

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.006

基于1,4-丁二胺的半芳香族聚酰胺4T/4I合成及性能

刘冰肖¹, 马立群¹, 王斌权¹, 罗亨京¹, 魏思田¹, 王忠强², 张研¹, 刘欣珊¹, 李梦军¹

(1. 太原工业学院, 山西省聚酰胺工程技术创新中心, 太原 030051; 2. 广东中塑新材料股份有限公司, 广东东莞 523879)

摘要: 半芳香族聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)的熔融温度超过热分解起始温度, 无法熔融加工。针对此问题, 本文以1,4-丁二胺、对苯二甲酸和间苯二甲酸为主要原料, 采用成盐+缩聚法成功制备出可熔融成型的聚对苯二甲酰/间苯二甲酰丁二胺(PA4T/4I)共聚物。采用傅里叶变换红外光谱与核磁共振波谱对共聚物的化学结构进行了确认。系统研究了聚间苯二甲酰丁二胺(PA4I)链段含量对共聚物热性能、透光率及耐溶剂性的影响规律, 同时利用热降解动力学分析对共聚物和PA4I的热降解机理进行了研究。结果表明, 当PA4I链段物质的量分数不高于50%时, PA4T/4I共聚物具有一定的结晶能力, 同时具有良好的耐溶剂性。随PA4I链段含量增加, 熔融温度逐渐降低而热降解起始温度无明显变化。当PA4I链段物质的量分数达到60%及以上时, 共聚物呈现非晶态结构, 耐溶剂性明显变差, 但其透光率显著提升, 纯PA4I在550 nm处透光率达到90%, 可作为透明材料使用。这是由于非对称PA4I链段的引入, 对聚合物的规整性及分子间作用力综合影响所致。PA4I物质的量分数为50%时, PA4T/4I展现出优异的耐热性、耐溶剂性及宽加工窗口, 在电子、新能源汽车、光学等领域具有广阔应用前景, 另外, 其与PA4I的热降解过程分别遵循F₁型和F₂型降解机理。

关键词: 耐热性材料; 半芳香族聚酰胺; 聚对苯二甲酰/间苯二甲酰丁二胺; 透明性; 耐溶剂性; 热降解动力学

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0051-09

Synthesis and properties of semi-aromatic polyamide 4T/4I based on 1,4-butanediamine

LIU Bingxiao¹, MA Liqun¹, WANG Binqun¹, LUO Hengjing¹, WEI Sitian¹, WANG Zhongqiang², ZHANG Yan¹,
LIU Xinshan¹, LI Mengjun¹

(1. Shanxi Center of Technology Innovation for Polyamide Materials, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030051, China; 2. Guangdong Sino-plast Advanced Material Co., Ltd., Dongguan 523879, China)

Abstract: The melting temperature of semi-aromatic poly(terephthalamide butylene)(PA4T) exceeds its onset temperature of thermal decomposition, rendering it impossible to be processed by melting. To address this issue, a melt-processable poly(terephthalamide/isophthalamide butylene) (PA4T/4I) copolymer was successfully prepared using 1, 4-butanediamine, terephthalic acid, and isophthalic acid as the primary raw materials via a salt-forming and polycondensation method. The chemical structure of the copolymer was confirmed using Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The influences of the poly(isophthalamide butylene) (PA4I) segment content on the thermal properties, light transmittance, and solvent resistance of the copolymer were systematically investigated. Meanwhile, the thermal degradation mechanisms of the copolymer and PA4I were also studied through thermal degradation kinetics analysis. The results indicate that when the molar fraction of PA4I segments is no higher than 50%, the copolymer has a certain crystallization ability and simultaneously possesses good solvent resistance. As the molar fraction of PA4I segments increases, the melting temperature gradually decreases while the onset temperature of thermal decomposition shows no significant change. When the molar fraction of PA4I segments is not less than 60%, the copolymer exhibits an amorphous structure, with a notable decline in solvent resistance, while its light transmittance significantly increases, the pure

基金项目: 太原市关键核心技术攻关“揭榜挂帅”项目(2024TYJB0145), 山西省基础研究计划资助项目(202303021222305), 太原工业学院人才引进博士(博士后)科研资助项目(2022KJ044)

通信作者: 刘冰肖, 博士, 主要从事生物基材料开发

收稿日期: 2026-03-11

引用格式: 刘冰肖, 马立群, 王斌权, 等. 基于1,4-丁二胺的半芳香族聚酰胺4T/4I合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 51-59.

LIU Bingxiao, MA Liqun, WANG Binqun, et al. Synthesis and properties of semi-aromatic polyamide 4T/4I based on 1, 4-butanediamine [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 51-59.

PA4I has a light transmittance of 90% at 550 nm, which can be utilized as a transparent material. This is attributed to the combined effects of introducing asymmetric PA4I segments on the regularity of the polymer and its intermolecular forces. When the molar fraction of PA4I segments is 50%, PA4T/4I demonstrates excellent heat resistance, solvent resistance, and a wide processing window, thus offering broad application prospects in fields such as electronics, new energy vehicles, and optics. In addition, the thermal degradation processes of PA4T/4I with 50 mol% PA4I segments and PA4I follow F_1 -type and F_2 -type degradation mechanisms, respectively.

Keywords : heat-resistant material ; semi-aromatic polyamide ; poly(terephthalamide/isophthalamide butylene) (PA4T/4I) ; transparency ; solvent resistance ; thermal degradation kinetics

聚酰胺因分子链具有良好的规整性,且链间存在较强的氢键相互作用,展现出卓越的物理力学性能^[1-2]。目前,工业上应用最为广泛的聚酰胺品种为脂肪族聚己内酰胺与聚己二酰己二胺。然而,在新能源汽车电机系统、高频电子基板等领域向高功率化快速发展的背景下,相关器件对高分子材料的耐热性能提出了更为严苛的要求^[3-5]。传统脂肪族聚酰胺的热性能已难以适配现代高端产业的发展需求。

半芳香族聚酰胺是在分子主链中引入了耐热性苯环结构,一般由芳香族二胺和脂肪族二酸或脂肪族二胺和芳香族二酸缩聚得到^[6-8],其具有独特的分子链结构,兼具高熔点、优异耐化学性、良好强度与刚性,综合性能突出^[9-12]。目前,已经实现产业化应用的半芳香族耐热聚酰胺主要包括聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)、聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)的共聚物、聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)和聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)。而聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)因分子链更短,具备更加优异的耐热性能,近年来受到关注。但纯PA4T热分解起始温度低于熔融温度,无可加工窗口,难以通过熔融成型实现应用^[13]。

基于上述研究背景,本文将空间位阻较大、柔性较好的聚间苯二甲酰丁二胺(PA4I)链段引入PA4T主链中,成功制备出一系列不同PA4I链段含量的聚对苯二甲酰/间苯二甲酰丁二胺(PA4T/4I)共聚物,为PA4T基耐热性聚酰胺的熔融加工提供了可能性。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)与核磁共振波谱(NMR)对PA4T/4I及PA4I的化学结构进行表征与确认;通过差示扫描量热分析(DSC)、热重(TG)分析、紫外分光光度及耐溶剂性测试,系统研究了PA4I链段含量对聚合物热性能、透光率及耐溶剂性能的影响规律。热降解动力学可通过不同升温速率下的热分析研究,深入阐明聚合物的热降解机理,为其工程化制备与热化学转化资源化利用提供关键理论支撑与实用技术依据。在此基础上,采用

Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)方法、Flynn-Wall-Ozawa(FWO)方法和Tang方法计算了聚合物的热降解活化能,并通过Coats-Redfern法探究其热降解反应机理。本研究旨在为PA4T基半芳香族耐高温聚酰胺的结构设计与应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,4-丁二胺:纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司;

氯代三氟乙酸:纯度99.5%,上海麦克林生化科技有限公司;

间苯二甲酸、对苯二甲酸:纯度 $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

二甲基亚砷、甲醇、苯:分析纯,天津市北辰方正试剂厂;

N,N-二甲基甲酰胺:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

浓硫酸:分析纯,南通瑞翔新材料有限公司;

离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器及设备

高温高压聚合反应釜:XSF型号,威海行雨化工机械有限公司;

FTIR仪:Thermo Nicolet iS50,美国Thermo Fisher Scientific公司;

NMR仪:DPX-400,德国Bruker公司;

DSC仪:Q20,美国TA公司;

紫外分光光度计:UV-3900,日本Hitachi公司;

TG分析仪:Q2000,美国TA公司。

1.3 PA4T/4I盐和PA4I盐的制备

将1,4-丁二胺、对苯二甲酸、间苯二甲酸以及去离子水按照表1配比加入三口烧瓶中,开启搅拌。随后将反应体系的温度升温到80℃以上,在此温度下恒温反应2 h。反应结束后调节体系pH值至6.5~7.0,再将反应液转移至真空干燥箱中干燥,得到PA4T/4I盐与PA4I盐。

表1 PA4T/4I和PA4I的原料配比
Tab. 1 Ratio of raw materials for PA4T/4I and PA4I

Samples	$n(1,4\text{-butanediamine})/\text{mol}$	$n(\text{Terephthalic acid})/\text{mol}$	$n(\text{Isophthalic acid})/\text{mol}$	Mass fraction of water/%
PA4T/4I-7:3	1	0.7	0.3	30
PA4T/4I-6:4	1	0.6	0.4	30
PA4T/4I-5:5	1	0.5	0.5	30
PA4T/4I-4:6	1	0.4	0.6	30
PA4T/4I-3:7	1	0.3	0.7	30
PA4T/4I-2:8	1	0.2	0.8	30
PA4T/4I-1:9	1	0.1	0.9	30
PA4I	1	0	1	30

Note: n is amount of substance.

1.4 PA4T/4I和PA4I的制备

分别称取PA4T/4I盐与PA4I盐,与适量去离子水一同加入高温高压聚合反应釜内,开启搅拌,通入氮气吹扫5 min。按设定程序升温至约230 °C,控制聚合釜内的压力稳定在2.0 MPa,在此温度和压力下持续反应1 h。随后将体系缓慢泄压至常压,并同步升温至265 °C。之后开启真空系统,在设定温度与真空度下恒温恒压继续反应3 h,反应完成后分别制得PA4T/4I与PA4I。

1.5 测试与表征

FTIR测试:分别称取适量PA4T/4I盐、PA4I盐与PA4T/4I、PA4I粉末,与干燥溴化钾均匀混合并研磨,混合物经压片制成薄片状样品后,置于FTIR仪中,在4 000~500 cm^{-1} 扫描范围内进行测试,测试模式为透射模式。

NMR测试:分别取少量PA4T/4I与PA4I样品,溶解于氘代三氟乙酸中,将所得溶液置于NMR仪中进行测试,频率为400 MHz。

DSC测试:分别称取3~5 mg的PA4T/4I与PA4I样品于坩埚中,在氮气氛围下进行测试,先以40 °C/min的升温速率升至聚合物熔融温度或黏流温度以上,恒温3 min以消除热历史;随后以20 °C/min速率降温至30 °C,并恒温3 min;最后再以20 °C/min速率二次升温至聚合物熔融温度或黏流温度以上,记录二次升温曲线。

紫外分光光度计测试:测试波长范围设定为200~800 nm,扫描速率为600 nm/min,采样间隔设定为0.5 nm,记录样品透光率数据。

耐溶剂性测试:分别取适量PA4T/4I及PA4I样品,将其分别置于二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺、浓硫酸、甲醇及苯等测试溶剂中,在室温条件下静置48 h,观察并记录样品的溶解情况。

TG测试:分别取适量PA4T/4I及PA4I样品置于

坩埚内,在氮气气氛中,分别以5、10、20、30 °C/min的升温速率从常温升温至700 °C,记录各升温速率下样品的TG与DTG曲线。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1a和图1b分别是PA4T/4I盐、PA4I盐和PA4T/4I、PA4I聚合物的FTIR谱图。在图1a中,2 400~3 200 cm^{-1} 范围内出现的宽吸收峰对应— NH_3^+ 的特征吸收带,1 550 cm^{-1} 与1 546 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应PA4T/4I盐及PA4I盐中— COO^- 的特征振动,上述特征峰的出现直接证实PA4T/4I盐和PA4I盐均已成功制备。从图1b可以看出,2 931 cm^{-1} 处的吸收峰对应C—N伸缩振动,2 862 cm^{-1} 处的吸收峰归属于C—H伸缩振动;1 634 cm^{-1} 处出现典型

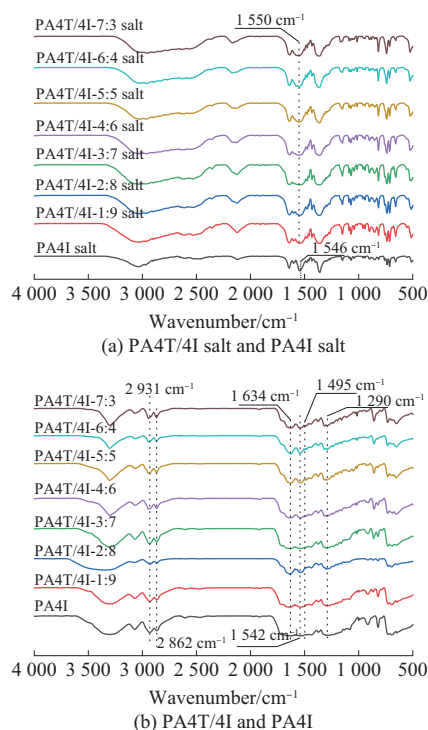


图1 PA4T/4I盐、PA4I盐和PA4T/4I、PA4I的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of PA4T/4I salt, PA4I salt, and PA4T/4I, PA4I

的酰胺 I 带,对应 C=O 伸缩振动,1 542 cm^{-1} 处为酰胺 II 带,由 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动导致,1 495 cm^{-1} 与 1 290 cm^{-1} 处的吸收峰则分别对应酰胺 III 带(C—N 伸缩)与酰胺 IV 带(C—CO 伸缩)。以上一系列特征吸收峰的位置与目标结构高度吻合,充分证明 PA4T/4I 和 PA4I 已成功合成。

2.2 核磁共振氢谱(^1H NMR)分析

图 2 为 PA4T/4I 及 PA4I 的 ^1H NMR 谱图。如图 2 所示,化学位移 $\delta=7.86$ 处的特征峰归属于对苯二甲酸苯环上的氢(T 位); $\delta=3.62$ 和 $\delta=1.81$ 处的吸收峰,分别对应 1,4-丁二胺中与酰胺基团相邻的 α -碳上的氢(a 位)和 β -碳上的氢(b 位)。对于间苯二甲酸结构单元, $\delta=8.32$, $\delta=7.99$ 及 $\delta=7.61$ 处的吸收峰可明确指认为其苯环上的三类氢原子,依次对应两个羧基间的芳氢(c 位)、羧基邻位芳氢(d 位)及苯环间位芳氢(e 位)。这一结果进一步确证了 PA4T/4I 及 PA4I 的化学结构。

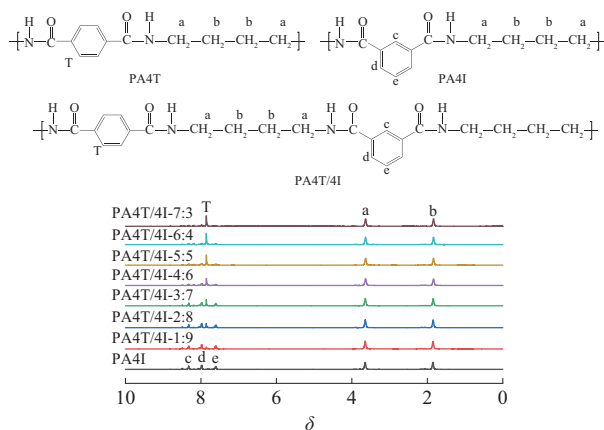


图 2 PA4T/4I 和 PA4I 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of PA4T/4I and PA4I

2.3 DSC 分析

图 3 为 PA4T/4I 和 PA4I 的 DSC 二次升温曲线。由图 3 可以看出,随着聚合物中 PA4I 链段含量的提升,聚合物的熔融温度逐步降低;当 PA4I 链段物质的量分数达到 60% 及以上时,熔融曲线中不再出现熔融峰。这与聚合物链段结构的规整性密切相关,当聚合物中 PA4T 结构含量较大时,对苯二甲酸的 1,4-对位取代结构可赋予分子链高度的对称性与规整度,促进了链段的紧密有序堆砌,从而表现出结晶行为。相反,PA4I 中间苯二甲酸的 1,3-间位取代结构,具有空间排布不对称性,分子链规整度较差,酰胺基团之间的空间位阻较大,分子链呈现弯折和扭曲,抑制了结晶过程。因此,随着 PA4I 链段含量

不断增加,体系结晶能力持续减弱,熔融温度降低;当 PA4I 物质的量分数达到 60% 及以上时,体系转变为无熔融峰的无定形结构。

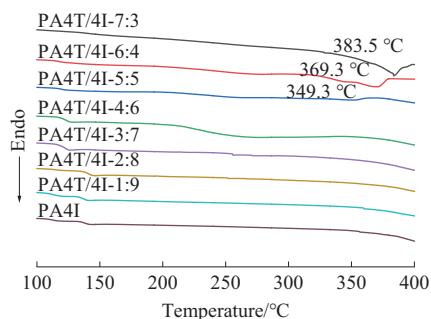


图 3 PA4T/4I 和 PA4I 的 DSC 二次升温曲线

Fig. 3 DSC secondary heating curves of PA4T/4I and PA4I

2.4 TG 分析

图 4 为 PA4T/4I 和 PA4I 的 TG 曲线。不同样品的热降解外推起始温度列于表 2。从表 2 可以看出,PA4I 链段的引入并未对聚合物的热降解外推起始温度造成明显影响。结合 2.3 中聚合物熔融温度分析,可以看出,当 PA4I 链段物质的量分数为 50% 时,聚合物具有较高的熔融温度(349.3 $^{\circ}\text{C}$),可满足耐高温聚酰胺使用场景的要求,同时具有较宽的加工窗口。

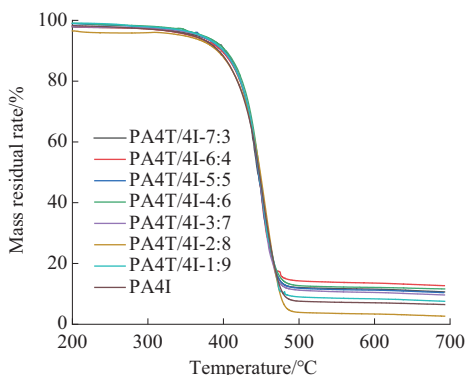


图 4 PA4T/4I 和 PA4I 的 TG 曲线

Fig. 4 TG curves of PA4T/4I and PA4I

表 2 PA4T/4I 和 PA4T 的热降解外推起始温度

Tab. 2 Extrapolated onset temperatures of thermal degradation for PA4T/4I and PA4T

Samples	Extrapolated onset temperatures/ $^{\circ}\text{C}$
PA4T/4I-7:3	421.22
PA4T/4I-6:4	419.56
PA4T/4I-5:5	420.31
PA4T/4I-4:6	422.98
PA4T/4I-3:7	420.56
PA4T/4I-2:8	417.85
PA4T/4I-1:9	420.73
PA4I	418.53

2.5 紫外-可见光透光率分析

图5为PA4I/4T与PA4I的紫外-可见光透光率曲线。在波长为550 nm处(人眼最为敏感),PA4T/4I-7:3、PA4T/4I-5:5、PA4T/4I-3:7和纯PA4I的透光率依次为70%、82%、88%和90%。结果表明,随体系中PA4I链段含量升高,材料在可见光区的透光率呈明显上升趋势。这一变化源于PA4I链段的引入降低了分子链规整性,抑制了结晶过程,进而提升光学透过性能。该规律与前文DSC的结晶行为分析结果相一致。纯PA4I在550 nm处透光率可达90%,具备优异的透明性。

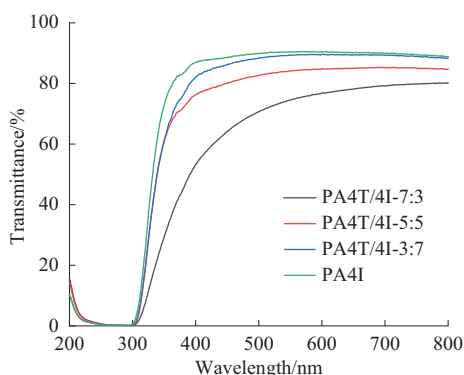


图5 PA4T/4I和PA4I的紫外-可见光透光率

Fig. 5 UV-Vis transmittance of PA4T/4I and PA4I

2.6 耐溶剂性分析

PA4T/4I和PA4I的耐溶剂性测试结果见表3。从表3可知,当共聚物中PA4I链段的物质的量分数不高于50%时,PA4T/4I具有良好的耐溶剂性,只溶于浓硫酸,不溶于其他常规的溶剂;当PA4I链段物质的量分数达到70%时,对应共聚物制品在二甲基亚砆和 N,N -二甲基甲酰胺中出现溶胀现象。这与聚合物的结晶性和分子链结构密切相关。当共聚物中具有良好规整性的PA4T链段含量较高时,致密的晶区结构可以有效阻挡溶剂渗透,因此仅溶于浓硫酸而不溶于其他常规溶剂。然而,当PA4I链段物质的量分数达到70%时,DSC已证实PA4T/4I转

表3 PA4T/4I和PA4I的耐溶剂性

Tab. 3 Solvent resistance of PA4T/4I and PA4I

Solvent	PA4T/4I-7:3	PA4T/4I-5:5	PA4T/4I-3:7	PA4I
dimethyl sulfoxide	-	-	+-	+
N,N -dimethylformamide	-	-	+-	+
concentrated sulfuric acid	+	+	+	+
methanol	-	-	-	-
benzene	-	-	-	-

Notes: "+" indicates solubility; "-" indicates insolubility; "+-" indicates swelling.

变为无定形结构:分子链间距增大,为二甲基亚砆、 N,N -二甲基甲酰胺溶剂分子提供了扩散通道,导致溶胀甚至溶解的现象。此外,可以发现透明性PA4I不溶于甲醇,具有良好的耐醇性。

2.7 热降解动力学分析

本文采用KAS、FWO和Tang等无模型方法,结合Coats-Redfern(CR)模型拟合方法,对兼具良好耐热性和较宽加工窗口的PA4T/4I-5:5和PA4I两种样品的热降解动力学进行分析研究。

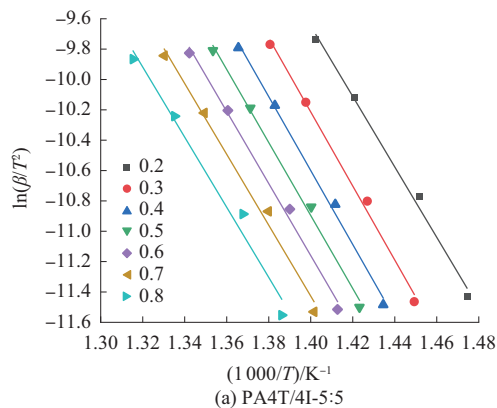
2.7.1 KAS法

KAS法计算方程见式(1)^[14-15]。

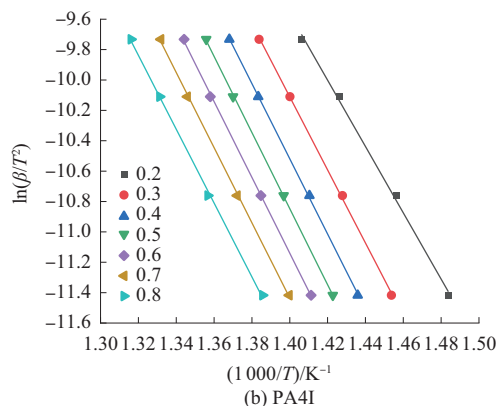
$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中: β 为升温速率; α 为转化率; $g(\alpha)$ 为热降解机理函数; A 为指前因子; R 为气体常数; E 为热降解活化能值; T 为不同反应程度对应的温度。

以 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1000/T$ 作图,对同一转化率下,不同升温速率对应的值进行拟合,如图6所示。拟合直线的决定系数列于表4。可以看出,拟合直线的决定系数均不低于0.98,说明KAS方法适合用于分



(a) PA4T/4I-5:5



(b) PA4I

图6 不同转化率下PA4T/4I-5:5和PA4I的KAS法等效转化曲线

Fig. 6 KAS equivalent conversion curves of PA4T/4I-5:5 and PA4I at different conversion rates

表 4 由 KAS,FWO 和 Tang 方法计算得到的 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 的热降解活化能
Tab. 4 Thermal degradation activation energies of PA4T/4I-5:5 and PA4I calculated by the KAS,FWO, and Tang methods

Conversion rate/%	PA4T/4I-5:5						PA4I					
	KAS		FWO		Tang		KAS		FWO		Tang	
	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	R^2	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	R^2	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	R^2	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	R^2	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	R^2	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	R^2
20	192.97	0.99	194.50	0.99	193.30	0.99	181.43	0.99	183.47	0.99	181.77	0.99
30	202.65	0.99	203.88	0.99	202.97	0.99	199.87	0.99	202.10	0.99	201.13	0.99
40	202.31	0.99	203.68	0.99	202.64	0.99	205.85	0.99	208.14	0.99	207.35	0.99
50	199.90	0.99	201.49	0.99	200.24	0.99	208.32	0.99	210.63	0.99	209.86	0.99
60	197.30	0.99	199.10	0.99	197.65	0.99	207.39	0.99	209.69	0.99	208.77	0.99
70	194.06	0.99	196.12	0.99	194.42	0.99	205.73	0.99	208.01	0.99	206.901	0.99
80	192.09	0.98	194.37	0.98	192.46	0.98	202.12	0.99	204.36	0.99	202.95	0.99
Average value	197.33		199.02		197.67		201.53		203.77		202.68	

Notes: E is thermal degradation activation energy; R^2 is coefficient of determination.

析 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 的降解动力学^[16-17]。PA4T/4I-5:5 和 PA4I 的降解活化能可由拟合直线的斜率计算得到,其值也列于表 4。经 KAS 计算得到的 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 平均活化能值分别为 197.33 kJ/mol 和 201.53 kJ/mol。

2.7.2 FWO 法

FWO 法计算公式见式(2)^[18-19]。

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{g(\alpha)R} - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (2)$$

根据式(2),以 $\lg \beta$ 对 $1000/T$ 作图,如图 7 所示。从图 7 可以发现,拟合后的直线具有较高的决定系数 $R^2(\geq 0.98)$,表 4)。聚合物的降解活化能值可由拟合直线斜率计算得到,其值列于表 4^[20-21]。由 FWO 法计算得到的 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 平均活化能值分别为 199.02 kJ/mol 和 203.77 kJ/mol,其值与 KAS 方程计算得到的降解活化能相近。

2.7.3 Tang 法

Tang 法的计算公式见式(3)^[22-24]。

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.1894661}} \right) = \ln \left[\frac{AE}{g(\alpha)R} \right] + 3.65041 - 1.894661 \ln E - \frac{1.001450E}{RT} \quad (3)$$

根据式(3),以 $\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.1894661}} \right)$ 对 $1000/T$ 作图,如图 8 所示。同样,拟合直线具有较高的 $R^2(\geq 0.98)$ 。通过拟合直线斜率可以计算不同转化率下 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 对应的热降解活化能,其值列于表 4。由 Tang 计算得到的 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 平均活化能值分别为 197.67 kJ/mol 和 202.68 kJ/mol。

经对比,上述三种方法(KAS、FWO 和 Tang)计算得到的 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 的热降解活化能平均

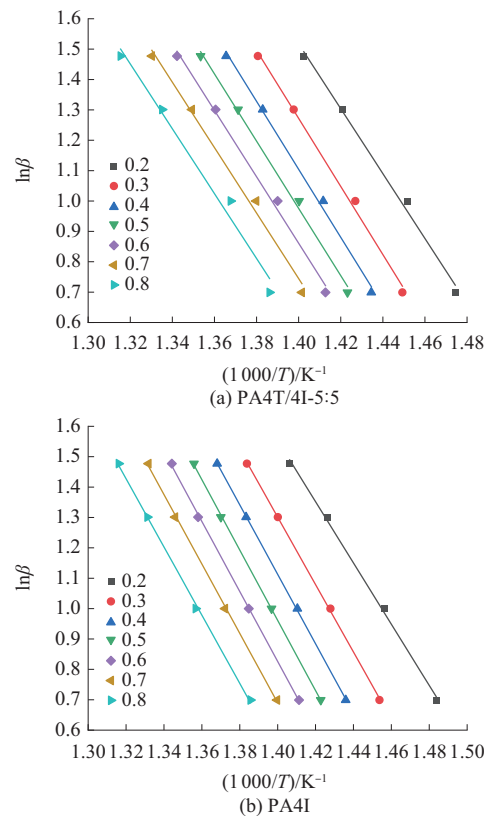


图 7 不同转化率下 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 的 FWO 法等效转化曲线
Fig. 7 FWO equivalent conversion curves of PA4T/4I-5:5 and PA4I at different conversion rates

值相近。进一步说明了这三种方法适合被用来计算和分析 PA4T/4I-5:5 和 PA4I 的降解活化能。

2.7.4 Coats-Redfern 法

Coats-Redfern 法计算公式见式(4)^[25-26]。

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{E\beta} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

常见的机理函数 $g(\alpha)$ 见表 5。当 $g(\alpha)$ 确定时,以 $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} - \frac{1000}{T}$ 作图。根据对应拟合直线的斜

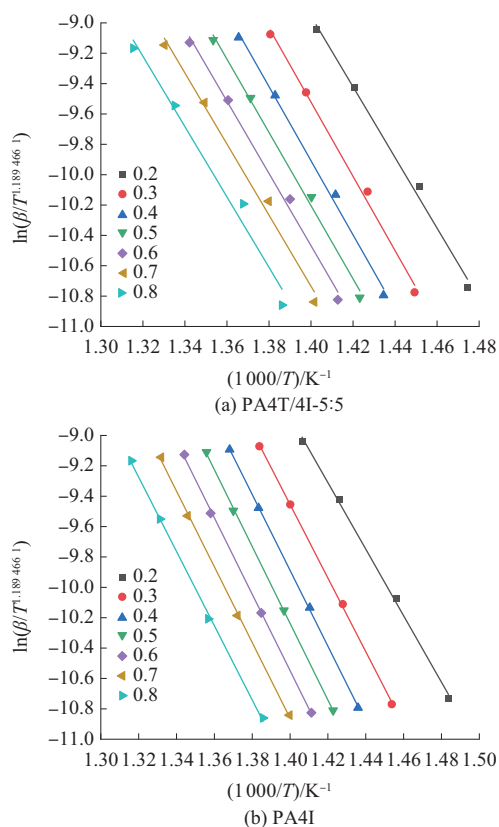


图8 不同转化率下PA4T/4I-5:5和PA4I的Tang法等效转化曲线
Fig. 8 Tang equivalent conversion curves of PA4T/4I-5:5 and PA4I at different conversion rates

率可以求出不同降解机理函数所对应的活化能值^[27]。由Coats-Redfern法计算得到PA4T/4I-5:5和PA4I不同机理函数所对应的降解活化能值列

表5 常见的机理函数 $g(\alpha)$

Tab. 5 Common mechanism functions $g(\alpha)$

Solid-state processes	Symbol	$g(\alpha)$
Nucleation and growth[Avrami-Erofeev, eq.(1)]	A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleation and growth[Avrami-Erofeev, eq.(2)]	A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Nucleation and growth[Avrami-Erofeev, eq.(3)]	A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Phase-boundary-controlled reaction (one-dimensional movement)	R_1	α
Phase-boundary-controlled reaction (contracting area)	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Phase-boundary-controlled reaction (spherical symmetric contraction)	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
One-dimensional diffusion	D_1	α^2
Two-dimensional diffusion (Valensi equation)	D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Three-dimensional diffusion (Jander equation)	D_3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein equation)	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Random nuclearization, each particle generates one nucleus	F_1	$-\ln(1-\alpha)$
Random nuclearization, each particle generates two nucleus	F_2	$-[1-(1-\alpha)^{-1}]$
Random nuclearization, each particle generates three nucleus	F_3	$-[1-(1-\alpha)^{-2}]/2$
Power law ($m=2$)	P_2	$\alpha^{1/2}$
Power law ($m=3$)	P_3	$\alpha^{1/3}$
Power law ($m=4$)	P_4	$\alpha^{1/4}$

Notes: eq.(1), eq.(2), and eq.(3) denote the square root, cube root, and fourth root of $-\ln(1-\alpha)$ in equations, respectively; m represents the order of the power law model.

于表6^[28]。

从表6可以发现,在机理函数类型为 F_1 时,PA4T/4I-5:5的热降解表观活化能为188.27 kJ/mol ($R^2=0.99$),机理函数类型为 F_2 时,PA4I的热降解表观活化能为222.56 kJ/mol ($R^2=0.99$),与前文利用KAS、FWO和Tang法计算得到的降解活化能值接近。由此表明,在惰性气氛下,PA4T/4I-5:5与PA4I的热降解过程分别符合 F_1 型(随机成核模型,单活性中心)与 F_2 型(随机成核模型,双活性中心)降解机理。

3 结论

本文以1,4-丁二胺、对苯二甲酸和间苯二甲酸为主要聚合单体,采用成盐+缩聚法合成了可熔融加工的PA4T/4I,对其化学结构、热性能、透光率、耐溶剂性以及热降解动力学机理进行了研究。研究结果发现,随着PA4I链段含量的逐步提升,聚合物逐渐从结晶形态向无定型形态转变,耐溶剂性逐渐变差,透光率逐渐变好。这归因于非对称PA4I链段对共聚物的分子链规整性及分子间作用力的协同影响。PA4T/4I-5:5展现出优异的耐热性、耐溶剂性及宽加工窗口,在电子、新能源汽车、光学等领域展现出良好的应用潜力。PA4I在550 nm处透光率为90%,可作为透明材料使用。PA4T/4I-5:5与PA4I的热降解过程分别遵循 F_1 型与 F_2 型降解机理。

表6 PA4T/4I-5:5和PA4I在10 °C/min升温速率下的热降解表观活化能

Tab. 6 Apparent activation energy for thermal degradation of PA4T/4I-5:5 and PA4I at a heating rate of 10 °C/min

Symbol of $g(\alpha)$	PA4T/4I-5:5		PA4I	
	E	R^2	E	R^2
A ₂	88.24	0.99	72.81	0.99
A ₃	54.89	0.99	44.59	0.99
A ₄	38.22	0.99	30.49	0.99
R ₁	130.32	0.99	108.16	0.99
R ₂	157.01	0.99	130.84	0.99
R ₃	166.91	0.99	139.26	0.99
D ₁	272.44	0.99	228.16	0.99
D ₂	305.37	0.99	256.12	0.99
D ₃	345.62	0.99	290.34	0.99
D ₄	318.67	0.99	267.43	0.99
F ₁	188.27	0.99	157.43	0.99
F ₂	264.78	0.98	222.56	0.98
F ₃	358.06	0.95	302.01	0.96
P ₂	59.26	0.99	48.17	0.99
P ₃	35.57	0.99	28.17	0.99
P ₄	23.73	0.99	18.17	0.98

参考文献

- [1] 陈帅. 热塑性聚酰胺6弹性体的制备及其3D打印发泡成型研究[D]. 福州: 福建理工大学, 2025.
CHEN Shuai. Synthesis of thermoplastic polyamide-6 elastomers for 3D printing and supercritical CO₂ foaming applications[D]. Fuzhou: Fujian University of Technology, 2025.
- [2] LEE J A, KIM J Y, AHN J H, et al. Current advancements in the bio-based production of polyamides[J]. Trends in Chemistry, 2023, 5(12):873–891.
- [3] AI T H, FENG W T, ZOU G J, et al. High-performances biobased semi-aromatic polyamide 10T copolymerized with silicone monomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(15a16). DOI:10.1002/app.50266.
- [4] ZOU G J, WANG P L, FENG W T, et al. Poly(decamethylene terephthalamide) copolymerized with long-chain alkyl dodecanedioic acid: Toward bio-based polymer and improved performances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(31). DOI:10.1002/app.46531.
- [5] YANG K J, LIU Y L, ZHENG Z K, et al. Synthesis and thermal degradation mechanism of a semi-aromatic copolyamide from renewable sources[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 203. DOI:10.1016/j.polydegradstab.2022.110089.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 杨锐, 张须臻. 半芳香族聚酰胺 PA6I/6T 熔纺纤维的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3):118–126.
YANG Rui, ZHANG Xuzhen. Preparation and properties of semi-aromatic polyamide PA6I/6T melt spun fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3):118–126.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 曹洪铭. 耐高温共聚酰胺 PA4T/46 的合成及热稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
CAO Hongge. Preparation and thermal stability of heat-resistant copolyamide PA4T/46[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.
- [14] NATARAJAN M, MURUGAVEL S C. Thermal stability and thermal degradation kinetics of bio-based epoxy resins derived from cardanol by thermogravimetric analysis[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(8):3 319–3 340.
- [15] 张晓宇, 贾旭宏, 丁思婕, 等. 低气压下民航客机机舱壁板材料的热解动力学[J]. 复合材料学报, 2024, 41(4):1 840–1 851.
ZHANG Xiaoyu, JIA Xuhong, DING Sijie, et al. Pyrolysis kinetics of cabin panel materials for civil aircraft at low ambient pressure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1 840–1 851.
- [16] AMINI E, SAFDARI M S, WEISE D R, et al. Pyrolysis kinetics of live and dead wildland vegetation from the Southern United States[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 142. DOI:10.1016/j.jaap.2019.05.002.
- [17] 李沫杉, 田宜水, 胡二峰, 等. 沼渣热解动力学、热力学分析及热解产物特性研究[J]. 太阳能学报, 2022, 43(6):226–233.
LI Moshan, TIAN Yishui, HU Erfeng, et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic analysis of biogas residue and its pyrolysis product characteristics research[J]. Acta Energetica Sinica, 2022, 43(6):226–233.
- [18] 李国通, 张玉明, 熊青安, 等. 典型农林类生物质热解油裂解反应特性对比及其动力学研究[J]. 煤炭学报, 2023, 48(6):2 441–2 452.
LI Guotong, ZHANG Yuming, XIONG Qing'an, et al. Comparison

- tive study on thermal cracking behaviors and kinetics of two typical lignocellulosic biomass pyrolysis oils[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(6):2 441–2 452.
- [19] 黄年华,张强,李治华.含磷阻燃共聚酯的热降解动力学及耐热性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2007, 35(11):48–51.
- HUANG Nianhua, ZHANG Qiang, LI Zhihua. Study on the thermal degradation kinetics and heat resistance of phosphorus containing flame retardant copolyester[J]. *Engineering Plastics Application*, 2007, 35(11):48–51.
- [20] 段一航,高宁博,全翠.水热处理对含油污泥热解特性及动力学影响[J]. *化工进展*, 2023, 42(2):603–613.
- DUAN Yihang, GAO Ningbo, QUAN Cui. Effect of hydrothermal treatment on pyrolysis characteristics and kinetics of oily sludge [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(2): 603–613.
- [21] 刘维燥,胡金鹏,刘清才,等.硫酸铵与钛酸钙焙烧动力学[J]. *化工进展*, 2021, 40(8):4 624–4 630.
- LIU Weizao, HU Jinpeng, LIU Qingcai, et al. Roasting kinetics of ammonium sulfate and calcium titanate[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(8):4 624–4 630.
- [22] DOĞAN F, KAYA İ, BİLİCİ A. Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(1/2):79–86.
- [23] LI C R, TANG T B. A new method for analysing non-isothermal thermoanalytical data from solid-state reactions[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 325(1):43–46.
- [24] 李博文,段文军,王钧涵,等.高炉渣基沸石分子筛的CO₂吸脱附动力学特性[J]. *中国冶金*, 2025, 35(7):254–263.
- LI Bowen, DUAN Wenjun, WANG Junhan, et al. Kinetic of CO₂ adsorption and desorption from blast furnace slag-based zeolite molecular sieves[J]. *China Metallurgy*, 2025, 35(7):254–263.
- [25] CHRISSAFIS K, PARASKEVOPOULOS K M, BIKIARIS D N. Thermal degradation kinetics of the biodegradable aliphatic polyester, poly(propylene succinate) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(1):60–68.
- [26] 史文荟.基于挥发分析出的污泥热解特性及动力学研究[D].北京:华北电力大学, 2025.
- SHI Wenhui. Pyrolysis characteristics and kinetics of sludge based on volatile matter release[D]. Beijing:North China Electric Power University, 2025.
- [27] CHENG S L, YUAN K Y, WANG X, et al. Poly(phenylene-carborane) for boron-carbide/carbon ceramic precursor synthesized via nickel catalysis[J]. *Polymer*, 2017, 115:224–231.
- [28] 糜梦星,邢献军,张学飞,等.基于分布式改良 Coats-Redfern 法的梧桐叶燃烧动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2019, 40(9):2 672–2 679.
- MI Mengxing, XING Xianjun, ZHANG Xuefei, et al. Study on combustion kinetics of phoenix tree's leaves based on distributed coats-redfern (modified) method[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2019, 40(9):2 672–2 679.
- (上接第28页)
- [12] 林小樟,金晶,张明鑫,等.聚磷酸铵/ZIF-67 协效阻燃环氧树脂研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(9):131–134.
- LIN Xiaozhang, JIN Jing, ZHANG Mingxin, et al. The flame retardancy of ammonium polyphosphate and ZIF-67 on epoxy resin[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(9):131–134.
- [13] 马志领,卢光玉.膨胀型阻燃剂阻燃环氧树脂的阻燃性能及其影响因素[J]. *中国塑料*, 2010, 24(8):45–48.
- MA Zhiling, LU Guangyu. Flame retardancy and influencing factors of epoxy resin flame retarded by intumescent flame retardant[J]. *China Plastics*, 2010, 24(8):45–48.
- [14] 刘青曼,刘思达,李亚锋.阻燃环氧树脂及其复合材料的研究进展[J]. *广东化工*, 2024, 51(13):41–45.
- LIU Qingman, LIU Sida, LI Yafeng. Research progress on flame retardant epoxy resin and its composite materials[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, 51(13):41–45.
- [15] 潘政.阻燃环氧树脂的合成及性能研究[D].南京:南京大学, 2018.
- PAN Zheng. Synthesis and properties of flame retardant epoxy resin[D]. Nanjing, China:Nanjing University, 2018.
- [16] LAU S, GONCHIKZHAPOV M, PALETISKY A, et al. Aluminum diethylphosphinate as a flame retardant for polyethylene:Investigation of the pyrolysis and combustion behavior of PE/AlPi-mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 240. DOI.10.1016/j.combust-flame.2022.112006.
- [17] CHEN W H, LIU P J, CHENG Y B, et al. Flame retardancy mechanisms of melamine cyanurate in combination with aluminum diethylphosphinate in epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(12). DOI.10.1002/app.47223.
- [18] DENG J Q, HUANG A M, JIANG Q G. Preparation of terminal isocyanate-based polyurethane prepolymer and its toughening and modification of epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(20). DOI.10.1002/app.56889.