

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.007

直接固相聚合法制备半芳香共聚酰胺 PA12T/6T

雪冰峰^{1,2}, 阙永婵³, 蒋爱云¹, 付鹏², 崔喆², 张晓朦², 张袁铖², 李鑫², 刘民英²

(1. 黄河科技学院工学部, 郑州 450063; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001;

3. 河南省产品质量检验技术研究院, 郑州 450047)

摘要: 半芳香共聚酰胺(PA)12T具有优异的力学性能与耐热稳定性,在汽车制造、电子电气等高端领域具备广阔应用前景,但核心单体十二碳二元胺生产成本偏高,限制了该材料规模化生产与应用。为解决该技术难点,本研究在PA12T盐制备体系中引入低成本PA6T盐,采用直接固相聚合(DSSP)技术,成功合成粉末状共聚酰胺PA12T/6T。系统探究了聚合工艺对共聚产物初生态形貌、特性黏数的影响,优化了工艺参数,先以3℃/min速率从室温升温至190℃,再采用10℃/30min阶梯式升温至220℃,固定反应水含量32g/L、抽真空时间0~4h,在最高反应温度220℃、总反应时长5~9h条件下,制得综合性能优异的共聚物。当特性黏数达1.12dL/g时,PA12T/6T共聚酰胺二次升温的熔点为307℃、起始热分解温度为387℃,拉伸强度为94.8MPa、断裂伸长率为32.5%、缺口冲击强度为6.03kJ/m²,拉伸强度明显优于纯PA12T,同时还具有较好的韧性,另外,其原料成本较纯PA12T降低31.2%。研究表明,DSSP法制备PA12T/6T聚合条件温和、反应周期短,产物色泽与力学性能俱佳,既能大幅降低生产成本,又能提升材料综合性能,为低成本半芳香共聚酰胺共聚物的高效工业化制备提供了全新技术路径。

关键词: 直接固相聚合; 共聚酰胺PA12T/6T; 聚合工艺; 热性能; 力学性能; 原料成本

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0058-09

Synthesis of semi-aromatic copolyamide PA12T/6T via direct solid state polymerization

XUE Bingfeng^{1,2}, QUE Yongchan³, JIANG Aiyun¹, FU Peng², CUI Zhe², ZHANG Xiaomeng², ZHANG Yuancheng²,LI Xin², LIU Mingyong²

(1. Engineering Division, Huanghe University of Science and Technology, Zhengzhou 450063, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Henan Institute of Product Quality Inspection Technology, Zhengzhou 450047, China)

Abstract: Semi-aromatic polyamide PA12T exhibits excellent mechanical performance and thermal stability, presenting broad application prospects in high-end fields such as automotive manufacturing and electronics. However, the high production cost of its key monomer(1, 12-dodecanediamine) restricts the large-scale production and application of this material. To address this technical challenge, low-cost PA6T salt was introduced into the preparation system of PA12T salt in this study, and powdery copolyamide PA12T/6T was successfully synthesized via direct solid state polymerization (DSSP). The effects of polymerization conditions on the nascent morphology and intrinsic viscosity of the copolymer were systematically investigated, and the process parameters were optimized: the temperature was first raised from room temperature to 190℃ at a rate of 3℃/min, then increased to 220℃ in a step-wise manner at 10℃ per 30 min. With a fixed water content of 32 g/L and a vacuum duration of 0~4 h, the copolymer with outstanding comprehensive properties was obtained at a maximum temperature of 220℃ and a total reaction time of 5~9 h. When the intrinsic viscosity reach 1.12 dL/g, the second heating melting point of PA12T/6T is 307℃, the initial thermal decomposition temperature is 387℃, the tensile strength is 94.8 MPa, the elongation at break is 32.5%, and the notched impact strength is 6.03 kJ/m², its tensile strength is significantly superior to that of pure PA12T, while it also exhibits good toughness. In addition, its raw material cost is reduced by 31.2% compared with pure PA12T. The results demonstrate that DSSP method for PA12T/6T features mild

基金项目: 河南省科技攻关项目(252102231086, 252102231019)

通信作者: 刘民英, 教授, 博士生导师, 研究方向为长碳链尼龙及耐高温尼龙的合成与产业化

收稿日期: 2026-01-27

引用格式: 雪冰峰, 阙永婵, 蒋爱云, 等. 直接固相聚合法制备半芳香共聚酰胺 PA12T/6T[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 58-66.

XUE Bingfeng, QUE Yongchan, JIANG Aiyun, et al. Synthesis of semi-aromatic copolyamide PA12T/6T via direct solid state polymerization [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 58-66.

polymerization conditions and a short reaction cycle. The resulting copolymer possesses favorable color and excellent mechanical performance, which not only significantly lowers the production cost but also enhances the comprehensive properties. This work provides a novel technical route for the efficient industrial preparation of low-cost semi-aromatic polyamide copolymers.

Keywords: direct solid state polymerization; copolyamide PA12T/6T; polymerization technique; thermal performance; mechanical property; raw material cost

半芳香聚酰胺因分子结构中刚性芳香环与柔性脂肪链的协同作用,兼具优异耐热性与力学强度,在汽车、电子电气、航空航天等高端领域应用前景广阔,是高性能工程塑料领域的关键材料^[1-2]。

聚酰胺(PA)12T作为一种典型的耐高温半芳香聚酰胺,其关键单体十二碳二元胺(DDMD)可通过生物发酵工艺制备^[3-4],这使得PA12T成为一种具有显著环保优势的生物基高性能工程塑料。现有PA12T合成研究多采用预聚合-固相后聚合(PSSP)工艺为主流路线:Liu等^[5]和曹民等^[6]分别通过PSSP工艺制备PA12T,经调控参数获得了特性黏数约1.0 dL/g的产物,其熔点位于280~293 °C。黄文蕊等^[7]引入微波辅助加热法制备PA12T,虽简化了预聚合流程,但产物特性黏数仅0.60 dL/g,仍需固相增黏以提高分子量。分析上述产物性能和制备工艺可知,PSSP技术制备PA12T材料存在如下两方面显著局限:(1)该技术采用两步法制备工艺,操作步骤繁琐、效率低;(2)PPSP的反应温度高、时间长,不仅会造成能耗攀升,还易诱发多种副反应,最终影响产品的品质。

针对PSSP工艺不足,近年开发的直接固相聚合(DSSP)技术可更高效地制备半芳香聚酰胺^[8-9]。其原理是基于盐晶体表面与内部缺陷作为反应位点^[10]:表面位点因反应生成的水易逸出而保持固态;内部位点水难扩散,形成熔融微区推动缩聚。缩聚不断产生新缺陷,促使固相区与熔融区扩大。内部产物分子量升高后熔点上升转为固体。DSSP过程微观局部熔融、宏观整体不熔,物料全程呈固态。基于此,刘民英、雪冰峰等^[11-13]发明了在密闭体系中实现PA12T盐DSSP高效制备技术,可直接获得高黏度粉末状产品;其优化工艺条件为:第一预设温度180 °C,第二预设温度210 °C,纯水的质量与固相聚合反应器的体积之比(简称“水含量”,下同)为25 g/L,180~210 °C区间采用阶梯升温(速率5 °C/30 min),抽真空时间1~6 h;所得产物特性黏数达0.80~1.73 dL/g。与PSSP相比,DSSP技术反应温度更低、时间更短,操作更简单,更适合工业化生产。

需要注意的是,该工艺的中间过程采用了阶梯升温的方式,主要因反应初期生成的低聚物熔点较低,易引发整体熔融;阶梯升温可使样品在各温度点充分反应,逐步提高分子量与熔点,有效避免熔融,最终获得固体粉末状产物。

尽管DSSP技术制备PA12T具有能耗低、效率高、产物性能优异等显著优势,但其在实际应用中的市场占有率却始终偏低,追本溯源,高昂的原料成本是制约该材料规模化推广的核心瓶颈。为了降低PA12T的原料成本并拓展其应用领域,本文先以DDMD、己二胺(HMDA)和对苯二甲酸(TPA)为原料制备PA12T/6T盐,继而采用DSSP技术制备粉末状PA12T/6T共聚物;考察了聚合过程中反应温度、水含量、抽真空时间等关键参数对共聚产物的初生态形貌和特性黏数的影响,研究了产物的热性能和力学性能,并完成了原料成本核算。本研究不仅有效降低了PA12T的原料成本、拓展了其应用范围,还可为共聚半芳香聚酰胺的DSSP合成工艺研究提供理论与技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DDMD:工业级,无锡殷达尼龙有限公司;

HMDA、TPA:工业级,济南世纪通达化工有限公司;

次亚磷酸钠:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

纯水:电导率<0.07 μS/cm,自制;

浓硫酸:分析纯,烟台市双双化工有限公司;

氘代硫酸:纯度99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

成盐反应釜:GSHA-30L,威海煌恺化工机械有限公司;

固相聚合反应器:30 L,自制;

注塑机:JPH-120,广东泓利机器有限公司;

多功能制样机:ZYJ1251-D,美特斯(中国)公司;

乌氏黏度计:毛细管内径为0.9~1.0 mm,上海

宝山启航玻璃仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSORII,德国布鲁克公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:DPX-400,德国布鲁克公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-214,德国NETZSCH公司;

热重(TG)分析仪:TA-Q50,美国TA公司;

力学试验机:CMT4104,美特斯(中国)公司;

摆锤式冲击试验机:ZBC8400-B,美特斯(中国)公司。

1.3 试样制备

PA12T/6T的制备分为两部分,即共聚酰胺盐的制备和共聚酰胺的制备。

1.3.1 PA12T/6T盐的制备。

向成盐反应釜中依次加入纯水、DDMD、HMDA和TPA,各原料的质量分别为10、1.55、0.90、2.55 kg,各原料的物质的量配比满足:DDMD:HMDA=1:1、二元胺:二元酸=1.01:1、原料与纯水的质量比为1:2。经三次氮气置换釜内空气后,反应釜处于惰性环境。随即启动搅拌,设定转速为100 r/min,加热反应体系至120 °C,在此温度和压力下保持0.5 h,取样检测溶液pH值,控制其范围在7.0至7.2之间。反应结束后冷却体系,依次进行出料、分离与烘干,得到粉末状PA12T/6T盐。

1.3.2 PA12T/6T的制备

先向自制固相聚合反应器中加入粉末状PA12T/6T盐和次亚磷酸钠,质量分别为3.5 kg和7.0 g,再加入一定量纯水(水含量分别为25、28、30、32、35 g/L),密封反应器后采用氮气置换釜内空气三次。在启动搅拌的同时,开启加温程序。物料随即以3 °C/min的速率开始升温,直至达到第一预设温度(180、185、190、195 °C,该升温阶段的时长约1 h),继而以阶梯升温方式(每30 min升温10 °C)升至第二预设温度(210、215、220、225、230 °C,该阶梯升温阶段的时长约2~2.5 h),在此基础上维持1.8~2.0 MPa压力并保温保压0.5 h。后续经1~1.5 h放气、抽真空(0、1、2、3、4 h)工艺,待体系降温后出料,制得白色粉末状PA12T/6T。整个制备实验总时长约为5~9 h。

1.4 测试与表征

1.4.1 PA12T/6T盐

(1) FTIR测试:取适量PA12T/6T盐粉末与溴化

钾充分研磨混匀,经压片制样后进行测试。

(2) 核磁共振氢谱(¹H-NMR)测试:以氘代硫酸为溶剂,将PA12T/6T盐溶解后进行测试。

(3) DSC测试:称取2~3 mg PA12T/6T盐,在氮气氛围下进行加热,升温速率为10 °C/min,测试温度区间为室温至320 °C。

(4) TG测试:称取3~5 mg PA12T/6T盐样品,在氮气氛围下进行加热,升温速率为10 °C/min,测试温度区间为室温至600 °C。

1.4.2 PA12T/6T和PA12T

(1) FTIR测试:取适量PA12T/6T粉末与溴化钾充分研磨混匀,经压片制样后进行测试。

(2) ¹H-NMR测试:以氘代硫酸为溶剂,将PA12T/6T样品溶解后进行测试。

(3)特性黏数测试:称取适量PA12T/6T样品,将其溶解于浓硫酸中,配制为浓度(*c*)为1 g/dL的溶液;在25 °C恒温条件下,采用乌氏黏度计分别测试该溶液与纯溶剂的流出时间,记为*t*与*t*₀。相对黏度*η_r*依据公式(1)进行计算,再将计算结果代入公式(2),即可得到特性黏数[*η*]_{sp}。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2 \times (\eta_r - 1 - \ln \eta_r)}}{c} \quad (2)$$

(4) DSC测试:称取2~3 mg PA12T/6T样品,置于氮气氛围的测试环境中;先以10 °C/min的升温速率将样品从室温加热至350 °C,并在此温度下保持5 min;然后以10 °C/min的速率降温至80 °C,保温3 min;最后再以10 °C/min的升温速率加热至350 °C。

(5) TG测试:称取3~5 mg PA12T/6T样品,在氮气保护下以10 °C/min的速率进行加热,测试温度区间为室温至600 °C。

(6)力学性能测试:依据GB/T 1040.2-2006、GB/T 9341-2008及GB/T 1843-2008,采用注塑机制备试样。按照表1所示温度与压力参数,分别将PA12T/6T与PA12T树脂注塑成型为标准试样。从成型试样中裁切哑铃状与长条状样条:哑铃状样条用于拉伸性能测试,标距长度50 mm,截面尺寸10 mm×4 mm,拉伸速率为20 mm/min;将长条状样条加工为两段80 mm×10 mm×4 mm试样,其中一段铣制2 mm深的V形缺口。无缺口试样用于弯曲性能测试,弯曲速率为2 mm/min;缺口试样用于冲击

性能测试。

表1 PA12T/6T与PA12T树脂的注塑工艺条件

Tab. 1 Injection molding conditions of PA12T/6T and PA12T resins

Temperature/°C				Pressure/MPa	
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Injection	Holding
335	340	325	280	80	65

2 结果与讨论

2.1 DSSP聚合工艺的优化

2.1.1 PA12T/6T盐的热性能

为了优化PA12T/6T盐的DSSP工艺参数,避免聚合过程中发生大范围熔融现象,本研究首先对PA12T/6T盐的热性能进行了表征,其热性能曲线如图1所示。图1a为该聚酰胺盐的DSC曲线,由图1a可知,该聚酰胺盐的熔点为266 °C、熔程为216~300 °C;熔融吸热峰呈现明显的不对称特征,这一现象推测源于升温过程中,熔融态聚酰胺盐发生部分热分解并伴随吸热效应,据此可确定其起始熔融温度(T_{m_i} ,在DSC曲线中对应曲线偏离初始基线的温度)为216 °C。图1b为PA12T/6T盐的TG曲线,由图1b可知,曲线上出现两个明显的失重台阶,表明其热分解过程分为两个阶段;该盐的起始热分解温度(T_{d_i} ,在TG曲线中对应曲线偏离基线的温度)为193 °C,在236~297 °C温度区间内,聚酰胺盐持续呈现失重状态,这一温度范围与DSC曲线中熔程对应

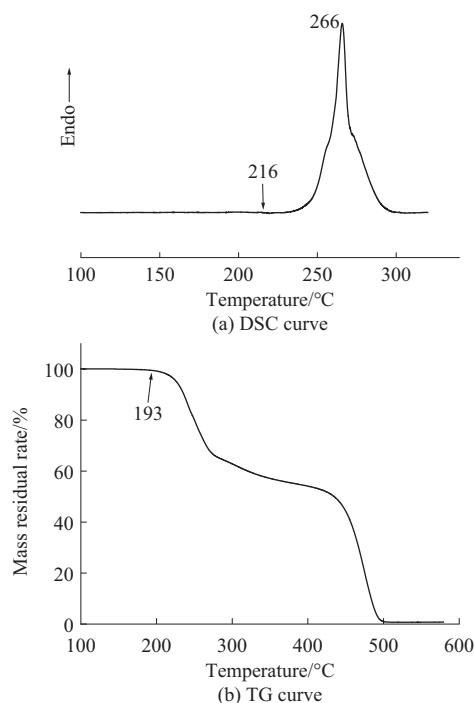


图1 PA12T/6T盐的热性能曲线

Fig. 1 Thermal performance curves of PA12T/6T salt

的温度区间高度吻合。综上研究内容可知,为防止PA12T/6T盐在聚合反应过程中出现大规模熔融与热分解现象,本研究将第一预设温度的参数值确定为190 °C。

2.1.2 聚合工艺对PA12T/6T初生态形貌的影响

图2为聚合工艺对PA12T/6T初生态形貌的影响。图2a为第一预设温度对共聚物初生态形貌的影响(第二预设温度为220 °C、水含量为32 g/L、抽真空时间为2 h),由图2a可知,当温度为180~190 °C时,所得产物呈白色粉末状;当温度升至195 °C时,其中出现大量块状物,这是因为第一预设温度过高,导致聚合过程中样品发生熔融造成的。图2b为水含量对PA12T/6T初生态形貌的影响(第一预设温度为190 °C、第二预设温度为220 °C、抽真空时间为2 h),由图2b可知,当水含量处于25~32 g/L区间时,产物呈白色粉末状;当水含量提升至35 g/L时,其中出现大量块状物。从机理上分析,聚酰胺盐及其低分子预聚物具有水溶性,且溶解度随温度升高而增大;故在高温反应环境中,若水含量过高而存在游离液态水,部分样品会发生熔融并进一步团聚,形成大块状产物,进而对共聚物的初生态形貌产生不利影响。

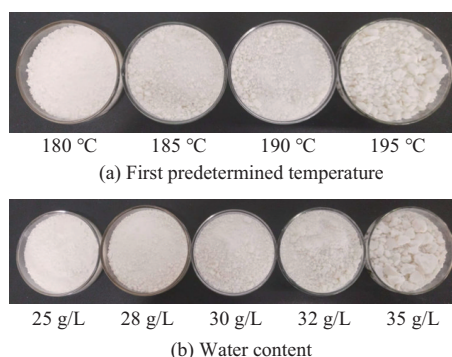


图2 聚合工艺对PA12T/6T初生态形貌的影响

Fig. 2 Effect of polymerization process on as-prepared morphology of PA12T/6T

综上所述,为确保采用DSSP技术制备的PA12T/6T具有粉末状的初生态形貌、且无大量块状物生成,本研究固定的工艺参数如下:第一预设温度190 °C、水含量32 g/L。

2.1.3 聚合工艺对PA12T/6T特性黏数的影响

在DSSP聚合工艺中,第二预设温度、水含量及真空处理时间是影响PA12T/6T特性黏数的核心因素。图3直观呈现了上述聚合工艺参数对产物特性黏数的调控规律。

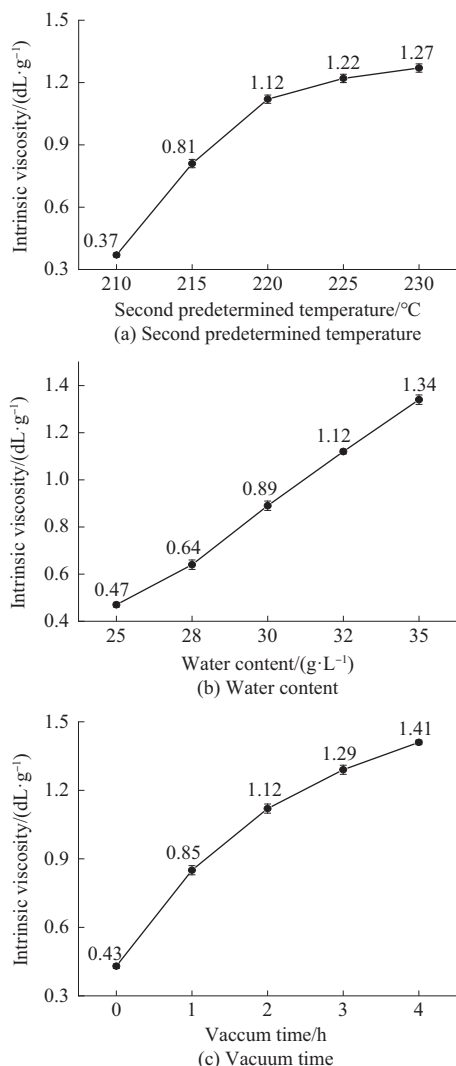


图3 聚合工艺对PA12T/6T特性黏数的影响
Fig. 3 Effects of polymerization process conditions on intrinsic viscosity of PA12T/6T

图3a为第二预设温度对PA12T/6T特性黏数的影响(第一预设温度为190℃、水含量为32 g/L、抽真空时间为2 h),由图3a可知,当第二预设温度由210℃提升至220℃时,产物特性黏数由0.37 dL/g显著提升至1.12 dL/g。这一现象可归因于温度升高对分子链段运动的促进作用:随着温度上升,分子链段运动速率加快,官能团间有效碰撞频率增加,进而显著提高聚合反应速率。然而,当温度进一步升高至230℃时,产物特性黏数仅从1.12 dL/g微增至1.27 dL/g,增幅明显放缓。这表明在220~230℃区间内,温度对聚合反应的促进作用已趋于平缓,继续升温对产物特性黏数的提升效果有限。

图3b为水含量对PA12T/6T特性黏数的影响(第一预设温度为190℃、第二预设温度为220℃、

抽真空时间为2 h),由图3b可知,当水含量由25 g/L增加至35 g/L时,产物的特性黏数由0.47 dL/g逐渐增至1.34 dL/g。在DSSP过程中,水的存在可以显著提升聚合反应效率^[13],且聚合反应速率与聚合效率均随水含量的增加而提高。但需要注意的是,若水含量超过临界值致使体系中出现游离液态水,则会对PA12T/6T盐的聚合过程产生显著负面影响,具体体现在两方面:(1)高温环境下,液态水会对聚酰胺盐产生部分溶解作用,进而引发局部熔融现象,造成产物形貌失控,难以获得理想的固体粉末或均匀小颗粒状产物;(2)鉴于PA12T盐与PA6T盐在水中的溶解度存在差异,游离水的存在易导致共聚物组成分布不均,最终降低产物的性能稳定性。

图3c为抽真空时间对PA12T/6T共聚产物特性黏数的影响(第一预设温度为190℃、第二预设温度为220℃、水含量为32 g/L),由图3c可知,随着抽真空时间的延长,产物特性黏数逐渐变大。这一现象可基于聚合反应机理进行阐释,聚酰胺盐的缩聚反应属于可逆平衡反应,反应过程中会生成副产物水。延长抽真空时间对聚合反应具有双重促进作用:(1)可有效脱除反应体系内的水分,推动化学平衡向生成高分子量产物的方向移动;(2)为聚合反应提供更充裕的反应时长,促使聚合物分子链进一步增长。实验结果表明,当DSSP工艺参数设定为加热时间7 h、最高反应温度220℃、抽真空时间2 h时,产物特性黏数即可达到1.12 dL/g,充分体现了DSSP技术的高效性。值得指出的是,通过调控真空时间可获得不同特性黏数的PA12T/6T产品(0.85~1.41 dL/g),满足下游不同加工工艺(如共混改性、注塑成型、管材挤出等)对材料流变性能的特定要求。

基于对聚合过程能量消耗、产物初生态形貌及特性黏数变化的综合分析,本研究确定PA12T/6T盐DSSP的优化工艺参数为:第一段预设温度190℃、第二段预设温度220℃、水含量32 g/L、抽真空时间0~4 h(可调区间)。该工艺条件在保障聚合反应效率的同时,兼顾了能耗经济性与产物初生态形貌的调控需求。

2.2 PA12T/6T盐和PA12T/6T的表征

2.2.1 PA12T/6T盐的FTIR和¹H-NMR分析

图4为PA12T/6T盐的FTIR和¹H-NMR谱图。图4a为PA12T/6T盐的FTIR谱图,谱图显示3 300~

2 000 cm^{-1} 区域存在一条弥散的强宽吸收带,可归因于聚酰胺盐中 N—H 键的伸缩振动。图 4b 为 PA12T/6T 盐的 ^1H -NMR 谱图,其中,化学位移 δ 为 8.37 处的特征峰(1)对应于苯环上的氢;化学位移 δ 为 3.12 处的质子峰(2)对应于 DDMD 和 HMDA 上与 $-\text{NH}_3^+$ 相连的 α -碳上的氢;1.68 处的质子峰(3)对应于 DDMD 和 HMDA 上与 $-\text{NH}_3^+$ 相连 β -碳上的氢;1.28 处的质子峰(4)则对应于 DDMD 和 HMDA 上其他碳上的氢。经计算,特征峰 1、2、3、4 的积分面积之比为 1.00:1.03:1.02:2.51,与理论比值 1:1:1:2.5 基本一致,这一结果表明预设比例的 PA12T/6T 盐成功制备。

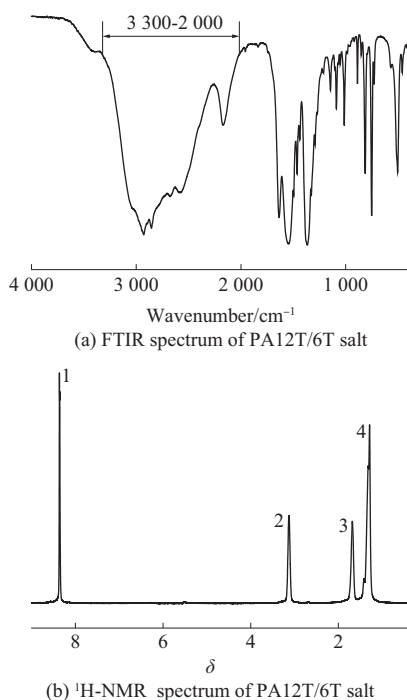


图4 PA12T/6T 盐的谱图

Fig. 4 Spectra of PA12T/6T salt

2.2.2 PA12T/6T 的 FTIR 和 ^1H -NMR 分析

图 5 为 PA12T/6T(特性黏数为 1.12 dL/g) 的 FTIR 和 ^1H -NMR 谱图。

图 5a 为 PA12T/6T 的 FTIR 谱图,谱图分析结果显示:3 379 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 N—H 伸缩振动,1 634 cm^{-1} 处对应于酰胺 I 带的 C=O 伸缩振动,1 558 cm^{-1} 处则对应于酰胺 II 带的 N—H 弯曲振动,1 365 cm^{-1} 处对应于酰胺 III 带的 C—N 伸缩;3 034 cm^{-1} 处对应于 C—N 与 N—H 振动的组合倍频;815 cm^{-1} 和 750 cm^{-1} 处则源于苯环中 C—H 键的面外弯曲振动。将图 5a 的 PA12T/6T 盐红外谱图与图 6a 对比可见,在图 6a 的红外光谱中,3 300~

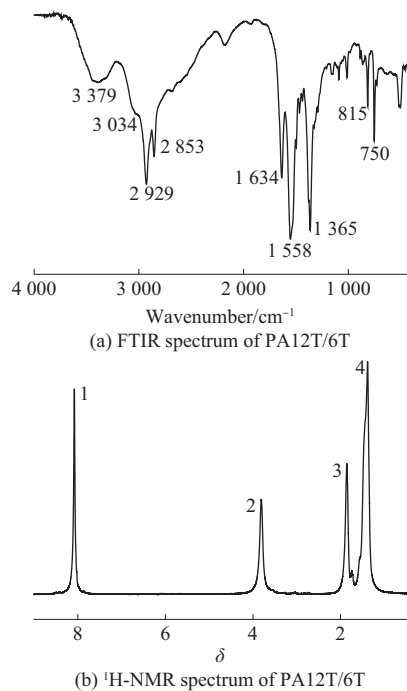


图5 PA12T/6T 的谱图

Fig. 5 Spectra of PA12T/6T

2 000 cm^{-1} 区间内未出现弥散特征谱带,取而代之的是聚酰胺的特征吸收峰。上述红外光谱特征峰的系列变化充分印证了 PA12T/6T 的成功制备。

图 5b 为 PA12T/6T 的 ^1H -NMR 谱图,其中, δ 为 8.07 处的质子峰(1)对应于苯环上的氢;3.80 处的质子峰(2)对应于 DDMD 和 HMDA 上与酰胺键相连的 α -碳上的氢;1.85 处的质子峰(3)对应于 DDMD 和 HMDA 上与酰胺键相连 β -碳上的氢;1.37 处的质子峰(4)则对应于 DDMD 和 HMDA 上其他碳上的氢。

对上述 4 个特征峰的积分面积进行计算,所得比值为 1.00:1.01:1.03:2.54,该数值与理论积分面积比 1:1:1:2.5 高度吻合。共聚产物中 HMDA 与 DDMD 的物质的量比可通过下述方法计算:设产物中 HMDA 与 DDMD 的物质的量比为 $x:y$,则对应质子峰(3)的氢原子满足关系式 $2 \times 2x + 2 \times 2y = 1.03$,对应质子峰(4)的氢原子满足 $2 \times 2x + 2 \times 8y = 2.54$;经计算可得 $x:y = 0.51:0.49$,即 HMDA 与 DDMD 的物质的量比为 0.51:0.49,对应 PA6T 与 PA12T 的物质的量比为 0.51:0.49。以上计算结果进一步证明目标产物 PA12T/6T 共聚物已按预设配比成功制备。

2.2.3 PA12T/6T 的 DSC 和 TG 分析

图 6 为 PA12T/6T(特性黏数为 1.12 dL/g) 的熔融-结晶行为和热分解行为曲线图。图 6a 为 PA12T/6T 的熔融-结晶曲线图,由曲线特征可知:DSSP 法

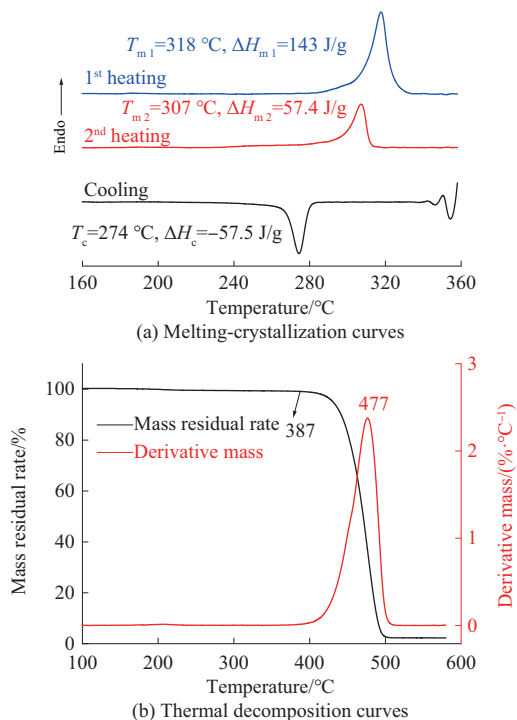


图6 PA12T/6T的熔融-结晶曲线和热分解曲线

Fig. 6 Melting-crystallization curves and thermal decomposition curves of PA12T/6T

制备的PA12T/6T一次升温熔点为318 °C、熔融热焓为143 J/g;经熔融消除热历史后,二次升温的熔点为307 °C、熔融热焓为57.4 J/g,两次升温的熔点和热焓参数差异明显。该差异可通过DSSP过程的“边反应边结晶”特性解释:聚合前期产物分子量低、分子链短,链间作用力弱,链段易发生运动,能够形成规整性好、晶片厚的晶体结构,因此产物一次升温的熔点高且结晶度大;而在一次熔融再结晶的过程中,具有高分子量样品的分子链间作用力增强,熔体黏度上升,分子链难以进行有序重排,降低了结晶完善程度,晶片厚度与结晶度均减小,从而导致熔点和熔融焓下降^[14]。王棒棒^[15]在PA66盐单晶的DSSP研究中,不仅发现了一次熔融温度高于二次熔融温度的规律,还通过超景深显微镜对不同反应程度的样品进行观察,进一步证实了该过程中存在“边反应边结晶”的现象。

图6b为PA12T/6T热分解曲线图,由曲线分析可知,该样品在氮气保护氛围下的热分解曲线走势平缓,且对应的微分热重(DTG)曲线仅呈现出一个特征峰,该现象表明PA12T/6T的热分解过程属于一步反应机制。测试结果显示,样品的初始热分解温度和最大热分解速率温度分别为387 °C和477 °C,均远高于材料自身一次升温的熔点(318 °C),充分证

明该样品具备较宽的热加工温度区间与良好的熔融加工温度窗口。

2.2.4 PA12T/6T的力学性能分析

图7为PA12T/6T和PA12T的力学性能(PA12T/6T和PA12T的特性黏数分别为1.12 dL/g和1.06 dL/g)。从图7a的应力-应变曲线能够看出,两条曲线均呈现出屈服-断裂的变化趋势,这表明两种材料均发生了韧性断裂。结合图7b至图7d的测试数据可得:PA12T/6T的拉伸强度与弯曲强度分别达到94.8 MPa和58.3 MPa,两项指标均高于纯PA12T;而该共聚物的断裂伸长率与缺口冲击强度则分别为32.5%和6.03 kJ/m²,略低于纯PA12T。上述两种材料性能差异的成因在于,PA6T组分的引入增强了共聚物分子链的刚性,同时使材料的柔韧性出现一定程度的下降。综合各项力学性能指标可以判定,PA12T/6T属于一类兼具良好力学性能与耐高温特性的聚酰胺工程塑料。

2.2.5 PA12T/6T和PA12T的原料成本分析

(1) PA12T原料成本的计算方法。

在1吨PA12T中,DDMD的成本(Y_{DDMD1})为 $75 \times 200 \times [1/(366-36)] = 45.45$ 千元/吨,TPA的成本(Y_{TPA})为 $7 \times 166 \times [1/(366-36)] = 3.52$ 千元/吨;故PA12T原料成本(Y_{12T})为 $Y_{DDMD1} + Y_{TPA} = 45.45 + 3.52 = 48.97$ 千元/吨。

(2) PA12T/6T原料成本的计算方法。

①1吨PA12T/6T中含有PA12T的质量(m_{12T})为 $(366-36) \times 1 / [(366-36) + (282-36)] = 0.573$ 吨;其中DDMD的成本(Y_{DDMD2})为 $75 \times 200 \times [0.573 / (366-36)] = 26.05$ 千元/吨,TPA的成本(Y_{TPA1})为 $7 \times 166 \times [0.573 / (366-36)] = 2.02$ 千元/吨。

②1吨PA12T/6T中含有PA6T的质量(m_{6T})为 $(282-36) \times 1 / [(366-36) + (282-36)] = 0.427$ 吨;其中HMDA的成本(Y_{HMDA})为 $18 \times 116 \times [0.427 / (282-36)] = 3.62$ 千元/吨,TPA的成本(Y_{TPA2})为 $7 \times 166 \times [0.427 / (282-36)] = 2.02$ 千元/吨。

③故PA12T/6T原料成本($Y_{12T/6T}$)为: $Y_{DDMD2} + Y_{TPA1} + Y_{HMDA} + Y_{TPA2} = 26.05 + 2.02 + 3.62 + 2.02 = 33.71$ 千元/吨。

(3)与PA12T相比,PA12T/6T的原料成本降幅(C)为 $(1 - Y_{12T/6T} / Y_{12T}) \times 100\% = (1 - 33.71 / 48.97) \times 100\% = 31.2\%$ 。

其中,366、282为PA12T盐、PA6T盐的分子量;36为1个PA12T盐或6T盐反应生成的2个H₂O的分子量;200、166、116为DDMD、TPA、HMDA的分

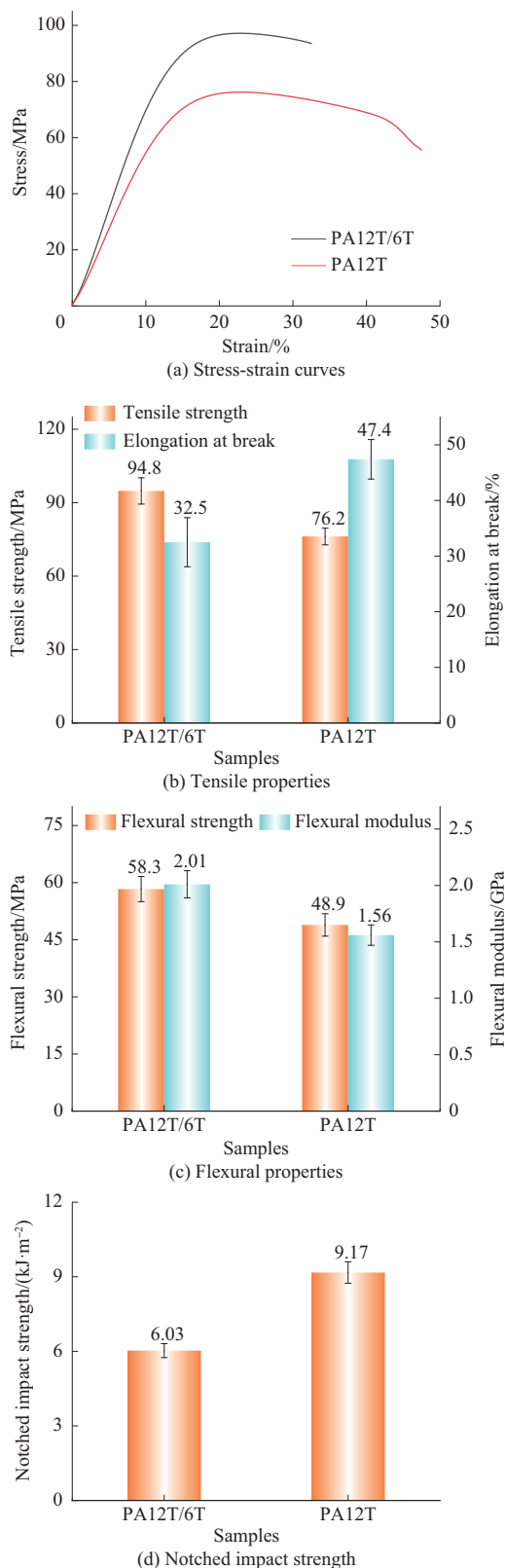


图7 PA12T/6T和PA12T的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of PA12T/6T and PA12T

子量;75、7、18为DDMD、TPA、HMDA的价格(千元/吨),这些价格均为企业报价。

综合上述分析可知,PA12T/6T共聚物的原料成本仅为33.71千元/吨,相较于纯PA12T的48.97千元/吨,成本下降了15.26千元/吨,降幅达31.2%。原料成本的显著下降与产品综合性能的协同提升,可大幅增强PA12T基共聚物的市场竞争力,并进一步拓展其应用领域。

3 结论

(1)本研究以PA12T/6T盐为反应原料,借助DSSP技术成功制备得到粉末形态的PA12T/6T共聚物。系统考察了聚合工艺参数对产物初生态形貌及特性黏数的调控规律,最终优化得到适宜的工艺条件:第一预设温度190℃、第二预设温度220℃、水含量32g/L、抽真空时间0~4h。研究发现,产物特性黏数随第二预设温度升高、水含量增加及抽真空时间延长呈上升趋势;而第一预设温度过高或水含量过多,则易引发产物熔融黏连与黏釜现象。

(2)采用FTIR和¹H-NMR表征了PA12T/6T盐结构,通过计算得到12T盐与6T盐的物质的量比为1:1,与最初设计的比例(物质的量比1:1)一致。

(3)采用FTIR和¹H-NMR表征了PA12T/6T结构,通过计算得到PA6T与PA12T的物质的量比为51:49,与最初设计的比例(物质的量比1:1)基本一致。DSC和TG测试结果表明,PA12T/6T的二次升温的熔点为307℃、起始热分解温度为387℃。力学性能测试结果表明,该共聚酯酰胺的拉伸强度为94.8MPa、断裂伸长率为32.5%、弯曲强度为58.3MPa、缺口冲击强度为6.03kJ/m²。原料成本分析结果显示,PA12T/6T的原料成本仅为33.71千元/吨,相较于纯PA12T降低了15.26千元/吨,降幅达31.2%,显著提升了该类聚酰胺材料的市场竞争力。

参考文献

- [1] WOROCH C P, COX I W, KANAN M W. A semicrystalline furanic polyamide made from renewable feedstocks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(1):697-705.
- [2] LIU B X, ZHANG S, MA L Q, et al. Synthesis, characterization and crystallization kinetics of a bio-based, heat-resistance nylon 5T/10T[J]. RSC Advances, 2023, 13(26):17 874-17 882.
- [3] 任勇,张会萍,张萍,等. 十二碳二元酸菌种发酵工艺优化[J]. 国外医药(抗生素分册), 2024, 45(2):109-114.
- REN Yong, ZHANG Huiping, ZHANG Ping, et al. Optimization of fermentation process of dodecarbon acid bacteria strains[J]. World Notes on Antibiotics, 2024, 45(2):109-114.
- [4] 王晓晨. 聚酰胺关键单体二元胺生产技术进展[J]. 石油化工,

- 2023,52(10):1 461–1 469.
- WANG Xiaochen. Progress in production technology of polyamide key monomer diamine[J]. Petrochemical Technology, 2023, 52(10): 1 461–1 469.
- [5] LIU M Y, LI K F, YANG S H, et al. Synthesis and thermal decomposition of poly(dodecamethylene terephthalamide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5):3 369–3 376.
- [6] 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.
- [7] 黄文蕊, 黄正强, 付鹏, 等. 半芳香尼龙 PA12T 的微波辅助聚合与表征[J]. 化工进展, 2022, 41(1):336–342.
- HUANG Wenrui, HUANG Zhengqiang, FU Peng, et al. Microwave-assisted polymerization and characteristic of semi-aromatic nylon PA12T[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(1):336–342.
- [18] PORFYRIS A D, PAPASPYRIDES C D, RULKENS R, et al. Direct solid state polycondensation of tetra- and hexamethylenediammonium terephthalate: Scaling up from the TGA micro-reactor to a laboratory autoclave[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(29). DOI:10.1002/app.45080.
- [9] PAPASPYRIDES C D, PORFYRIS A D, RULKENS R, et al. The effect of diamine length on the direct solid state polycondensation of semi-aromatic nylon salts[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016, 54(16):2 493–2 506.
- [10] KAMPOURIS E M, PAPASPYRIDES C D. Solid state polyamidation of nylon salts: Possible mechanism for the transition solid-melt [J]. Polymer, 1985, 26(3):413–417.
- [11] 刘民英, 雪冰峰, 付鹏, 等. 一种缩聚尼龙的转鼓反应装置: CN213761845U[P]. 2021-07-23.
- LIU Mingying, XUE Bingfeng, FU Peng, et al. A drum reaction device for condensation polymerization of nylon: CN213761845U [P]. 2021-07-23.
- [12] 刘民英, 雪冰峰, 付鹏, 等. 一种长碳链半芳香尼龙的合成方法: CN112321820B[P]. 2022-07-19.
- LIU Mingying, XUE Bingfeng, FU Peng, et al. A synthesis method for long-chain semi-aromatic nylon: CN112321820B[P]. 2022-07-19.
- [13] 雪冰峰, 张焱, 张世元, 等. 直接固相聚合法制备聚酰胺 PA12T 及性能表征[J]. 化工进展, 2025, 44(3):1 559–1 569.
- XUE Bingfeng, ZHANG Ye, ZHANG Shiyuan, et al. Preparation and characterization of polyamide PA12T by direct solid state polymerization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(3):1 559–1 569.
- [14] 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.
- [15] 王棒棒. 尼龙 66 盐固相聚合过程、机理及产物结晶结构研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- WANG Bangbang. Study on solid-state polymerization process, mechanism and crystal structure of nylon 66 salt[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
-
- (上接第 49 页)
- [16] KUBERSKÝ P, ALTŠMÍD J, HAMÁČEK A, et al. An electrochemical NO₂ sensor based on ionic liquid: Influence of the morphology of the polymer electrolyte on sensor sensitivity[J]. Sensors, 2015, 15(11):28 421–28 434.
- [17] KUBERSKÝ P, SYROVÝ T, HAMÁČEK A, et al. Towards a fully printed electrochemical NO₂ sensor on a flexible substrate using ionic liquid based polymer electrolyte[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209:1 084–1 090.
- [18] YAO X B, QIN W D, HUN Q K, et al. Fabrication and performance study of 3D-printed ceramic-in-gel polymer electrolytes[J]. Gels, 2025, 11(7). DOI:10.3390/gels11070534.
- [19] LI S P, LIU H, ZHU Z C, et al. Voltage response of three ionic polymer pressure sensors based on ion migration at different ambient humidities[J]. Smart Materials and Structures, 2021, 30(2). DOI:10.1088/1361-665x/abcca1.
- [20] YAN F Y, MUKHERJEE K, MARONCELLI M, et al. Infrared spectroscopy of Li⁺ solvation in EmimBF₄ and in propylene carbonate: Ab initio molecular dynamics and experiment[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126(46):9 643–9 662.
- [21] LEE T, SANZOGNI A V, BURN P L, et al. Evolution and morphology of thin films formed by solvent evaporation: An organic semiconductor case study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(36):40 548–40 557.
- [22] EMON M O F, LEE J, CHOI U H, et al. Characterization of a soft pressure sensor on the basis of ionic liquid concentration and thickness of the piezoresistive layer[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(15):6 076–6 084.
- [23] MOLINARI N, MAILLOA J P, KOZINSKY B. Effect of salt concentration on ion clustering and transport in polymer solid electrolytes: A molecular dynamics study of PEO-LiTFSI[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(18):6 298–6 306.