸二胺和对苯二甲酸作为原料,经聚合反应制备出不同相对粘度的 PA10T 树脂,用核磁对复合材料的结构组成进行了表征,研究发现随 BA 浓度的增加,PA10T 的相对粘度降低。然后以低相对粘度的 PA10T 作为改性剂,与高相对粘度的 PA10T 通过熔融共混的方法制备出复合材料,所制备的复合材料流动性好,同时保持了较好的力学性能。郝现红^[57,58]通过原位共聚的方法在 PA10T 分子链中引入 PA1010 链段,制备出 PA10T/1010 复合材料,拓宽 PA10T 的加工窗口。然后以玻纤(GF)与 PA10T/1010 通过熔融共混的方法制备 PA10T1010/GF 复合材料,研究复合材料的综合性能。研究结果表明:GF 能够有效提高 PA10T/1010 的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和模量等力学性能,降低吸水率。热性能分析可见:PA10T1010/GF 的热变形温度和热稳定性明显提高。流变性能研究显示:GF 的加入能提高表观黏度对剪切应力和速率的敏感度,复合材料的加工性能得到改善,同时研究了复合材料的等温和非等温结晶性能。刘冰肖^[4,59~61]以己二胺、己二酸、癸二胺和对苯二甲酸为原料,采用原位共聚的方法合成 PA10T/66,研究了聚合工艺(温度、压力、时间、搅拌速率等)对 PA10T/66 性能的影响,得出了最佳合成工艺,研究了共聚物的密度、吸水率、吸油率、熔指、

耐溶剂性、热性能、力学性能和结晶等性能。然后将 PA10T/66 与 GF 经熔融共混挤出得 PA10T/66/GF 复合材料,研究了复合材料的综合性能。结果表明:相比于 PA10T,PA10T/66 的熔体流动性更好、韧性增加、晶粒尺寸更小、加工性能得到改善。GF 加入后,复合材料的热性能和力学性能提升明显,综合性能良好。杨汇鑫等^[62]以己二胺、癸二胺和对苯二甲酸为单体,通过预聚和固相增黏工艺制备出 PA6T/10T 共聚物。然后用 GF 对共聚物进行增强改性,通过熔融共混的方法制备 PA10T/66/GF 复合材料,研究了复合材料的热稳定性、耐热氧化性能、结晶性能和力学性能。Cai 等^[63]以间苯二甲酸部分代替对苯二甲酸合成了 PA10T/10I 共聚物,降低了 PA10T 的熔点。然后添加无卤阻燃剂和卤素阻燃剂,通过熔融共混的方法制备出阻燃型复合材料,结果表明:采用较少量的无卤阻燃剂,复合材料的阻燃等级即可达到 UL94-V0 级,极限氧指数也明显提高,CO 和 HCN 有毒气体及烟雾的释放受到抑制,含卤或无卤阻燃剂都能有效降低 PA10T 的火灾危险性,无卤阻燃剂更高效。

4 其它研究

Wang 等^[64]合成了一系列的长碳链半芳香族聚酰胺(含 PA10T),研究结果显示:PA10T 与 PA9T 的性能相似,而且环境友好,成本更低。Novitsky 等^[65]合成了 PA10T/6T 共聚物,研究了 6T 的含量对共聚物结构和性能的影响。Zhang 等^[66,67]采用界面缩聚法合成了与 PA10T 相关含硫醚单元的半芳香族聚酰胺,研究发现硫醚单元的存在提高了聚合物的耐热性能和机械性能。贾志刚等^[68,69]设计了一套适用于 PA10T 表面金属化的方案,经无铬粗化和无钯活化的处理过程,使 PA10T 具备导电性,应用于电子电气行业。李召朋^[70]以 2,5-吡啶二羧酸、对苯二甲酸和 1,10 癸二胺为原料,经成盐、预聚合、固相聚合合成了 PA10T/10Py,研究发现,随吡啶杂环组分的增加,共聚物的熔点小幅下降,热性能和机械性能优异。阎昆等^[71]研究了 PA10T 分子量的 GPC 测试方法,拟合得到了 PA10T 的 Mark-Houwink 方程。Li 等^[72~74]采用低温溶液聚合合法合成了反应性间基和对基苯乙炔基二氯化物,并将其与 PA10T 进行复合,制备出 PA10T 热固性薄膜,研究薄膜的耐热性和力学性能,进一步研究了此 PA10T 基热固性树脂在形状记忆聚合物领域的应用。Takenaka 和 Takayuki 等^[75,76]研究了 PTFE 填充 PA10T 和 GF 增强 PA10T 复合材料的摩擦学性能。Siengchin 和 Fischer 等^[77,78]研究了 PA10T 复合材料在三维模压成型中的应用。

5 结论与展望

PA10T 是我国自主开发的一种耐高温尼龙,作为目前唯一的生物基半芳香族聚酰胺,除了拥有脂肪族聚酰胺良好的加工性能和全芳香族聚酰胺突出的耐热性,还兼具优异的力学性能、尺寸稳定性、耐溶剂性、耐磨性和低吸水性等特点,可应用于航空航天、大型机械、军工、化工、电子电气和汽车领域。PA10T 熔融温度与其分解温度相近,导致加工窗口较窄,限制了其在工业加工中的适用范围,因此需要对其进行改性。从本文的分析中可以看出,当前改性的方法主要是两种,一种是引入第三单体进行共聚,适当降低 PA10T 的熔融温度,进而改进其加工性能、结晶性能或阻燃性能等。但原位共聚对工艺的要求相对苛刻,目前主要为高校等科研机构进行实验或小试时采用。相比之下,另一种改性方法——熔融共混的工艺更加简单易行,也是目前企业进行规模生产所采用的常用方法。改性填料以玻纤、常用助剂为主,性能涉及结晶、阻燃、力学、耐热氧化、流变和透光以及综合性能等。

随着材料、技术和工艺不断发展,PA10T 在改性方法和应用方面也会进一步拓展。首先,除了添加第三单体进行共聚改性外,也可以考虑与其熔点相近的其它特种工程塑料进行共混改性,获得综合性能优异的合金材料。其次,在改性填料方面,新的纳米材料(如石墨烯、碳纳米管等),将会更多的应用于 PA10T 的功能化改性上,当然纳米材料的均匀分散并不容易,需要在制备方法、工艺和设备上的进一步提升。再次,除了结晶、力学、耐老化等性能外,为拓宽 PA10T 的应用领域,使其具备新的性能(如导热、

导电性能等)也将是一个重要的改性方向。最后,随着飞机和汽车轻量化、5G 和 6G 通讯、LED 和 SMT 等领域的进一步发展需求,对高温尼龙的市场需求也会进一步加大,经改性的 PA10T 也将应用于更为广阔的领域。

参考文献:

[1] 杨桂生. 工程塑料. 北京: 中国铁道出版社, 2017, 364.

[2] 王义亮. 耐高温尼龙的抗老化研究. 青岛: 青岛科技大学, 2013.

[3] 王萍丽, 任中来, 邹光继, 王格侠, 季君晖. 化工新型材料, 2016, 44(6):233~234, 239.

[4] 刘冰肖. 半芳香族耐高温聚酰胺及其复合材料的制备与性能研究. 太原: 中北大学, 2019.

[5] 王忠强. 长碳链半芳香族耐热性聚酰胺的制备与性能研究. 太原: 中北大学, 2017.

[6] 李小伟, 种国双. 化工新型材料, 2009, 37(8):38~40.

[7] 袁绍彦, 刘奇祥, 叶南飏, 黄锐. 中国塑料, 2009, 23(10):6~9.

[8] 张传辉, 麦堪成, 曹民, 陈键, 史振国, 姜苏俊. 工程塑料应用, 2012, 40(11):95~100.

[9] 王义亮, 邱桂学. 塑料科技, 2013, 42(3):90~95.

[10] 马广超. 山东化工, 2017, 46(2):32~33.

[11] 杨冬, 黄朱才, 袁李明, 刘胜文, 焦元启. 广州化工, 2019, 47(2):31~33, 77.

[12] Zhang C H. E-Polym, 2018, 18(5):373~408.

[13] Xiao W, Hu G S, Zhang J T, Liu B X. J Meas Sci Instrum, 2018, 9(1):92~97.

[14] 常欢, 叶南飏, 王善文, 阎昆, 张传辉, 曹民, 黄险波. 工程塑料应用, 2019, 47(9):109~115.

[15] Wang Z Q, Hu G S, Zhang J T, Xu J S, Shi W B. Chinese J Chem Eng, 2017, 25:963~970.

[16] 师文博, 胡国胜, 张静婷, 王忠强, 刘冰肖. 工程塑料应用, 2016, 44(3):100~104.

[17] Sun X K, Mai K C, Zhang C H, Cao M, Zhang Y Y, Zhang X H. J Therm Anal Calorim, 2017, 130:1021~1030.

[18] 刘冰肖, 胡国胜, 张静婷, 闫文. 塑料工业, 2019, 47(4):110~114, 142.

[19] 苏成晓, 王道波, 张传辉, 周竹欣, 曹民, 姜苏俊, 黄险波. 工程塑料应用, 2019, 47(11):105~110, 116.

[20] 王忠强, 胡国胜, 张静婷, 徐久升, 邵正杰. 材料导报 B:研究篇, 2017, 31(2):137~144, 152.

[21] 王忠强, 胡国胜, 张静婷, 徐久升, 邵正杰. 材料导报 B:研究篇, 2017, 31(3):161~170.

[22] Feng W T, Wang P L, Zou G J, Ren Z L, Ji J H S. Des Monomers Polym, 2018, 21(1):33~42.

[23] Feng W T, Zou G J, Ding Y, Ai T H, Wang P L, Ren Z L, Ji J H. Ind Eng Chem Res, 2019, 58:7217~7226.

[24] Zou G J, Wang P L, Feng W T, Ren Z L, Ji J H. J Appl Polym Sci, 2018, 135, 46531.

[25] 李迎春, 胡国胜, 刘雨辰, 曲振. 中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集, 2013: 25~31.

[26] 任中来. 聚合型阻燃聚对苯二甲酰癸二胺材料的合成与表征. 北京: 北京化工大学, 2016.

[27] 常欢, 叶南飏, 阎昆, 张传辉, 曹民, 黄险波, 陈永明. 工程塑料应用, 2019, 47(7):1~6.

[28] 常欢, 叶南飏, 阎昆, 张传辉, 曹民, 黄险波. 塑料工业, 2019, 47(S1):106~111.

[29] Zou G J, Wang P L, Feng W T, Ren Z L, Ji J H. J Appl Polym Sci, 2019, 136:47305.

[30] 方春晖. 半芳香透明聚酰胺 10I/10T 的合成与表征. 太原: 中北大学, 2016.

[31] 孙学科, 高红军, 麦堪成, 张传辉, 曹民. 工程塑料应用, 2017, 45(2):1~5, 16.

[32] 代惊奇, 何波, 常欢, 张传辉, 曹民, 阎昆. 工程塑料应用, 2018, 46(4):1~5.

[33] 王忠强, 胡国胜, 张静婷, 师文博, 刘冰肖. 塑料科技, 2016, 44(11):30~35.

[34] 肖伟. 生物基长碳链半芳香族共聚酰胺 10T/10I 的合成与性能研究. 太原: 中北大学, 2019.

[35] 肖伟, 胡国胜, 张静婷. 塑料科技, 2019, 47(8):61~64.

[36] 师文博. 耐高温共聚酰胺 10T/10I 的合成与性能研究. 太原: 中北大学, 2016.

[37] 叶少勇, 王亚溪, 杨硕, 龙杰明, 姜苏俊. 工程塑料应用, 2019, 47(3):26~30.

[38] 邹利华, 李梦奇, 吴海江, 李冬英, 王斌. 塑料工业, 2019, 47(10):116~119, 72.

[39] Guo J B, Wang J, Wu Y F, He Y, Song H S, Chen X L. Polym Eng Sci, 2019, 59(2):246~253.

[40] 钟一平, 倪梦飞, 麦杰鸿, 姜苏俊, 解明晨. 工程塑料应用, 2019, 47(4):103~106.

[41] Wen X J, Qi X W, Yi Q F, Yang J, Huang M L. Polym Sci, Ser B+, 2016, 58(6):750~758.

[42] 宋海硕. 玻纤增强尼龙 10T 复合材料热氧老化性能及寿命预测研究. 贵阳: 贵州大学, 2017.

[43] 宋海硕, 王蒙, 鲁学峰, 魏涛, 郭建兵. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2158~2165.

[44] Song H S, Zhou D F, Guo J B. Polym Compos, 2018, 39(6):2117~2125.

- [45] 何雍, 王健, 周颖, 郭建兵. 工程塑料应用, 2018, 46(11):100~103.
- [46] 王健, 何雍, 张翔, 郭建兵. 工程塑料应用, 2018, 46(4):91~97.
- [47] Wang J, He Y, Jin L M, Zhou D F, Guo J B. Polym Eng Sci, 2019, 59(3):643~656.
- [48] Wang J, Li L T, He Y, Song H S, Chen X L, Guo J B. Roy Soc Open Sci, 2018, 5(6):172029.
- [49] 宋季岭, 瞿进, 郭建兵. 工程塑料应用, 2016, 44(8):93~96.
- [50] 王蒙, 宋海硕, 郭建兵. 材料导报 B:研究篇, 2018, 32(4):1344~1351,1356.
- [51] Wang M, Song H S, He W D, Wang J, Zhou D F, Guo J B. Polym Eng Sci, 2018, 58(9):1583~1595.
- [52] 张凯. 聚对苯二甲酰癸二胺/热致液晶高分子共混物制备及性能. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [53] 易庆峰, 赵智源, 姜苏俊, 赵建青. 塑料工业, 2015, 43(8):112~114.
- [54] 宋海硕. 玻纤增强尼龙 10T 复合材料热氧老化性能及寿命预测研究. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- [55] Zhang C H, Huang X B, Zeng X B, Cao M, Cai T M, Jiang S J, Yi Q F. J Appl Polym Sci, 2014, 131:40058.
- [56] Zhang C H, Cao M, Jiang S J, Huang X B, Mai K C, Yan K. Int J Polym Anal Ch, 2019, 24(1):40~53.
- [57] 郝现红. 玻纤增强耐高温 PA10T/1010 的制备与性能研究. 太原: 中北大学, 2018.
- [58] 郝现红, 胡国胜, 张静婷, 师文博. 工程塑料应用, 2018, 46(2):31~35.
- [59] 刘冰肖, 胡国胜, 张静婷, 闫文. 工程塑料应用, 2019, 47(3):101~105.
- [60] Liu B X, Hu G S, Zhang J T, Yan W. RSC Adv, 2019, 9:7057~7064.
- [61] 刘冰肖, 胡国胜, 张静婷, 闫文. 工程塑料应用, 2019, 47(4):95~98,102.
- [62] 杨汇鑫, 阎昆, 麦杰鸿, 姜苏俊, 蒋智强. 工程塑料应用, 2019, 47(2):1~6.
- [63] Cai T M, Wang J L, Zhang C H, Cao M, Jiang S J, Wang X, Wang B B, Hu W Z, Hu Y. Compos B Eng, 2020, 184:107737.
- [64] Wang W Z, Wang X W, Li R X, Liu B Y, Wang E G, Zhang Y H. J Appl Polym Sci, 2009, 114:2036~2042.
- [65] Novitsky T F, Lange C A, Mathias L J, Osborn S, Ayotte R, Manning S. Polymer, 2010, 51:2417~2425.
- [66] Zhang G, Huang G S, Li D S, Wang X J, Long S R, Yang J. Ind Eng Chem Res, 2011, 50:7056~7064.
- [67] Zhang G, Zhou Y X, Li Y, Wang X J, Long S R, Yang J. RSC Adv, 2015, 5:49958~49967.
- [68] 贾志刚, 孔德龙, 王浩浩, 黎德育, 李宁. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(5):42~48.
- [69] 贾志刚. 尼龙 PA10T 无铬粗化与无钎活化的金属化过程研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [70] 李召朋. 主链含吡啶杂环的半芳香聚酰胺的合成与性能研究. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [71] 阎昆, 付伟, 解明晨, 王红星, 张传辉, 曹民, 麦堪成, 等. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 108~114,120.
- [72] Li M, Dingemans T J. Polymer, 2017, 108:372~382.
- [73] Li M, Bijleveld J, Dingemans T J. Eur Polym J, 2018, 98:272~284.
- [74] Li M, Guan Q B, Dingemans T J. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 19106~19115.
- [75] Takenaka Y, Nishitani Y, Kitano T T. AIP Conf Proc, 2015, 1664: 060009.
- [76] Ono T, Nishitani Y. AIP Conf Proc, 2019, 2065:040008.
- [77] Siengchin S, Chuaping S, Mann T G. Polym-Plast Technol, 2016, 55(15):1613~1622.
- [78] Fischer A, Meister S, Drummer D. J Polym Eng, 2017, 37(2):151~161.

The Latest Progress in the Modification of Heat-Resistant Nylon PA10T

FU Xu-bing^{1,2,3}, YANG Gui-sheng^{1*}, TONG Guang-hui³, WANG Shi-xin³, LI Yong³

(1. *Shanghai Genius Advanced Material Co., Ltd.*, Shanghai 201109, China;

2. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences*, Beijing 100190, China;

3. *Ningbo Morsh New Materials Co., Ltd.*, Ningbo 315311, China)

Abstract: Poly (decamethylene terephthalamide) (PA10T) is a new type of bio-based heat-resistant nylon developed independently in China. It has excellent mechanical properties, heat resistance, wear resistance, dimensional stability, chemical corrosion resistance, hydrolysis resistance and good processability. Moreover, it has low water absorption rate and broad application prospects. It is a special engineering plastic with rapid development in recent years. The research on the modification of PA10T has always been the focus of academic and industrial circles. This article reviews the latest research progress of PA10T modification from 2015 to 2020. The preparation methods (in-situ copolymerization, melt blending, synergistic modification) and properties (crystallization, mechanics, thermal oxidative aging, flame retardancy, rheology, light transmission and comprehensive properties) of PA10T were mainly described. The research and industrial development status of PA10T were analyzed in detail, and the future development direction and potential application fields of PA10T were prospected.

Key words: PA10T; Modification study; *In situ* copolymerization; Melt blending