doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.10.004

# 交替型半脂环族共聚酰胺的直接固相聚合及性能

郭艺[1,2],雪冰峰[3],张晓朦[1,2],赵蔚[1,2],李鑫[1,2],张袁铖[1,2],崔喆[1,2],付鹏[1,2],庞新厂[1,2],刘民英[1,2]
(1.郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001; 2.河南省先进尼龙材料及应用重点实验室,郑州 450052;
3.黄河科技学院工学部,郑州 450063)

**摘要**:半脂环族耐高温聚酰胺具有熔点高和耐老化性好的优点,但其加工窗口较窄,常需通过共聚进行改性调节。而传统方法制得的多元共聚聚酰胺往往是无规共聚结构,会导致聚合物的结晶能力与力学性能降低。针对这一问题,本文设计合成了*N*,*N*′-双(6-氨基己基)环己烷-1,4-二甲酰胺(6C6)与戊二酸构成的6C6.5交替盐(简称6C6.5盐)前驱体,并采用直接固相聚合法制备了交替型半脂环族共聚酰胺PA6C-alt-65,同时以相同组成的无规半脂环族共聚酰胺PA6C-ran-65作为对照。结果表明,6C6.5盐收率达到97%,熔融峰温度为195 ℃;通过核磁共振碳谱计算了两种共聚酰胺的序列结构,证实PA6C-alt-65具有规整的交替序列结构;与PA6C-ran-65相比,PA6C-alt-65中有序氢键羰基的比例由62%提高至72%,结晶温度由263 ℃提高至273 ℃,结晶焓由16.64 J/g提高至19.38 J/g,二次升温熔融温度由287 ℃提高至292 ℃,结晶度由31.3%提高至35.7%;5%质量损失温度由398.1 ℃提高至410.9 ℃;同时,展现出更高的拉伸强度、弯曲强度和热变形温度,断裂伸长率和熔体流动速率略有下降。说明以6C6.5盐为前驱体进行直接固相聚合,可以得到规整的交替序列结构,进而提高分子链间的相互作用和晶体完善程度,实现半脂环族聚酰胺结晶性能、耐热性和力学性能的协同提升。

**关键词**:半脂环族聚酰胺;交替序列;直接固相聚合;结晶性能;耐热性
**中图分类号**:TQ323.6 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-3539(2026)10-0027-10

## Direct solid-state polymerization and properties of alternating semi-alicyclic copolyamides

GUO Yi[1,2], XUE Bingfeng[3], ZHANG Xiaomeng[1,2], ZHAO Wei[1,2], LI Xin[1,2], ZHANG Yuancheng[1,2], CUI Zhe[1,2], FU Peng[1,2], PANG Xinchang[1,2], LIU Minying[1,2]
(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications, Zhengzhou 450052, China;
3. Engineering Division, Huanghe Science and Technology University, Zhengzhou 450063, China)

**Abstract**: Semi-alicyclic high-temperature resistant polyamides possess high melting temperatures and excellent aging resistance, but their narrow processing windows usually needs to be modified and adjusted by copolymerization. Conventional synthesis of multicomponent copolyamides generally produces random sequences, resulting in reduced crystallization ability and mechanical properties. Herein, an alternating semi-alicyclic copolyamide (PA6C-alt-65) was synthesized via direct solid-state polymerization using a 6C6.5 alternating salt (6C6.5 salt) precursor derived from *N*, *N*′-bis (6-aminohexyl) cyclohexane-1,4-dicarboxamide (6C6) and glutaric acid, while a random copolyamide (PA6C-ran-65) with the same composition was prepared for comparison. The results show that the yield of 6C6.5 salt reaches 97% with a melting peak temperature of 195 ℃. $^{13}$C NMR analysis confirms the highly ordered alternating sequence structure of PA6C-alt-65. Compared with PA6C-ran-65, PA6C-alt-65 exhibits an increased ordered hydrogen-bonded carbonyl proportion from 62% to 72%, accompanied by increases in crystallization temperature 263 ℃ to 273 ℃, crystallization enthalpy 16.64 J/g to 19.38 J/g, melting temperature in the second heating scan 287 ℃ to 292 ℃, and crystallinity 31.3% to 35.7%. Meanwhile, the temperature of 5% mass loss increases from 398.1 ℃ to 410.9 ℃. PA6C-alt-65 also shows

**基金项目**:河南省重点研发计划项目(231111231900),河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(YJS2025GZZ03)
**通信作者**:刘民英,教授,博士生导师,主要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**:2026-08-09
**引用格式**:郭艺,雪冰峰,张晓朦,等.交替型半脂环族共聚酰胺的直接固相聚合及性能[J].工程塑料应用,2026,54(10):27-36.
GUO Yi, XUE Bingfeng, ZHANG Xiaomeng, et al. Direct solid-state polymerization and properties of alternating semi-alicyclic copolyamides[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(10): 27-36.

improved tensile strength, flexural strength, and heat deflection temperature, while the elongation at break and melt flow rate decrease slightly. These results demonstrate that direct solid-state polymerization based on the 6C6.5 salt precursor enables the construction of ordered alternating sequences, which enhances intermolecular interactions and crystal perfection, achieving a synergistic improvement in crystallization properties, thermal resistance, and mechanical properties of semi-alicyclic polyamides.

**Keywords**: semi-alicyclic polyamide ; alternating sequence ; direct solid-state polymerization ; crystallization property ; thermal resistance

耐高温聚酰胺兼具优良的力学性能、耐化学性和加工性能,广泛应用于汽车、电子电气和航空航天等领域[1−3]。目前,商业化耐高温聚酰胺仍以半芳香族聚酰胺为主[4],其刚性芳香环可限制链段运动并增强分子间作用,赋予材料较高的耐热性,而柔性脂肪族链段有助于改善加工性能。然而,芳香环对紫外辐照和热氧环境较为敏感,材料在加工、储存及长期服役过程中易发生黄变和力学性能下降。因此,开发兼具高耐热性和优良环境耐久性的新型聚酰胺,仍是该领域的重要研究方向。以饱和脂环结构取代芳香环,是改善上述问题的有效分子设计策略。脂环族耐高温聚酰胺通常以环己烷等结构替代苯环,在保持较高链段刚性和耐热性的同时,可降低材料对紫外辐照和热氧环境的敏感性[5−7]。其中,由直链脂肪族二胺与1,4-环己烷二甲酸制备的半脂环族聚酰胺,如PA6C和PA9C,因具有较高熔点、良好热稳定性、低吸水率和优异耐老化性能而受到广泛关注。

然而,脂环族聚酰胺,尤其是反式结构含量高的脂环族聚酰胺,其分子链间易紧密堆砌,进而显著提高了结晶度及熔融温度,导致加工窗口窄,甚至完全无法熔融加工。例如,PA6C均聚物的熔点接近其热分解温度,难以熔融加工成型。引入柔性脂肪族二元酸单元进行共聚,可有效降低熔点并拓宽加工窗口,但传统无规共聚会破坏分子链规整性,削弱氢键作用,降低结晶度和晶体完善程度,进而降低材料的热稳定性、力学性能及尺寸稳定性。因此,如何在降低熔点的同时保持优异的综合性能,是高性能半脂环族共聚酰胺设计中的关键问题。与无规共聚酰胺相比,交替共聚酰胺具有规整的序列,有利于增强分子间相互作用,促进分子链有序堆积和结晶,并改善材料性能[8−10]。然而,如何高效构筑交替的序列结构是当前的研究难点。目前,交替聚酰胺主要通过端基活化和低温聚合的方法制备。端基活化及低温溶液缩聚虽可抑制酰胺交换,但通常需要使用酰氯等活化单体、卤代溶剂或硝基苯酚酯类化合物等,制备效率较低且环境负担较大[11−14]。

直接固相聚合是以固态聚酰胺盐为原料的无溶剂低温聚合方法。盐晶格中的氢键和离子缔合作用可使酸、胺单元保持规整的位置有序性,为交替序列的形成提供结构基础。与熔融聚合和溶液聚合相比,该方法工艺简洁,可减少有机溶剂使用和高温副反应[15−18]。本文设计合成了由*N*,*N*′-双(6-氨基己基)环己烷-1,4-二甲酰胺(6C6)与1,5-戊二酸构成的6C6.5盐前驱体,采用直接固相聚合法制备半脂环族交替共聚酰胺PA6C-alt-65,并以单体组成相同的无规共聚酰胺PA6C-ran-65为对照。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱($^1$H NMR)和核磁共振碳谱($^{13}$C NMR)表征盐结构及聚合物序列结构,系统研究序列规整性对氢键作用、热转变、非等温结晶行为、晶体结构、热稳定性、力学性能和吸水性能的影响,揭示半脂环族共聚酰胺的序列结构-聚集态结构-性能间的关系,并为交替型半脂环族聚酰胺的高效制备提供新途径。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

己二胺(HMDA):纯度>99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

1,4-环己烷二甲酸二甲酯(DMCD):顺、反异构体混合物,顺式/反式物质的量比约为35∶65,纯度97%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

1,5-戊二酸、己二酸:纯度99%,济南世纪通达化工有限公司;

二甲苯、二氯甲烷、二甲基亚砜(DMSO):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(HFIP,纯度99.995%)、氘代氯仿($CDCl_3$)和氘代硫酸($D_2SO_4$):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

浓硫酸:分析纯,汕头市西陇科学股份有限公司;

溴化钾:色谱级,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

聚酰胺合成反应釜：GSHA-5，山东威海裕盛化工机械厂；

核磁共振波谱(NMR)仪：DPX400，德国Bruker公司；

FTIR仪：TENSOR Ⅱ，德国Bruker公司；

差示扫描量热(DSC)仪：DSC-214，德国NETZSCH公司；

热重(TG)分析仪：TA-Q55，美国TA公司；

X射线衍射(XRD)仪：SMARTLAB，日本理学株式会社；

注塑机：SZ-28，宁波海天精工股份有限公司；

万能力学试验机：CMT5104，美斯特工业系统(中国)有限公司；

冲击试验机：BPI-5.5STAC，美国Zwick/Roell公司；

熔体流动速率(MFR)测试仪：ZRZ2452，美斯特工业系统(中国)有限公司；

热变形维卡软化点试验机：ZWKTest-T45C，美斯特工业系统(中国)有限公司；

乌氏毛细管黏度计：0.9~1.0 mm，郑州顺诚仪器设备有限责任公司；

真空干燥箱：YLD-2000，上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PA6C-alt-65的制备

PA6C-alt-65的合成路线如图1所示。首先，将DMCD (50 g，0.25 mol)和HMDA (174 g，1.5 mol)加入装有机械搅拌器的500 mL圆底烧瓶中，在$N_2$保护下升温至140 ℃反应4 h，并通过蒸馏连续除去副产物甲醇。反应结束后加入二甲苯稀释体系，过滤收集析出的固体，并用二氯甲烷洗涤3次，得到6C6二胺。经真空干燥后，6C6二胺的收率为97%。随后，将6C6二胺(3.68 g，0.01 mol)加入500 mL三口烧瓶中，加入乙醇和DMSO各50 mL，于90 ℃搅拌回流20 min。待其完全溶解后，通过恒压滴液漏斗缓慢滴加溶于乙醇的等物质的量1，5-戊二酸溶液，继续反应1 h。反应液冷却至室温后，过滤收集白色沉淀，经乙醇洗涤并真空干燥，得到6C6.5交替盐(简称6C6.5盐)。将所得6C6.5盐加入反应釜，升温前用氮气置换釜内空气3次，并将釜内压力保持在0.2 MPa。随后按设定程序逐步升温至230 ℃，恒温反应2 h；缓慢泄压至常压后继续反应2 h；最后将体系抽真空至0.005 MPa，并继续反应2 h。反应结束后自然冷却至室温，得到PA6C-alt-65。

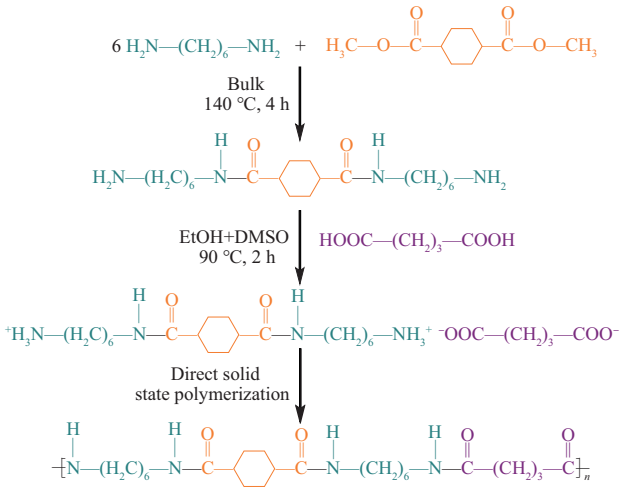



图1 PA6C-alt-65的聚合过程

Fig. 1 Polymerization process of PA6C-alt-65

1.3.2 PA6C-ran-65的制备

在氮气保护下，将1，5-戊二酸(13.21 g，0.1 mol)溶于60 mL乙醇后加入250 mL三口烧瓶，并将油浴升温至60 ℃。随后滴加等物质的量HMDA (11.62 g，0.1 mol)，滴加初始即有白色沉淀生成。继续反应1 h后，过滤收集所得聚酰胺65盐(简称65盐)，并置于真空烘箱中干燥备用。在氮气保护下，将1，4-环己烷二甲酸(86.09 g，0.5 mol)与300 mL去离子水加入1 000 mL三口烧瓶，并将油浴升温至80 ℃。随后缓慢滴加溶于300 mL去离子水的1，6-己二胺(58.07 g，0.5 mol)，体系由乳白色悬浊液逐渐变为澄清透明溶液。继续反应1 h后，冷却至室温。过滤收集所得聚酰胺盐(简称6C盐)，并置于真空烘箱中干燥备用。

将6C盐和65盐按1∶1的物质的量比置于研钵中充分研磨混合，随后转移至高压反应釜，加入40 mL去离子水。室温下用高纯氮气置换釜内空气至少3次，以建立惰性气氛。首先将反应釜升温至200 ℃并恒温2 h，期间体系压力逐渐升高；随后在1 h内缓慢泄压至常压，再于0.005 MPa真空条件下继续聚合1 h，以脱除残余挥发物。反应结束后冷却至室温并收集预聚物。为进一步提高分子量，将预聚物粉碎后在250 ℃、真空度<200 Pa条件下进行固相后聚合5 h，冷却后得到PA6C-ran-65。

1.3.3 注塑试样制备

注塑前，将聚合物粉末于80 ℃真空干燥24 h，

以充分除去水分。采用螺杆式注塑机成型,料筒温度为325~330 ℃,模具温度为90 ℃,注射压力为70 MPa,保压压力为40 MPa,螺杆转速为60 r/min。为避免高温降解,熔体在料筒内的停留时间控制在3 min以内。试样冷却30 s后脱模,并于180 ℃真空退火12 h后进行力学性能测试。

### 1.4 测试与表征

FTIR测试:分别称取适量样品粉末,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500~4 000 $cm^{-1}$扫描范围内进行测试,测试模式为透射模式。

$^{1}H$ NMR测试:分别取少量PA6C-alt-65和PA6C-ran-65样品,溶解于$D_2SO_4$中,将所得溶液置于NMR仪中进行测试,频率为400 MHz。

$^{13}C$ NMR测试:称量20 mg的PA6C-alt-65和PA6C-ran-65样品,溶解于0.3 mL HFIP与0.3 mL的$CDCl_3$中,采用NMR仪进行测试。

相对黏度的测量:称取0.25 g样品,置于25 mL容量瓶中,加入8%浓硫酸,配制质量浓度为1.001 g/dL的标准溶液,在室温下静置充分溶解。相对黏度测试采用乌氏毛细管黏度计(毛细管内径0.9~1.0 mm),将样品溶液与空白溶剂(浓硫酸)分别在(25.0±0.1) ℃的恒温水浴中平衡30 min。测定样品溶液流经黏度计毛细管的时间,并重复测定三次,取其算术平均值。

DSC测试:分别称取3~5 mg样品于坩埚中,在氮气氛围下进行测试,先以10 ℃/min的升温速率升至350 ℃,恒温3 min以消除热历史;随后以10 ℃/min速率降温至30 ℃,并恒温3 min;最后再以10 ℃/min速率升温至350 ℃。

TG测试:分别取适量样品置于坩埚内,在氮气气氛中,以10 ℃/min的升温速率从常温升温至700 ℃,记录样品的TG与DTG曲线。

广角X射线衍射(WAXD)测试:采用XRD仪对样品的结晶特性进行表征。测试过程中使用CuKα辐射源($\lambda$=0.154 06 nm)作为X射线光源,设置扫描范围为5°~80°,扫描速度为10°/min。最终获得样品的WAXD图谱。

力学性能测试:参照GB/T 1040.2−2006进行拉伸强度测试,样条的宽×厚=10 mm×4 mm,标距为50 mm,拉伸速率为10 mm/min;参照GB/T 9341−2008进行弯曲强度测试,样条的长×宽×厚=80 mm×10 mm×4 mm,弯曲速率为2 mm/min;参照GB/T 1843−2008进行非缺口冲击强度测试,样条的长×宽×厚=80 mm×10 mm×4 mm。每组力学性能测试均使用至少5个平行试样,测试结果取算术平均值。

MFR测试:参照GB/T 3682−2000进行测试,测试前,样品需在80 ℃真空干燥箱中干燥12 h,以去除水分影响。测试温度设定为355 ℃,施加载荷为2.16 kg。将干燥后的样品装入料筒中,预热5 min使其完全熔融。然后在规定时间5 s内收集挤出的材料,称重并计算MFR,每个样品重复测试5次,求其平均值。

热变形温度(HDT)测试:参照GB/T 1634.2−2004进行测试,将干燥预处理后的样条放置于测试支座上,在1.80 MPa的恒定弯曲应力负载下,以120 ℃/h的速率匀速升温。当样条中心点的挠度达到0.32 mm(对应0.2%标准应变)时,记录此时的温度值作为该样品的HDT。每组样品平行测试3次并取其平均值作为最终结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 6C6.5盐前驱体的结构表征与热性能

6C6.5盐前驱体的FTIR谱图如图2a所示。在2 000~3 500 $cm^{-1}$宽吸收区内,2 209 $cm^{-1}$处的吸收峰归属于$NH_3^+$的组合频和倍频振动;1 700 $cm^{-1}$附近未出现游离羧基特征峰,而$COO^-$的对称伸缩振动峰位于1 392 $cm^{-1}$。由于6C6二胺中含有酰胺基团,1 649 $cm^{-1}$和1 522 $cm^{-1}$处分别出现酰胺I带和酰胺II带。上述结果表明,二元酸与二胺之间发生质子转移并形成离子键,符合6C6.5盐的结构特征。

6C6.5盐的$^{1}H$ NMR谱图如图2b所示。化学位移$\delta$=2.21处的信号归属于9号位亚甲基质子,$\delta$=2.10处对应4号位与酰胺基相邻的亚甲基质子,$\delta$=2.01处对应环己烷环上1号位和2号位质子。戊二酸链段中,$\delta$=1.82处的信号归属于10号位与羧酸根相邻的亚甲基质子;$\delta$=1.58附近的重叠峰主要来源于3、5、8和11号位亚甲基质子;$\delta$=1.32处的强峰归属于6号位和7号位亚甲基质子。根据特征峰积分面积计算,6C6二胺与戊二酸的物质的量比接近1∶1。结合FTIR结果,表明6C6.5盐已成功制得,可作为后续直接固相聚合的序列可控前驱体。

6C6.5盐的DSC曲线如图2c所示。第一次升温过程中,其在195 ℃处出现单一、尖锐且对称的熔融吸热峰,表明所得盐具有较高纯度和良好的晶体完

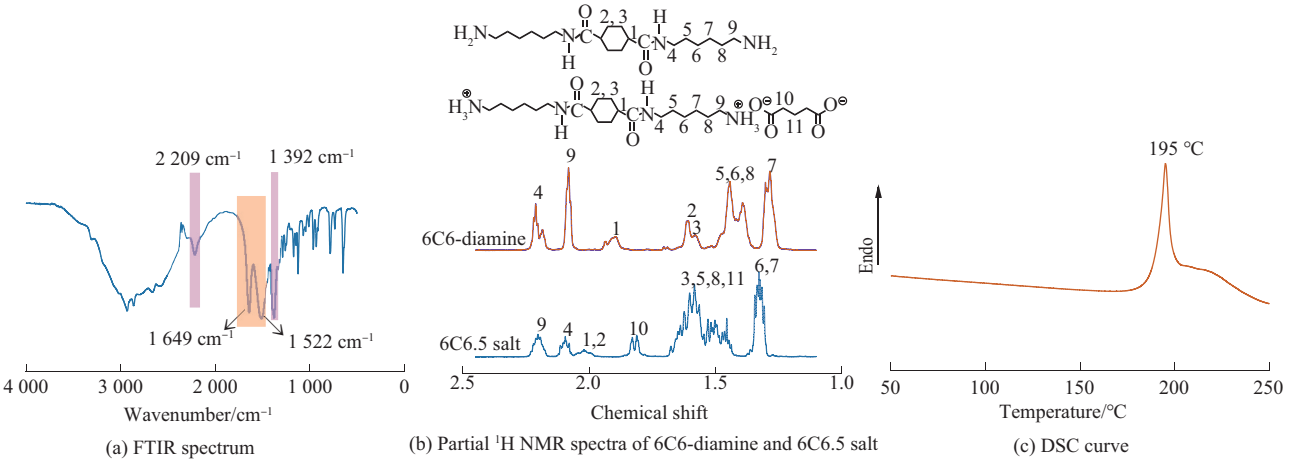



图2 6C6.5盐的结构与热性能表征

Fig. 2 Structural and thermal characterization of 6C6.5 salt

整性。高度有序的盐晶体可在后续固相聚合中发挥预组织作用,为交替序列的形成提供结构基础。

## 2.2 PA6C-alt-65 和 PA6C-ran-65 的结构与氢键作用

PA6C-alt-65 和 PA6C-ran-65 的 FTIR 谱图如图3a所示。由图3a可见,约1 645 cm⁻¹处为C═O伸缩振动引起的酰胺I带,约1 540 cm⁻¹处为N—H面内弯曲与C—N伸缩振动耦合产生的酰胺II带;2 935 cm⁻¹和2 855 cm⁻¹附近分别对应亚甲基的不对称和对称伸缩振动,表明目标聚酰胺已成功形成。

为分析序列结构对氢键的影响,对1 590~1 750 cm⁻¹范围内的酰胺I带(图3b)进行高斯分峰拟合,如图3c和图3d所示。由图3c和图3d可知,该区域可分为有序氢键缔合C═O、无序氢键缔合C═O和游

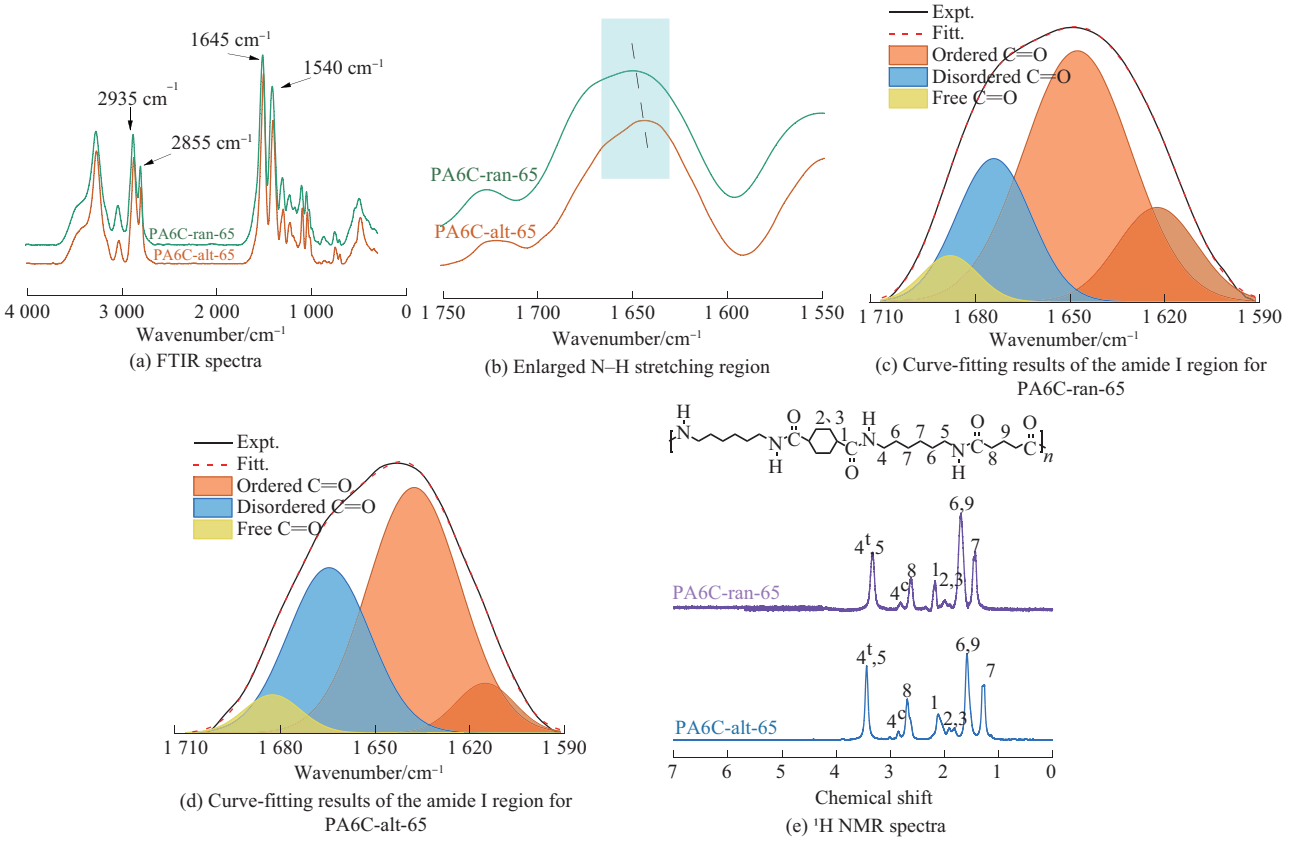



图3 PA6C-ran-65和PA6C-alt-65的FTIR与¹H NMR表征

Fig. 3 FTIR and ¹H NMR characterization of PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65

离 C═O 三个组分。PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的拟合决定系数 $R^2$ 分别为 0.998 和 0.999,表明拟合结果可靠。表 1 为 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 酰胺I带的曲线拟合结果。由表 1 可知,PA6C-alt-65 中有序氢键缔合 C═O 的比例为 72%,高于 PA6C-ran-65 的 62%;无序氢键缔合 C═O 的比例则由 33% 降至 23%。同时,有序氢键缔合 C═O 峰由 1 615 $cm^{-1}$ 红移至 1 613 $cm^{-1}$,说明 PA6C-alt-65 具有更强的氢键作用。由此可见,交替序列有利于提高酰胺基团的空间匹配程度,形成更致密、有序的分子间氢键网络;无规分布则会增加局部链段环境的多样性,干扰 N—H 与 C═O 基团的定向配对。

**表 1 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 酰胺I带的曲线拟合结果**

**Tab. 1 Curve-fitting results of the amide I region for PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65**

| Samples | Ordered C=O | | | Disordered C=O | | | Free C=O | | | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ordered C=O $\nu$/$cm^{-1}$ | FWHM/$cm^{-1}$ | Area/% | Disordered C=O $\nu$/$cm^{-1}$ | FWHM/$cm^{-1}$ | Area/% | Free C=O $\nu$/$cm^{-1}$ | FWHM/$cm^{-1}$ | Area/% | |
| PA6C-ran-65 | 1 615 | 22 | 7 | 1 664 | 30 | 33 | 1 682 | 20 | 5 | 0.998 |
| | 1 637 | 34 | 55 | | | | | | | |
| PA6C-alt-65 | 1 613 | 29 | 16 | 1 670 | 28 | 23 | 1 688 | 20 | 5 | 0.999 |
| | 1 637 | 40 | 56 | | | | | | | |

Notes: $\nu$ is stretching-vibration wavenumber; FWHM is full width at half maximum; Area is relative peak area; $R^2$ is coefficient of determination.

PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的 $^1$H NMR 谱如图 3e 所示。图中上标 t 和 c 分别表示环己烷二甲酸结构单元的反式和顺式构型,$4^t$ 和 $4^c$ 分别对应两种构型下 4 号位亚甲基质子的信号。化学位移 $\delta$=3.44~3.50 处的信号归属于与酰胺氮相连的亚甲基质子,$\delta$=2.61~2.67 处对应羰基 α 位亚甲基质子,$\delta$=1.50~1.61 处对应主链中的亚甲基质子。H-1、H-7 和 H-8 分别表示环己烷环上与羰基相连的次甲基质子、己二胺结构单元中间位置的亚甲基质子,以及戊二酸结构单元中与羰基相邻的亚甲基质子,其积分面积比接近理论值 2∶8∶4,表明 PA6C 和 PA65 链段均已引入共聚酰胺主链。

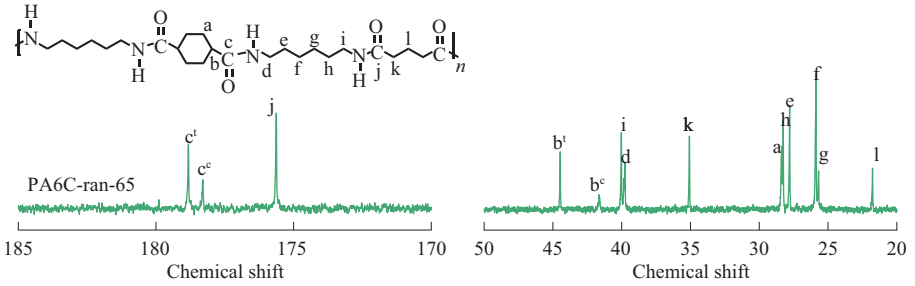
### 2.3 PA6C-alt-65 和 PA6C-ran-65 的化学结构与序列结构

为验证 PA6C-alt-65 的交替序列结构,对两种共聚酰胺进行 $^{13}$C NMR 分析,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在化学位移 $\delta$=20~50 范围内,脂环族和脂肪族结构单元的特征碳信号均得到有效识别。其中,环己烷环上的亚甲基碳(Ca)信号位于 $\delta$=28.3 附近,而受顺、反构型影响的环己烷次甲基碳($Cb^t$ 和 $Cb^c$)分别出现在 $\delta$=41.5 和 $\delta$=44.5 附近;$\delta$=176~179 范围内的羰基碳信号对应酰胺键结构。上述结果表明,两种共聚酰胺的目标结构成功构筑。

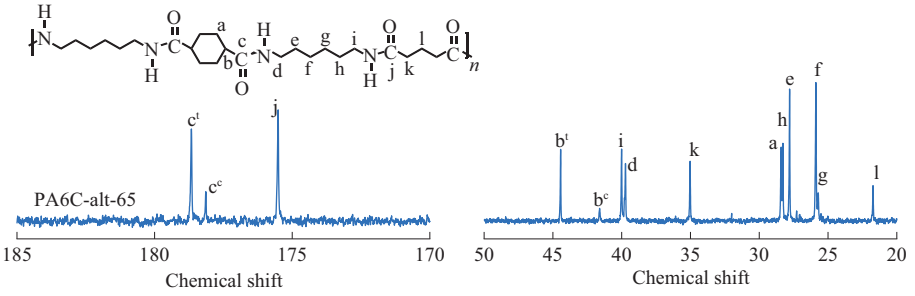
为进一步分析序列结构差异,对 $\delta$=38.0~41.0 区域进行放大分析,如图 4d 所示。图 4c 中,C、6 和 5 分别表示 1,4-环己烷二甲酸、己二胺和戊二酸残基。C65/56C 表示己二胺残基两侧分别连接两种不同二元酸残基的局部序列,其两端与酰胺氮相连的亚甲基碳分别对应 d 和 i 信号;C6C 表示己二胺残基两侧均连接 1,4-环己烷二甲酸残基的局部序列,相应亚甲基碳对应 d′ 信号。PA6C-alt-65 中 d 峰与 i 峰的积分面积比约为 1∶1,与理论交替序列模型相吻合,表明其主链中形成了高度规整的交替序列结构[19]。相比之下,PA6C-ran-65 除出现 d、i 特征峰外,在 $\delta$=39.7 附近还观察到额外的 d′ 信号,该信号可归因于无规共聚过程中形成的连续同类结构单元,说明其链段排列存在更多复杂序列。因此,基于 6C6.5 盐前驱体的直接固相聚合策略能够有效保持单体预组织排列,抑制连续同类序列生成,实现半脂环族共聚酰胺交替序列结构的可控构筑。此外,PA6C-alt-65 与 PA6C-ran-65 的相对黏度分别为 2.39 和 2.46,表明其分子量处于相近水平,排除了分子量差异对后续性能对比的干扰。

### 2.4 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的结晶行为、晶体结构与热稳定性

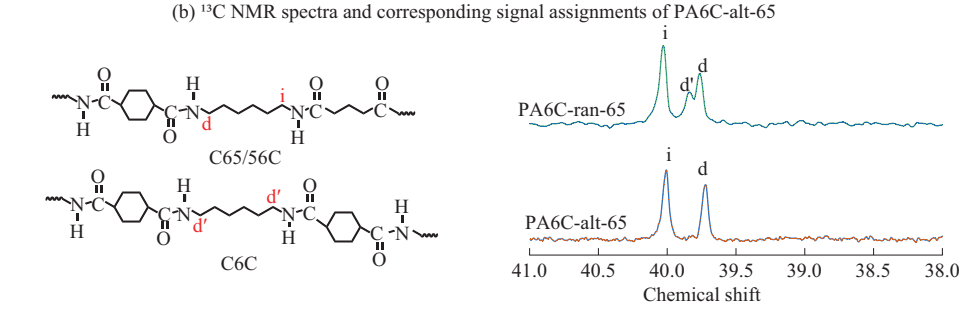
PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的 DSC 曲线如图 5a 和图 5b 所示,相关热学参数列于表 2。由降温曲线可知,PA6C-alt-65 的结晶峰更尖锐,结晶温度($T_c$)为 273 ℃,较 PA6C-ran-65 提高 10 ℃;结晶焓为 19.38 J/g,高于后者的 16.64 J/g,表明交替序列有利于酰胺基团规则分布和链间氢键配对,从而促进分子链有序堆积并降低结晶所需的过冷度。由第二次升温曲线可知,PA6C-alt-65 的熔融温度($T_m$)为 292 ℃,高于 PA6C-ran-65 的 287 ℃。由于两种样品的热历史均已消除,该结果可反映序列结构对晶体形成的本征影响。较高的序列规整性使 PA6C-alt-




(a) $^{13}$C NMR spectra and corresponding signal assignments of PA6C-ran-65




(b) $^{13}$C NMR spectra and corresponding signal assignments of PA6C-alt-65




(c) Possible local sequence structures and the corresponding d/i carbon environments

(d) Amplify the carbon signal in chemical shift of 38~41 region

图4 PA6C-ran-65和PA6C-alt-65的$^{13}$C NMR表征

Fig. 4 $^{13}$C NMR characterization of PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65

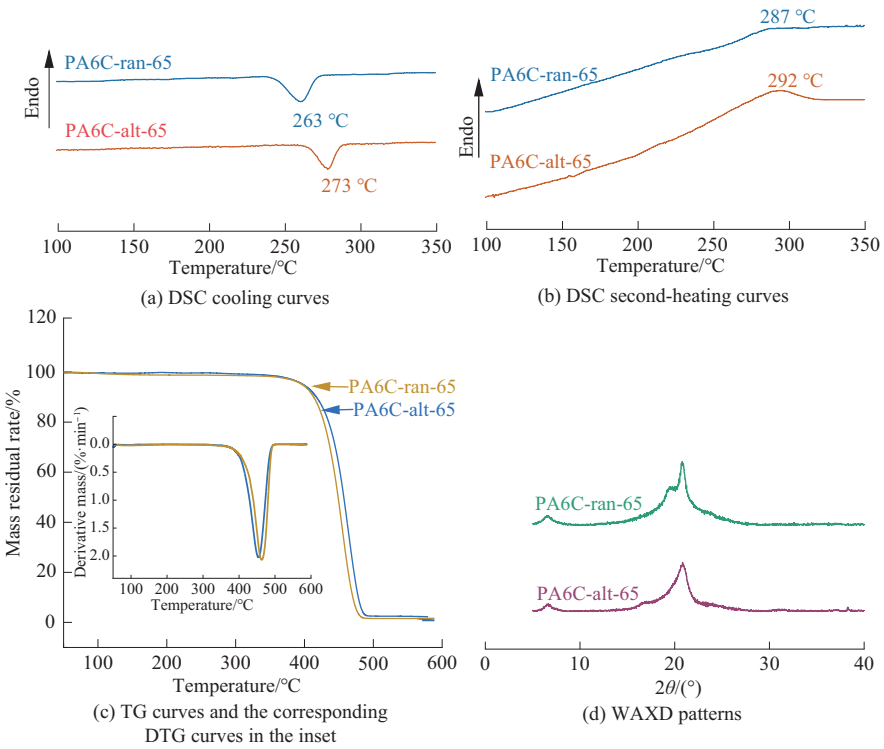
65更易形成致密氢键网络和有序晶区，从而提高晶体稳定性和完善程度。

两种共聚酰胺的WAXD谱如图5d所示。二者均呈现半脂环族聚酰胺的特征衍射峰，但PA6C-alt-65在2$\theta$≈21°处的衍射峰更尖锐、强度更高且半峰宽(FWHM)更小，表明其链堆积更加有序、晶格缺陷更少、晶体完善程度更高[20]。WAXD拟合结果显示，PA6C-alt-65的结晶度为35.7%，高于PA6C-ran-65的31.3%，与DSC结果一致。说明交替排列可提高酰胺基团的空间匹配程度，促进规整氢键网络和稳定晶体结构的形成；无规序列则会产生多样化的局部链段环境，降低晶区堆积规整性。

图5c为两种共聚酰胺的TG和DTG曲线。在氮气气氛下，两种样品均以一步热分解为主，约350 ℃以下无明显失重，表现出良好的热稳定性。PA6C-alt-65的5%质量损失温度($T_{d5}$)、50%质量损失温度($T_{d50}$)和最大热分解速率温度($T_{d,max}$)分别为410.9、456.1 ℃和463.7 ℃，均高于PA6C-ran-65的398.1、451.4 ℃和458.8 ℃。PA6C-ran-65较低的初始分解温度可能与无规序列中PA65同序链段的局部富集有关。与含刚性环己烷环的PA6C链段相比，柔性PA65链段更易发生热裂解；交替序列可使其均匀分散于PA6C链段之间，并通过较强的分子间氢键和致密晶体堆积延缓热分解。

### 2.5 PA6C-ran-65和PA6C-alt-65的力学性能

通过拉伸和弯曲试验评价两种共聚酰胺的力学性能，结果见图6和表3。两种样品均表现出典型的脆性断裂特征。PA6C-alt-65的拉伸强度为77.84 MPa，高于PA6C-ran-65的71.96 MPa；断裂伸长率为10.5%，略低于后者的12.0%，表明交替序列结构提高了材料的强度，但一定程度上限制了分子链的运动能力。由表3进一步可知，PA6C-alt-65的弯曲强度和弯曲模量分别达到71.42 MPa和2.26 GPa，均高于PA6C-ran-65 (68.56 MPa和2.15 GPa)，说明




(a) DSC cooling curves (b) DSC second-heating curves

(c) TG curves and the corresponding DTG curves in the inset (d) WAXD patterns

图 5 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的 DSC、TG 及 WAXD 测试结果

Fig. 5 DSC, TG and WAXD results of PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65

**表 2 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的热性能与结晶性能数据**

**Tab. 2 Thermal and crystalline data of PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65**

| Samples | $T_c$/℃ | $\Delta H_c$/(J·g$^{-1}$) | $T_m$/℃ | $X_c$/% | $T_{d5}$/℃ | $T_{d50}$/℃ | $T_{d,max}$/℃ | $\eta_r$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PA6C-ran-65 | 263 | 16.64 | 287 | 31.3 | 398.1 | 451.4 | 458.8 | 2.39 |
| PA6C-alt-65 | 273 | 19.38 | 292 | 35.7 | 410.9 | 456.1 | 463.7 | 2.46 |

Notes: $T_c$ is crystallization temperature; $\Delta H_c$ is crystallization enthalpy; $T_m$ is melting temperature; $X_c$ is degree of crystallinity; $T_{d5}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{d50}$ is temperature at 50% mass loss; $T_{d,max}$ is temperature at the maximum decomposition rate; $\eta_r$ is relative viscosity.

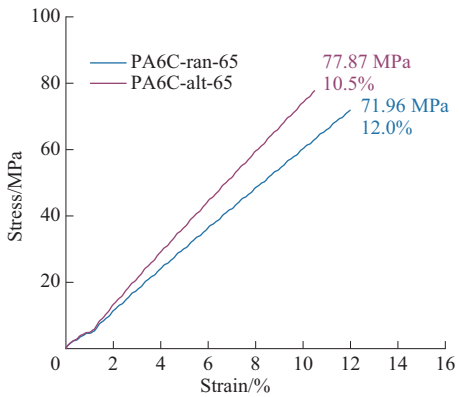



图 6 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的拉伸应力-应变曲线

Fig. 6 Tensile stress-strain curves of PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65

序列规整性的提高有利于提升材料的承载能力和刚性。这主要归因于交替序列结构促进了分子链的规整排列,提高了链间氢键作用的有序性,增强了分子间相互作用,同时更完善的晶体结构进一步提高了材料的力学稳定性。然而,PA6C-alt-65 的非缺口冲击强度略低于 PA6C-ran-65,由 15.23 kJ/m²降低至 14.78 kJ/m²。总体而言,通过构筑高度规整的交替序列结构,可以有效增强半脂环族共聚酰胺的分子间作用,实现拉伸强度、弯曲性能等力学性能的提升,但同时需要在增刚与韧性保持之间进行合理平衡。

### 2.6 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的 MFR 与热变形

**表 3 PA6C-ran-65 和 PA6C-alt-65 的力学性能数据**

**Tab. 3 Mechanical properties data of PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65**

| Samples | Tensile strength/MPa | Elongation at break/% | Bending strength/MPa | Bending modulus/GPa | Unnotched impact strength/(kJ·m$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| PA6C-ran-65 | 71.96 | 12.0 | 68.56 | 2.15 | 15.23 |
| PA6C-alt-65 | 77.87 | 10.5 | 71.42 | 2.26 | 14.78 |

温度

MFR用于评价聚合物的加工流动性，热变形温度反映其在热载荷下的尺寸稳定性。PA6C-ran-65和PA6C-alt-65的MFR和热变形温度如图7所示，PA6C-alt-65的MFR为42 g/10 min，低于PA6C-ran-65的51 g/10 min，这是由于较强的链间作用和较高的链结构规整性增大了熔融状态下的链滑移阻力，使PA6C-alt-65的MFR下降。PA6C-ran-65的热变形温度为81 ℃，PA6C-alt-65的热变形温度提高至92 ℃，这与其更高的结晶度及更有序的氢键网络有关。总体而言，交替序列在保持良好加工性能的同时，提高了聚合物的抗热变形能力。

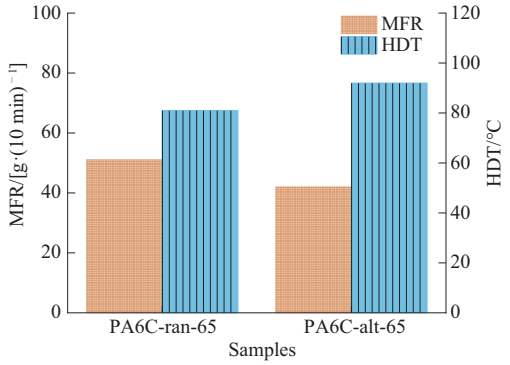



图7 PA6C-ran-65和PA6C-alt-65的MFR和热变形温度

Fig. 7 MFR and heat deflection temperature (HDT) of PA6C-ran-65 and PA6C-alt-65

## 3 结论

本文以自主设计的6C6.5盐为前驱体，采用直接固相聚合法成功制备了交替型半脂环族共聚酰胺PA6C-alt-65，并以单体组成相同的无规共聚酰胺PA6C-ran-65为对照，系统揭示了序列结构对共聚酰胺氢键作用、结晶行为及宏观性能的调控机制。FTIR、$^{1}$H NMR和$^{13}$C NMR结果表明，脂环族与脂肪族结构单元均已成功引入聚合物主链，成盐-直接固相聚合策略能够有效抑制序列无规化，构筑高度规整的交替序列。与无规共聚结构相比，PA6C-alt-65规整的交替序列促进了分子链间氢键网络的形成与有序排列，增强了链段间相互作用，并进一步提高了晶体成核能力和晶体完善程度，使其表现出更优异的结晶性能。序列规整性的提高还改善了材料的初始热稳定性、强度、刚性和热变形温度，但由于氢键网络更加致密、链段运动受到限制，PA6C-alt-65的MFR和韧性有所下降。研究表明，以聚酰胺盐为原料进行直接固相聚合，可实现半脂环族共聚酰胺序列结构的有效调控，并同步提升其结晶性能、耐热性和力学性能。

## 参考文献

[1] 刘诗，李陵洲，狄春峰，等. 半芳香共聚尼龙改性PA66的结晶行为与性能[J]. 工程塑料应用，2023，51(12):13–20.
LIU Shi，LI Lingzhou，DI Chunfeng，et al. Crystallization and properties of semi-aromatic copolymer nylon/PA66[J]. Engineering Plastics Application，2023，51(12):13–20.

[2] 刘宇辰，李迎春，曲振，等. 耐高温PA10T/11共聚尼龙的合成与表征[J]. 塑料工业，2012，40(10):20–23.
LIU Yuchen，LI Yingchun，QU Zhen，et al. Synthesis and characterization of PA10T/11 copolyamide with heat resistance[J]. China Plastics Industry，2012，40(10):20–23.

[3] QIU Z L，CHEN C，HUANG Z Q，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.

[4] 杨汇鑫，杨硕，徐显骏，等. 半芳香族耐高温尼龙PA6T/6I基LDS功能材料制备及性能[J]. 工程塑料应用，2021，49(1):1–6.
YANG Huixin，YANG Shuo，XU Xianjun，et al. Preparation and performance of semi-aromatic heat-resistant nylon PA6T/6I for laser direct structuring applications[J]. Engineering Plastics Application，2021，49(1):1–6.

[5] BIAN X C，MA L Q，YANG C，et al. Synthesis and properties of bio-based semi-aromatic heat-resistant copolymer polyamide 5T-co-6T[J]. Designed Monomers and Polymers，2024，27(1):87–102.

[6] MA G Q，SUN Z B，REN J Y，et al. Reorganization of hydrogen bonding in biobased polyamide 5，13 under the thermo-mechanical field:Hierarchical microstructure evolution and achieving excellent mechanical performance[J]. Biomacromolecules，2022，23(9):3 990–4 003.

[7] 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.

[8] WOLFFS M，COTTON L，KOLKMAN A J，et al. New sustainable alternating semi-aromatic polyamides prepared in bulk by direct solid-state polymerization[J]. Polymer International，2021，70(5):546–554.

[9] CAKIR S，NIEUWENHUIZEN M，JANSSEN P G A，et al. Incorporation of a semi-aromatic nylon salt into polyamide 6 by solid-state or melt polymerization[J]. Polymer，2012，53(23):5 242–5 250.

[10] 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 performance of copolyamide 66/MACM12[J]. Engineering Plastics Application，2025，53(2):134–140.

[11] ZHANG X H，FANG X C，YAN Y L，et al. Solid forms of bio-based monomer salts for polyamide 512 and their effect on

polymer properties[J]. Polymers，2024，16(21). DOI: 10.3390/polym16212953.

[12] 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.

[13] 刘泽新，刘虎，袁鸣，等.熔融共混加工过程中的酰胺交换反应[J].高分子通报，2023，36(6):669–687.
LIU Zexin，LIU Hu，YUAN Ming，et al. Transamidation of polyamide melt blending process[J]. Polymer Bulletin，2023，36(6):669–687.

[14] GAO Y B，YANG T T，XIA Y M，et al. Synthesis and characterization of alternating copolyoxamide with high heat resistance and excellent crystallization property[J]. Polymer，2021，237. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124385.

[15] VOUYIOUKA S N，KARAKATSANI E K，PAPASPYRIDES C D. Solid state polymerization[J]. Progress in Polymer Science，2005，30(1):10–37.

[16] 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.

[17] MYTARA A D，PORFYRIS A D，VOUYIOUKA S N，et al. New aspects on the direct solid state polycondensation (DSSP) of aliphatic nylon salts: The case of hexamethylene diammonium dodecanoate[J]. Polymers，2021，13(16). DOI: 10.3390/polym13162625.

[18] ZHOU L，CHENG K，LIU T，et al. Fully bio-based poly (pentamethylene glutaramide) with high molecular weight and less glutaric acid cyclization via direct solid-state polymerization[J]. European Polymer Journal，2022，180. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111618.

[19] GAO Y B，YANG T T，WANG X L，et al. Novel alternating copolyoxamides with high crystallinity and heat resistance[J]. Journal of Polymer Science，2022，60(10):1 610–1 623.

[20] 莫志深，张宏放，张吉东.晶态聚合物结构和X射线衍射[M]. 2版.北京：科学出版社，2010.
MO Zhishen，ZHANG Hongfang，ZHANG Jidong. Structure of crystalline polymers by X-ray diffraction[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press，2010.