

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.018

耐高温聚酰胺 10T/6 的合成及非等温结晶动力学

王忠强¹, 马立群², 曹佳勇², 安嘉乐², 刘冰肖², 林绍泽¹, 汤家俊¹, 刘羽玲¹

(1.广东中塑新材料股份有限公司,广东东莞 523860; 2.太原工业学院,太原 030051)

摘要:生物基耐热性聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)熔融加工窗口较窄,成型时易分解。本文通过将其与脂肪族聚己内酰胺(PA6)共聚合成了一种新型的耐高温聚酰胺 10T/6 (PA10T/6),并通过傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱确认了其化学结构。在此基础上,对 PA10T 和 PA10T/6 的熔融温度以及非等温结晶动力学进行了测试研究。通过 Jeziorny 法和 Mo 法确定了 PA10T 及 PA10T/6 的非等温结晶动力学参数。研究表明,随着 PA6 共聚单体含量的增加,聚合物的结晶速率呈现先降低后升高的趋势。此现象可归因于 PA6 链段结构对分子链的规整性和链段运动能力的综合影响,即初期引入的 PA6 单元通过削弱主链对称性抑制结晶过程,而后续增加的柔性 PA6 链段则通过增强分子链迁移率促进了结晶动力学过程。随着 PA6 单元含量的增加,聚合物的熔融温度、结晶温度、拉伸强度和弯曲强度逐渐降低,而冲击强度略有提升,这主要是由于 PA6 单元提高了聚合物分子链柔性所致。当 PA6 链段质量分数为 20% 时,PA10T/6 的熔融温度仍高于 280 °C,可满足耐热性聚酰胺材料领域的使用需求,同时具有良好的力学性能,在消费电子电器领域具有较大应用潜力。

关键词:耐高温聚酰胺;聚酰胺 10T;非等温结晶;结晶动力学;聚酰胺合成

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0121-08

Synthesis and study on non-isothermal crystallization kinetics of heat-resistant PA10T/6

WANG Zhongqiang¹, MA Liqun², CAO Jiayong², AN Jiale², LIU Bingxiao², LIN Shaoze¹, TANG Jiajun¹, LIU Yuling¹

(1. Guangdong Sinoplast Advanced Material Co., Ltd., Dongguan 523860, China; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Bio-based heat-resistant poly (decamethylene terephthalamide)(PA10T) exhibits a narrow melt processing window and is prone to thermal decomposition during molding. To address this issue, a novel high-temperature-resistant polyamide copolymer (PA10T/6) was synthesized by copolymerizing PA10T with aliphatic polycaprolactam (PA6). The chemical structure of PA10T/6 was confirmed via Fourier transform infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance. Subsequently, the melting temperatures and non-isothermal crystallization kinetics of PA10T and PA10T/6 were systematically investigated. The non-isothermal crystallization kinetic parameters of both polymers were determined using the Jeziorny method and Mo method. Research indicates that as the PA6 comonomer content increases, the crystallization rate of the polymer exhibits a trend of initial decrease followed by subsequent increase. This phenomenon can be attributed to the combined effects of PA6 segmental structure on molecular chain regularity and segmental mobility. Specifically, the initially introduced PA6 units suppress the crystallization process by disrupting main-chain symmetry, while the subsequently added flexible PA6 segments enhance molecular chain mobility, thereby promoting the crystallization kinetics. With increasing PA6 unit content, the melting temperature, crystallization temperature, tensile strength, and flexural strength of the polymer gradually decrease, whereas the impact strength shows a slight improvement. This is primarily because the PA6 units increase the molecular chain flexibility of the polymer. When the PA6 segment mass fraction reaches 20%, the melting temperature of PA10T/6 is still above 280 °C, which can meet the requirements for heat-resistant polyamide materials. Simultaneously, it exhibits favorable mechanical properties, suggesting significant application potential in the field of consumer electronics and electrical appliances.

Keywords : heat-resistance polyamide ; polyamide 10T ; non-isothermal crystallization ; crystallization kinetics ; polyamide synthesis

基金项目: 东莞市重大科技项目库入库项目(303163825026, 401190606015)

通信作者: 王忠强, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为高分子合成与共混改性

收稿日期: 2025-05-12

引用格式: 王忠强, 马立群, 曹佳勇, 等. 耐高温聚酰胺 10T/6 的合成及非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(7): 121-128.

WANG Zhongqiang, MA Liqun, CAO Jiayong, et al. Synthesis and study on non-isothermal crystallization kinetics of heat-resistant PA10T/6 [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 121-128.

脂肪族聚酰胺(PA)因其优异的物理力学性能和加工特性,已成为PA材料体系中应用最广泛的类别。然而,随着电子电器与汽车领域的快速迭代,燃油动力系统的燃料传输模块、新能源汽车电控单元和精密电子电器元件等高温工况对结构性材料的耐热性提出了更加严苛的要求。研究表明,传统脂肪族PA因其较低的耐热性在上述领域的应用受限^[1-3]。相较于脂肪族PA,在分子链中引入了刚性苯环的半芳族聚酰胺具有更高的物理力学强度和更好的耐热性^[4-6]。同时由于其分子链中含有柔性的脂肪族链段,半芳香族聚酰胺比全芳香聚酰胺更容易成型加工^[7-9]。常见的半芳族耐高温聚酰胺包括PA6T,PA9T和PA10T,其中PA10T的原料癸二胺来源于生物基蓖麻油,属于生物基耐高温聚酰胺,近年来受到广泛关注^[10-12]。但PA10T的熔融温度(T_m , 316°C)与其起始热分解温度($T_{5\%}$, 350°C)非常接近,这使得PA10T在熔融共混改性中的加工窗口非常窄^[13-14]。

笔者通过分子设计将脂肪族PA6柔性单元引入半芳香族PA10T刚性主链中,构建了PA10T/6共聚体系,同时其化学结构经傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)表征确认。作为典型半结晶高分子材料,PA10T和PA10T/6的结晶相态与结晶动力学特性直接影响材料力学强度、热形变温度及亲水性等关键技术指标。探究不同降温速率下结晶参数的演变规律,阐明温度-结晶动力学-微观结构间构效关系,对于通过工艺调控实现材料性能优化具有重要的意义。因此,笔者研究了PA10T及PA10T/6共聚体系的非等温结晶动力学行为。通过Jeziorny法和Mo法确定了结晶动力学参数,揭示了柔性链段引入对结晶速率的调控机制。该研究为通过分子结构设计实现结晶性能的定向调控提供了定量化理论支撑,同时对PA10T/6后期熔融加工工艺优化提供指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,10-癸二胺、己内酰胺、对苯二甲酸:纯度≥99%,上海麦克林生化科技有限公司;

去离子水:自制(电阻率10 MΩ·cm)。

1.2 主要仪器及设备

恒温水浴锅:HH-S2,巩义市予华仪器有限责任公司;

聚合釜:YSFT-20L,威海朝阳化工机械有限公司;

真空干燥箱:DZF-6055,上海一恒科学仪器技术有限公司;

真空泵:SHZ-III,上海知信实验仪器技术有限公司;

FTIR仪:8400S,日本岛津公司;

NMR仪:DPX-400,德国布鲁克公司;

热重(TG)分析仪:Q20,美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:822e,瑞士Mettler-Toledo公司;

电子万能试验机:CMT6104,深圳新三思有限公司。

1.3 PA10T和PA10T/6的制备

将癸二胺、对苯二甲酸、己内酰胺和去离子水按照表1配比加入到反应釜中。采用氮气置换5分钟,然后充氮气至0.4 MPa,开始加热。当压力超过2.0 MPa时,开始放气维持聚合釜压力为2.0 MPa(该饱和蒸汽温度为212.4 °C),当聚合釜内温度上升至275 °C时,继续反应1.5 h。然后缓慢放气至常压,并抽真空至-0.09 MPa,抽真空反应1 h,出料、切粒,得到PA10T/6-10%和PA10T/6-20%。

表1 PA10T和PA10T/6的配方
Tab. 1 Formulas of PA10T and PA10T/6

Samples	Diaminodecane/ g	Terephthalic acid/g	Caprolactam/ g	Deionized water/mL
PA10T	172.3	166.1	0	100
PA10T/6-10%	172.3	166.1	11.32	100
PA10T/6-20%	172.3	166.1	22.63	100

1.4 测试与表征

(1)FTIR分析:使用溴化钾压片法制备样品,按照GB/T 6040-2002进行测试,波数范围为4 000~500 cm⁻¹。

(2)¹H-NMR分析:将少量样品放置于氘代三氟乙酸试剂中,待样品溶解后,对其进行测试(400 MHz)。

(3)DSC分析:按照GB/T 19466.1-2004进行测试。称取3~5 mg试样置于氧化铝坩埚中,先以10 °C/min的升温速率将样品快速加热至完全熔融状态(T_m +30 °C),恒温维持3 min以消除热历史;随后以不同的降温速率(2.5, 5, 10, 20, 40 °C/min)将测试样品冷却至25 °C;最后再以10 °C/min二次升温至熔融区,记录DSC曲线。

(4)力学性能测试:使用电子万能试验机分别按

照GB/T 1040-2006和GB/T 9341-2008进行拉伸性能和弯曲性能测试。使用冲击实验机按照GB/T 1843-2008进行冲击性能测试。

2 结果与讨论

2.1 PA10T和PA10T/6的FTIR分析

图1为PA10T和PA10T/6的FTIR谱图。如图1所示,位于 $3\,316\text{ cm}^{-1}$ 处谱带属于氢键和N—H伸缩振动峰;位于 $3\,067\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带可归因于C—N伸缩振动与N—H伸缩振动。图中酰胺I到V带谱带的位置如下: $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 酰胺I带(C=O,伸缩振动); $1\,538\text{ cm}^{-1}$ 酰胺II带(C—N,伸缩振动;N—H,面内弯曲振动); $1\,487\text{ cm}^{-1}$ 酰胺III带(C—N,伸缩振动;C—H,弯曲振动); $1\,287\text{ cm}^{-1}$ 酰胺IV带(C—CO,伸缩振动); 635 cm^{-1} 谱带酰胺V带(N—H,面外弯曲振动)。 727 cm^{-1} 处谱带对应于 CH_2 摇摆振动峰。上述酰胺键特征谱带证明了PA10T及PA10T/6共聚物已成功合成。

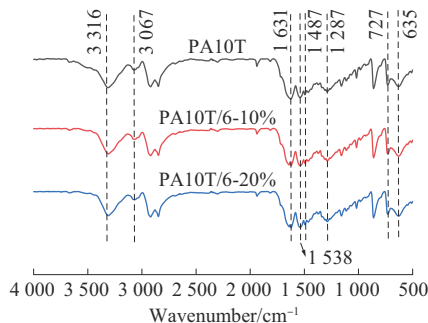


图1 PA10T和PA10T/6的FTIR光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PA10T and PA10T/6

2.2 PA10T和PA10T/6的 ^1H NMR分析

如图2所示,为PA10T和PA10T/6的 ^1H NMR谱图。图中T位置的峰对应苯环上氢的吸收峰。 α -H和 β -H化学位移分别位于3.70和1.82处。 $1.5\sim 1.35$ 的峰值归因于 γ -H。与PA10T相比,PA10T/6多出了 α_1 -H和 β_1 -H的化学位移,这两个峰是由己内酰胺上的H原子造成的,上述出峰位置与PA10T和PA10T/6共聚物的理论出峰位置一致,证实了PA10T和PA10T/6的结构。

2.3 PA10T和PA10T/6的非等温结晶分析

图3为PA10T及其共聚物PA10T/6在不同降温速率下的非等温结晶曲线。不同PA6链段含量样品及同一样品不同降温速率下的结晶温度及其他结晶参数见表2。如图3所示,伴随着降温速率的增加,同一样品的结晶峰呈现变宽趋势且向低温区域偏移,这一现象与文献报道的半结晶聚合物特征行

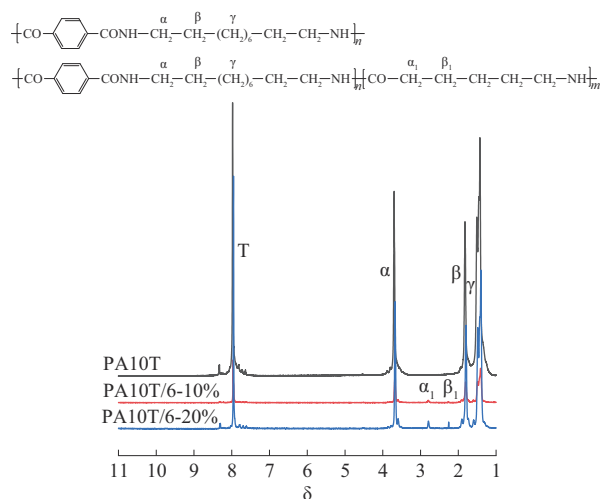
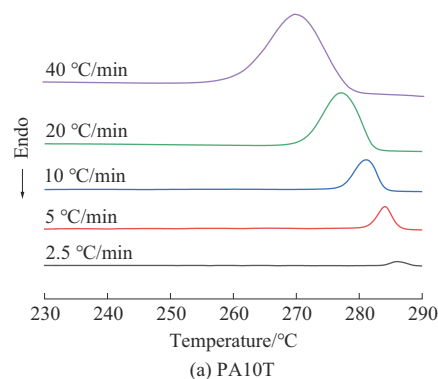
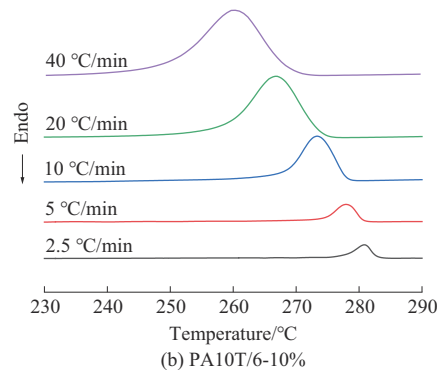


图2 PA10T和PA10T/6的 ^1H -NMR谱图

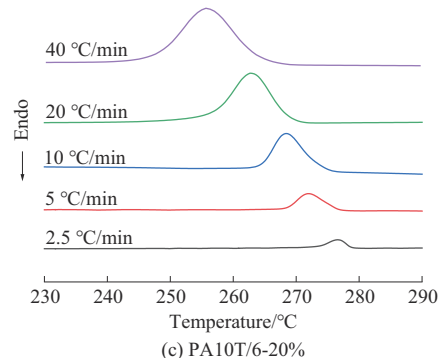
Fig. 2 ^1H -NMR spectra of PA10T and PA10T/6



(a) PA10T



(b) PA10T/6-10%



(c) PA10T/6-20%

图3 PA10T及PA10T/6的非等温结晶曲线

Fig. 3 Non-isothermal crystallization curves of PA10T and PA10T/6

为相吻合^[15]。这是由于较高的降温速率导致分子链段在高温区克服能垒进行有序排列的时间相对较短,从而导致结晶温度的下降。结晶峰范围的变宽可归因于高温段,分子链具有高迁移率,有利于晶

体的生长。而在较低温度下,过冷度较大,有利于晶核的生成。当降温速率较大时,晶核形成与晶体生长均由于无足够时间生成和生长而受到抑制,进而造成了晶体结构的更高缺陷^[16]。

表 2 非等温结晶动力学参数

Tab. 2 Non-isothermal crystallization kinetic parameters

$\varphi/({}^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	PA10T			PA10T/6-10%			PA10T/6-20%		
	$T_p/{}^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	G	$T_p/{}^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	G	$T_p/{}^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	G
2.5	286.01	1.71	0.58	280.83	1.97	0.51	276.58	1.21	0.83
5	284.08	0.91	1.09	277.92	0.99	1.01	271.92	0.95	1.05
10	281.17	0.59	1.68	273.33	0.65	1.53	268.33	0.57	1.75
20	277.03	0.42	2.36	267.02	0.57	1.75	262.67	0.35	2.88
40	269.67	0.31	3.29	260.33	0.39	2.59	255.67	0.24	4.19

Notes: φ is cooling rate; T_p is crystallization temperature; $t_{1/2}$ is time corresponding to relative crystallinity of 50%; G is crystallization rate constant.

根据表 2 的非等温结晶参数对比分析,在同一降温速率下,随着 PA6 链段含量的增加,PA10T/6 共聚物的结晶温度逐渐降低,这主要归因于 PA6 脂肪族单元的引入增加了聚合物的分子链柔性。

图 4 为 PA10T 及共聚物 PA10T/6 在不同降温速率条件下的非等温结晶熔融曲线。由图 4 可知,随降温速率增大,聚合物熔融曲线的熔融峰呈现显著变宽的趋势,这主要归结于聚合物结晶动力学与温度变化的动态耦合效应。当降温速率较高时,分子链的折叠动力学无法与较快的降温速率匹配,导致晶体的有序排列受阻,表现为晶粒尺寸分布梯度扩大,即结晶不完善程度变大。

进一步对比同一速率下不同组分样品的熔融温度可以发现,在同一降温速率条件下,随着共聚体系中 PA6 链段比例提升,聚合物的熔融温度呈现逐步下降趋势。该现象可归因于 PA6 结构单元引入有效降低了半芳香族聚酰胺主链中刚性苯环的占比。同时 PA6 结构单元的引入,破坏了分子链的规整性,削弱了分子间氢键作用力,从而实现对聚合物熔融温度的有效调控。

2.4 PA10T 和 PA10T/6 的非等温结晶动力学分析

2.4.1 DSC 法

鉴于己内酰胺结构单元对聚酰胺体系的结晶过程具有显著调控作用,故对 PA10T/6 共聚体系的结晶动力学进行研究^[17]。相对结晶度(X)作为定量表征指标,其遵循非等温结晶过程的积分热力学法则:特定温度区间(起始结晶温度至设定结晶温度)内热分析曲线所围面积与完整结晶峰积分面积的比值,见式(1)。

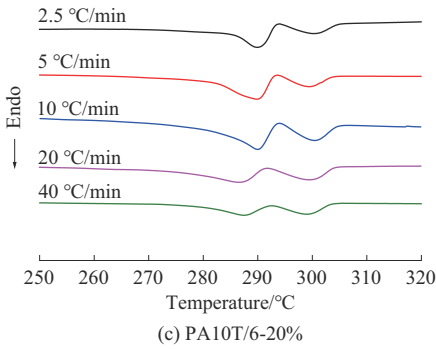
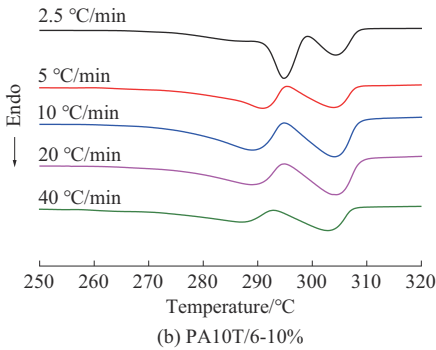
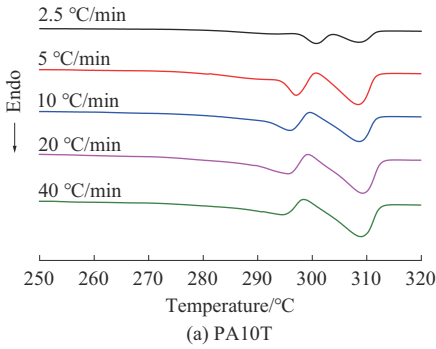


图 4 PA10T 及 PA10T/6 的非等温结晶后的熔融曲线
Fig. 4 Melting curves of PA10T and PA10T/6 after non-isothermal crystallization

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T \frac{d(T)}{d(T)} d(T)}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c(T)}{d(T)} d(T)} \quad (1)$$

式中: T_0 为结晶起始温度; T 为结晶时间 t 所对应的结晶温度; T_∞ 为结束结晶温度。

图5为PA10T及PA10T/6相对结晶度对温度曲线。可以发现,聚合物的结晶起始温度及同一相对结晶度所对应的温度均呈现随降温速率增大向低温方向偏移。该现象可归因于晶格有序化进程产生的热滞后效应:在快速降温过程中,分子链的松弛时间不足以满足晶核形成以及晶体生长所需的要求,致使晶体生长被迫延迟至更低的过冷度区间

发生。

结晶时间和结晶温度可以由式(2)进行转换:

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (2)$$

式中: φ 为降温速率。

根据式(1)和式(2),可得到如图6所示的PA10T及PA10T/6相对结晶度对时间曲线,所有曲线均呈现S型。在聚合物结晶动力学过程中,体系的相对结晶度随时间变化曲线呈现两端低斜率特征。该现象的产生可归因于在初始阶段由于分子链段需克服成核能垒以形成稳定晶核,存在明显的诱导期;而在结晶后期,随着晶粒密度增大引发的空间位阻效应以及次级成核概率的降低,导致结晶速率

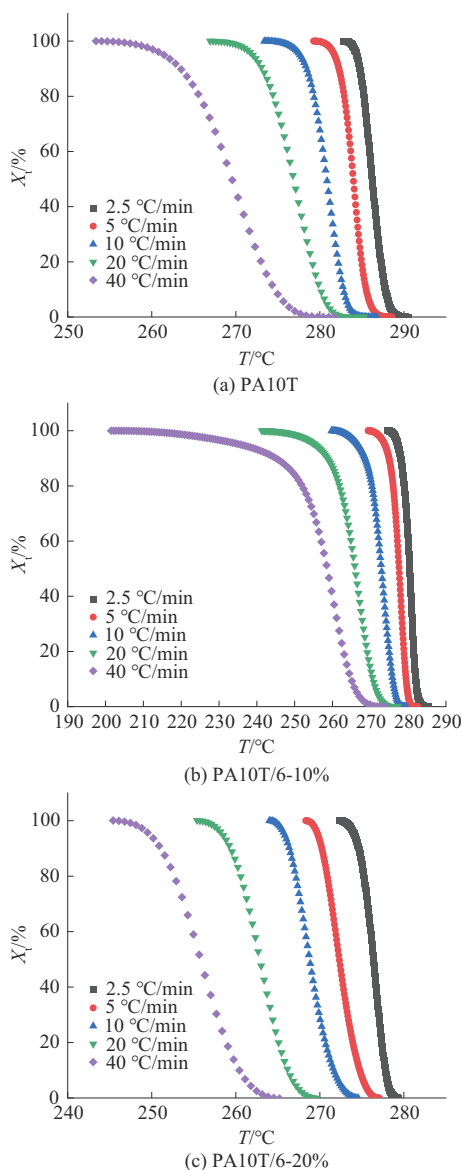


图5 PA10T及PA10T/6的 X_t - T 曲线图

Fig. 5 X_t - T curves of PA10T and PA10T/6

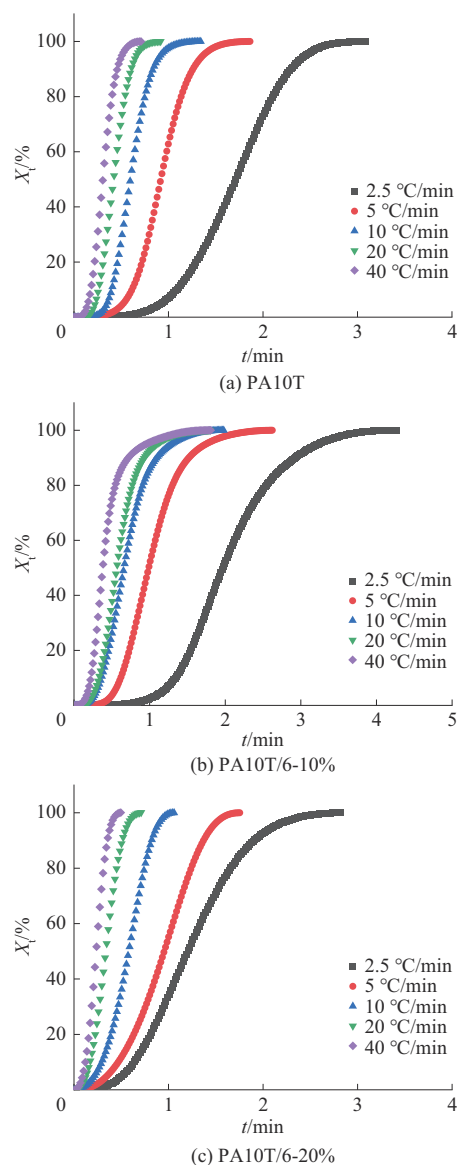


图6 PA10T及PA10T/6的 X_t - t 曲线图

Fig. 6 X_t - t curves of PA10T and PA10T/6

呈现指数衰减趋势。从图中还能够观察到相对结晶度为50%时所对应的时间 $t_{1/2}$,结晶速率常数(G)取值 $1/t_{1/2}$ ^[18],具体 G 值见表2。根据结晶动力学理论, G 值越大,聚合物结晶速率越快。聚合物的晶体形成包括晶核的形成和晶体的生长^[19],低温下过冷度高,有利于晶核的形成,而高温下分子链剧烈运动则有利于晶体的生长。从表2中可以看出,对同一样品,降温速率快,对应的 G 值越大,结晶速率就快。而降温速率较快时,样品能较快达到较低温度,较低温度下有利于晶核的形成,这表明结晶过程中成核速率对于晶体形成速率占主导地位。这些现象与已报道的相关非等温结晶研究中的结果相似。此外,在相同的降温速率下,随着PA6单元含量增加, G 值呈现先减小后增大的趋势,代表结晶速率先降低后升高,这是由于一方面脂肪族聚酰胺PA6链段的引入会降低聚合物分子链规整性,另一方面会增加分子链的柔韧性。当PA6链段添加量较少时,分子链规整性降低占主导因素,而当其添加量继续增加时,分子链柔韧性增加占主导因素。

2.4.2 Jeziorny 法分析

Avrami 方程被用来分析聚合物的等温结晶动力学,见式(4)^[19-20]。

$$X_t = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad (3)$$

$$\lg[-\ln(1-X_t)] = n \lg t + \lg Z_t \quad (4)$$

式中: Z_t 为成核和晶体生长过程中的结晶速率; n 为Avrami指数;

为了进一步分析聚合物的非等温结晶动力学,Jeziorny 等人假设温度恒定,以降降温速率对 Z_t 做修正,见式(5)。

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{\varphi} \quad (5)$$

式中: φ 表示降温速率; Z_c 表示修正后的结晶速率常数。

如图7所示,各个降温速率下 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 的曲线。根据拟合直线的斜率可以计算出 Z_c 值,数值见表3。从表3可以看出,随着降温速率的增加,聚合物的 Z_c 值逐渐增大,代表结晶速率加快。在同一降温速率条件下, Z_c 值呈现先降后升的非单调变化趋势,表明该聚合物体系的结晶速率经历了由衰减至增强的转变过程,该现象与前述 G 值的演变规律呈现相同规律。

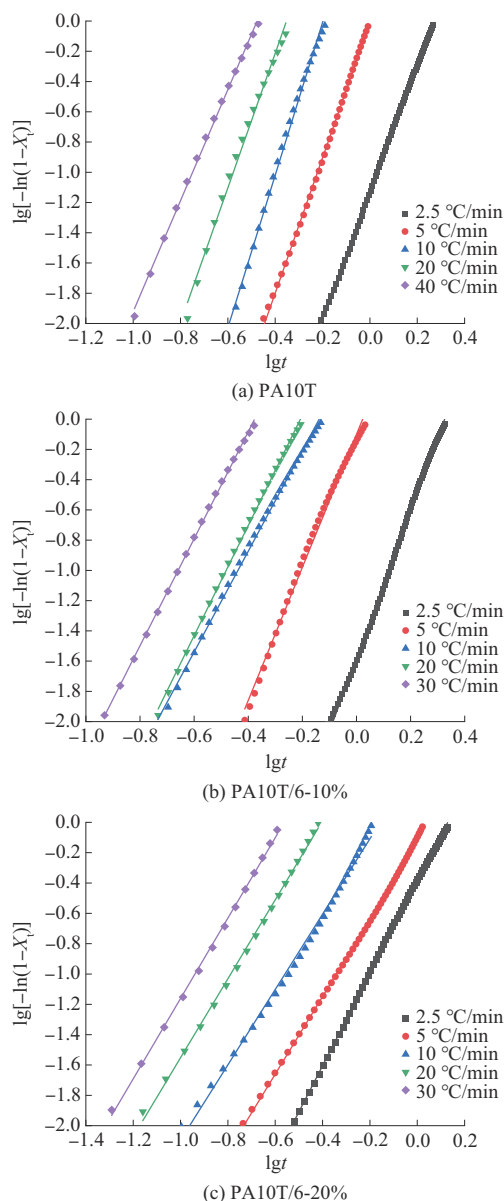


图7 PA10T及PA10T/6的 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ - $\lg t$ 图

Fig. 7 Plots of $\lg[-\ln(1-X_t)]$ - $\lg t$ for PA10T and PA10T/6

表3 Jeziorny法得到的非等温结晶动力学参数

Tab. 3 Non isothermal crystallization kinetics parameters determined by Jeziorny method

$\varphi/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	PA10T		PA10T/6-10%		PA10T/6-20%	
	Z_t	Z_c	Z_t	Z_c	Z_t	Z_c
2.5	0.11	0.41	0.04	0.28	0.39	0.68
5	0.81	0.96	0.43	0.85	0.95	0.99
10	4.19	1.15	1.55	1.04	3.57	1.14
20	18.08	1.16	2.26	1.04	12.19	1.13
40	41.25	1.11	3.19	1.03	44.43	1.11

Notes: Z_t is crystallization rate during nucleation and crystal growth; Z_c is modified crystallization rate constant.

2.4.3 Mo 法分析

Mo法结合Avrami与Ozawa方程,解决非等温

下速率与温度的耦合问题,见式(6)、式(7)^[21-23]:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\varphi} \quad (6)$$

$$\lg \varphi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (7)$$

式中:降温速率函数 $F(t)$ 表征材料非等温结晶动力学特性,其物理本质表征材料达到特定相对结晶度所需施加的降温速率参数;复合参数 α 定义为非等温结晶动力学参数 Avrami 指数(n)与 Ozawa 指数(m)的比值。

图 8 为 $\lg \varphi$ 与 $\lg t$ 的线性相关曲线。拟合直线斜率与截距分别对应动力学参数(α)和对数降温速率函数 $[\lg F(T)]$,具体数值列于表 4。实验数据显示 $\lg \varphi$

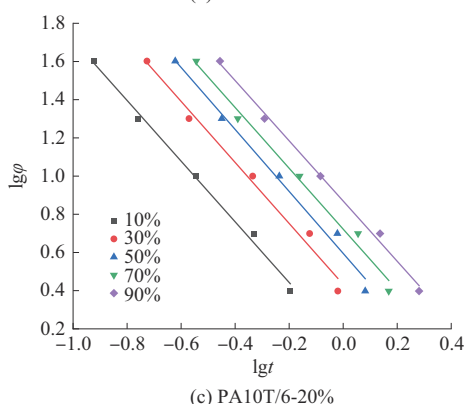
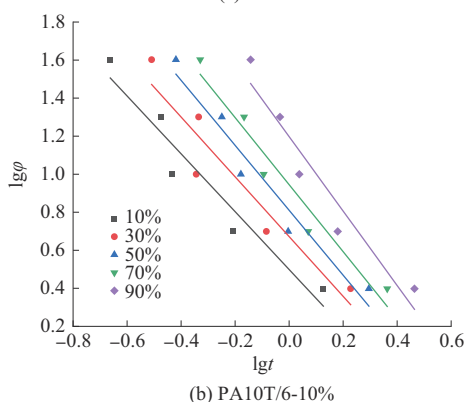
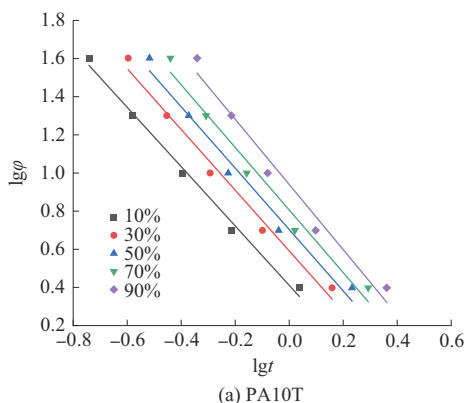


图 8 不同结晶度时 PA10T 和 PA10T/6 的 $\lg \varphi$ - $\lg t$ 的关系图

Fig. 8 Plots of $\lg \varphi$ - $\lg t$ for PA10T and PA10T/6 at different crystallinities

表 4 Mo 法得到的非等温结晶动力学参数

Tab. 4 Non isothermal crystallization kinetics parameters determined by Mo method

$X_t/\%$	PA10T			PA10T/6-10%			PA10T/6-20%		
	α	$F(t)$	R^2	α	$F(t)$	R^2	α	$F(t)$	R^2
10	1.56	2.58	0.99	1.52	3.16	0.93	1.59	1.33	0.99
30	1.59	3.91	0.99	1.57	4.71	0.91	1.61	2.71	0.99
50	1.61	5.05	0.98	1.71	6.46	0.95	1.62	3.94	0.99
70	1.64	6.4	0.98	1.76	8.81	0.95	1.59	5.28	0.99
90	1.71	8.71	0.97	1.96	15.76	0.93	1.58	7.41	0.99

Notes: X_t is relative crystallinity; α is ratio of Avrami index (n) to Ozawa index (m); $F(t)$ is cooling rate required for material to reach specific relative crystallinity; R^2 is correlation coefficient of fitted straight line.

和 $\lg t$ 呈现优异的线性关系,证明 Mo 法适用于解析 PA10T/6 共聚物的非等温结晶行为。由表 4 数据可知,对于同一聚合物,随相对结晶度 X_t 的增加, $F(t)$ 参数呈现递增趋势,这表明在单位时间维度内实现更高相对结晶度需要更大的降温速率。对于同一相对结晶度,随着体系中 PA6 单元比例的提升, $F(t)$ 参数呈现先升后降的变化规律,这反映出材料整体结晶速率呈现先抑制后促进的转变特性,该结论与上述 G 值及 Jeziorny 法方程分析所得结果具有良好的一致性^[24]。

2.5 PA10T 和 PA10T/6 的力学性能分析

PA10T 和 PA10T/6 的力学性能参数见表 5,可以看出,随着脂肪族 PA6 单元的引入,共聚物的拉伸强度和弯曲强度出现了略微降低,冲击强度升高。这可能是因为柔性 PA6 单元的引入增加了共聚物分子链的运动能力,样品在受到应力后,更加容易发生分子链相对位移,因此拉伸强度和弯曲强度略有降低。而脂肪族 PA6 单元的引入提升了聚合物分子链韧性,故冲击强度略有提升。

表 5 PA10T 和 PA10T/6 的力学性能参数

Tab. 5 Mechanical performance parameters of PA10T and PA10T/6

Samples	Tensile strength/ MPa	Bending strength/MPa	Impact strength/ ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
PA10T	56.1	103.1	5
PA10T/6-10%	54.7	99.3	5.4
PA10T/6-20%	53.8	95.7	5.6

3 结论

采用熔融缩聚工艺将脂肪族 PA6 柔性链段与半芳香族 PA10T 进行分子链共聚改性。通过 ^1H NMR 分析证实成功制备了 PA10T/6 共聚物。实验结果表明,PA6 链段的共聚可显著调控并降低 PA10T 基体的熔融温度和结晶温度。随着 PA6 共聚比例的增

加,聚合物的结晶速率呈现先下降而后逐渐上升的趋势。这种现象可归因于PA6柔性单元的引入在破坏分子链结构有序性的同时,又通过提高链段运动能力促进了结晶过程,两者的综合影响导致结晶动力学参数的演变。PA6单元的引入使聚合物的拉伸强度和弯曲强度降低,而冲击强度略有提升,这是由于PA6单元提高了聚合物分子链柔性所致。当PA6链段含量为20%时,PA10T/6的熔融温度仍高于280℃,可满足耐热性聚酰胺材料领域的使用需求,同时具有良好的力学性能,在消费电子电器领域具有较大应用潜力。

参考文献

- [1] ZHANG G, YAN G M, REN H H, et al. Effects of a *trans*- or *cis*-cyclohexane unit on the thermal and rheological properties of semi-aromatic polyamides[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(1):44–53.
- [2] 贺爽爽, 胡国胜, 张静婷, 等. 半芳香族聚酰胺合成与改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(10):151–156.
HE Shuangshuang, HU Guosheng, ZHANG Jingting, et al. Research progress on synthesis and modification of semi-aromatic polyamides[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(10):151–156.
- [3] NOVITSKY T F, LANGE C A, MATHIAS L J, et al. Eutectic melting behavior of polyamide 10, T-co-6, T and 12, T-co-6, T copolyterephthalamides[J]. *Polymer*, 2010, 51(11):2 417–2 425.
- [4] FENG W T, WANG P L, ZOU G J, et al. Synthesis and characterization of semiaromatic copolyamide 10T/1014 with high performance and flexibility[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2018, 21(1):33–42.
- [5] YAN G M, ZHANG G, REN H H, et al. Synthesis and characterization of semiaromatic polyamides with dicyclohexane units[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(80):76 490–76 497.
- [6] ZHANG G, YAN G M, YU T, et al. Semiaromatic polyamides containing carboxyl unit: Synthesis and properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(33):9 275–9 284.
- [7] FENG W T, ZOU G J, 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(17):7 217–7 226.
- [8] 张美林, 岳文斌, 郎绪志, 等. 半芳香族聚酰胺特种工程塑料的发展与应用现状[J]. *中国塑料*, 2020, 34(5):115–122.
ZHANG Meilin, YUE Wenbin, LANG Xuzhi, et al. Development and application of special engineering plastics: Semi-aromatic polyamide[J]. *China Plastics*, 2020, 34(5):115–122.
- [9] 曹民, 黄木军, 张传辉. 半芳香族耐高温尼龙 PA12T 的合成、表征与性能[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(11):1–6.
CAO Min, HUANG Mujun, ZHANG Chuanhui. Synthesis, characterization and properties of semi-aromatic heat-resistant nylon PA12T[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(11):1–6.
- [10] 马亚辉. 半芳香聚酰胺 PA10T、PA12T 和 PA6T 的界面聚合工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
MA Yahui. Study on interfacial polymerization of semi-aromatic polyamides PA10T, PA12T and PA6T[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [11] 游兴华, 陈爽, 杜云慧, 等. PA5T-56 低温溶液/固相聚合的制备与表征[J]. *塑料科技*, 2025, 53(1):10–15.
YOU Xinghua, CHEN Shuang, DU Yunhui, et al. Preparation and characterization of PA5T-56 by low temperature solution/solid phase polymerization[J]. *Plastics Science and Technology*, 2025, 53(1):10–15.
- [12] 崔晶, 李应成, 林程, 等. 共聚尼龙 66/1212 树脂的非等温结晶动力学分析[J]. *化学反应工程与工艺*, 2022, 38(3):248–253.
CUI Jing, LI Yingcheng, LIN Cheng, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of copolymerized nylon 66/1212[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2022, 38(3):248–253.
- [13] 李彤辉. CNTs/CF/PA10T 复合材料的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
LI Tonghui. Preparation and properties research of CNTs/CF/PA10T composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [14] 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[D]. 太原: 中北大学, 2019.
LIU Bingxiao. Study on preparation and properties of semi-aromatic high temperature resistant polyamide and its composites [D]. Taiyuan: North University of China, 2019.
- [15] 李桂丽, 何彝昕, 冯巧, 等. 生物基 PA56 的非等温结晶行为[J]. *塑料*, 2024, 53(6):129–134.
LI Guili, HE Yixin, FENG Qiao, et al. Non-isothermal crystallization behavior of bio-based PA56[J]. *Plastics*, 2024, 53(6):129–134.
- [16] WANG Y, KANG H L, WANG R, et al. Crystallization of polyamide 56/polyamide 66 blends: Non-isothermal crystallization kinetics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(26):46409.
- [17] LIU B X, HU G S, ZHANG J T, et al. Synthesis, characterization and thermal decomposition kinetics of a bio-based transparent nylon 10I/10T[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2018, 21(1):182–192.
- [18] 孙宇露, 杨韶辉, 李修函. 生物基半芳香聚酰胺 PXD10 的非等温结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(2):147–152.
SUN Yulu, YANG Shaohui, LI Xiuhuan. Non-isothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamide PXD10[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(2):147–152.
- [19] WAN X, ZHANG K, YIN Z X, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer using integral Avrami equation[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2023, 43(3):210–218.