http://pmse.scu.edu.cn

耐高温聚酰胺 PA6T/66 的高效制备及性能

张烨[1,2]，赵蔚[1,2]，樊坤[1,2]，李鑫[1,2]，张袁铖[1,2]，崔喆[1,2]，付鹏[1,2]，雪冰峰[3]，张晓朦[1,2]，曹民[4]，刘民英[1,2]

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院，河南 郑州 450001；2. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室，河南 郑州 450052； 3. 黄河科技学院 工学部，河南 郑州 450061; 4. 金发科技股份有限公司，广东 广州 510663)

摘要：“预聚合+固相后聚合”工艺是目前制备耐高温聚酰胺的主要方法之一，但预聚合结束后通常采用高温熔融的方式出料，然后经造粒或破碎后进行固相后聚合。其中高温出料需将釜温加热到预聚物熔点以上，难免造成物料氧化。因此，开发低温高效的出料方法，是“预聚合+固相后聚合”工艺亟待解决的关键技术难题。本文以对苯二甲酸、己二胺和己二酸为原料制备耐高温聚酰胺 PA6T/66 为例，通过对预聚合反应条件与反应程度的系统研究，探明了低温高效出料的关键控制窗口。结果表明，低温高效“预聚合+固相后聚合”工艺制备的 PA6T/66(摩尔比 6/4)结晶温度(T_c)为 271.4 ℃，熔点(T_m)为 305.8 ℃，初始热分解温度为 398.9 ℃，拉伸强度为 94.3 MPa，弯曲强度为 100.6 MPa。同时，相较于传统“预聚合+固相后聚合”工艺，本技术可以实现零间歇操作。因此，所开发的低温高效“预聚合+固相后聚合”工艺在保持产品优异性能的同时，可显著提高制备效率和工艺的连续性，为耐高温聚酰胺的工业生产提供新的思路和方法。

关键词：耐高温聚酰胺；出料方式；低温高效；热性能；力学性能

半芳香聚酰胺是一种分子链中同时含有柔性脂肪结构和刚性芳香结构的聚酰胺，其不仅保持了脂肪族聚酰胺的柔顺性、自润滑性和耐酸碱性等优点[1-4]，而且因刚性结构的存在还具有耐高温、尺寸稳定性好、吸水率低等特点，展现出优异的综合性能。近年来，随着汽车制造、电子电器等工业领域对材料性能要求的持续提升，半芳香聚酰胺市场需求呈现出迅猛增长态势[5-8]。聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)共聚物是目前原料成本低、性能调控范围广且应用广泛的一类耐高温半芳香聚酰胺，受到了学术界与工业界的广泛关注与研究[9-13]。

PA6T 共聚物的聚合方法主要包括熔融聚合[14]、预聚+固相后聚合[15; 16]和反应挤出[17]等，其中反应挤出是一种高效的制备方法，Cao 等[17]用反应挤出法制备了高性能聚酰胺及其氮化硼填充复合材料，所制备的 PA6T/66 熔点和拉伸强度可分别达到 300 ℃和 89 MPa，此方法可以显著缩短高分子量聚合物的制备周期，同时可以实现原位改性。但与熔融聚合相似，扩链反应需在聚合物熔点以上进行，难免会发生氧化反应。预聚+固相后聚合可在聚合物的熔点以下进行，反应温度低，能

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0131
收稿日期：2025-09-05
基金项目：河南省重点研发计划项目(231111231900)；国家自然科学基金资助项目 (52203051, 52403171)；河南省研究生教育改革与质量提升工程（YJS2025GZZ03)；河南省自然科学基金青年基金资助项目（252300423452）
通讯作者：刘民英，主要从事长碳链尼龙及耐高温尼龙的合成与产业化研究，E-mail: lmy@zzu.edu.cn；张晓朦，主要从事耐高温聚酰胺及其复合材料研究，E-mail: zhangxm@zzu.edu.cn

够有效防止聚合物的高温氧化，制备出高品质的 PA6T 及其共聚物。然而，目前传统低温预聚合法(TLTP)与固相后聚合工艺间往往需要通过物料破碎的方式进行衔接，增加了工艺步骤，严重影响了工艺的连续性。因此，如何实现预聚与固相后聚合工艺间的低温、高效衔接是本领域的关键技术难点。

本文系统研究了不同聚合工艺条件对预聚物出料及聚合产物结构与性能的影响，开发了低温高效的出料方式，形成了完善的低温高效预聚+固相后聚合制备技术。通过与传统聚合方法(传统低温预聚合法+固相后聚合法)及产物性能的对比可知，低温高效预聚+固相后聚合制备技术能够实现制备工艺的连续化，且产物性能更加优异。因此，本文的研究结果对于提高耐高温聚酰胺的制备效率、优化制备条件和产品品质具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 试剂和设备

对苯二甲酸(PTA)：工业级，济南世纪通达化工有限公司; 己二酸(ADA)：工业级，济南世纪通达化工有限公司；己二胺(HMDA)：工业级，山东凯赛生物科技有限公司；次亚磷酸钠：分析纯，福晨(天津)化学试剂有限公司；浓硫酸：98%，山东双双化工有限公司；氘代三氟乙酸：分析纯，上海麦克林有限公司；盐酸：36%~38%，山东双双化工有限公司;氢氧化钾：分析纯，阿拉丁(上海)有限公司；去离子水：自制；六氟异丙醇：色谱纯，阿拉丁(上海)有限公司。

高压聚合反应釜，型号 GSHA-5L，山东威海裕盛化工仪表厂；自动电位滴定仪，型号 ZD-2，上海仪电科学仪器股份有限公司；注塑机，型号 SZS-20，武汉瑞鸣实验仪器有限公司；乌式粘度计，型号 HAD-1685，上海风云设备有限公司；傅里叶变换红外光谱，型号 TENSORII, Bruker(北京)科技有限公司; 超导核磁共振仪,型号 DPX400，Bruker(北京)科技有限公司；热重分析仪，型号 Q50，美国 TA 公司；差示扫描量热仪，Q8500,Perkin-Elmer 仪器(上海)有限公司；万能试验机，型号 GMT5104，美特斯工业系统(中国)有限公司；气-质联用仪，7820A，安捷伦科技(中国)有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 预聚合

(1)低温高效预聚合法：向 5L 的反应釜中加入 498 g PTA、292 g ADA、585.8 g HMDA (PTA 与 ADA 的摩尔比为 6:4)、2.75 g 次亚磷酸钠 和 344 g 去离子水，用 N_2 置换釜内气体 2-3 次。开启加热装置，待釜内温度升至 150 °C 时开启搅拌装置， 速度设为 50 r/min；继续升温至 190-230 °C，保温保压 0-3 h 后，排气至压力 0.6-1.2 MPa 之间，立即将预聚物排至接收罐中，得到小颗粒状干燥疏松多孔的预聚物。

(2)传统低温预聚合法：向 5L 的反应釜中加入 498 g PTA、292 g ADA、585.8 g HMDA (PTA 与 ADA 的摩尔比为 6:4)、2.75 g 次亚磷酸钠 和 344 g 去离子水，用 N_2 置换釜内气体 2-3 次。开启加热装置，待釜内温度升至 150 °C 时开启搅拌装置， 速度设为 50 r/min；继续升温至 190-230 °C，保温保压 0-3 h，排气至压力 0.6-1.2 MPa 之间，然后降温开釜出料，得到预聚物。

1.2.2 固相后聚合：分别将两种合成方法制备的预聚物投入真空卧式釜中，并将釜内压力抽至 10 Pa，

开始加热，温度升高至 220-250 ℃，恒温 2-7 h，然后降温出料，得到终聚物。

1.3 测试与表征

1.3.1 相对黏度测试：称取 0.25 g 干燥的 PA6T/66 聚合物，以 98 %浓硫酸为溶剂，配置成浓度为 1 g/dL 的溶液，在 25 °C 恒温水浴中，采用毛细管直径为 0.9-1.0 mm 的乌氏粘度计测试粘度，相对粘度η_r计算公式如式(1)所示：

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \tag{1}$$

式中：t 和 t_0——分别为 PA6T/66 共聚物溶液和 98 %硫酸流过的时间，min。

1.3.2 端基滴定：利用全自动电位滴定仪测试预聚物的端氨基和端羧基。端氨基试样制备：取 40 mg 预聚物溶于 50 ml 苯甲醇，加热回流，直至样品溶解；端羧基试样制备：取 40 mg 预聚物溶于 50 ml 邻甲酚，加热回流，直至样品溶解。采用 0.02 mol/L 的 KOH-乙醇溶液和 0.02 mol/L 的 HCL-乙醇溶液分别滴定端氨基和端羧基，通过监测电位的突变点作为终点，测定出端氨基和端羧基，单位为：mol/t。

1.3.3 傅里叶变换红外光谱分析：采用德国 BRUKER 公司的 TENSOR II 型红外光谱仪，将样品与 KBr 研磨均匀后，用压片机压成厚度小于 0.5 mm 的薄片，放入红外光谱仪中进行检测，扫描范围为 600-4000 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.4 核磁共振氢谱分析：取 2-4 mg 样品溶于氘代三氟乙酸溶剂中，通过 DPX400 型超导核磁共振氢谱仪(^{1}H-NMR)对 PA6T/66 进行核磁表征，确定分子结构。

1.3.5 差示扫描量热分析：采用德国 NETZSCH 公司的 DSC214 差示扫描量热仪(DSC)进行测试。称取样品 2-4 mg 进行测试，测试程序为一次升温至 350 ℃(保温 5min)—降温至 25 ℃(保温 5min)—二次升温至 350 ℃，升降温速度为 10 ℃/min，记录热流变化情况。熔融温度(T_m)和结晶温度(T_c)分别为二次升温和冷却曲线的峰值温度。

1.3.6 热失重分析：采用 Q50 型热重分析仪(TGA)进行热失重测试，测试环境为氮气氛围，测试温度范围为 50℃-610 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.3.7 气相色谱-质谱联用仪分析：采用安捷伦 7820A 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对反应产物进行定量分析。色谱分离采用 HP-INNOWax 毛细管柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm）。进样口为分流/不分流模式，温度设定为 250°C，分流比为 10：1。检测器为氢火焰离子化检测器，温度 300°C。氢气、空气和尾吹气（氮气）流速分别设置为 40、 400 和 25 mL/min。高纯氮气作为载气，恒定流速 1.2 mL/min。柱温箱采用程序升温：从 60°C 开始，以 5°C/min 升至 100°C，再以 15°C/min 升至 240°C 并保持 3 min。采用内标法进行定量分析。以己二胺为内标物。所有待测组分均通过与其对应标准品的保留时间比对进行定性，并建立了线性良好的校准曲线（$R^2 > 0.998$）。

1.3.8 分光测色仪分析：样品的亨特白度指数采用 YS-3060 型分光测色仪予以测定。测量前，首先开启仪器并依照提示完成白板与黑板校正。正式测试时，将仪器测试口径紧密贴合于样品表面，随后按下测试键进行测量。每个样品均选取不同位置测量 3 次，分别记录其黄色指数与亨特白度值，最终计算其算术平均值作为测试结果。全部测试完成后，关闭仪器电源。

1.3.9 凝胶渗透色谱分析：样品的分子量采用 Waters Breeze2 凝胶渗透色谱系统予以测定。该系统以六氟异丙醇作为流动相。测试前，使用一系列已知分子量的聚甲基丙烯酸甲酯标准品建立分子量-保留时间校正曲线。待测样品经 HFIP 溶解并配制成 1.0 mg/mL 的溶液，经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进样分析。

1.3.10 预聚反应的单体转化率通过质量法测定：称取适量预聚物样品（质量记为 m_0），将其浸入 100 mL 去离子水中，在 25°C 条件下恒温萃取 10 h，以去除未反应的单体。待萃取完成后，收集剩余固体，经干燥至恒重后称得其质量（记为 m_1）。单体转化率 (X) 按式(2)计算

$$X\ (\%) = (m_1 / m_0) \times 100\% \qquad (2)$$

1.3.11 力学性能测试：采用美特斯(中国)公司的 CMT4204 力学试验机，参照 GB/T 1040.2- 2006 进行拉伸， 其中拉伸速率为 50 mm/min，每组样品测试不少于 5 根样条。

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺参数对预聚合的影响

2.1.1 预聚温度：反应温度是影响聚合速率和效果的关键因素之一，较高的反应温度可以提高反应速率，但同时会造成易挥发份二元胺的损失，使反应物酸和胺的摩尔比失衡，影响最终产物的分子量。本文通过对预聚物的端基含量、相对粘度、釜内预聚物残存率以及排出液中氨含量的表征与对比，系统研究了预聚合反应温度(190-230 ℃)对聚合速率和效果的影响。Tab.1 为低温高效预聚合法((LTHEP，出料压力恒定为 0.7 MPa)制备的预聚物及排出液的表征结果。由结果可知，随着反应温度的提高，预聚物中的端羧基和端氨基含量单调减少，相对粘度逐渐增加，即反应程度逐渐提高，但釜内预聚物残存率单调递增(出料完成后，釜内剩余的预聚物与产物总量的比例)，即不利于预聚物的排出；排出液中己二胺的含量则呈现单调增加的趋势。综合考虑反应程度、釜内残存率与己二胺的损失情况，优选 210 ℃为预聚反应的反应温度。

Tab. 1 End-group content, relative viscosity and residual rate of prepolymers prepared by the low-temperature and high-efficiency pre-polymerization (LTHEP) method at various temperatures and hexamethylenediamine content in the effluent

PA6T/66 prepolymer	190 ℃	200 ℃	210 ℃	220 ℃	230 ℃
End amino group content (mol/t)	1123	651	498	442	251
End carboxyl group content (mol/t)	1135	660	509	460	262
Hexamethylenediamine content in the effluent (mmol)	3.30	3.55	3.78	4.00	6.32
Relative viscosity	1.11	1.15	1.18	1.40	1.46
Residual rate (%)	0.11	0.26	0.3	15	43

2.1.2 恒温恒压时间：当反应温度升至设定温度时，预聚物恒温恒压时间是影响单体转化率的重要因素之一，单体转化率较低时，后续排气降压阶段会造成更多单体的损失，不利于分子量的增长。本部分采用恒温萃取法对比分析了 210 ℃下不同恒温恒压时间对单体转化率的影响，Fig.1 为对预聚物进行 25 ℃恒温萃取 10 h 后得到的单体转化率的结果，随着恒温恒压时间的增加，反应体系的单体转化率逐渐提高，当恒温恒压时间为 2.5 h 时，单体转化率可以达到 80 %以上，继续增加至 3 h，单体转化率仅提高了 0.7 %，综合考虑制备效率与单体转化率间的关系，最终选择恒温恒压时间为 2.5 h。

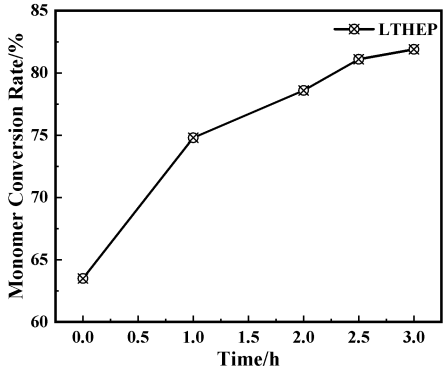


Fig. 1 Effect of pressure holding time on the conversion rate of monomers by LTHEP method

2.1.3 排气压力：排气阶段是预聚物分子量快速增长的重要阶段，最终的排气压力(反应结束出料时对应的压力)是影响预聚物分子量的大小和排出效率与收率的关键。最终的排气压力越小，体系中的含水量越少，聚合反应越充分，预聚物分子量越大，但预聚物通常更难实现高效和完全的出料。因此，本部分系统研究了排气压力对预聚物相对粘度的影响。Fig.2 为不同排气压力下预聚物相对粘度的表征结果：随着排气压力的降低，预聚物的相对粘度从 1.09 逐渐升高至 1.31，反应程度逐渐提高。尤其是当排气压力降至 0.7 MPa 及以下时，预聚物相对粘度增长速度明显加快，通过移除以水为代表的小分子副产物，从热力学上打破了既有的反应平衡，并协同动力学上的传质优化，强制驱动反应向链增长方向进行，从而成功获得了高分子量的预聚物。然而，当排气压力低于 0.7 MPa 时，釜内预聚物残存率会相应的提高，当降至 0.6 MPa 时，残留量突然增加到 25 %，这是因为随着水分子的移除，分子量的增加，预聚物因在水中的溶解度降低而析出，导致釜内预聚物残存率增加，为了保证预聚物的顺利出料和高收率，选定排气压力为 0.7 MPa。

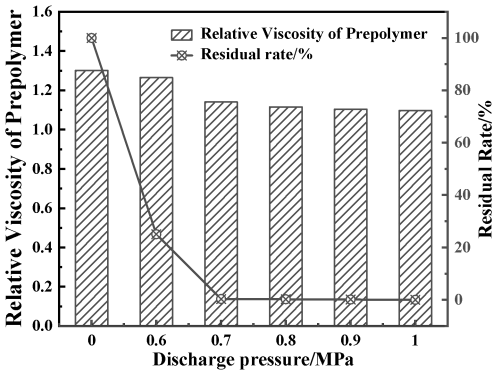


Fig. 2 Effect of discharge pressure on the relative viscosity and residual rate of prepolymers by LTHEP method

2.2 聚合工艺参数对固相后聚合的影响

2.2.1 固相后聚合温度：由于预聚物的相对粘度在 1.09-1.31 之间，分子量较小，热性能和力学性能不能满足工业应用，因此，采用固相后聚合的方法进一步提高聚合物的分子量。本文系统研究了固相后聚合温度对预聚物相对粘度的影响，并与传统低温预聚(TLTP)方法(上出料)制备的预聚物进行了对比。Fig.3 为固相后聚合温度分别为 220 ℃、230 ℃、240 ℃、250 ℃和 260 ℃下相对粘度的测定结果：随着反应温度的升高，终聚物相对粘度逐渐增加；在相同固相后聚合条件下，与 TLTP 法制备的预聚物相比，采用 LTHEP 法制备的预聚物可以制备出具有更高相对粘度的终聚物，尤其在较低温度时，两种聚合方法有更显著的差异。这是由于采用 LTHEP 法制备的预聚物为疏松多孔的结构，更加有利于水分子的逃逸，可在低温下促进体系向正反应方向进行。不同固相后聚合温度对产物白度的影响如 Fig.4 所示，当聚合温度低于 240 ℃时，产物的白度值可以保持在 98 以上，而超过 240 ℃则会显著降低，因此，固相后聚合温度选定为 240 ℃。

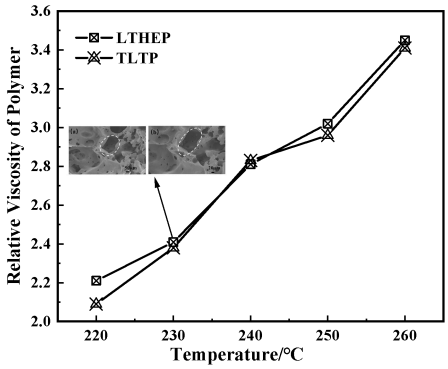


Fig. 3 Effect of solid-phase polymerization temperature on the relative viscosity of the final polymers

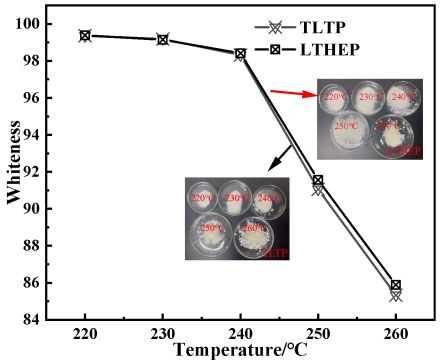


Fig. 4 Effect of solid-phase polymerization temperature on whiteness of the final polymers

2.2.2 固相后聚合时间：固相后聚合时间也是影响终聚物分子量的重要因素之一，聚合时间长短直接影响终聚物的分子量的大小。本文系统研究了固相后聚合时间对分子量大小的影响。Fig.5 为固相后聚合时间分别为 3 h、4 h、5 h、6 h 和 7 h 时终聚物分子量测定结果：随着固相后聚合时间的增加，终聚物分子量逐渐增大，但是当固相后聚合时间为 7 h 时，白度值降低到 78，当固相后聚合时间为 9 h 时，白度值降低到 51，即随着固相后聚合时间的增加，分子量虽然逐渐递增，但会出现终聚物的氧化的问题，白度值大幅度降低，因此，本实验选取的最长固相后聚合时间为 6 h。

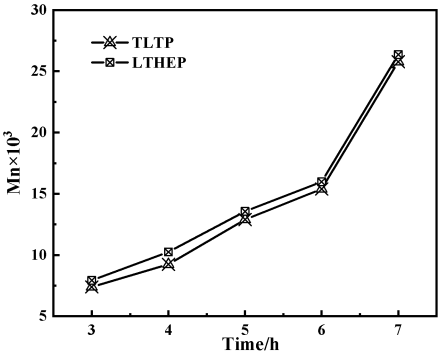


Fig. 5 Effect of solid-phase polymerization time on the molecular weight of the final polymers

2.3 结构与性能

2.3.1 终聚物结构：为了确定 PA6T/66 的结构，分别采用 FT-IR 和 ^{1}H-NMR 对其结构进行表征。Fig.6(a)中 3316 cm^{-1} 为酰胺键中 N-H 键伸缩振动；3078 cm^{-1} 为酰胺键中 N-H 键弯曲振动和 C-N 伸缩振动；1638 cm^{-1} 为酰胺I谱带 C＝O 特征峰，1530 cm^{-1} 为酰胺II谱带 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动特征峰，证明了酰胺键的存在；887 cm^{-1} 为苯环 C-H 面内弯曲振动，证明了苯环结构的成功引入。Fig.6(b)中化学位移 1.42-1.82 ppm 之间为己二胺上与β-C 和γ-C 相连的氢，2.86 ppm 处为己二酸上与羰基相连的碳上的氢，3.47 ppm 处为己二酸与己二胺形成酰胺键后，己二胺上与氮相连的α-C 上的氢，3.59 ppm 处为对苯二甲酸与己二胺形成酰胺键后，己二胺上与氮相连的α-C 上的氢，7.86ppm 处为对苯二甲酸苯环上的氢。通过对特征峰（峰 1 与峰 4）的积分分析，计算得到两者的面积比为 1.49（峰 1 面积 : 峰 4 面积 = 1 : 0.67）。该实验测定值与理论投料比（6 : 4 = 1.5）高度吻合，表明产物组成与反应投料设计一致。这些特征峰的出现皆表明了 P6T/66 的成功制备。

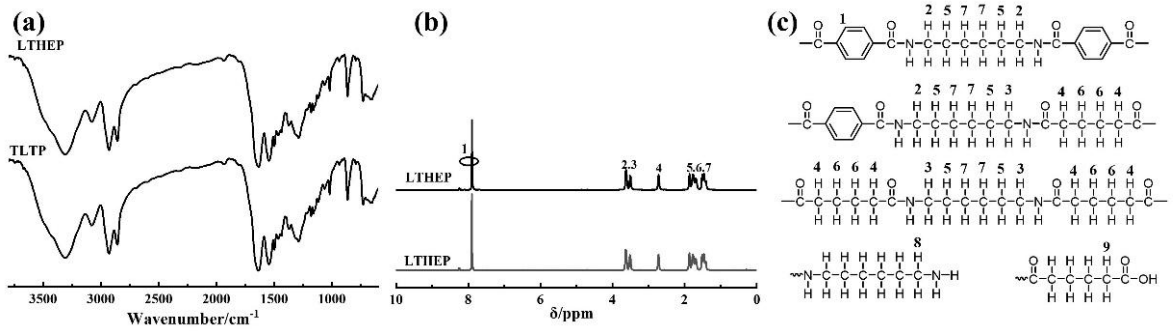


Fig. 6 (a) FT-IR spectra and (b) ^{1}H-NMR spectra of the final polymers prepared using LTHEP and TLTP prepolymers; (c) structural formula of PA6T/66

2.3.2 终聚物热性能：通过 DSC 和 TG 表征终聚物的热性能，Fig.7(a)和(b)分别为终聚物的结晶曲线和二次升温熔融曲线。结晶温度分别为 $T_{c\text{-}LTHEP}$ =271.4 ℃和 $T_{c\text{-}TLTP}$=270.0 ℃；熔融温度分别为 $T_{m\text{-}LTHEP}$ =305.8 ℃和 $T_{m\text{-}TLTP}$=305.0 ℃，即 LTHEP 法制备的终聚物的结晶温度和熔点均高于 TLTP 法制备的终聚物。Fig.7(c)为 LTHEP 法和 TLTP 法制备的终聚物 TG 曲线，初始热分解温度分别为 $T_{g\text{-}LTHEP}$ =398.9 ℃和 $T_{g\text{-}LTHEP}$ =398.0 ℃。综合分析：LTHEP 法制备的终聚物与 TLTP 法制备的终聚物热稳定性基本一致。

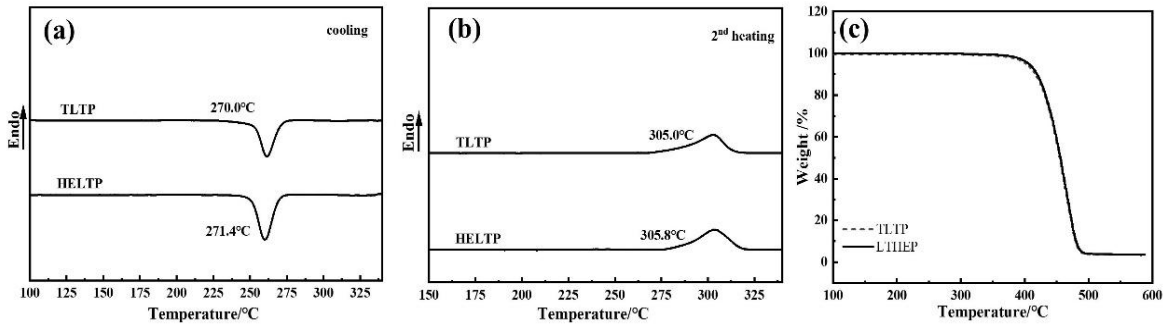


Fig. 7 (a) DSC cooling curves, (b) DSC heating curves and (c) TG curves of the final polymers using different prepolymers as reactants

2.3.3 终聚物力学性能：力学性能是材料满足使用要求的重要指标之一，Fig.8 为分别采用 LTHEP 法和 TLTP 法制备的终聚物力学性能测试结果，LTHEP 法和 TLTP 法制备的终聚物拉伸强度分别为 94.3 MPa 和 92.2 MPa，弯曲强度分别为 100.6 MPa 和 95.5 MPa，LTHEP 法制备的 PA6T/66 终聚物力学性能优于 TLTP 法制备的终聚物。

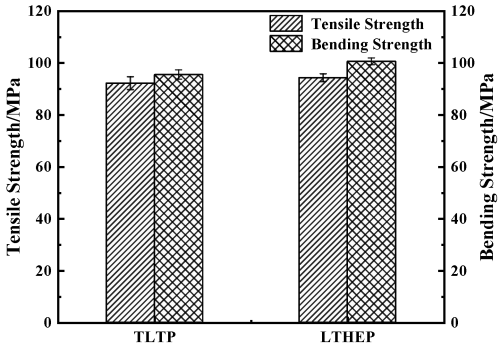


Fig. 8 Mechanical properties of the final polymers

3 结论

文中通过低温高效“预聚合+固相后聚合”工艺成功制备了耐高温聚酰胺 PA6T/66，确定预聚合工艺条件为：聚合温度 210 ℃，保温保压时间 2.5 h，排气压力 0.7 MPa，随着反应温度和恒温恒压时间的提高，预聚物中的端羧基和端氨基含量单调减少，酰胺转化率逐渐提高，相对粘度逐渐增加。随着排气压力的降低，预聚物的相对粘度从 1.09 逐渐升高至 1.31，反应程度逐渐提高。固相后聚合工艺条件为：聚合温度 240 ℃，真空时间 6.0 h，随着反应温度的升高和固相后聚合时间的增加，终聚物相对粘度逐渐增加，分子量逐渐增大。LTHEP 法制备的聚合物具有更加优异的热性能、机械性能和白度值，相比于 TLTP 法制备的聚合物结晶温度、熔点、初始热分解温度和白度值分别提高 1.4 ℃、0.8 ℃、0.9 ℃和 0.25；力学性能方面：LTHEP 法制备的聚合物的拉伸强度和弯曲强度较 TLTP 法制备的聚合物提高了 2.1 MPa 和 5.1 MPa。因此，低温高效“预聚合+固相后聚合”技术解决了传统工艺存在的出料难和不连续的难题，可实现高品质耐高温聚酰胺的高品质和高效制备，为耐高温聚酰胺的工业技术优化提供了新的思路和方法。

参考文献：

[1] Yu G, Liu C, Zhou H, et al. Synthesis and characterization of soluble copoly(arylene ether sulfone phenyl-s-triazine) s containing phthalazinone moieties in the main chain[J]. Polymer, 2009, 50: 4520-4528.

[2] Song Y, Wang J, Li G, et al. Synthesis, characterization and optical properties of cross-linkable poly(phthalazinone ether ketone sulfone)[J]. Polymer, 2008, 49: 724-731.

[3] Meng C, Zhong J, Pu Z, et al. Study on reaction kinetics of bio-based semi-aromatic high temperature polyamide PA10T/1010[J]. Journal of Polymer Research, 2024, 31: 255-263.

[4] Cao Z, Zhang L, Zhao S, et al. Study on polymerization kinetics of copolymerized flame-retardant polyamide 66: apparent rate constant and reaction activation energy[J]. Polymer, 2024, 299: 126936-126945.

[5] Zhang G, Yan G M, Yu T, et al. Semiaromatic polyamides containing carboxyl unit: synthesis and properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 9275-9284.

[6] Feng W, Zou G, Ding Y, et al. Effect of aliphatic diacid chain length on properties of semiaromatic copolyamides based on PA10T and their theoretical study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 7217-7226.

[7] Brauckmann J O, Zolfaghari P, Verhoef R, et al. Structural studies of polyaramid fibers: solid-state NMR and first-principles modeling[J]. Macromolecules, 2016, 49: 5548-5560.

[8] Deshmukh Y S, Wilsens C H R M, Verhoef R, et al. Conformational and structural changes with increasing methylene segment length in aromatic–aliphatic polyamides[J]. Macromolecules, 2016, 49: 950-962.

[9] Meng C, Wu W, Yang Y, et al. Comparative analysis of the structure and properties of high-temperature resistant polyamide PA6T/66 and PA5T/56[J]. Journal of Polymer Research, 2025, 32: 71-82.

[10] Wang X, Zheng Q, Du L, et al. Influence of preparation methods on the structures and properties for the blends between polyamide 6co6T and polyamide 6: melt-mixing and in-situ blending[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007, 46: 201-211.

[11] Wolffs M, Cotton L, Kolkman A J, et al. New sustainable alternating semi-aromatic polyamides prepared in bulk by direct solid-state polymerization[J]. Polymer International, 2020, 70: 546-554.

[12] Shang Y, Lou H, Zhao W, et al. The structural evolution and mechanical properties of semi-aromatic polyamide 12T after stretching[J]. Polymers, 2022, 14: 4805-4818.

[13] Zhang Y, Chen Y, Wang M, et al. Preparation of high temperature resistant polyamide composite nanofiltration membranes by thermally assisted interfacial polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 687: 122020-122032.

[14] Yang Y, Pu Z, Meng C, et al. Copolyamides of poly(terephthaloyl hexylenediamine) synthesis: a comparative study of mechanical and thermal properties[J]. Iranian Polymer Journal, 2024, 34: 727-738.

[15] 杨汇鑫, 阎昆, 麦杰鸿, 等. 半芳香族耐高温尼龙 PA6T/10T 的合成及应用[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2): 1-6.
Yang H X, Yan K, Mai J H, et al. Synthesis and application of semi-aromatic heat-resistant nylon PA6T/10T[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 1-6.

[16] 张传辉, 彭也, 焦蒨, 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.
Zhang C H, Peng Y, Jiao Q, et al. Synthesis and characterization of heat-resistant PA6T copolymers[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(5): 14-20.

[17] Cao Z J, Zhang S Y, Wang C, et al. Reactive extrusion for efficient preparation of high temperature resistant PA6T/66/BN composites with great thermal management and mechanical properties[J]. Composites Communications, 2024, 52: 102121-102127.

Efficient Preparation and Performance of High-Temperature Resistant Polyamide 6T/66

Ye Zhang[1,2], Wei Zhao[1,2], Kun Fan[1,2], Xin Li[1,2], Yuancheng Zhang[1,2], Zhe Cui[1,2], Peng Fu[1,2], Bingfeng

Xue[3], Xiaomeng Zhang[1,2], Min Cao[4], Minying Liu[1,2]
(*1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications, Zhengzhou 450052, China; 3. Engineering Division, Huanghe University of Science and Technology, Zhengzhou 450061, China; 4. Kingfa Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China*)

ABSTRACT: The "prepolymerization + solid-state post-polymerization" process is one of the primary methods for preparing high-temperature-resistant polyamides currently. However, after the completion of prepolymerization, prepolymers are usually discharged in melt state. Then, the prepolymers need to be crushed or granulated before proceeding to solid-state post-polymerization. For discharging in melt state, the reactor temperature must be heated above the melting point of the prepolymer, which inevitably leads to oxidation. Therefore, the development of a low-temperature and high-efficiency discharging method is a key technical challenge to be urgently addressed in the "prepolymerization + solid-state post-polymerization" process. Taking the preparation of high-temperature-resistant polyamide PA6T/66 by using terephthalic acid, hexamethylenediamine and adipic acid as raw materials as an example, the key control window for low-temperature and high-efficiency discharging was explored through systematic research on the prepolymerization reaction conditions. The results show that the PA6T/66 (with a mole ratio of 6/4) prepared by the low-temperature and high-efficiency "prepolymerization + solid-state post-polymerization" process has a crystallization temperature (T_c) of 271.4 ℃, a melting point (T_m) of 305.8 ℃, an initial thermal decomposition temperature of 398.9 ℃, a tensile strength of 94.3 MPa, and a bending strength of 100.6 MPa. Meanwhile, compared with the traditional "prepolymerization + solid-state post-polymerization" process, this technology enables the continuous preparation of high-temperature resistant polyamides. Thus, the developed low-temperature and high-efficiency "prepolymerization + solid-state post-polymerization" process not only maintains the excellent performance of the product but also significantly improves the preparation efficiency and process continuity, providing new ideas and methods for the industrial production of high-temperature resistant polyamides.

Keywords: high-temperature-resistant polyamide; discharging method; low-temperature and high-efficiency, thermal property; mechanical property