

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.002

生物基半脂环聚酰胺 PAB10 的合成与结晶行为

杨韶辉¹, 易勇¹, 蒋爱云²

(1. 上海庚彩新材料科技有限公司, 上海 201100; 2. 黄河科技学院工学部, 郑州 450063)

摘要: 随着 1,4-环己烷二甲胺国产化进程加快,脂环族二元胺在高分子材料的应用领域日益扩大,聚酰胺材料的品种日益多样化,基于 1,4-环己烷二甲胺的特种聚酰胺的开发引起了研究人员的广泛兴趣。以 1,4-环己烷二甲胺、癸二酸为原料,采用熔融缩合聚合法制备了一种生物基半脂环聚酰胺(PAB10)树脂。对 PAB10 树脂的结构、热性能、结晶行为及力学性能进行了研究。将树脂在不同温度下(120, 140, 160℃)等温处理 8 h,研究其等温结晶行为。结果表明,成功合成了 PAB10 树脂,该树脂具有优异的热性能,PAB10 在质量损失 5% 时的温度为 392.8℃,最大分解温度为 481.2℃,且在加热过程中一步分解,残炭率为 15%。PAB10 具有复杂的熔融结晶行为,熔融过程中表现出多重次级松弛、冷结晶、再熔融的复杂结晶过程。同时 PAB10 具有良好的力学性能,拉伸强度达到 65.22 MPa,断裂伸长率达 10.5%。

关键词: 熔融缩聚; 1,4-环己烷二甲胺; 生物基聚酰胺; 动态热机械分析

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0009-07

Synthesis and crystallization behavior of bio-based semi-alicyclic polyamide PAB10

YANG Shaohui¹, YI Yong¹, JIANG Aiyun²

(1. Shanghai Gengcai New Material Technology Co., Ltd., Shanghai 201100, China;

2. Faculty of Engineering, Yellow River University of Science and Technology, Zhengzhou 450063, China)

Abstract : With the rapid advancement in domestic production of 1,4-cyclohexanedimethylamine (CHDM), the application of alicyclic diamines in polymer materials is expanded, the development of specialty polyamides based on CHDM has gained significant research interest. A bio-based semi-alicyclic polyamide (PAB10) resin was prepared by melt condensation polymerization using 1,4-cyclohexanedimethylamine and sebacic acid as raw materials. The chemical structure, thermal properties, and crystallization behavior of the PAB10 resin were investigated through characterization methods. The resin was isothermally treated at 120 °C, 140 °C and 160 °C for 8 hours respectively to study its isothermal crystallization behavior. The results demonstrate that PAB10 resin is successfully synthesized, exhibiting excellent thermal properties. The fastest decomposition temperature of PAB10 is 481.2 °C. During heating, it decomposes in a single step, with a char residue of 15%. PAB10 exhibits complex melt crystallisation behaviour, showing the complex crystallization process involving multiple secondary relaxations, cold crystallization, and remelting during the crystallisation process. Moreover, PAB10 possesses remarkable mechanical properties, with tensile strength of 65.22 MPa and elongation at break of 10.5%.

Keywords : melt polycondensation ; 1,4-cyclohexane-dimethylamine ; bio-based polyamide ; dynamic thermomechanical analysis

随着全球“碳达峰”“碳中和”口号的提出,研究开发绿色可持续的高分子材料成为目前具有重要意义的课题。癸二酸是一种生物基可持续的二元

酸,以癸二酸为原料在聚酰胺领域制备生物基高分子材料是近年来高校和科研机构研究的重点。同时,1,4-环己烷二甲胺(1,4-BAC)是国内目前采用完

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102210291),郑州市基础研究及应用基础研究专项资金项目(ZZSZX202408)

通信作者: 蒋爱云,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为工程高分子材料

收稿日期: 2025-06-03

引用格式: 杨韶辉,易勇,蒋爱云.生物基半脂环聚酰胺 PAB10 的合成与结晶行为[J].工程塑料应用,2025,53(8):9-15.

YANG Shaohui, YI Yong, JIANG Aiyun. Synthesis and crystallization behavior of bio-based semi-alicyclic polyamide PAB10[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):9-15.

全自主知识产权工业化生产的特种二元胺,对于扩大1,4-BAC的工业化应用和打破国外对特种二元胺垄断的局面具有重要的战略意义,而且随着人工智能、新能源领域的持续发展,开发高性能、透明、高强、耐磨的聚酰胺材料至关重要。

目前脂环族聚酰胺主要应用于透明材料领域,主要包括以1,3-环己烷二甲胺(1,3-BAC)、4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(MACM)为原料制备的聚酰胺等^[1-2]。刘含茂等^[3]以PACM和十四烷二酸为单体制备了一种新尼龙材料——聚十四烷二酰4,4'-甲撑双环己烷胺(PACM14)。通过核磁共振氢谱(¹H NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征了PACM14的化学结构,并测试了其热性能和力学性能,发现PACM14的韧性较差,限制了其在特定应用领域的应用。周亚单^[4]采用PACM及其衍生物MACM与十二烷二酸(DDA)、己二酸(ADA)及其混合物构成缩聚体系,通过高温高压熔融缩聚的方法合成了一系列的透明尼龙材料。李丽丽^[5]以MACM、十二烷二酸、尼龙610(PA610)盐为单体,采用熔融聚合法,制得透明共聚酰胺MACM12/610。通过特性黏度测试确定最佳聚合工艺条件。

鉴于前人对脂环族聚酰胺的研究,笔者采用高温高压熔融缩聚方法,以1,4-BAC、癸二酸为原料,制备了一种生物基半脂环PAB10树脂,研究其结构与性能的关系,并考察其结晶行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,4-BAC:工业级,鞍山七彩化学股份有限公司;

癸二酸:工业级,凯赛生物科技有限公司;

次亚磷酸钠:试剂级,上海麦克林生化科技股份有限公司;

PA510: CAS号105063-19-2,上海凯赛生物技术股份有限公司;

超纯水:自制;

高纯氮气:自制。

1.2 主要仪器与设备

不锈钢聚合釜:GSH-10,威海化工机械设备有限公司;

FTIR仪:尼克雷特IS10,美国梅特勒-托利多公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC1,美国梅特勒-托

利多公司;

热重(TG)分析仪:TGA/1100SF,美国梅特勒-托利多公司;

核磁共振波谱仪:ARV-400,美国Bruker公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA7100,日本日立电子公司;

凝胶渗透色谱测试仪(GPC):1260,美国安捷伦公司;

万能拉伸试验机:Zwick1010,兹维克德国拉力试验机公司;

冲击性能试验机:XJJ-50,河北承德精密试验机有限公司;

紫外-可见分光光度计:UV-2600,日本岛津公司;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-7000,日本岛津公司。

1.3 PAB10的合成

1.3.1 PAB10盐的制备

将癸二酸置于5 L的不锈钢容器内,加入一定量的去离子水,快速搅拌至体系混合均匀,升温至80℃,然后在氮气气氛中缓慢加入1,4-BAC的溶液,并快速搅拌,直到体系澄清,调节体系pH值达到7.2~7.6,随后保温0.5 h,冷却至室温得到浓度约为50%的PAB10盐溶液。图1为PAB10盐的合成路线图。

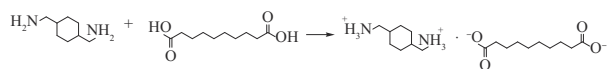


图1 PAB10盐的合成图

Fig. 1 Synthesis diagram of PAB10 salt

1.3.2 PAB10的制备

在10 L不锈钢高压反应釜中,投入制备好的一定量(约6 kg盐液,浓度约为50%)的PAB10盐溶液,再添加质量分数为0.2%~0.5%的次亚磷酸钠作为催化剂,置换氮气三次,升温至220℃,在压力2.1~2.5 MPa下,保压2 h,然后开启排气阀,保持压力2.0 MPa,2 h内不断升温至255℃;继续维持釜内温度不变,1.5 h内将聚合釜压力排压至常压;真空缩聚90 min,表压为-0.07 MPa,最后充氮气直至常压,冷却出料,切粒得到缩聚聚合的PAB10树脂。图2为PAB10树脂的合成路线图。

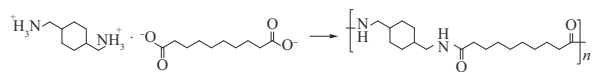


图2 PAB10树脂的合成图

Fig. 2 Synthesis diagram of PAB10 resin

1.3.3 力学性能测试样品的制备

将PAB10树脂切片,80℃条件下真空干燥8 h。然后利用注塑机注塑试样,注塑参数见表1。

表1 PAB10树脂的注射成型工艺参数

Tab. 1 Injection molding process parameters of PAB10

Sample	Injection temperature/℃				
	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Die Zone
PAB10	230	245	245	250	250

Notes: Injection pressures for Zone 1 to Zone 4 are 80, 80, 70, 60 MPa respectively, with a holding time of 5 s and a cooling time of 20 s.

1.4 测试与表征

FTIR分析:在250℃条件下,将制备的PAB10树脂压成透明的薄片,采用投射模式,设定测试扫描波数范围为4 000~400 cm⁻¹。

¹H NMR分析:在室温条件下,将制备的树脂材料在氘代试剂CF₃COOD中充分溶解,然后进样测试。

DSC分析:在N₂气氛下,以10℃/min的升温速率将试样从25℃升温到255℃,恒温5 min后再降至25℃,再以10℃/min升至255℃。

等温结晶分析:通过平板硫化机,将样品在255℃下热压熔融成1 mm的薄片,之后快速将其转移至冰水浴中淬冷10 min,取出后经真空25℃干燥备用。将样品置于真空干燥箱中,以120, 140, 160℃分别处理8 h,进行FTIR和DSC测试。

TG分析:在N₂气氛下,设定升温速率为10℃/min,温度从25℃升至850℃。

XRD分析:在N₂气氛下,对压制好的薄膜进行分析,扫描速率为2°/min,扫描范围为2°~50°。

GPC分析:采用GPC系统测量聚合物分子量及其分布。系统配备了紫外和折射率检测器,由Tosoh TSKgel SuperH6000色谱柱和两个Agilent PL HFIP凝胶柱串联组成。将约5 mg的样品溶解在1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇(HFIP)中,并通过0.45 μm聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤。加入浓度为0.02 mol/L HFIP(1.7 g/kg HFIP)的三氟乙酸钠可抑制样品聚集和离子相互作用。进样量为10 μL,温度为45℃,流速为0.3 mL/min。采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)标准测定样品的数均分子量和重均分子量。

DMA分析:测试模式为“拉伸模式”,频率为1 Hz,温度范围为-100~150℃,升温速度为3℃/min。

力学性能分析:在室温条件下,将注塑好的试样(试样尺寸为宽度10.0 mm、厚度4.0 mm)按GB/T

1040.1-2018测试拉伸性能,拉伸速度为50 mm/min;弯曲性能按GB/T 9341-2008测试,速率为2 mm/min,跨距为64 mm;冲击性能按GB/T 1043.1-2008测试,缺口深度为2 mm,摆锤能量为7.5 J。

透光性能分析:采用紫外-可见分光光度计按GB/T 2410-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图3是生物基半脂环聚酰胺PAB10的FTIR谱图,由图3可知,在3 308 cm⁻¹左右为酰胺谱带I中酰胺键中—NH的弯曲振动峰;在2 942, 2 871 cm⁻¹附近为PAB10的大分子链中C—H键的伸缩振动峰;1 641 cm⁻¹处为酰胺谱带I中酰胺基团的C=O伸缩振动峰;1 500 cm⁻¹处为酰胺谱带II中—NH的弯曲振动峰,1 270 cm⁻¹处为酰胺谱带III中—NH的弯曲振动峰和C—N的伸缩振动峰,1 445 cm⁻¹处为脂环结构中C—H键的伸缩振动峰,1 001 cm⁻¹处为脂环结构骨架中—CH的特征吸收峰^[6-7]。

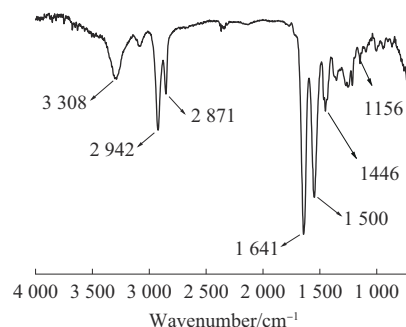


图3 PAB10的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of PAB10

图4为PAB10的¹H NMR谱图,从图4可以看出,在不同的化学位移处,生物基聚酰胺大分子链中不同结构的氢原子表现出不同的峰。位于d, e处的峰为癸二酸结构单元中与羟基相连的第一个、第

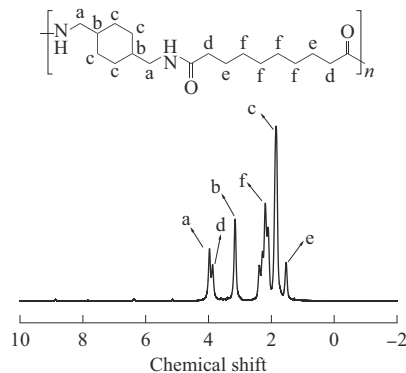


图4 PAB10的¹H NMR谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectrum of PAB10

二个亚甲基的特征峰。位于f处的峰为癸二酸结构单元中间位置的亚甲基的特征峰,峰信号a,b,c分别归属于六元脂环结构中的不同位置的特征峰^[9]。综合说明成功制备了目标聚酰胺大分子PAB10。

GPC是一种基于分子尺寸分离的分析技术,常用于测定聚合物大分子的分子量及分子量分布,是表征聚合物大分子的关键表征手段。图5是PAB10树脂的GPC曲线,根据曲线测试得到PAB10的数均分子量 M_n 为10 402,重均分子量 M_w 为15 366,分子量分布指数为1.47。

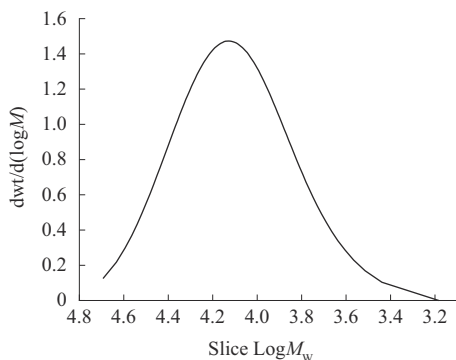


图5 PAB10的GPC曲线

Fig. 5 GPC curve of PAB10

2.2 热行为分析

图6为PAB10的一次升温DSC曲线图。从图6可以看出,该树脂在升温过程中具有明显的玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m),分别为90, 172 °C和223 °C。表明长碳链半脂环聚合物的熔融过程是相当复杂的。主要是在升温过程中,聚酰胺大分子链段在较低的温度下开始重排,随着温度的提高,较大的链段进一步重排进行冷结晶,最后重排的大分子链段随着温度的进一步提升,进而熔融变成熔体。

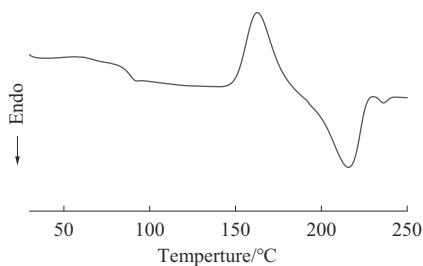
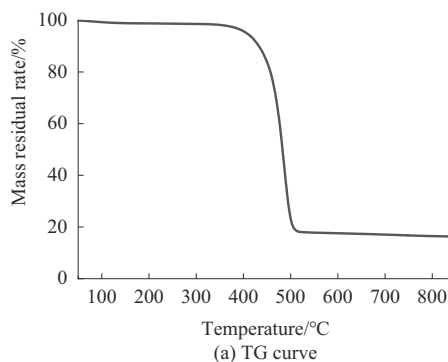


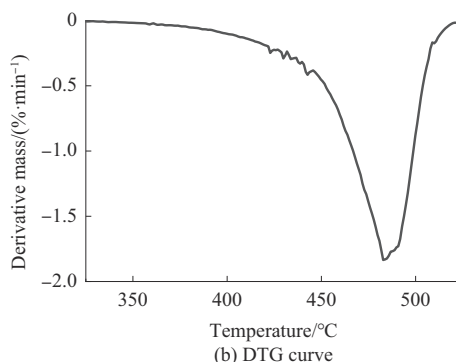
图6 PAB10的一次升温DSC曲线

Fig. 6 First heating DSC curve of PAB10

图7为PAB10的TG和DTG曲线图,由图7可见,PAB10的热稳定性显著优于常见的脂肪族聚酰胺,PAB10在质量损失5%时的温度($T_{5\%}$)为



(a) TG curve



(b) DTG curve

图7 PAB10的TG和DTG曲线

Fig. 7 TG curve and DTG curve of PAB10

392.8 °C,在质量损失最快时的分解温度(T_{max})为481.2 °C,且在加热过程中一步分解,残炭率为15%。这主要是由于PAB10大分子链中的脂环结构具有较大的平面结构,在受热过程中需要更高的能量才能使大分子链结构降解^[8-9]。说明生物基聚酰胺PAB10具有良好的热稳定性。

图8为PAB10的DMA曲线,描述了材料动态力学性能与时间、温度的关系,可通过分子运动状态来表征材料的玻璃化转变、熔融、结晶等行为。由图8可知,材料在低温时处于玻璃态,表现出高刚性,储能模量约为2 300 MPa。环己烷环的引入明显提高了分子链的刚性,低温下分子链堆积紧密,

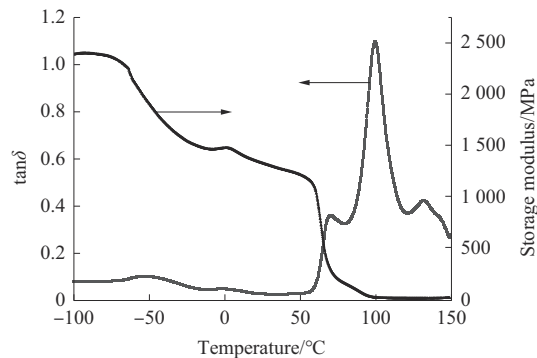


图8 PAB10的DMA曲线

Fig. 8 DMA curves of PAB10

结晶区与刚性环协同作用,提高了储能模量。当温度升至 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,储能模量开始下降,分子链段开始运动,材料开始从玻璃态逐步向高弹态转变,同时损耗因子($\tan\delta$)曲线出现了一个较宽的次级松弛峰(β 松弛),也表明有局部链段或小基团开始运动,可能出现了非晶区的长碳链柔性亚甲基序列运动,但由于环己烷刚性基团导致链段运动幅度受限,因此峰宽且强度低。当温度达到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,储能模量急剧下降,此时材料受热的温度接近 T_g ,损耗因子曲线开始出现多重松弛峰,在约 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的峰为次级松弛峰(γ 松弛或受限 α 松弛),可能是环己烷椅式-船式的构象转变的表现^[10-12]。温度继续升高至约 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,出现主松弛峰(α 松弛),此时的温度即 T_g ,非晶区分子链段运动显著增强,能量耗散增加,材料逐渐从高弹态向玻璃态转变。而 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的高温松弛峰,可能与残留有序结构的破坏有关,即在动态加载下,结晶区链段发生解缠结。

2.3 结晶行为分析

图9为不同热处理温度下的PAB10的FTIR谱图。由图9可见,随着热处理温度的升高, $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的酰胺键N—H伸缩振动峰存在蓝移趋势。当无热处理时,N—H的伸缩振动峰处于 $3\,287\text{ cm}^{-1}$ 处,当进行热处理后,分子链得以重排,酰胺基团之间可形成更密集的氢键网络,氢键强度增加使N—H键的力键常数增大,振动频率升高,峰向高波数段蓝移。热处理温度为 $120\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,N—H的振动频率小幅提升(波数提高 $9\sim 12\text{ cm}^{-1}$),热处理温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,晶区扩展,氢键网络强化,链构象更趋于有序化(蓝移约 21 cm^{-1})。而 $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,853\text{ cm}^{-1}$ 处对应的长链亚甲基的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰主要受构象影响而非电子效应,经过热处理后长链亚甲基仍以反式构象为主,因此峰位保持稳

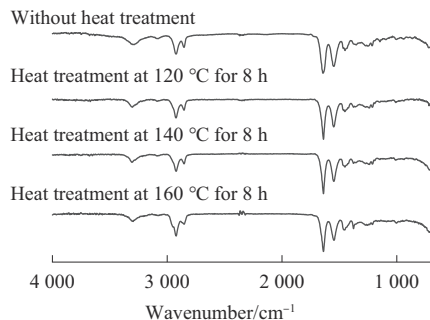


图9 不同热处理温度下的PAB10的FTIR谱图

Fig. 9 FTIR spectra of PAB10 treated at different heat treatment temperatures

定。通常情况下,酰胺I带($\text{C}=\text{O}$,约 $1\,638\text{ cm}^{-1}$)受氢键影响较大,氢键变强, $\text{C}=\text{O}$ 峰向低波数移动。而本实验中,峰位维持稳定,推测可能原因为:(1)结晶区的规则氢键与非晶区的无序氢键产生叠加,协同作用下平均效应使峰位不变;(2)热处理并未导致极端氢键环境,即完全结晶或完全非晶,尽管氢键网络增强,但氢键的强度和数量达到动态平衡,最终导致 $\text{C}=\text{O}$ 峰在 $1\,638\text{ cm}^{-1}$ 附近保持窄峰。对于酰胺II带(约 $1\,548\text{ cm}^{-1}$,涉及N—H弯曲和C—N伸缩振动)和长链亚甲基的C—H弯曲振动(约 $1\,452\text{ cm}^{-1}$),这类振动主要反映的是键角和键长的微小调整,对于分子链的长程有序性变化不敏感,因此键位也维持稳定。

图10为不同热处理温度的PAB10的XRD图。如图10所示,经过不同温度下的等温结晶热处理后,材料由 19.96° 处的一个较宽的非晶弥散峰馒头峰转变为分别在 10.06° , 17.32° , 20.12° , 21.38° 和 23.36° 的五处尖锐衍射峰。根据布拉格定律计算可知,五处衍射峰晶面间距分别为 0.88 , 0.51 , 0.44 , 0.42 nm 和 0.38 nm 。目前关于PAB10的晶体结构信息尚未见报道,但常见聚酰胺在室温下的稳定晶型为 α 晶型,通常在XRD图中表现为,晶面间距为 0.44 nm 和 0.37 nm 的两个峰分别对应于 α 晶型的(100)晶面和(010/110)晶面。对于PAB10材料而言,癸二酸的长亚甲基链虽然提供了一定的柔性,但由于脂环族基团的刚性支撑,整体分子链的堆积密度降低^[13-14]。相较于传统聚酰胺(如尼龙66的短链结构),长链的局部无序性可能导致晶面间距扩大。在常规聚酰胺中,氢键沿分子链方向规则排列,形成紧凑的层状结构。而脂环族基团的引入则会使氢键的排列方向发生倾斜或层间氢键密度降低,最终导致层间距[对应(100)晶面]和链间距[对应(010/

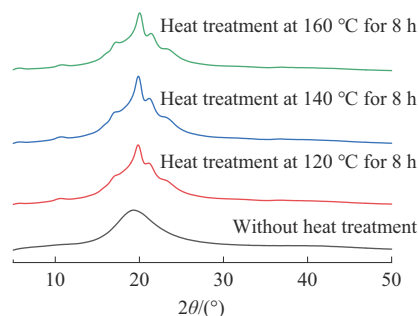


图10 不同热处理温度下的PAB10的XRD图

Fig. 10 XRD patterns of PAB10 at different heat treatment temperatures

110)晶面]均增大。若材料中存在 γ 型晶体,其扭曲的分子链构象和倾斜的氢键网络还可能进一步拉大晶面间距。因此综合分析,晶面间距为0.44 nm处的主峰强度显著,应是由 α 晶型的(010/110)晶面主导,氢键沿链方向规则排列。晶面间距为0.51 nm处的次峰强度稍弱,反映了链堆积的横向有序性,属于(100)晶面。两处晶面间距较常规聚酰胺(如尼龙66)均增大了0.07 nm,与上述分析一致。晶面间距为0.42 nm处的衍射峰为 γ 晶型,受氢键影响呈假六方堆砌,分子链扭曲构象,氢键网络倾斜排列,形成层状结构,是较常见的高温处理诱导产生的亚稳态晶型。对于另外两个强度较弱的衍射峰,晶面间距为0.88 nm处可能属于 γ 晶型(001)晶面或次晶,脂环族基团导致层状结构扩展,晶面间距显著增大。根据已知晶胞参数计算可知,晶面间距为0.38 nm处可能为 α 型(210)晶面,分子链斜向堆积。

随着热处理温度的升高,峰位几乎无变化,这表明在此温度范围内(120~160 °C)进行热处理后,材料的晶型结构无变化,晶胞参数稳定。但衍射峰强度逐渐升高,峰形趋于尖锐,且半峰宽变小,结晶度由约21%升高至27%。即随着热处理温度的升高,分子链具有更高的能量以调整构型,减少位错、空位等缺陷,晶格完整性提高,晶区比例增大^[15-16]。

图11是经过不同热处理温度的PAB10的DSC曲线。从图11可以看出,对于无热处理的原始样品,玻璃化转变的阶跃焓变 ΔC_p 发生在78~91 °C,

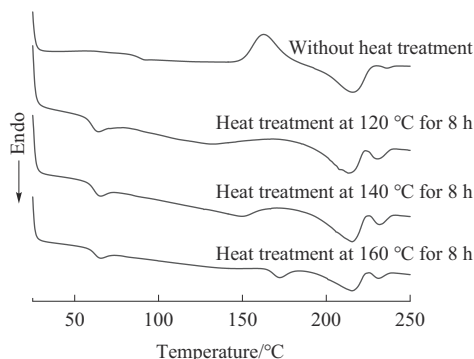


图11 不同热处理温度的PAB10的DSC曲线

Fig. 11 DSC curves of PAB10 at different heat treatment temperatures

146~181 °C温度范围内出现冷结晶放热峰,峰值温度为163 °C,结晶相的熔融行为发生在183~228 °C区间,表现为吸热峰,峰值在216 °C。这是由于室温下,无热处理的PAB10为无定形态,这与XRD中的非晶弥散峰表现一致。分别在120,140 °C和160 °C等温结晶8 h后再次升温,材料的 T_g 明显降低至约60 °C,冷结晶峰消失,同时出现了双重熔融峰。热处理前后, T_g 的大幅降低意味着非晶区的减少,但随着热处理温度逐渐升高, T_g 也从60 °C逐渐微升高至62 °C,即结晶度逐步增加,非晶区受限,分子链松弛效应仍为主导。而冷结晶峰的消失同样表明了非晶区的减少,材料无须通过加热重排来形成有序结构。DSC多峰则反映了多尺度结晶特性,如晶型、片晶厚度和界面结构等,材料在热处理过程中形成了更复杂的晶体结构,这也与XRD的多个衍射峰相印证。其中主熔融峰(约214 °C)对应于主晶型 α 型(010/110)晶面,也包含次晶(100)的贡献。而231 °C附近的高温熔融峰对应于 γ 晶型。100~200 °C范围内的吸热波动可能为次晶或缺陷晶区提前熔融导致。随着热处理温度的升高,主峰强度略微升高,次峰基本不变,说明主结晶区进一步完善,而高稳定晶型比例基本不变。低温熔融区由130 °C升至150 °C,再升至170 °C,缺陷晶区的晶格完整性提高,逐渐趋于有序。

2.4 力学性能分析

表2为PAB10的力学性能及透光率,从表2可以看出,PAB10具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸强度达到65.22 MPa,断裂伸长率达到10.5%,透光率达到90.15%,具有良好的光学性能。高分子材料的透光率受晶粒尺寸大小影响较大,当可见光波长大于晶粒尺寸时,可见光无法透过,导致材料不透明。PAB10大分子链具有脂环结构,其分子链排列规整性相较脂肪族PA510的更差,结晶度更低,所以透光率更高。同时,因PAB10结晶度较低,含有更多的无定形态非晶区,使其缺口冲击强度更高;脂环结构基团使PAB10分子链具有更强的刚性,表现为PAB10拉伸强度和弯曲强度上升。

表2 PAB10和PA510的力学性能及透光率对比

Tab. 2 Comparison of mechanical properties and light transmittance of PAB10 and PA510

Samples	Tensile strength/MPa	Bending strength/MPa	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	Transmittance/%	Elongation at break/%
PA510	54.38	55.54	5.2	85.32	63.64
PAB10	65.22	70.57	5.9	90.15	10.50

3 结论

(1)以1,4-BAC、癸二酸为原料,采用熔融聚合的方法,成功制备了新型半脂环族聚酰胺PAB10,该树脂具有优异的热性能, $T_{5\%}$ 为392.8℃, $T_{\max}$ 为481.2℃。

(2)PAB10具有复杂熔融结晶行为,升温过程中表现出多重次级松弛、冷结晶、再熔融的复杂结晶过程。等温处理过程中,聚酰胺大分子链进行规则排列,由无定型的 γ 晶型向 α 晶型转变,同时随着等温结晶温度的提高,结晶更加完善。

(3)PAB10具有良好的力学性能,拉伸强度达到65.22 MPa,断裂伸长率达10.5%。

研究半脂环聚合物的结构和性能,对于扩大脂环族尼龙在工程塑料及薄膜等领域的应用具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] 娄益波,王书媚,刘亚丽,等. PA6/1,3-BAC-6透明共聚尼龙的制备及性能[J]. 塑料工业,2022,50(12):16–20.
LOU Yibo, WANG Shumei, LIU Yali, et al. Preparation and properties of transparent copolyamide PA6/1,3-BAC-6[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(12):16–20.
- [2] 逯维健,王春花,王文志,等. 共聚酰胺66/MACM12的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2025,53(2):134–140.
LU Weijian, WANG Chunhua, WANG Wenzhi, et al. Preparation and properties of copolyamide 66/MACM12[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2):134–140.
- [3] 刘含茂,伍威,曹凯凯,等. 尼龙PACM14的制备及表征[J]. 塑料工业,2021,49(8):128–131, 138.
LIU Hanmao, WU Wei, CAO Kaikai, et al. Preparation and characterization of nylon PACM14[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(8):128–131, 138.
- [4] 周亚单. 基于PACM及其衍生物的透明尼龙合成与表征[D]. 杭州:浙江大学,2014.
ZHOU Yadan. Synthesis and characterization of transparent nylon based on PACM and its derivatives[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [5] 李丽丽. 透明共聚酰胺MACM12/610的制备和性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2016.
LI Lili. Study on the preparation and properties of transparent copolyamide MACM12/610[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [6] 董建廷. 聚酰胺PA PACM12的结晶行为与晶体结构[D]. 上海:复旦大学,2009.
DONG Jianting. Crystallization behavior and crystal structure of polyamide PA PACM12[D]. Shanghai: Fudan University, 2009.
- [7] 彭中樑,易丹青,柯毓才,等. 聚酰胺PACM12-PA66共聚物的制备及其性能研究[J]. 高分子学报,2014(7):976–982.
PENG Zhongliang, YI Danqing, KE Yucai, et al. Preparation and property study of polyamide PACM12-PA66 copolymer[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(7):976–982.
- [8] 付阳,何怡凡,马远远,等. 不同热处理条件对聚酰胺PACM12-PA66共聚物热性能的影响[J]. 塑料,2021,50(2):131–135.
FU Yang, HE Yifan, MA Yuanyuan, et al. Effects of different heat treatment conditions on the thermal properties of polyamide PACM12-PA66 copolymer[J]. Plastics, 2021, 50(2):131–135.
- [9] YANG Y, PU Z, MENG C, et al. Copolyamides of poly(terephthaloylexyl hexylenediamine) synthesis: A comparative study of mechanical and thermal properties[J]. Iranian Polymer Journal, 2024, 34(5): 1–12.
- [10] ZONG L Q, CHEN C, ZHENG Q H, et al. New insights into contribution of aromatic ring versus aliphatic ring to thermal transition temperatures of heat resistant polyamides: A comparison study of PA 10T and t-PA 10C[J]. Polymer, 2023, 267. DOI:10.1016/j.polymer.2023.125701.
- [11] 沙莎,郑玉斌. 利用奇数碳二元酸制备透明聚酰胺的研究[J]. 塑料科技,2016,44(8):37–41.
SHA Sha, ZHENG Yubin. Study on the preparation of transparent polyamide using odd-carbon dibasic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(8):37–41.
- [12] LI J, YI Y, WANG C, et al. An intrinsically transparent polyamide film with superior toughness and great optical performance[J]. Polymers, 2024, 16(5). DOI:10.3390/polym16050599.
- [13] 董思远. 两类脂环族透明聚酰胺的微观结构和性能调控[D]. 北京:北京服装学院,2019.
DONG Siyuan. Microstructure and property regulation of two types of alicyclic transparent polyamides[D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology, 2019.
- [14] LU W, WANG C, YI Y, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 66 copolymers containing alicyclic structures[J]. RSC advances, 2025, 15(4):2 900–2 911.
- [15] GONZALEZ D G M. Improving the role of polyphthalamide (PPA) in transport applications by increasing its sustainability and mechanical properties through the use of a sustainable polyamide (PA410) and renewable biocarbon[D]. Ontario: University of Guelph, 2022.
- [16] 董思远,朱平,刘继广,等. 透明聚酰胺聚集态结构与拉伸性能的热处理效应[J]. 高分子学报,2019,50(2):189–198.
DONG Siyuan, ZHU Ping, LIU Jiguang, et al. Heat treatment effects on the aggregated structure and tensile properties of transparent polyamide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(2): 189–198.