

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.007

基于 PXDA 的不同碳链长度半芳香族聚酰胺合成与性能

赖智强¹, 王文志¹, 易勇¹, 王春花¹, 朱嘉华¹, 胡峰²

(1. 湖南工业大学包装工程学院, 湖南株洲 412000; 2. 湖南泰塑新材料科技有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要: 基于半芳香族聚酰胺优异的力学性能与耐高温性, 以对苯二甲胺(PXDA)、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸为原料, 通过成盐、预聚、固相缩合三步反应, 制备了一系列半芳香族聚酰胺 PXD6, PXD8, PXD10, PXD12, PXD14, 并对其进行结构表征与性能测试, 系统探讨了二元碳链长度对 PXDA 系列半芳香族聚酰胺性能的影响。结果表明, 随着二元酸碳链长度的增加, 系列半芳香族聚酰胺熔点和热稳定性逐渐下降, 拉伸强度与弯曲强度也相应降低, 而冲击强度与断裂伸长率逐渐提升, 吸水率逐渐下降。在 PXDA 系列聚酰胺中, PXD6 现出优异的耐热性与力学性能, 熔融温度为 314.2 °C, 质量损失 5% 时的热分解温度为 382.4 °C, 拉伸强度为 109.4 MPa, 弯曲强度为 135.2 MPa; 而 PXD14 表现出良好的韧性与低的吸水率, 熔点为 239.1 °C, 冲击强度为 3.5 kJ/m², 吸水率为 0.8%。PXDA 系列半芳香族聚酰胺均具备优良的综合性能, 在工程塑料领域中具有良好的应用前景。

关键词: 半芳香族聚酰胺; 对苯二甲胺; 固相缩聚; 热性能; 吸水性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0049-08

Synthesis and properties of semi-aromatic polyamides with different carbon chain lengths based on PXDA

LAI Zhiqiang¹, WANG Wenzhi¹, YI Yong¹, WANG chunhua¹, ZHU Jiahua¹, HU feng²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunnan University of Technology, Zhuzhou 412000, China;

2. Taisu New Materials Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract : Based on the excellent mechanical properties and high-temperature resistance of semi-aromatic polyamides, a series of semi-aromatic polyamides (PXD6, PXD8, PXD10, PXD12, and PXD14) were prepared using p-xylylenediamine (PXDA), adipic acid, sebacic acid, decanedioic acid, dodecanedioic acid, and tetradecanedioic acid as raw materials through three-step reactions of salt formation, pre-polymerization, and solid-state polymerization. The structures and properties of these polyamides were characterized and tested. The effects of the length of the diacid carbon chain on the properties of the PXDA series of semi-aromatic polyamides were systematically investigated. Results show that as the length of the diacid carbon chain increases, the melting point and thermal stability of the series of semi-aromatic polyamides gradually decrease, while the tensile strength and flexural strength also decrease accordingly. However, the impact strength and elongation at break gradually increase, and the water absorption rate gradually decreases. Among the PXDA series of polyamides, PXD6 exhibits excellent heat resistance and mechanical properties, with a melting temperature of 314.2 °C, a thermal decomposition of 5% mass loss at 382.4 °C, a tensile strength of 109.4 MPa, and a flexural strength of 135.2 MPa. On the other hand, PXD14 shows good toughness and low water absorption, with a melting point of 239.1 °C, an impact strength of 3.5 kJ/m², and a water absorption rate of 0.8%. The PXDA series of semi-aromatic polyamides all have excellent comprehensive properties and have good application prospects in the field of engineering plastics.

Keywords : semi-aromatic polyamide ; p-xylylenediamine ; solid-state polymerization ; thermal property ; water absorption

聚酰胺(PA), 俗称尼龙, 是一类分子链重复单元中含有酰胺基团的高分子聚合物, 因其具有优异的力学性能、热稳定性和耐化学性, 被广泛应用于电

子电器、汽车行业、包装和纺织等领域, 为五大工程塑料之一。PA 根据主链成分不同主要可分为脂肪族聚酰胺, 半芳香族聚酰胺、全芳香族聚酰胺三类。

通信作者: 王文志, 博士, 教授级高工, 硕士生导师, 研究方向为聚酰胺分子设计、合成工艺及其应用

收稿日期: 2025-09-21

引用格式: 赖智强, 王文志, 易勇, 等. 基于 PXDA 的不同碳链长度半芳香族聚酰胺合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 49-56.

LAI Zhiqiang, WANG Wenzhi, YI Yong, et al. Synthesis and properties of semi-aromatic polyamides with different carbon chain lengths based on PXDA[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 49-56.

脂肪族聚酰胺典型代表为PA6, PA66, 拥有较好的力学性能的同时加工性好、工艺成熟, 但脂肪族聚酰胺具有吸水性大、尺寸稳定性差且力学性能与耐热性能不突出的问题; 全芳香族聚酰胺由于其分子链全为刚性苯环, 赋予其超高的力学性能和耐热性能, 但高的苯环含量使得分子链呈刚性导致其加工极其困难; 而对于半芳香族聚酰胺, 具有刚性苯环的同时还具有柔性脂肪链, 使其既有比脂肪族聚酰胺更强的力学性能和耐热性能, 又有比全芳香族聚酰胺更好的加工性能, 因此半芳香族聚酰胺成为近年来聚酰胺的研究热点^[1-3], 受到科学家们的广泛关注。杨韶辉等^[4]以间苯二甲胺为基础与不同碳链长度(6, 8, 10, 12, 14)的二酸进行聚合得到一系列不同碳链长度的半芳香族聚酰胺PAMXDX, 半芳香族聚酰胺PAMXDX的熔点、拉伸强度、弯曲强度、热变形温度均随着碳链长度的增加而下降, 断裂伸长率、冲击强度随着碳链长度的增加不断提高, 吸水率则逐渐降低, 系列半芳香族聚酰胺均表现出优异的热性能、力学性能和尺寸稳定性。Guo等^[5]为提高半芳香族聚酰胺MXD6韧性, 发挥其优异性能, 以己二酸、间苯二甲胺和间苯二甲酸(IPA)为单体, 采用直接熔融缩聚法合成了一系列无规共聚酰胺(PAMXD6/6I)。研究发现, 随着IPA含量的增加, 共聚酰胺的结晶速率显著降低, IPA的引入提高了共聚酰胺的伸长率和断裂能, 并具有良好的阻氧性能。刘羽玲等^[6]以戊二酸、对苯二甲酸和戊二胺为原料, 通过成盐、预聚和固相缩聚法制备不同PA55链段含量的聚对苯二甲酰/戊二酰戊二胺共聚物(PA5T/55)。PA55链段的加入虽然破坏了PA5T的结晶结构, 降低了其结晶能力及结晶度, 但同时也降低了PA5T的熔融温度, 拓宽了其加工温度范围改善了加工性。Xie等^[7]、李召朋等^[8]分别将生物基戊二胺、癸二胺与对苯二甲酸缩聚, 并与生物基的呋喃、吡啶等共聚制备得到全新的生物基半芳香族聚酰胺。可见半芳香族聚酰胺已有一定的研究进展, 但对于芳香族二胺, 当前研究主要集中于间苯二甲胺(MXDA)系列半芳香族聚酰胺的合成与改性方面, 缺少对对苯二甲胺(PXDA)系列半芳香族聚酰胺的研究, PXDA分子具有对称性能够赋予分子链更好的规整性, 提高聚酰胺的结晶度使其性能增强, 但同时规整性的提高也使得分子链之间相互作用力增强, 聚合物黏度增加, 导致其加工性下降。

笔者以PXDA、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二元酸、十四烷二元酸为原料, 采用固相缩聚的方法, 经成盐、预聚、固相缩合三步成功制备了不同种类的半芳香族聚酰胺PXD6, PXD8, PXD10, PXD12, PXD14。探究了PXDA系列半芳香族聚酰胺性能的同时研究了不同脂肪链长度对PXDA系列树脂的结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PXDA: 纯度98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

己二酸: 分析纯, 浙江温州华峰化工有限公司;

辛二酸: 分析纯, 北京百灵威科技有限公司;

癸二酸: 分析纯, 上海凯赛化工有限公司;

十二烷二元酸、十四烷二元酸: 纯度98%, 上海麦克林生化科技股份有限公司;

超纯水: 自制。

1.2 主要仪器及设备

高温高压不锈钢反应釜: GY-10, 山东煌恺化工设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR 27, 德国Bruker公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: ARV-400, 美国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20, 美国TA公司;

热重(TG)分析仪: TG209F1 Libra, 德国Netzsch公司;

X射线衍射(XRD)仪: SmartLab SE, 日本Shimadzu公司;

万能试验机: HZ-1004A, 东莞市力显仪器科技有限公司;

冲击性能试验机: JT-XBL-5.5D, 江苏易腾检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PXDA系列铵盐的制备

取等摩尔物质的量的PXDA与二元酸, 将胺与酸分别加入烧杯中, 加入热水(70~90℃)搅拌至胺完全溶解呈无色透明状, 酸呈白色浑浊液体。将二胺缓慢加入二酸中, 之后搅拌2 h使之完全反应, 期间通过测定pH判定反应终点, 并通过调节pH的方式实现二胺与二酸等物质的量。在搅拌过程中溶液始终呈白色悬浊液, 说明在反应过程中铵盐溶液

即达到饱和状态,且不断有铵盐析出。当调节 pH 至 7.0~7.2 时反应达到终点,将溶液放置冷却至室温后通过抽滤得到铵盐晶体,将得到的铵盐放入烘箱 120 °C 烘干 8 h 得到最终产物。铵盐制备反应方程式如图 1 所示。

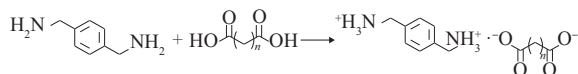


图1 PXDA 系列铵盐的制备方程式($n=4, 6, 8, 10, 12$)

Fig. 1 Preparation equation of PXDA series ammonium salts

($n=4, 6, 8, 10, 12$)

1.3.2 PXDA 系列聚酰胺树脂的制备

取适量烘干的铵盐,加入高温高压反应釜中,并加入少量的水,利用氮气置换釜内空气三次后升温至 220 °C,在压力 2 MPa 左右保温 3 h 进行预聚;之后进行排气降压,再将温度升至 250 °C 进行固相增黏 2 h,最后抽真空 1 h 除去小分子产物,冷却后得到最终的半芳香族聚酰胺树脂。反应方程式如图 2 所示。

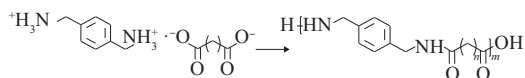


图2 PXDA 系列聚酰胺树脂的制备方程式($n=4, 6, 8, 10, 12$)

Fig. 2 Preparation equation of PXDA series polyamide resin

($n=4, 6, 8, 10, 12$)

1.4 性能测试与表征

1.4.1 FTIR 测试

通过 FTIR 仪对不同铵盐和半芳香族聚酰胺进行表征,测试模式为衰减全反射模式,测试范围为 4 000~500 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4.2 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试

使用 NMR 仪对不同半芳香族聚酰胺进行表征得到 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,所用溶剂为氘代三氟乙酸。

1.4.3 DSC 测试

通过 DSC 仪对不同铵盐和半芳香族聚酰胺的熔融行为进行表征,铵盐升温程序为:以 10 °C/min 的升温速率由 25 °C 升至 300 °C;半芳香族聚酰胺升温程序为:以 10 °C/min 的升温速率由 25 °C 升至 350 °C,保温 5 min 后再以相同速率降至 25 °C,最后再升至 350 °C。

1.4.4 TG 分析

利用 TG 分析仪对不同铵盐和半芳香族聚酰胺的热稳定性进行测试,样品在氮气保护下以 10 °C/min 由 25 °C 升温至 600 °C。

1.4.5 XRD 分析

通过 XRD 仪对不同半芳香族聚酰胺进行表征, Cu-K α 为发射源,以 10°/min 在 5°~40° 范围内扫描。

1.4.6 力学性能测试

将样品通过注塑机制成哑铃型试条,试样规格为 80 mm×10 mm×4 mm。在室温下,按 GB/T 1040.1-2018 测试拉伸性能,拉伸速度 50 mm/min;按 GB/T 9341-2008 测试弯曲性能,测试速率 2 mm/min,跨距为 64 mm;按 GB/T 1043.1-2008 测试冲击性能,摆锤能量 7.5 J,缺口冲击强度的试样的缺口深度 2 mm,缺口半径 0.25 mm。

1.4.7 吸水性能测试

吸水性能按 GB/T 1034-2008 进行测试,将样条烘干称重后,在室温下浸泡 24 h,然后取出擦干再称重计算样条质量增加百分比,最终得到吸水率。

2 结果与讨论

2.1 PXDA 系列铵盐的结构与性能表征

2.1.1 结构表征

图 3 为 PXDA 系列铵盐的 FTIR 谱图,2 918 cm^{-1} 与 2 843 cm^{-1} 处吸收峰对应 CH_2 非对称伸缩振动峰及对称伸缩振动峰;2 194 cm^{-1} 处吸收峰为游离 NH_3^+ 伸缩振动峰^[9];1 641 cm^{-1} 处是伯胺离子 NH_3^+ 中 N—H 的变形振动峰^[10];而 1 518 cm^{-1} 与 1 403 cm^{-1} 处吸收峰对应 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ 伸缩振动峰。FTIR 谱图表明成功制备了 PXDA 系列铵盐。

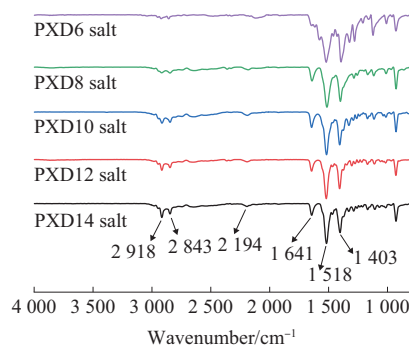


图3 PXDA 系列铵盐的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PXDA series ammonium salts

2.1.2 热性能表征

图 4 为铵盐熔融曲线,升温过程中 PXDA 系列铵盐均出现峰值,该温度对应于聚酰胺 PXDA 系列铵盐的熔点,与图 5 铵盐 TG 图中的测试结果相符,同时结合 TG 图中质量损失,说明铵盐在其熔点附近开始发生聚合反应。PXDA 系列铵盐热性能数据见表 1。PXD6 盐、PXD8 盐、PXD10 盐、PXD12 盐、

PXD14盐的熔点分别为258.5, 218.8, 212.3, 199.3, 202.1 °C, 可知随着二元酸碳链的增长, 铵盐熔点逐渐下降, 脂肪链的增长降低了铵盐的热稳定性。由PXDA系列铵盐的TG图, 可发现PXDA系列铵盐TG曲线有两个失重平台, 热分解过程分为两个阶段。第一阶段在220 °C左右铵盐出现20%左右质量损失, 说明此阶段PXDA系列盐开始熔融并逐步发生缩聚反应, 这与DSC图中铵盐熔点相对应, 铵盐在此阶段逐渐转变成聚酰胺低聚物, 此阶段质量损失则为反应过程中所产生的小分子水。第二阶段为400 °C左右聚酰胺低聚物的TG曲线, 这与之之后PXDA系列聚合物的TG曲线相对应, 随着二元酸碳链长度的增加, 聚合物的热稳定性减弱, 残炭量也相应减少。上述分析初步得到了铵盐的熔点及聚合物分解温度, 这对于后续聚合工艺具有一定指导意义。

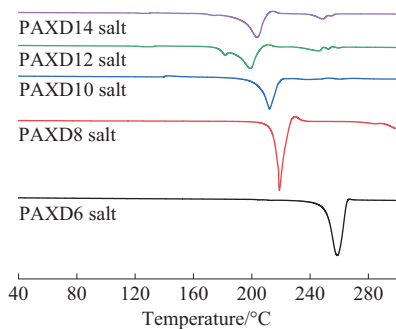


图4 PXDA系列铵盐的熔融曲线

Fig. 4 Melting curves of PXDA series ammonium salts

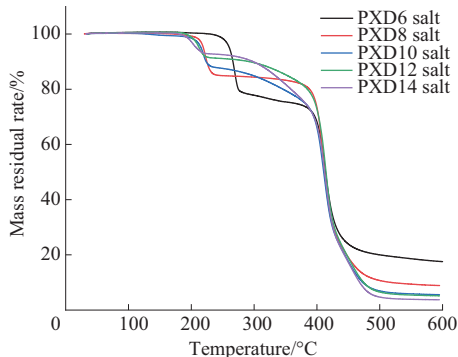


图5 PXDA系列铵盐的TG曲线

Fig. 5 TG curves of PXDA series ammonium salts

表1 PXDA系列铵盐TG数据

Tab. 1 TG data of PXDA series ammonium salts

Items	PXD6 salt	PXD8 salt	PXD10 salt	PXD12 salt	PXD14 salt
Melting point	258.5	218.8	212.3	199.3	202.1
$T_{\max}$ of the first stage	268.7	222.3	218.9	211.6	201.6
$T_{\max}$ of the second stage	412.7	411.2	410.7	412.3	410.0

Notes: $T_{\max}$ represents the temperature at maximum mass loss rate.

2.2 PXDA系列聚酰胺的结构与性能表征

2.2.1 结构表征

不同PXDA系列聚酰胺的FTIR谱图如图6所示, 其中3 286 cm^{-1} 处对应聚酰胺中酰胺基团N—H键的伸缩振动峰, 2 930 cm^{-1} 和2 857 cm^{-1} 分别对应脂肪链—CH₂—的非对称伸缩振动及对称伸缩振动; 1 636 cm^{-1} 对应酰胺基团中C=O伸缩振动峰, 为酰胺谱带I; 1 526 cm^{-1} 处为酰胺谱带II, 这是酰胺基团中C—N振动和—CO—NH—弯曲振动的叠加吸收; 苯环的C—H面内弯曲吸收峰在1 265~1 024 cm^{-1} 区域内, 具有多个吸收峰; 由此可知, 成功制备了不同种类的半芳香聚酰胺PXDA系列聚酰胺。随着二元酸碳链的增长, 3 286 cm^{-1} 附近处氢键化N—H特征吸收峰向低波数方向移动, 同时2 930, 2 857 cm^{-1} 处亚甲基的特征吸收峰峰型变尖且峰值增大, 这是碳链增长导致氢键密度降低, 分子链之间氢键强度及相互作用减弱而产生的结果。

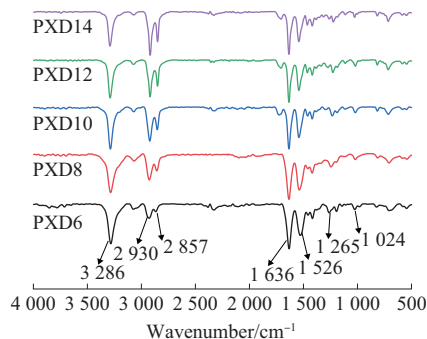


图6 PXDA系列聚酰胺FTIR谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PXDA series polyamide

为了进一步验证半芳香族聚酰胺的成功制备, 对不同PXDA系列聚酰胺进行了¹H NMR表征, ¹H-NMR谱图如图7所示。图中化学位移 $\delta=7.30$ 处的峰(H1)对应苯环上氢原子的吸收, $\delta=4.61$ 的峰(H2)对应与苯环相邻亚甲基上氢原子的吸收; 而 $\delta=2.70$ (H3)、 $\delta=2.46$ (H4)及 $\delta=1.73$ (H5)、 $\delta=1.25$ (H6)分别为酰胺基团相邻亚甲基上质子的吸收和脂肪链亚甲基上质子的吸收。不同半芳香族聚酰胺所得NMR谱带与实验分子结构一致, 结合FTIR谱图证明成功制备了PXDA系列半芳香族聚酰胺。

2.2.2 热性能分析

PXDA系列聚酰胺的DSC第二次升温曲线及降温曲线如图8、图9所示。由图8 DSC熔融曲线可知, PXD6, PXD8, PXD10, PXD12, PXD14的熔点分别为314.2, 265.8, 252.2, 243.4, 239.1 °C, 与不同碳

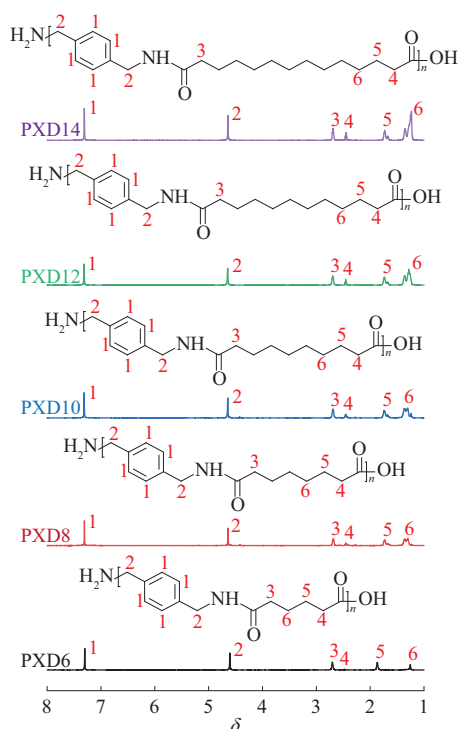

 图7 PXDA系列聚酰胺¹H-NMR谱图

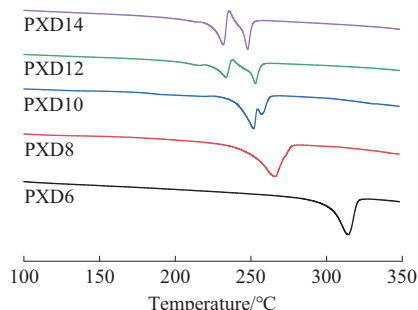
 Fig. 7 ¹H-NMR spectra of PXDA series polyamide


图8 PXDA系列聚酰胺的DSC第二次升温熔融曲线

Fig. 8 DSC second heating melting curves of PXDA series polyamide

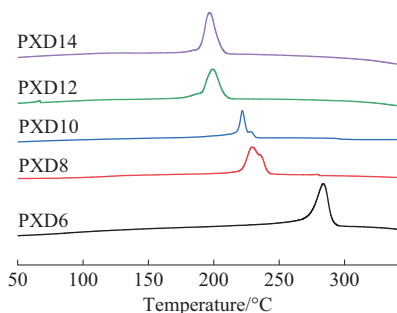


图9 PXDA系列聚酰胺的DSC降温曲线

Fig. 9 DSC cooling curve of PXDA series polyamide

链长度MXDA系列聚酰胺熔点^[4]相比(MXD6, MXD8, MXD10, MXD12, MXD14的熔点分别为237.9, 201.8, 192.6, 188.6, 183.8 °C), PXDA系列聚酰胺的熔点要显著高于MXDA系列聚酰胺, 这主要

归因于PXDA的规整性, 使聚酰胺的结晶度提升、熔点升高。PXDA系列聚酰胺的熔点随着二元酸碳链长度的增加而下降, 聚酰胺的熔点主要受分子中酰胺基团密度与氢键密度的影响, 在半芳香族聚酰胺中脂肪链长度越短, 分子链中酰胺键密度越大, 酰胺键密度的增大使得分子链与链之间相互作用增强, 氢键密度增加。此外脂肪链的缩短不仅提高了分子链酰胺键的密度, 同时苯环的含量也随之提高, 而分子链苯环含量的提高使得分子链的刚性进一步增强, 因而需要更高的能量使得分子链能够运动, 从而使构象发生改变, 即表现为熔点增大。因此在PXDA系列聚酰胺中, PXD6因高的酰胺键密度和苯环含量, 其熔点要显著高于其他半芳香族聚酰胺; 而随着脂肪链的增长PXDA系列聚酰胺分子链酰胺键密度降低, 分子链柔顺性增大, 分子主链运动所需要的能量减少, 熔点逐渐降低。

此外在PXD10, PXD12, PXD14的熔融曲线中出现了双熔融峰现象, 这种现象是聚酰胺升温熔融过程中的常见现象。如张成贵等^[11]在不同的热历史条件下通过DSC测试发现PA1212熔融曲线出现了2个或3个熔融峰; Wang^[12]等采用对苯二乙酸与长链脂肪族二胺合成了不同长链半芳香族聚酰胺, 对其进行DSC表征同样也观察到双重熔融峰的出现。聚酰胺出现双重熔融峰通常可归为以下原因^[13-14]: 聚酰胺中存在两种不同的晶型, α 与 γ 晶型, 两种晶型所需的熔融温度不相同; 结晶过程中部分晶区结晶不完善, 熔融过程中不完善的晶区熔融与完善的晶区熔融温度不同形成双重熔融峰; 聚酰胺结晶相中同种晶型片晶厚度存在差异导致晶粒尺寸不同, 片晶厚度越大, 熔融温度越高。在PXDA系列聚酰胺中, PXD10, PXD12, PXD14脂肪链长, 分子链柔顺性大, 活动能力强, 只需要较低的能量分子链便可移动, 结晶行为复杂存在多种可能性, 晶区易出现不完善, 因此表现出熔融双重峰。

由图9降温曲线可知, PXD6, PXD8, PXD10, PXD12, PXD14的结晶温度分别是283.5, 229.6, 221.5, 199.1, 196.5 °C, 随着分子主链重复单元中二甲甲基的数量减少, 结晶温度增大, 这与分子链的柔顺性相关。PXDA系列聚酰胺的DSC数据见表2。

半芳香族PXDA系列聚酰胺的TG及DTG曲线如图10、图11所示, 热分解相关数据列于表3中。由图10可知, 在PXDA系列聚酰胺中PXD6的质量

表2 PXDA系列聚酰胺的DSC数据
Tab. 2 DSC data of PXDA series polyamide

Items	PXD6	PXD8	PXD10	PXD12	PXD14
Melting point / °C	314.2	265.8	252.2	243.4	239.1
Crystallization temperature / °C	283.5	229.6	221.5	199.1	196.5

Notes: For polyamides with two melting peaks, the average value of the two peaks is taken as the approximate melting point.

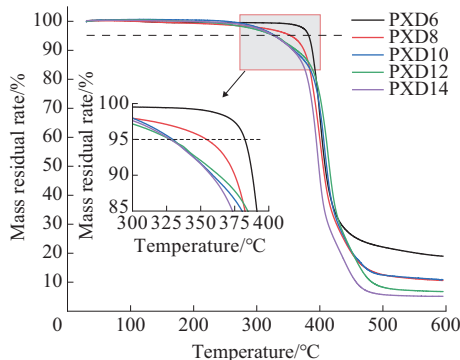


图10 PXDA系列聚酰胺的TG曲线

Fig. 10 TG curves of the PXDA series polyamide

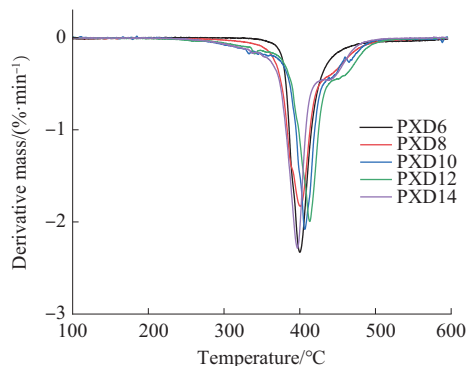


图11 PXDA系列聚酰胺的DTG曲线

Fig. 11 DTG curves of PXDA series polyamide

表3 PXDA系列聚酰胺的TG数据

Tab. 3 TG data of PXDA series polyamide

Items	PXD6	PXD8	PXD10	PXD12	PXD14
$T_{5\%}$ / °C	382.4	354.5	329.6	328.1	327.4
$T_{\max}$ / °C	400.1	400.6	405.6	412.5	396.2
Charring yield at 600 °C / %	18.5	10.7	10.5	6.8	4.7

Notes: $T_{5\%}$ represents the temperature of 5% mass loss.

损失5%的温度($T_{5\%}$)最高为382.4 °C,热稳定性最好,随着二元酸的碳链长度增加,PXDA系列聚酰胺的热稳定性逐渐下降,当二元酸碳链长度大于10之后,碳链长度的增加对PXDA聚酰胺热稳定性的影响不大。这是由于随着碳链的增长,在聚酰胺分子链中苯环的密度下降,而苯环的刚性是半芳香族聚酰胺耐热性的主要来源之一,因此随着苯环密度的下降,PXDA系列聚酰胺的热稳定性逐渐下降。同时这也对应TG曲线末端残炭率的变化,PXD6中苯

环密度最大因此残炭率最高,而PXD14苯环密度最低,残炭率最低。此外聚酰胺的TG曲线为反S曲线,只有一个失重平台,且DTG曲线呈现单峰并且只存在一个最大热失重速率峰,其热失重过程为无规断裂一步热解过程,与常见缩聚反应产物热降解机理相符^[15]。

2.2.3 XRD 分析

图12为PXDA系列聚酰胺的XRD谱图,所制备的聚酰胺均在20.4°和23.5°附近出现较强的衍射峰,这两个衍射峰对应聚酰胺 α 晶型,说明PXDA系列半芳香族聚酰胺结晶过程中主要形成 α 晶型。此外在PXD6曲线还存在22.0°处的强衍射峰,该衍射峰属于聚酰胺 β 晶型的特征衍射峰,这表明PXD6晶型中同时存在 α 和 β 两种晶型。随着脂肪链的增长,可发现衍射峰逐渐变宽,这是由于脂肪链增长虽然使分子链变得柔顺但同时酰胺键密度及氢键密度的下降也导致分子链间相互作用减弱,结晶能力及结晶度下降^[16],此外过高的柔顺性也会使得结晶度下降,从而使得衍射峰变宽。

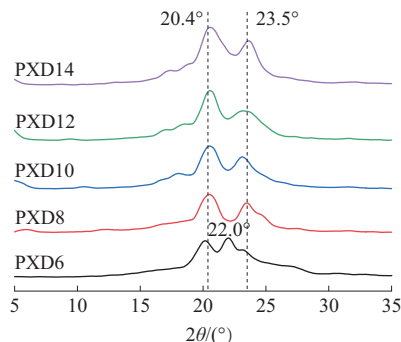


图12 PXDA系列聚酰胺XRD图

Fig. 12 XRD patterns of PXDA series polyamide

2.2.4 力学性能分析

PXDA系列半芳香族聚酰胺的力学性能测试结果如图13所示。系列半芳香族聚酰胺中,PXD6的拉伸强度与弯曲强度最高,分别为109.4 MPa和135.2 MPa;PXD14的冲击强度最高,为3.5 kJ/m²。从图13中可观察到PXD6的拉伸和弯曲强度要显著优于其他半芳香族聚酰胺,这与DSC所测结果相符合,高的酰胺键密度和氢键密度使得分子链相互之间具有强相互作用力,结晶度增大,赋予了PXD6优异的拉伸强度和弯曲强度;同时分子链之间的强相互作用及苯环含量的增加,又使得PXD6的刚性增大,因此具有低的断裂伸长率和冲击强度。而随着柔性脂肪链比例的增大,聚酰胺分子链之间相互

作用力减弱,结晶度下降,在受外力的作用下分子链易发生滑移,材料的刚性减弱而韧性增加,因此拉伸强度与弯曲强度逐渐下降,冲击强度和断裂伸长率逐渐升高。此外PXDA系列聚酰胺的力学性能与MXDA系列聚酰胺的力学性能^[4]相比,PXDA系列聚酰胺拉伸强度与弯曲强度均优于MXDA系列聚酰胺,表现出更加优异的力学性能。

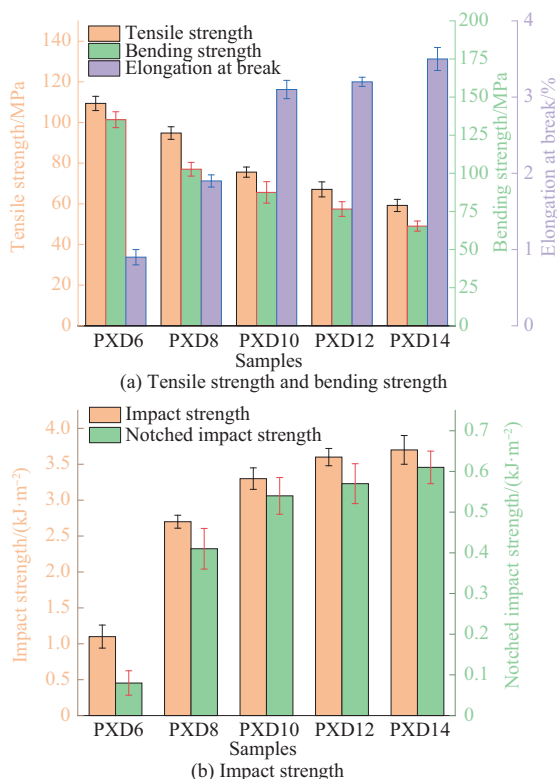


图13 PXDA系列聚酰胺的力学性能

Fig. 13 Mechanical properties of PXDA series polyamide

2.2.5 吸水性分析

图14为PXDA系列聚酰胺的吸水率,由图14可知,PXDA14的吸水率最小为0.8%。随着二元酸脂肪链长度的增加,PXDA系列聚酰胺的吸水率不断

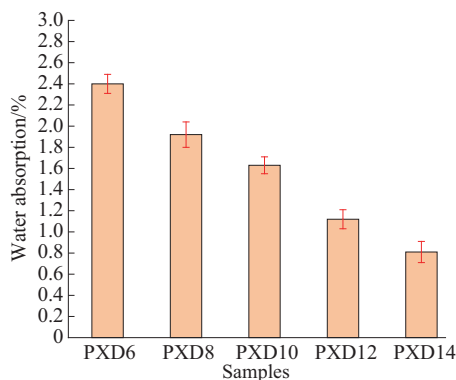


图14 PXDA系列聚酰胺吸水率

Fig. 14 Water absorption of PXDA series polyamide

降低,这说明随着二元酸脂肪链长度的增加,半芳香聚酰胺树脂的酰胺键密度降低,与水分子的结合位点减少,同时疏水性的脂肪链含量增加,因此大分子链与水分子作用力下降。聚酰胺吸水率降低,表明其具有良好的尺寸稳定性。

3 结论

(1)以对苯二甲胺为主体原料与不同碳链长度的二元酸(己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸)进行缩聚反应,通过成盐、预聚、固相缩合三步反应成功制备了一系列不同碳链长度的半芳香族聚酰胺PXDA6, PXDA8, PXDA10, PXDA12, PXDA14, 对其进行了不同性能的测试与表征,并探讨了不同碳链长度对其性能的影响。结果表明所制备的PXDA系列半芳香族聚酰胺均具备优异的热性能与力学性能,具有良好的应用前景和潜在价值。

(2)热性能测试显示PXDA系列聚酰胺均有较高的熔点与良好的热稳定性,其中PXDA6的熔点与分解温度最高分别为314.2 °C, 382.4 °C。随着碳链长度的增加,PXDA系列聚酰胺的熔点与热稳定性逐渐下降,这是因为分子链中酰胺键密度和氢键密度下降,苯环含量减少而引起的。

(3)XRD测试发现PXDA系列聚酰胺的晶型以α晶型为主,PXDA6则同时拥有α和β两种晶型。碳链的增长会使得聚酰胺的结晶能力和结晶度下降,衍射峰变宽。

(4)随着脂肪族碳链的增长,PXDA系列聚酰胺的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低,冲击强度和断裂伸长率逐渐增大;吸水率逐渐减小,尺寸稳定性不断提高。

(5)与MXDA系列聚酰胺相比,PXDA系列聚酰胺具有更高熔点,更优异的力学性能,可作为耐高温材料,在航空航天、电子信息、汽车工业等高端领域具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] ZHANG C H. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides [J]. e-Polymers, 2018, 18(5):373–408.
- [2] 贺春尧. 半芳香族尼龙材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5):181–187.
HE Chunyao. Research progress in semi-aromatic nylon materials [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5):181–187.
- [3] 施雨鸣. 高温尼龙的合成与改性研究进展及产业发展现状[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6):184–190.
SHI Yuming. Research progress of synthesis, modification and industrial development status of heat-resistant nylon [J]. Engineer-

- ing Plastics Application, 2025, 53(6):184–190.
- [4] 杨韶辉,李修函,蒋爱云.基于MXDA的半芳香聚酰胺的合成与性能[J].塑料工业,2025,53(7):14–19,25.
YANG Shaohui, LI Xiuhuan, JIANG Aiyun. Synthesis and properties of semi-aromatic polyamides based on MXDA[J]. China Plastics Industry, 2025, 53(7):14–19, 25.
- [5] GUO C Y, JIANG J, ZHU Z H, et al. Semi-aromatic poly(m-xylylene adipamide-co-isophthalamide) copolyamides (MXD6/I): Effect of isophthalic acid on the thermal, crystallization, mechanical, and barrier properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(42). DOI:10.1002/app.56089.
- [6] 刘羽玲,贺爽爽,刘冰肖,等.耐高温PA5T/55的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(4):55–60.
LIU Yuling, HE Shuangshuang, LIU Bingxiao, et al. Preparation and performance of heat-resistant PA5T/55[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4):55–60.
- [7] XIE S, WANG W J, YAO J H, et al. Synthesis of biobased polyamide PA5T and its furan copolymer and study on non-isothermal crystallization kinetics[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31(8):3 585–3 603.
- [8] 李召朋,马杨豹,杨柳,等.新型半芳香共聚酰胺PA10T/10Py的制备及性能表征[J].塑料工业,2022,50(2):168–173.
LI Zhaopeng, MA Yangbao, YANG Liu, et al. Preparation and characterization of novel semi aromatic copolyamide PA10T/10Py[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(2):168–173.
- [9] LI Z H, ZHANG L, ZHANG X H, et al. Long-chain bio-based nylon 514 salt:Crystal structure, phase transformation, and polymerization[J]. Polymers, 2024, 16(4). DOI:10.3390/polym16040480.
- [10] 闫盼盼,蒋爱云,白彪新.生物基耐高温尼龙盐的合成与表征[J].塑料工业,2023,51(9):65–69.
YAN Panpan, JIANG Aiyun, BAI Biaoxin. Synthesis and characterization of bio-based high temperature resistant nylon salt[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(9):65–69.
- [11] 张成贵,孙春红,张晓静,等.热历史对尼龙1212熔融行为的影响[J].高分子学报,2009,40(11):1 126–1 131.
ZHANG Chenggui, SUN Chunhong, ZHANG Xiaojing, et al. Effect of thermal history on the melting behavior of nylon 1212 [J]. Acta Polymerica Sinica, 2009, 40(11):1 126–1 131.
- [12] WANG W Z, ZHANG Y H. Environment-friendly synthesis of long chain semiaromatic polyamides[J]. Express Polymer Letters, 2009, 3(8):470–476.
- [13] 陶磊.基于生物基壬二酸的聚酰胺合成及结构性能研究[D].上海:东华大学,2020.
TAO Lei. Synthesis, structure and properties of polyamides with biobased azelaic acid[D]. Shanghai:Donghua University, 2020.
- [14] 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.
- [15] LIU W, ZHU W X, LI C C, et al. Thermal degradation mechanism of poly(hexamethylene carbonate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 112:70–77.
- [16] YANG Q P, LI W J, STÖBER S T, et al. Effect of aliphatic chain length on the stress-strain response of semiaromatic polyamide crystals[J]. Macromolecules, 2022, 55(12):5 071–5 079.

(上接第48页)

- [15] ZHAO L H, YAN L, WEI C M, et al. Synergistic enhanced thermal conductivity of epoxy composites with boron nitride nanosheets and microspheres[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(23):12 723–12 733.
- [16] BOND T C, HABIB G, BERGSTROM R W. Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006, 111(D20). DOI:10.1029/2006JD007315.
- [17] ANDRADE-GUEL M, ÁVILA-ORTA C A, CADENAS-PLIEGO G, et al. Synthesis of nylon 6/modified carbon black nanocomposites for application in uric acid adsorption[J]. Materials, 2020, 13(22). DOI:10.3390/ma13225173.
- [18] YIN X T, ZHAO X W, YE L. In situ-induced epiphytic crystallization of MC PA6 by self-assembled nucleator and reinforcing effect [J]. Polymer International, 2023, 72(7):629–639.
- [19] ZHANG Y Z, ZHANG Y, LIU S W, et al. Phase stability and melting behavior of the α and γ phases of nylon 6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(4):1 885–1 891.
- [20] CHEN P, WU H Z, ZHU W, et al. Investigation into the processability, recyclability and crystalline structure of selective laser sintered Polyamide 6 in comparison with Polyamide 12[J]. Polymer Testing, 2018, 69:366–374.
- [21] YU D H, WANG J Q, WANG G W. Glass fiber treated with a glycine bridged silane coupling agent reinforcing polyamide 6 (PA6):Effect of hydrogen bonding[J]. RSC Advances, 2025, 15(5): 3 331–3 338.
- [22] 曹会兰,刘泽林,毛娜,等.不同偶联剂对环氧/玻璃微珠复合材料性能的影响[J].化工科技,2017,25(4):30–33.
CAO Huilan, LIU Zelin, MAO Na, et al. Effect of different coupling agents on the performance of epoxy-based composites with HGM[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2017, 25(4):30–33.
- [23] 宋娟,杨来侠,高波.工艺参数对选择性激光烧结PS/SBS/纳米CaCO₃制件弯曲强度影响[J].工程塑料应用,2021,49(2):80–85,91.
SONG Juan, YANG Laixia, GAO Bo. Effects of process parameters on bending strength of PS/SBS/nano CaCO₃ parts made by selective laser sintering[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2):80–85, 91.