

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.006

生物基耐热性PA5T和PA5T/510的制备及性能

刘冰肖, 武宇, 杨蕾蕾, 安梦玥, 余子亨, 武恽飞, 徐宁, 卢瑞

(太原工业学院, 太原 030051)

摘要: 针对聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)加工窗口较窄的问题,以戊二胺、对苯二甲酸和癸二酸为主要原料,通过成盐及预聚+固相缩聚法合成了生物基耐热性PA5T和聚对苯二甲酰戊二胺和聚癸二酰戊二胺的共聚物(PA5T/510)。采用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱确认了PA5T和PA5T/510的结构。在此基础上,通过差示扫描量热法、热重分析和X射线衍射仪对其熔融温度、热稳定性以及结晶性能进行了测试分析,同时对其耐溶剂性进行了表征。结果表明,随着癸二酰戊二胺(510)链段含量的增加,共聚物的结晶温度逐渐降低,结晶能力呈现先变差后变好的趋势,这是聚合物分子链柔性和规整性综合影响所致;510链段的引入对共聚物的热稳定性能无明显影响;与PA5T相比,PA5T/510具有更宽的加工窗口,当510链段物质的量分别达到0.3,0.4,0.5,0.6 mol时,共聚物熔融温度较PA5T分别下降了47.41,75.23,86.05,117.84℃。PA5T和PA5T/510均具有良好的耐溶剂性。

关键词: 生物基耐热聚酰胺;半芳香族聚酰胺;聚对苯二甲酰戊二胺;固相缩聚

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0039-05

Preparation and Properties of Bio-based Heat-resistant PA5T and PA5T/510

Liu Bingxiao, Wu Yu, Yang Leilei, An Mengyue, Yu Ziheng, Wu Yifei, Xu Ning, Lu Rui

(Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract : In order to solve the problem of narrow processing window of poly(p-phthaloyl pentanediamine)(PA5T), the bio-based heat-resistant PA5T and the PA5T/510 copolymer of PA5T and poly(sebacoyl pentanediamine) (PA510) were synthesized through salifying, prepolymerization and solid state polycondensation with pentanediamine, terephthalic acid and sebacic acid as the main raw materials. The structures of PA5T and PA5T/510 were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. On this basis, the melting temperature, thermal stability and crystallization performance of the product were tested and analyzed by differential scanning calorimetry, thermogravimetry and X-ray diffraction, and its solvent resistance was also characterized. The results show that with the increase of 510 chain segment content, the crystallization temperature of the copolymer gradually decreases, and the crystallization ability shows a trend of first getting worse and then getting better, which is caused by the comprehensive influence of the flexibility and regularity of the polymer molecular chain. The introduction of 510 chain segment has no significant effect on the thermal stability of the copolymer. Compared with PA5T, PA5T/510 has a wider processing window, when the amount of substance of 510 chain segment reaches 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mol, the melting temperature of the copolymer decreases by 47.41, 75.23, 86.05 and 117.84℃, respectively. Both PA5T and PA5T/510 have excellent solvent resistance.

Keywords : bio-based heat-resistant polyamide ; semi-aromatic polyamide ; PA5T ; solid phase polycondensation

聚酰胺,通常被称作尼龙,具有优异的物理力学性能和抗疲劳性,被广泛应用于工业领域^[1]。目前,用量最大的聚酰胺品种为聚酰胺6和聚酰胺66。但随着汽车工业和电子电器领域的发展,对材料的

耐热性提出了更高的要求^[2-4]。半芳香族聚酰胺相较于脂肪族聚酰胺,分子链中引入了耐热性苯环,耐热性有较大提升,近年来受到广泛关注^[5-8]。

目前,市售的半芳香族耐热性聚酰胺主要有聚

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(2021L542),太原工业学院引进人才科研资助项目(2022KJ045)

通信作者: 刘冰肖,副教授,博士,主要从事聚合物合成及改性研究

收稿日期: 2022-08-25

引用格式: 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.

对苯二甲酰己二胺(PA6T)、聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)以及聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)^[9]。其中,PA6T由于其成本具有较大优势,用量最大,但其主要原料己二胺属于石油基产品。一方面,我国对进口石油的依存度在50%以上^[10],能源战略压力较大;另一方面,快速消耗的化石资源,对生态环境带来了较大影响^[11-13]。戊二胺与己二胺结构相近,且其可由生物酶法制备得到,开发以戊二胺为原料的新型生物基聚酰胺材料,如聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T),成为了众多研究者关注的热点^[14]。李海杰^[15]以戊二胺、对苯二甲酸和丁二酸为原料,合成了PA5T/54,并指出丁二酸基聚酰胺颜色异常是由酰亚胺封端现象造成的。杨克俭等^[16]分别采用无规共聚和嵌段共聚合成了PA5T/56,并对其结晶动力学参数进行了对比分析。目前,尚无PA5T与聚癸二酰戊二胺(PA510)共聚的系统研究报道。

笔者以戊二胺和对苯二甲酸为原料,通过成盐及预聚+固相缩聚法制备得到PA5T,但其熔融温度和分解温度相近,难以对其进行挤出和注塑加工。针对上述问题,以蓖麻油基癸二酸为第三单体,合成制备了生物基耐热性聚酰胺共聚物PA5T/510。在此基础上,对其结构进行了确认表征,同时研究了癸二酰戊二胺(510)链段含量对共聚物热性能、结晶性能以及耐溶剂性能的影响,为生物基耐热性PA5T/510的合成、加工及实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

戊二胺:化学纯,上海凯赛生物技术股份有限公司;

对苯二甲酸:化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

癸二酸:99%,上海麦克林生化科技有限公司;

苯甲酸:化学纯,天津凯通化学试剂有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器及设备

高温高压反应釜:10型,威海行雨化工机械有限公司;

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

核磁共振仪:AVANCE III HD型,美国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:STA449型,德国耐驰公司;

X射线衍射(XRD)仪:TD-3700型,丹东通达科技有限公司。

1.3 PA5T和PA5T/510的制备

将戊二胺、对苯二甲酸、癸二酸以及0.015 mol分子量调节剂苯甲酸、100 mL去离子水加入到三口烧瓶中,开启搅拌,逐步升温至40~60℃,在此温度下反应1.5 h,调节pH值,得到PA5T/510盐乳液。具体配方见表1。

表1 PA5T和PA5T/510中各原料物质的量 mol

编号	样品	戊二胺	对苯二甲酸	癸二酸
S0	PA5T	1	1	0
S3	PA5T/510	1	0.7	0.3
S4	PA5T/510	1	0.6	0.4
S5	PA5T/510	1	0.5	0.5
S6	PA5T/510	1	0.4	0.6

将各个配方的盐乳液分别加入到高温高压反应釜中,采用N₂吹扫5 min后,充N₂至0.4 MPa,开始程序升温,在2 h内升温至220~230℃,随后保持釜内压力在2.0 MPa,待压力稳定,逐步放气至常压,随后持续升温至250℃,同时抽真空至-0.095 MPa,在此温度和压力下继续反应2~4 h,取出样品。

具体升温程序(聚合反应温度和压力与时间关系曲线)如图1所示。

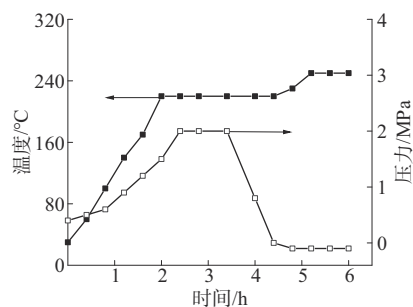


图1 聚合反应温度和压力与时间关系曲线

1.4 测试与表征

FTIR表征:将物料研磨,溴化钾压片,采用全反射模式进行表征;

核磁共振氢谱表征:将少量物料溶于氘代三氟乙酸溶剂中进行表征;

DSC分析:分别将适量样品置于坩埚中,以较快速率升温至样品熔融温度以上,保持一段时间消除热历史,随后以10℃/min速率降温至常温,再以10℃/min速率升温至样品熔融温度以上,记录曲线;

TG分析:分别将适量样品置于坩埚中,在氩气

氛围下,以10°C/min升温至700°C,记录曲线;

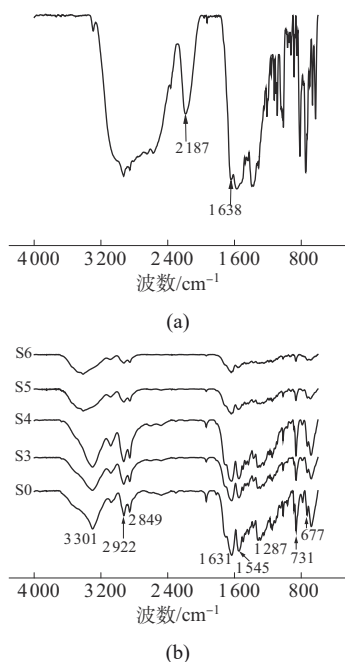
XRD测试:将物料放入凹槽后放入仪器中进行测试,扫描范围为5~80°,速度为6°/min;

耐溶剂性测试:称取一定质量不同组分的PA5T/510样品分别放入装有苯、二甲基亚砜、甲酸、四氢呋喃、甲醇、浓硫酸的容量瓶中,在室温下搅拌24 h后,观察样品是否溶解,且对其质量进行称量对比。

2 结果与讨论

2.1 PA5T/510盐和PA5T/510的FTIR分析

图2a和图2b分别是PA5T/510盐和PA5T及PA5T/510的FTIR谱图。由图2a可见,位于2187 cm⁻¹处的峰是NH₃⁺的倍频和合频吸收峰,1638 cm⁻¹处为戊二胺和羧酸缩合后的峰。上述分析证明确实合成了PA5T/510盐。从图2b可以发现,位于3301 cm⁻¹附近是酰胺键N—H伸缩振动特征峰,位于2922 cm⁻¹和2849 cm⁻¹附近的是亚甲基(—CH₂—)伸缩振动特征峰。酰胺I到V带分别位于:1631 cm⁻¹(酰胺I带:C=O的伸缩振动特征峰),1545 cm⁻¹(酰胺II带:N—H的面内弯曲振动特征峰和C—N伸缩振动特征峰),1287 cm⁻¹(酰胺III带:C—N的伸缩振动特征峰和C—H面内弯曲特征峰),1016 cm⁻¹(酰胺IV带:C—CO的伸缩振动峰),731 cm⁻¹和677 cm⁻¹(酰胺V带:CH₂摇摆振动和N—H面外弯曲振动)^[17-19]。此外,图2a中位于2187 cm⁻¹的



a—PA5T/510盐; b—PA5T及PA5T/510

图2 PA5T/510盐和PA5T及PA5T/510的FTIR谱图

峰是NH₃⁺的倍频和合频吸收峰,其在图2b中消失,证明确实合成了生物基PA5T/510^[20]。

2.2 核磁共振氢谱分析

图3为PA5T和PA5T/510的核磁共振氢谱图。图3中,位置1对应为苯环上的H,位置2为与苯环相连的酰胺键后戊二胺上第一个亚甲基上的H,位置3为戊二胺上第二个亚甲基上的H,位置4为戊二胺上第三个亚甲基上的H。与PA5T的曲线相比,PA5T/510的核磁共振氢谱上多出了位置5的峰,该峰对应癸二酸上与酰胺基相连的第一个亚甲基上的H。上述分析进一步证实了PA5T和PA5T/510的结构^[6]。

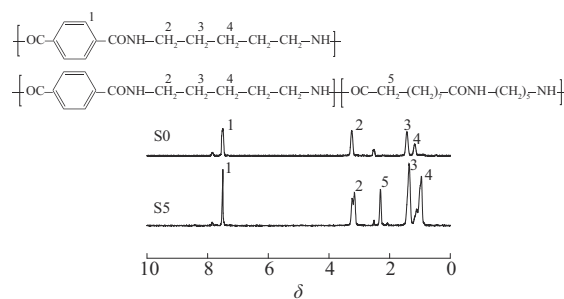


图3 PA5T和PA5T/510的核磁共振氢谱图

2.3 DSC分析

图4为PA5T和PA5T/510的结晶曲线图。从图4可以看出,当510链段物质的量不高于0.5 mol时,随着510链段含量的增加,共聚物结晶峰逐渐变宽,而当510链段物质的量达到0.6 mol时,结晶峰又变窄。这是由于当510链段含量较低时,对苯二甲酰戊二胺(5T)链段占主体,510链段的加入破坏了聚合物分子链的规整性,晶体不完善比例增加,因此结晶峰逐渐变宽,而当510链段物质的量大于0.5 mol时,510链段占主体,此时分子链规整性又相对变好,故结晶峰变窄。从图4中还可以看出随着510链段含量的逐渐增加,共聚物的结晶峰逐渐向低温方向移动。这是柔性510链段的加入对聚合物分子链的刚性以及规整性综合影响所致。

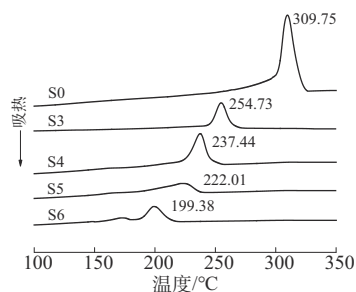


图4 PA5T和PA5T/510的结晶曲线图

图5为PA5T和PA5T/510的熔融曲线图。从图5可以看出,随着510链段含量的增加,共聚物的熔融温度呈明显下降趋势,当510链段物质的量分别达到0.3,0.4,0.5,0.6 mol时,PA5T/510熔融温度较PA5T分别下降了47.41,75.23,86.05,117.84℃。这主要是由于当510链段物质的量低于0.5 mol时,510链段的引入破坏了PA5T分子链的规整性,造成其结晶度下降,同时柔性510链段的引入造成共聚物耐热性苯环的密度降低所致。而当510链段物质的量高于0.5 mol时,熔融温度降低主要是共聚物分子链柔性增强所致。这与很多半芳香族共聚酰胺的报告一致^[1,5-6,21]。

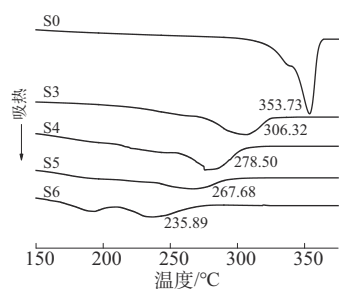


图5 PA5T和PA5T/510的熔融曲线图

2.4 TG分析

图6和图7为PA5T和PA5T/510的TG和DTG曲线。由图6和图7得出的聚合物的热分解5%温度、最大热失重速率温度以及由图5得出的熔融温度列于表2。从表2可以看出,与PA5T相比,PA5T/510的熔融温度明显降低,而其热分解5%温度、最

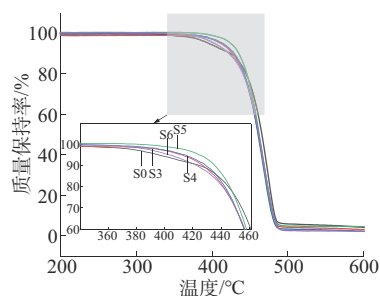


图6 PA5T和PA5T/510的TG曲线

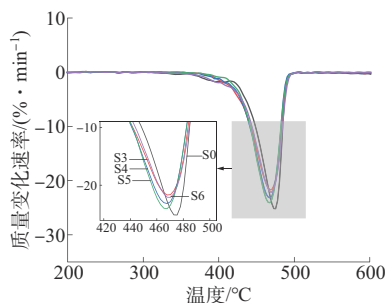


图7 PA5T和PA5T/510的DTG曲线

大热失重速率温度并未出现明显下降。与PA5T相比,PA5T/510具有更宽的加工窗口。

表2 PA5T和PA5T/510的熔融温度和热分解温度 °C

编号	熔融温度	热分解5%温度	最大热失重速率温度
S0	353.73	397.05	475.36
S3	306.32	412.10	467.85
S4	278.50	412.16	467.87
S5	267.68	422.23	467.79
S6	235.89	401.99	470.36

2.5 结晶性能分析

图8为PA5T和PA5T/510的XRD图。从图8可以看到,当510链段物质的量不超过0.5 mol时,随着510链段含量的增加,共聚物的结晶能力呈下降趋势,当510链段物质的量超过0.5 mol时,共聚物结晶能力又变好,这与上述DSC分析中结晶峰宽的变化趋势一致。

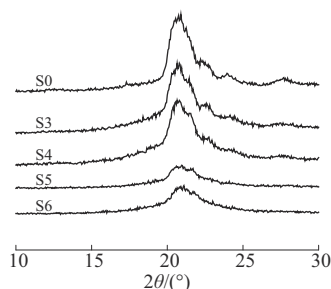


图8 PA5T和PA5T/510的XRD图

2.6 耐溶剂性分析

PA5T和PA5T/510的耐溶剂测试结果见表3。从表3可以看出PA5T和PA5T/510不溶于苯、二甲基亚砷、甲酸、四氢呋喃和甲醇,仅溶于浓硫酸,总体上PA5T和PA5T/510具有较好的耐溶剂性。

表3 PA5T和PA5T/510的耐溶剂测试结果

溶剂	编号				
	S0	S3	S4	S5	S6
苯	—	—	—	—	—
二甲基亚砷	—	—	—	—	—
甲酸	—	—	—	—	—
四氢呋喃	—	—	—	—	—
甲醇	—	—	—	—	—
浓硫酸	+	+	+	+	+

注: +为溶解, —为不溶解。

3 结论

通过成盐及预聚+固相缩聚法合成了生物基耐热性PA5T/510,采用DSC法、TG分析以及XRD仪对其熔融温度,热稳定性能以及结晶性能进行了测试,同时对其耐溶剂性进行了表征分析。结果显示,相较于PA5T,PA5T/510具有较宽的加工窗口;

随着510链段含量的增加,PA5T/510熔融温度、结晶温度逐渐降低,结晶能力先降低后升高,这是分子链柔性和排列规整性综合影响的结果;当510链段物质的量为0.4 mol时,共聚物仍具有较高熔融温度(278.50℃);PA5T和PA5T/510均具有良好的耐溶剂性。

参考文献

- [1] Zhang Cailiang, Wan Li, Gu Xueping, et al. A study on a prepolymerization process of aromatic-contained polyamide copolymers PA (66-co-6T) via one-step polycondensation[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2015, 9(5):512–521.
- [2] Zhang Chuanhui, Huang Xianbo, Zeng Xiangbin, et al. Fluidity improvement of semiaromatic polyamides: Modification with oligomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(7). DOI: 10.1002/mren.201500006.
- [3] 刘冰肖, 吴京, 崔泽华, 等. 半芳香族耐热性共聚酰胺的合成及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(3):27–31, 37.
Liu Bingxiao, Wu Jing, Cui Zehua, et al. Synthesis and properties of semi-aromatic heat resistant copolyamide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(3):27–31, 37.
- [4] Zhang Gang, Yan Guangming, Ren Haohao, et al. Effects of a trans- or cis-cyclohexane unit on the thermal and rheological properties of semi-aromatic polyamides[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(1):44–53.
- [5] Sun Xueke, Mai Kancheng, Zhang Chuanhui, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamides[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130(2):1 021–1 030.
- [6] Feng Wutong, Wang Pingli, Zou Guangji, 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] Radlmaier V, Heckel C, Winnacker M, et al. Effects of thermal cycling on polyamides during processing[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 648:644–651.
- [8] Han Bing, Zhang Chunxiang, Feng Zhiming, et al. Preparation and properties of novel semi-aromatic co-polyamide 6T/6[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(13):3 981–3 985.
- [9] Cao Min, Zhang Chuanhui, He Bo, et al. Synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid-based heat-resistant polyamides under existing industrialization process[J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(7): 722–729.
- [10] 罗佐县. 我国原油对外依存度下降并非拐点出现[J]. *中国石化*, 2022(3):68.
Luo Zuoxian. The decline of China's dependence on foreign crude oil is not a turning point[J]. *Sinopec Monthly*, 2022(3):68.
- [11] Liu Quanyong, Jiang Lei, Shi Rui, et al. Synthesis, preparation, in vitro degradation, and application of novel degradable bioelastomers—A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(5): 715–765.
- [12] Wang Zhao, Wei Tao, Xue Xiao, et al. Synthesis of fully bio-based polyamides with tunable properties by employing itaconic acid[J]. *Polymer*, 2014, 55(19):4 846–4 856.
- [13] van Velthoven J L J, Gootjes L, Noordovr B A J, et al. Bio-based, amorphous polyamides with tunable thermal properties[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 66:57–66.
- [14] 邓洁, 高震, 高华, 等. 生物酶法合成1, 5-戊二胺的研究进展[J]. *广西科学*, 2017, 24(1):40–47, 53.
Deng Jie, Gao Zhen, Gao Hua, et al. Progress in the synthesis of 1, 5-pentanediamine by biological enzymatic method[J]. *Guangxi Science*, 2017, 24(1):40–47, 53.
- [15] 李海杰. 共聚酰胺PA5T/54的合成及结构研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
Li Haijie. Synthesis and structure of copolyamide PA5T/54[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.
- [16] 杨克俭, 马炼, 陈林飞, 等. 共聚序列结构对生物基共聚尼龙5T/56非等温结晶动力学影响[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(6): 129–135.
Yang Kejian, Ma Lian, Chen Linfei, et al. Effect of copolymerization sequence structure on the non-isothermal crystallization kinetics of bio based copolymer nylon 5T/56[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(6):129–135.
- [17] Liu Mingying, Li Kaifeng, Yang Shaohui, et al. Synthesis and thermal decomposition of poly(dodecamethylene terephthalamide) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(5): 3 369–3 376.
- [18] 危涛. 新型可交联生物基聚酰胺的分子设计, 合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
Wei Tao. Molecular design, synthesis and properties of a new crosslinkable bio based polyamide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [19] 杨婷婷, 高远博, Mutua F N, 等. 温度对生物基聚酰胺56氢键的影响[J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2020, 46(2):237–242.
Yang Tingting, Gao Yuanbo, Mutua F N, et al. Effect of temperature on hydrogen bond of bio-based polyamide 56[J]. *Journal of Donghua University: Natural Science Edition*, 2020, 46(2):237–242.
- [20] Wang Zhongqiang, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Isothermal crystallization kinetics of nylon 10T and nylon 10T/1010 copolymers: Effect of sebacic acid as a third comonomer[J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition*, 2018, 33(5):1 247–1 255.
- [21] 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.