

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.003

生物基半芳香聚酰胺 PA5T-co-10T 的合成及性能

龙健宇^{1,2,3}, 叶淑娴^{3,4}, 周亮², 温家兴⁴, 曹民^{3,4}, 孙学科², 王丰², 丁超⁴, 姜苏俊², 陈尔强¹

(1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100000; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519040;

3. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广州 510700; 4. 金发科技股份有限公司, 广州 510700)

摘要: 为开发高生物基含量与性能优异的半芳香聚酰胺, 并解决聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)均聚物加工窗口窄的问题, 本文以生物基戊二胺、生物基癸二胺和对苯二甲酸为原料, 采用预聚合与固相增黏的聚合工艺, 成功合成了一系列不同共聚比例的生物基半芳香聚酰胺 PA5T-co-10T。通过核磁共振碳谱和傅里叶变换红外光谱对聚合物的化学结构进行了表征, 证实了目标产物的成功合成。系统研究了共聚组成对材料热性能、结晶行为、力学性能的影响。结果表明, 通过调控 PA5T 与 PA10T 链段的比例, 可以有效调节聚合物的熔点与结晶温度。当 5T 链段物质的量分数为 70% 时, 共聚物表现出与 PA5T-co-6T 相近的熔点(315 °C)和结晶温度(265 °C), 显著拓宽了加工窗口。同时所有共聚样品的热分解温度均高于 430 °C, 展现出优异的热稳定性。与熔点相近的 PA5T-co-6T-50% 相比, PA5T-co-10T-70% 在保持相当拉伸强度和弯曲强度的同时, 展现出更高的断裂伸长率, 且饱和吸水率与小分子残留含量更低。综上所述, 所制备的生物基 PA5T-co-10T 共聚物兼具良好的加工性、优异的热稳定性与力学性能, 在电子电气、汽车等领域具有广阔的应用前景。

关键词: 生物基; 半芳香聚酰胺; 1,5-戊二胺; PA5T-co-10T; 固相增黏。

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0020-08

Synthesis and properties of bio-based semiaromatic polyamide PA5T-co-10T

LONG Jianyu^{1,2,3}, YE Shuxian^{3,4}, ZHOU Liang², WEN Jiaxing⁴, CAO Min^{3,4}, SUN Xueke², WANG Feng², DING Chao⁴,
JIANG Sujun², CHEN Erqiang¹

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100000, China; 2. Zhuhai Wantong Special Engineering Plastics Co., Ltd., Zhuhai 519040, China; 3. Guangdong Provincial Enterprise Key Laboratory of Special Engineering Plastics, Guangzhou 510700, China; 4. Kingfa Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510700, China)

Abstract: Aiming to develop semiaromatic polyamides with high bio-based content and superior performance, while overcoming the narrow processing window of poly(pentamethylene terephthalamide) (PA5T) homopolymer, a series of bio-based semiaromatic polyamide copolymers, PA5T-co-10T, with various copolymerization ratios were successfully synthesized. The synthesis employed bio-based 1, 5-diaminopentane, bio-based 1, 10-diaminodecane, and terephthalic acid as monomers, utilizing a two-step process involving prepolymerization followed by solid-state polycondensation. The chemical structures of the resulting polymers were confirmed by carbon-13 nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared spectroscopy. The influences of copolymer composition on the thermal properties, crystallization behavior, and mechanical performance were systematically investigated. The findings reveal that the melting and crystallization temperatures of the copolymers can be effectively modulated by varying the proportion of PA5T and PA10T segments. At a 5T segment molar content of 70%, the copolymer exhibits melting point (315 °C) and crystallization temperatures (265 °C) similar to those of PA5T-co-6T, resulting in a markedly widened processing window. Furthermore, all copolymers exhibit exceptional thermal stability, with decomposition temperatures exceeding 430 °C. In comparison to PA5T-co-6T-50% with a comparable melting point, the bio-based PA5T-co-10T-70% copolymers demonstrate not only equivalent tensile and flexural strengths but also enhanced elongation at break, as well as lower saturated water absorption and residual mono-

基金项目: 广东省科技计划专项(2023B1212070027)

通信作者: 陈尔强, 博士, 博士生导师, 研究方向为聚合物功能材料的结构和性能关系

收稿日期: 2026-04-15

引用格式: 龙健宇, 叶淑娴, 周亮, 等. 生物基半芳香聚酰胺 PA5T-co-10T 的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 20-27.

LONG Jianyu, YE Shuxian, ZHOU Liang, et al. Synthesis and properties of bio-based semiaromatic polyamide PA5T-co-10T[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 20-27.

mer or oligomer content. In summary, the developed bio-based PA5T-co-10T copolymers exhibit an excellent balance of processability, thermal resistance, and mechanical properties, positioning them as promising materials for applications in the electronics, electrical, and automotive industries.

Keywords: bio-based; semiaromatic polyamide; 1,5-diaminopentane; PA5T-co-10T; solid-state polycondensation

在石油资源日益枯竭、全球环境问题持续加剧的背景下,以可再生资源为原料的高分子材料受到广泛关注。生物基聚酰胺凭借原料来源丰富、综合性能优异等特点,已成为绿色高分子材料领域的重要研究方向。尽管目前生物基聚酰胺在聚酰胺总产量中所占份额仍相对有限,但随着生物合成技术的不断进步与碳中和战略的深入实施,其发展潜力正逐步显现^[1-2]。半芳香族聚酰胺分子结构中兼具赋予材料良好加工性能的脂肪族链段与显著提升耐热性的芳香环结构,在电子电气、汽车制造等对材料耐高温性能要求日趋严苛的领域展现出不可替代的应用价值^[3]。生物基半芳香聚酰胺以蓖麻油、葡萄糖等生物质衍生的二元胺(如戊二胺、癸二胺)为原料,契合碳中和目标^[4]。其中,近年来1,5-戊二胺(下文简称戊二胺)可通过赖氨酸生物转化或玉米发酵实现规模化生产,为开发新型生物基聚酰胺奠定了原料基础^[5-6],推动了聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)系列等新型材料的研发^[7-8]。

以戊二胺为单体合成的PA5T均聚物虽具备出色的热稳定性,但其熔融温度与起始热分解温度较为接近,造成材料可加工温度区间较窄,在高温熔融成型过程中易出现热降解与其他副反应现象^[9-10]。为改善其加工性能,研究者通过引入不同单体对聚合物分子结构进行调控。Meng等^[11-12]通过一步溶液聚合法,合成了半芳香聚酰胺PA5T-co-56,并研究了其结晶动力学和流变特性,发现PA5T-co-56可以降低PA5T的熔融温度,同时保持PA5T的高耐热性和力学性能,其结晶形态和程度对材料的力学性能、尺寸稳定性、耐热性、耐磨性和吸水性有很大影响。而刘冰肖等^[13-14]通过引入癸二酸链段制备了PA5T-co-510,获得了更宽的加工窗口,并进一步引入癸二胺得到了加工窗口较宽的PA5T-co-10T,证实可通过共聚组成调控材料热性能与结晶性能。

相较于引入脂肪族链段,PA5T-co-6T通过引入6T链段,拥有更佳的吸水率与尺寸稳定性。因此,李建伟等^[15]通过悬浮聚合与固相增黏工艺合成了生物基耐高温聚酰胺PA5T-co-6T。该树脂具有玻璃化转变温度高、热滞留保持率优、熔接痕强度高高等

特点,有望替代石油基PA6T/66。

与PA5T-co-6T相比,PA5T-co-10T具有以下优势。1)分子链中引入长碳链癸二胺替代短链己二胺,有助于降低聚合物中刚性苯环的密度,从而拓宽其加工窗口;同时,通过调节共聚比例,可实现PA5T-co-10T熔点与结晶温度的可控调节,进一步满足高温应用场景的多样化需求。2)PA5T-co-10T中10T链段碳链较于PA5T-co-6T中6T链段更长,赋予聚合物分子链更优的柔性,有利于改善材料的韧性与加工性能。3)生物基癸二胺提高了树脂的生物基含量,更契合绿色可持续发展需求。这些优异特性使PA5T-co-10T在耐高温聚酰胺材料领域具备更为可观的应用潜力。

为此,本文以生物基癸二胺替代石油基己二胺作为第三共聚单体,设计并制备了新型生物基半芳香聚酰胺PA5T-co-10T,实现了材料力学性能与生物基含量的同步提升。

1 实验部分

1.1 主要原材料

戊二胺:99.5%,上海凯赛生物技术股份有限公司;

癸二胺:纯度99.5%,无锡殷达尼龙有限公司;

对苯二甲酸:纯度99.9%,北京伊诺凯科技有限公司;

六氟异丙醇、氘代氯仿、苯甲醇、苯酚:分析纯,北京伊诺凯科技有限公司;

邻甲酚、氢氧化钾:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PA5T-co-6T-50%树脂:5T结构单元与6T结构单元物质的量比50:50,珠海万通特种工程塑料有限公司;

脱盐水:自制。

1.2 主要仪器及设备

聚酰胺合成反应釜:RB-JFYJ241,20 L,扬州瑞邦化工技术有限公司;

聚酰胺增黏转鼓:RB-JFZG501,50 L,扬州瑞邦化工技术有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III 500,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS50,美国 Thermo Nicolet 公司。

全自动电位滴定仪:ZD-2,上海仪电科学仪器公司;

全自动黏度仪:IVS300,杭州中望科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪:TA-DSCX3-00249,美国 TA 仪器公司;

热重(TG)分析仪:Netzsch-DSC 209F3,德国 Netzsch 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/max 2550 VB/PC,日本理学株式会社;

万能拉伸机:UTM4104,深圳新三思公司;

万能试验机:TM6103,深圳新三思公司;

冲击试验机:BPI-5.5STAC,美国 Zwick/Roell 公司;

恒温烘箱:HHG-9078A,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

图 1 为生物基 PA5T-co-10T 的聚合路线,按照表 1 的聚合投料配比,将戊二胺、癸二胺与对苯二甲酸依次加入 20 L 聚酰胺合成釜中,并加入与单体总质量相等的脱盐水作为成盐溶剂。投料结束后,缓慢升温至 80 °C,调节 pH 值至 7.2~7.8,然后关闭取样阀门,检查气密性,并采用氮气反复置换釜内空气 3~4 次,随后在氮气氛围下进行聚合反应。体系先于 120~150 °C 保温反应 1 h,继续升温至 220~235 °C 反应 1 h,完成预聚合过程并出料得到预聚体。将所得 PA5T-co-10T 预聚物破碎处理后,转入 50 L 真空转鼓设备中进行固相增黏,在 240~260 °C、真空度低于 8 kPa 的条件下持续反应 3~5 h,最终制得目标半芳香聚酰胺 PA5T-co-10T。

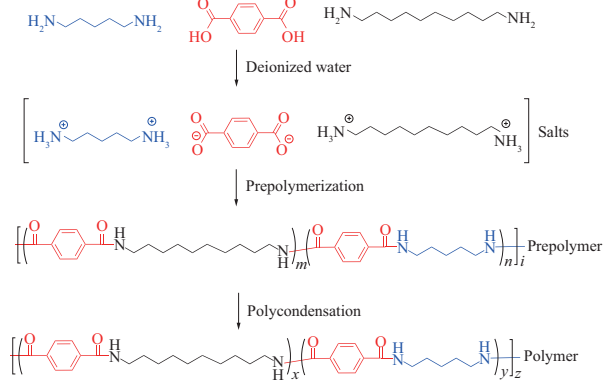


图 1 生物基 PA5T-co-10T 的聚合路线

Fig. 1 Polymerization route of bio-based PA5T-co-10T

表 1 PA5T-co-10T 聚合投料摩尔比例

Tab. 1 Feeding molar ratio of PA5T-co-10T polymerization

Samples	1,5-Diaminopentane	1,10-Diaminodecane	PTA
PA5T-co-10T-10%	1.0	9.0	10.0
PA5T-co-10T-30%	3.0	7.0	10.0
PA5T-co-10T-50%	5.0	5.0	10.0
PA5T-co-10T-70%	7.0	3.0	10.0
PA5T-co-10T-90%	9.0	1.0	10.0

1.4 测试与表征

核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)分析:称量 50 mg 的 PA5T-co-6T,溶解于 0.6 mL 六氟异丙醇与 0.2 mL 的氯代氯仿中,采用 NMR 仪进行 ^{13}C -NMR 的测量。

FTIR 表征:将聚合物样品经预处理后,使用 FTIR 仪以衰减全反射(ATR)模式开展测试。测试参数设定如下,波数范围为 4 000~500 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次,全程按仪器标准操作规程完成测试。

端基滴定:精确称量预聚物样品两份,每份质量为 (0.05 ± 0.005) g,分别置于两个锥形瓶中并准确记录样品质量,两份样品分别用于氨基与羧基含量的测定;若为固相增黏处理后的样品,则需称量两份 (0.5 ± 0.05) g 的样品进行相同操作。对于待测氨基含量的样品,向其内加入 50 mL 苯酚溶液;对于待测羧基含量的样品,则加入 50 mL 邻甲酚溶液。将锥形瓶置于加热装置中加热至样品完全溶解,冷却至室温后,采用电位滴定仪进行滴定分析,其中氨基含量以盐酸-乙醇溶液为滴定剂,羧基含量以 KOH-乙醇溶液为滴定剂。

相对黏度的测量:精确称量 25 mg 树脂样品,将其缓慢溶解于 25 mL 浓硫酸中,配制浓度为 1 mg/mL 的均匀溶液,待样品完全溶解且溶液无浑浊后,采用全自动黏度仪对其相对黏度进行测定,测试过程严格控制环境温度以保证数据准确性。

DSC 分析:采用 DSC 仪对样品进行热分析,称取 5.0~6.5 mg 待测物,封装于铝质坩埚内,置于 DSC 仪器的测试腔中。以氮气同时作为吹扫气体与保护气,流速设定为 20 mL/min。温度程序如下,首轮升温自 30 °C 起,以 20 K/min 的速率加热至 350 °C,并于该温度下保温 3 min,以去除样品的热历史;随后以相同速率(20 K/min)冷却至 30 °C,同样恒温 3 min;继而执行第二轮升温,升温参数与首轮一致,即从 30 °C 升至 350 °C。样品的结晶温度(T_c)依据降温阶段的曲线读取,熔点(T_m)则从第二轮升温曲线

中获得。

TG 分析:在氮气气氛中测试样品热稳定性。以 20 K/min 的速率从 30 °C 升温至 700 °C,实时记录质量随温度的变化曲线。其中, T_{d5} 指样品累计质量损失 5% 时的温度, T_{d50} 指累计质量损失 50% 时的温度。

广角 X 射线衍射(WAXD):辐射源选用经 Ni 过滤的 CuK α 射线,其波长为 0.154 nm,仪器工作电压设置为 40 kV,工作电流为 40 mA,衍射角(2 θ)测试范围为 5°~60°,扫描频率控制为 2°/min,测试过程中保持仪器稳定运行以确保衍射数据的可靠性。

力学性能测试:拉伸性能测试采用万能拉伸机,依据 ISO 527-2:2012 执行,测试环境温度为 23 °C,拉伸速率设定为 10 mm/min,通过测试获得样品的拉伸强度、拉伸弹性模量与断裂伸长率;弯曲性能测试采用万能试验机,依据 ISO 178:2010 进行,测试温度为 23 °C,试验速率为 2 mm/min,测定样品的弯曲强度与弯曲模量;缺口冲击强度根据 ISO 180/1A:2019 进行测定,缺口类型是 A 型,测试温度为 23 °C。

小分子含量测量:精确称量 1.0 g 树脂样品,置于装有 50 mL 甲醇溶液的烧瓶中,将烧瓶置于加热装置中进行回流处理(60 °C),回流时间控制为 8 h。回流结束后,将树脂样品过滤分离,置于烘箱(90 °C)中烘干至恒重,称量烘干后树脂的质量,通过质量差值换算得到树脂中小分子的含量。

吸水率测量:依据 GB/T 1034-2008 中规定的试验程序进行饱和吸水率测定。首先通过注塑成型工艺加工标准试样(60 mm×10 mm×2 mm)。所有试样在浸泡前,均需在烘箱环境中进行充分干燥处理,直至质量不再减少,此时的试样质量定义为干态基准质量(m_0)。完成干燥与称量后,将试样完全淹没在装有脱盐水的容器中,并连同容器一并置于预设温度为(23±0.5) °C 的恒温烘箱内。在整个吸水过程中,每 12 h 从水中取出试样,使用滤纸吸去表面水分后立即称重,记录试样质量(m_1),每一试验组别至少包含 3 个外形尺寸及初始质量相近的独立试样,最终实验结果取其平均值。依照式(1)定义某一时刻的吸水率(M_t)。重复上述称量操作,直至连续两次测得的试样质量不变,即可判定体系已达到水分吸收平衡状态,该平衡点的吸水率数值即为饱和吸水率。

$$M_t = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 ^{13}C -NMR 分析

通过预聚与固相增黏制备了高分子量的 PA5T-co-10T 聚合物。PA5T-co-10T-50% 的 ^{13}C -NMR 谱如图 2 所示,酰胺羰基特征峰位于化学位移(δ)=170.20 (1)处; δ =137.77 (10T-2)、 δ =137.62 (5T-2)与 δ =128.03 (3)处的峰为苯环上的碳原子特征峰。PA10T 链段中胺基 α 位的亚甲基峰位于 δ =41.67 (10T-4)处,其余亚甲基峰位于 δ =29.77 (10T-8)、 δ =29.57 (10T-7)、 δ =29.36 (10T-5)、 δ =27.21 (10T-6)处。与 PA10T 链段相比,PA5T 链段中戊二胺 α 位的亚甲基化学位移向高场移动,该亚甲基峰位于 δ =41.21 (5T-4)处,戊二胺中 β 位、 γ 位的亚甲基分别位于 δ =29.00 (5T-5)与 δ =24.35 (5T-6)处。上述特征峰表明通过预聚和固相增黏成功合成了 PA5T-co-10T 共聚物。采用反门控去偶技术获得的质子去偶 ^{13}C -NMR 谱图,其特征峰面积具有定量意义,峰积分面积与对应碳核数量呈正相关,可用于定量分析共聚物中各链段的组成比例。结合图 3 所示 ^{13}C -NMR 谱图与式(2)的计算,可确定 PA5T-co-10T 共聚树脂中 PA5T 链段与 PA10T 链段的实际物质的量比,具体数据见表 2。

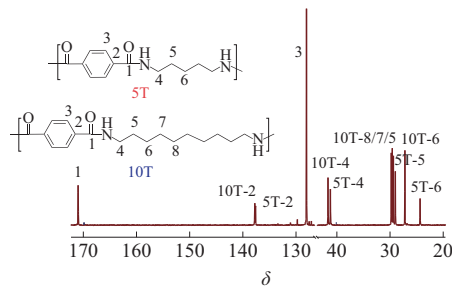


图2 生物基PA5T-co-10T的 ^{13}C -NMR谱图

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of bio-based PA5T-co-10T

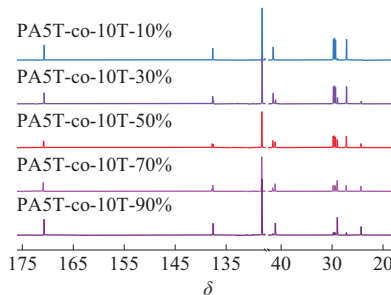


图3 不同共聚比例的生物基PA5T-co-10T的 ^{13}C -NMR谱图

Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of bio-based PA5T-co-10T with different copolymerization ratios

表2 PA5T-co-10T 共聚树脂的 5T 链段实际物质的量比、相对黏度与端基含量

Tab. 2 Actual molar ratio of 5T segments, relative viscosity, and end-group content of PA5T-co-10T copolymer resin

Samples	Actual molar ratio of 5T segments/%	Relative viscosity	End-group content/(mol·t ⁻¹)	
			[NH ₂]	[COOH]
PA5T-co-10T-10%	7.9	2.02	59	148
PA5T-co-10T-30%	31.0	1.98	70	157
PA5T-co-10T-50%	50.5	1.92	83	163
PA5T-co-10T-70%	73.0	1.89	78	177
PA5T-co-10T-90%	91.5	1.81	60	189

$$R_{PA5T} = \frac{I_{5T-4}}{I_{10T-4} + I_{5T-4}} \times 100\%$$
 (2)

式中: R_{PA5T} 为共聚树脂中 PA5T 链段与 PA10T 链段的实际物质的量比; I_{5T-4} 为 5T-4 号碳的碳谱出峰峰面积; I_{10T-4} 为 10T-4 号碳的碳谱出峰峰面积。

2.2 FTIR 分析

为明确 PA5T-co-10 共聚物的化学结构及特征官能团存在情况,采用 FTIR 对其进行表征分析,所得 FTIR 谱图如图 4 所示。

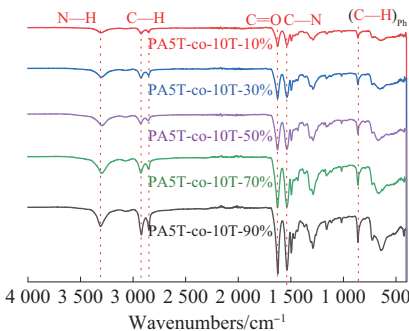


图4 PA5T-co-10T 的 FT-IR 谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of PA5T-co-10T

通过对谱图中特征吸收峰的归属与分析,可进一步验证共聚物的成功合成及官能团的完整性,各特征峰的具体归属与数据分析如下。3 311 cm⁻¹处出现的强吸收峰,对应 PA5T-co-10T 共聚物分子中 N—H 键形成分子间或分子内氢键后的伸缩振动,表明共聚物分子间存在较强的氢键作用,这是聚酰胺类材料的典型特征峰;2 924 cm⁻¹与 2 847 cm⁻¹处的两个吸收峰,分别对应饱和 C—H 键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,其峰强适中且峰形对称,证实共聚物分子链中饱和亚甲基(—CH₂—)结构的存在,与 PA5T 链段中戊二胺和 PA10T 链段中癸二胺的亚甲基结构特征相符;在 1 642 cm⁻¹附近观察到的强吸收特征峰,可归因于酰胺键中 C=O 双键的伸缩振动,即通常所说的酰胺 I 带。该峰是聚酰胺类聚合物最具特征性的吸收峰之一,其峰形尖锐、强度较高,表明共聚物分子中存在大量完整的酰胺键,进一步证实预聚-固相增黏工艺成功实现了

单体间的酰胺化反应;1 537 cm⁻¹处的吸收峰对应酰胺键中 C—N 键的伸缩振动与 N—H 键的弯曲振动叠加信号(酰胺 II 带),该峰的出现与酰胺 I 带相互印证,确认了共聚物分子中酰胺键的有效形成;861 cm⁻¹处出现的特征吸收峰,对应苯环上 C—H 键的面外弯曲振动,该峰的存在证实了共聚物分子中对苯二甲酸链段(5T 与 10T 链段中的苯环结构)的保留,确保了共聚物具备聚对苯二甲酰胺类材料的刚性特征。

综上,FTIR 谱图中各特征官能团吸收峰的明确归属与分析,证实了 PA5T-co-10T 共聚物已成功合成,且分子结构中含有聚酰胺类材料的典型官能团,氢键作用显著、结构完整,为后续共聚物性能研究提供了可靠的结构依据。

2.3 XRD 分析

图 5 呈现了不同共聚比例下 PA5T-co-10T 的 WAXD 图谱。预聚后固相增黏所制备的 PA5T-co-10T 中 10T 共聚比例低于 30% 的共聚树脂均为单一的衍射峰(2θ=21.06°)。而随着 10T 共聚比例增加,树脂的结晶度随之下降。当 10T 比例大于 50% 时,新的衍射峰(2θ=22.96°)逐渐增强,意味着 10T 的结晶区逐渐形成^[16]。

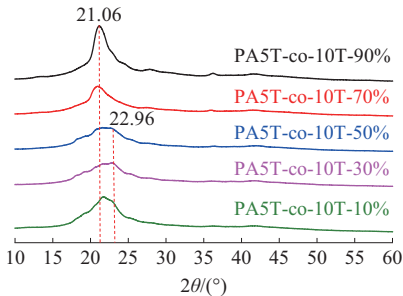


图5 PA5T-co-10T 的 WAXD 谱图
Fig. 5 WAXD patterns of PA5T-co-10T

2.4 DSC 与 TG 分析

如图 6 所示,不同共聚比例的 PA5T-co-10T 的熔融结晶行为随着共聚比例的变化,PA5T-co-10T 的熔融温度和结晶温度均随 5T 链段增多表现出先下降后上升的规律,具体数据见表 3。当 5T 链段物质

的量分数为90%、70%、30%和10%时,树脂的熔点分别下降18、43、69℃和49℃;当5T链段物质的量分数为50%时,熔点为279℃,结晶温度为232℃,

熔融焓、结晶焓均下降,此时10T链段的引入显著抑制了PA5T-co-10T分子链的结晶,显著降低了聚合物熔点和结晶温度。

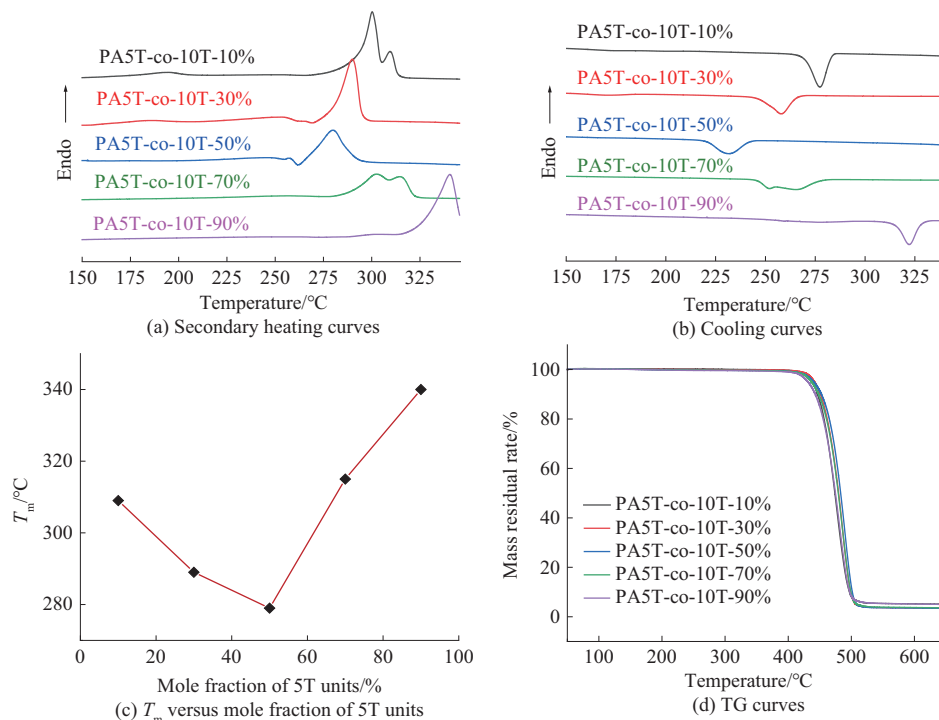


图6 不同共聚比例的生物基PA5T-co-10T的DSC和TG分析曲线

Fig. 6 DSC and TG analysis curves of bio-based PA5T-co-10T with different copolymerization ratios

表3 不同比例的PA5T-co-10T的热性能

Tab. 3 Thermal properties of PA5T-co-10T with different copolymerization ratios

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{d5}/^\circ\text{C}$	$T_{d50}/^\circ\text{C}$
PA5T-co-10T-90%	340	20.6	323	11.9	431	474
PA5T-co-10T-70%	315	14.1	265	13.7	437	479
PA5T-co-10T-50%	279	13.4	232	10.9	440	483
PA5T-co-10T-30%	289	16.3	258	14.3	442	480
PA5T-co-10T-10%	309	21.4	277	16.7	438	473

Notes: T_m is melting temperature; ΔH_m is enthalpy change of melting process; T_c is crystallization temperature; ΔH_c is enthalpy change of crystallization; T_{d5} is temperature at 5% mass loss; T_{d50} is temperature at 50% mass loss.

同时,如图6d所示,PA5T加入10T链段后,树脂 T_{d5} 和 T_{d50} 并无出现下降,原因可能是增加分子链中亚甲基的比例,降低了酰胺键密度,小幅提升了PA5T-co-10T的热分解稳定性,这使得共聚物具有较宽的加工窗口。从表3可以看出,PA5T-co-10T-70%的 T_{d5} 为437℃, T_{d50} 达到479℃,具有优异的热稳定性。同时,PA5T-co-10T-70%的 T_m 为315℃,其加工窗口为119℃,较纯PA5T(约60℃)^[17]得到改善。

2.5 PA5T-co-10T与PA5T-co-6T的性能对比

PA5T-co-10T-70%与PA5T-co-6T-50%共聚物的热性能、力学性能及小分子含量对比数据见表4,二

者性能差异的本质是分子链结构、结晶行为及聚合反应历程共同作用的结果。从热性能来看,两种共聚物的 T_m 分别为315℃(PA5T-co-10T-70%)和308℃(PA5T-co-6T-50%),这是因为二者均以PA5T为主链结构,苯环的刚性骨架的存在使得共聚物结晶规整性维持在相近水平。 T_c 方面,PA5T-co-10T-70%的 T_c (265℃)低于PA5T-co-6T-50%的 T_c (280℃),其核心机理在于10T链段的长亚甲基碳链会增加分子链的空间位阻和运动阻力,延缓分子链向晶核迁移、排列的速率,降低结晶动力学速率;而6T链段碳链较短,分子链运动灵活性更高,更易规整排列形成晶体,因此结晶温度更高。这一结晶行

表4 PA5T-co-10T-70%与PA5T-co-6T-50%的性能对比
Tab. 4 Comparison of properties of PA5T-co-10T-70% and PA5T-co-6T-50%

Properties	PA5T-co-10T-70%	PA5T-co-6T-50%
$T_m/^{\circ}\text{C}$	315	308
$T_g/^{\circ}\text{C}$	265	280
Relative viscosity	1.89	1.91
Tensile strength/MPa	66	60
Tensile modulus/MPa	2 878	2 836
Bending strength/MPa	126	125
Bending modulus/MPa	2 903	2 850
Notched impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	6.0	6.7
Elongation at break/%	7.3	4.0
Water absorption/%	0.9	1.5
Mass fraction of small molecule/%	0.20	0.32

为差异也进一步影响了两种共聚物的加工成型特性。

表4中的力学性能差异可从分子链结构角度进行解释。PA5T-co-10T-70%相较于PA5T-co-6T-50%中具有更长的亚甲基碳链,较长的碳链可有效增加聚合物分子链的柔性。当受到外力作用时,在PA5T-co-10T-70%中,分子链能够通过链段滑移及构象转换来缓解外力的冲击,防止脆性断裂的产生,由此改善断裂伸长率,且未对拉伸强度和弯曲强度造成明显损失。此外,两种共聚物的相对黏度分别为1.89(PA5T-co-10T-70%)和1.91(PA5T-co-6T-50%),数值相近,表明二者的分子量数值接近且处于合理范围,排除了分子量差异对力学性能的干扰。

在生物基半芳香聚酰胺树脂体系中,小分子物质(包括未反应的单体、二聚体及低聚物等)在甲醇中的溶解度显著高于大分子聚合物,基于这一特性,本研究选用甲醇作为提取溶剂,对PA5T-co-10T-70%与PA5T-co-6T-50%共聚物中的小分子物质进行提取分离,并对其含量进行定量分析,结果见表4。由表4中数据可知,PA5T-co-10T-70%共聚物的小分子质量分数为0.20%,低于PA5T-co-6T-50%的0.32%。结合相关文献报道^[17],戊二胺基聚酰胺合成过程中,成环副反应产生的哌啶会在分子链末端形成封端,产生低聚物。这可能是导致PA5T/X共聚树脂小分子物质含量偏高的主要原因。同时,由吸水率测试结果可知,PA5T-co-10T-70%的饱和吸水率要低于PA5T-co-6T-50%,这可能是由前者酰胺键密度更低导致的。

综上,PA5T-co-10T-70%共聚物在保持与PA5T-

co-6T-50%相当刚性的同时,显著提升了韧性,且具有更低的饱和吸水率,综合性能更优,为其后续实际应用提供了可靠的性能支撑。

3 结论

本研究以戊二胺、癸二胺和对苯二甲酸为单体,采用预聚合与固相增黏法制备了系列PA5T-co-10T共聚物。¹³C-NMR谱图与FTIR谱图等结构表征确证了聚合物的结构与实际共聚比例,验证了聚合工艺的可控性。性能研究显示,调节5T-co-10T链段比例可有效调控材料热性能与结晶行为。该聚合物材料热分解温度均高于430℃,热稳定性优异,因此其加工窗口较PA5T得到明显拓宽。与PA5T-co-6T相比,PA5T-co-10T断裂伸长率更高,韧性更优,饱和吸水率与小分子残留更低。

综上所述,本研究制备的PA5T-co-10T共聚物兼具高生物基含量、优异的热稳定性、良好的加工性能与综合力学性能,不仅丰富了生物基半芳香聚酰胺的产品品种,也拓展了生物基聚酰胺的应用边界。该共聚物凭借其结构与性能优势,在电子电气(如耐高温绝缘部件)、汽车工业(如轻量化结构件)等高端工程领域具有重要的应用潜力,为生物基聚酰胺的高性能化与产业化应用提供了新的思路与技术支撑。

参考文献

- [1] DOUKA A, VOUIYOUKA S, PAPASPYRIDIS L M, et al. A review on enzymatic polymerization to produce polycondensation polymers: The case of aliphatic polyesters, polyamides and polyestere-amides[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 79:1-25.
- [2] KÜNKEL A, BATTAGLIARIN G, WINNACKER M, et al. Synthetic Biodegradable and Biobased Polymers: Industrial Aspects and Technical Products[M]. Cham: Springer International Publishing, 2024.
- [3] NING J Y, TIAN C, YANG Y Y, et al. A novel intrinsic semi-aromatic polyamide dielectric toward excellent thermal stability, mechanical robustness and dielectric performance[J]. Polymer, 2021, 234. DOI:10.1016/j.polymer.2021.124233.
- [4] AGRAWAL A. Bio-based polyamides[M]//Bio-Based Polymers: Farm to Industry. Volume 1: Chemistry and Feedstocks. Washington, DC: American Chemical Society, 2024:103-119.
- [5] 秦兵兵, 刘驰, 郭善诗, 等. 戊二胺纯化系统: CN201420807159. X[P]. 2015-06-17.
QIN Bingbing, LIU Chi, GUO Shanshi, et al. Pentanediamine purification system: CN201420807159. X[P]. 2015-06-17.
- [6] 秦兵兵, 刘驰, 郭善诗, 等. 1,5-戊二胺连续提纯装置及方法: CN2014079493.6[P]. 2016-07-20.

- QIN Bingbing, LIU Chi, GUO Shanshi, et al. Continuous purification device and method for 1,5-pentanediamine:CN20140794943.6 [P]. 2016-07-20.
- [7] LEE M O, KIM J H, PARK J, et al. Bio-based poly(pentamethylene sebacamide) by solid-state polymerization from bio-based monomers[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(17):6 469–6 476.
- [8] 王丰, 周亮, 杨汇鑫, 等. 生物基半芳香族聚酰胺PA5T/56的合成及性能研究[J]. *广州化工*, 2024, 52(24):73–76, 113.
- WANG Feng, ZHOU Liang, YANG Huixin, et al. Synthesis and property study on bio-based semi-aromatic polyamide PA5T/56[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2024, 52(24):73–76, 113.
- [9] YANG K J, LIU Y L, ZHENG Z K, et al. Controlled polymerization and side reaction mechanism of bio-sourced pentanediamine-derived semi-aromatic copolyamides[J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(19):2 390–2 404.
- [10] LI Z H, YANG P P, LIU H D, et al. Crystal forms and phase transformation of 1,5-pentanediamine-terephthalate: A bio-based nylon 5T monomer[J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2020, 76(4):524–533.
- [11] MENG C H, LIU X C. Isothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic high-temperature polyamide PA5T/56[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2022, 31(5):605–617.
- [12] MENG C H, LIU X C. Synthesis of bio-based semi aromatic high temperature polyamide PA5T/56 and effect of benzene ring on non-isothermal crystallization kinetics[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(10). DOI:10.1007/s10965-021-02727-3.
- [13] 刘冰肖, 武宇, 杨蕾蕾, 等. 生物基耐热性PA5T和PA5T/510的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(11):39–43.
- LIU Bingxiao, WU Yu, YANG Leilei, et al. Preparation and properties of bio-based heat-resistant PA5T and PA5T/510[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(11):39–43.
- [14] 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.
- [15] 李建伟, 朱国富, 王道波, 等. 基于戊二胺的半芳香族耐高温尼龙的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(9):23–31.
- LI Jianwei, ZHU Guofu, WANG Daobo, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic heat-resistant nylon based on pentyl-enediamine[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(9):23–31.
- [16] 刘冰肖, 赵元博, 崔浩然, 等. 生物基半芳香族PA5T-co-56的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(1):31–36.
- LIU Bingxiao, ZHAO Yuanbo, CUI Haoran, et al. Preparation and properties of bio-based semi-aromatic PA5T-co-56[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(1):31–36.
- [17] 文联磊, 蔡荣森, 方开东, 等. 生物基半芳香尼龙PA5T/6T合成副反应的影响[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(11):50–56.
- WEN Lianlei, CAI Rongsen, FANG Kaidong, et al. Effects of synthetic side reaction about bio-based semi-aromatic nylon PA5T/6T[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(11):50–56.