

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.019

耐高温聚酰胺 PA10T 的 GPC 测试方法

阎昆^{1,2}, 付伟², 解明晨², 王红星², 张传辉², 曹民², 麦堪成¹

(1. 中山大学化学学院, 广州 510275; 2. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663)

摘要: 通过 *N*-酰基化反应对聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 耐高温聚酰胺进行前处理, 使其在常温下能够良好地溶解于极性溶剂中, 进行凝胶渗透色谱 (GPC) 测试。研究发现, *N*-酰基化反应条件为: 三氟乙酸酐 (TFAA) 与 PA10T 的物质的量之比为 2.0、反应时间为 24 h, 可稳定得到接枝率为 75% 的 *N*-酰基化产物 (PA10T-TFAA)。由于 PA10T-TFAA 在 GPC 流动相四氢呋喃中的流体力学体积远大于聚苯乙烯标样, 导致基于聚苯乙烯校正曲线的 GPC 测试分子量远高于样品的真实分子量。利用一系列不同分子量的 PA10T 样品, 对 GPC 进行了宽分布校正。基于新的校正曲线, GPC 的测试分子量与样品真实分子量误差可小于 4%。结合 PA10T 分子量与特性黏度, 拟合得到了 PA10T 的 Mark-Houwink 方程。该方程适用的分子量范围涵盖了所有商品化的 PA10T 产品, 对于科学研究与生产实践具有重要的指导意义。

关键词: 耐高温聚酰胺; 聚对苯二甲酰癸二胺; 凝胶渗透色谱测试; 校正; Mark-Houwink 方程

中图分类号: TQ317.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0108-07

Gel Permeation Chromatography of High Temperature Polyamide PA10T

Yan Kun^{1,2}, Fu Wei², Xie Mingchen², Wang Hongxing², Zhang Chuanhui², Cao Min², Mai Kancheng¹

(1. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: *N*-acylation pretreatment was performed on high temperature polyamide poly(decamethylene terephthalamide) (PA10T). The improvement of solubility in polar solvent enabled the gel permeation chromatography (GPC) test at room temperature. It is found that, when the ratio of amount of substance of trifluoroacetic anhydride (TFAA) to PA10T is 2.0 and the reaction time 24 h, the stable grafting ratio of about 75% can be achieved for the product of *N*-acylation (PA10T-TFAA). The hydrodynamic volume of PA10T-TFAA in tetrahydrofuran (THF) is much larger than that of polystyrene standard sample, causing the relatively large GPC testing molecular weight compared with the real molecular weight. GPC calibration is then conducted via a series of PA10T samples with different molecular weight. According to the calibration result, the error between the GPC testing molecular weight and the real molecular weight is less than 4%. Mark-Houwink equation of PA10T is achieved based on the molecular weight and the inherent viscosity. The application range of this Mark-Houwink equation covers most of the commercial PA10T products, which has important significance on the production practice.

Keywords: high temperature polyamide; poly(decamethylene terephthalamide); gel permeation chromatography test; calibration; Mark-Houwink equation

分子量及分子量分布是高分子材料最基本的物性参数之一, 与材料的性能密切相关。凝胶渗透色谱 (GPC) 是测试高分子材料分子量及分子量分布最有效且常用的方法之一。为了得到准确的测试结果, 测试样品在 GPC 流动相溶剂中必须具有良好

的溶解性。聚酰胺 (PA) 是使用量最大的工程塑料之一, 然而由于分子间氢键作用, 能够溶解 PA 的溶剂非常有限^[1]。在室温条件下, GPC 常用流动相溶剂, 例如四氢呋喃 (THF) 和二氯甲烷 (CH₂Cl₂) 等, 无法溶解 PA^[2]。之前的研究报道^[3-7], 在高温条件下,

基金项目: 广州市科技计划项目珠江科技新星专项 (201610010013), 广州市科技计划项目产学研协同创新重大专项 (2016201604030023)

通讯作者: 张传辉, 博士, 主要从事特种工程塑料研究 E-mail: zhangchuanhui@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-10-31

引用格式: 阎昆, 付伟, 解明晨, 等. 耐高温聚酰胺 PA10T 的 GPC 测试方法 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 108-114, 120.

Yan Kun, Fu Wei, Xie Mingchen, et al. Gel permeation chromatography of high temperature polyamide PA10T[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 108-114, 120.

以苯甲醇、强极性的酚类、脂肪族含氟醇类作为流动相溶剂,可以对 PA 进行 GPC 测试。但是这些测试的缺点是对 GPC 设备要求较高、测试条件苛刻、流动相溶剂毒性大,并且 PA 在高温测试条件下易降解,无法得到准确的分子量分布^[8-9]。在 20 世纪 80 年代初, H. Schorn 等^[10]首次使用六氟异丙醇为流动相溶剂,在常温条件下进行了 PA6 的 GPC 测试。此方法虽然能够得到准确的分子量及分子量分布信息,但由于流动相溶剂与色谱柱价格昂贵,导致无法广泛应用^[11]。H. Schuttenberg 等^[12]提出可以对 PA 进行 *N*-酰基化处理,以解决 PA 耐溶剂的问题。该方法被广泛应用于多种脂肪族 PA 及其共聚物体系的 GPC 测试^[13-17]。

半芳香族耐高温 PA 的分子链结构中引入芳环,不仅保留了传统 PA 优异的力学性能与耐磨擦性能等优点,其耐热温度大幅度提高、吸水率明显降低,在电子电气、汽车、航空航天、军工等领域有广阔的应用前景^[18-21]。但是由于芳环的引入,使得半芳香族耐高温 PA 的链段刚性大幅度提高,分子链的运动受到限制,可用于 GPC 测试的溶剂更少^[1,22-23]。T. Cousin 等^[24]对 PA6I/6T 共聚物进行了 *N*-酰基化处理,使其溶解于 THF 中进行 GPC 测试,得到了一系列不同单体组成的 PA6I/6T 共聚物的分子量及分子量分布。类似地, Zhang Cailiang 等^[25-26]利用 *N*-酰基化反应,对不同单体组成的 PA66/6T 共聚物进行了 GPC 测试。除了 PA6T 的共聚物外,郝高亚^[27]研究了 PA12T 的 *N*-酰基化反应,并进行了 GPC 测试。以上的研究存在两个问题:首先,这些研究对 *N*-酰基化反应产物的核磁共振氢谱(¹H-NMR)进行了分析,认为酰胺键上的氢原子峰消失,代表氢原子完全被三氟乙酰基团取代。但实际上,由于酰胺键上的氢原子是活泼氢,其出峰情况受到分子结构、测试使用的溶剂、样品浓度、温度、样品中的水分等多方面因素影响,仅通过酰胺键上氢原子的出峰情况来判断 *N*-酰基化的反应程度是不严谨的^[27];其次,这些研究中,均以聚苯乙烯(PS)标样做校正曲线,即 GPC 测得的分子量实际上是基于 PS 的分子量。然而,半芳香族耐高温 PA 与 PS 之间的结构差异,导致两者的流体力学体积不同。因此,使用 PS 校正曲线计算得到的半芳香族耐高温 PA 相对于 PS 的分子量并不是样品真实的分子量。

金发科技股份有限公司开发的聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T),其合成单体之一的癸二胺来源于

蓖麻油,是一种新型的生物基半芳香耐高温 PA^[29]。PA10T 具有更低的吸水率与更好的尺寸稳定性,特别适用于表面贴装技术、LED 反射支架与汽车发动机周边零部件^[20,30]。笔者以 PA10T 为样品,研究了反应条件对 *N*-酰基化反应程度的影响,探究了反应的极限接枝率。利用一系列不同相对黏度的样品,对 GPC 校正曲线进行了修正,建立了适用于 PA10T 的宽分子量范围的 GPC 校正曲线。在此基础上,拟合得到了 PA10T 的 Mark-Houwink 方程。笔者提出的分子量 GPC 测量方法,普适于各种半芳香族耐高温 PA,对于该领域的科学研究以及工业实践具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,10-癸二胺:纯度>99.5%,无锡殷达尼龙有限公司;

对苯二甲酸:纯度为 99.99%,英国石油化学公司;

次亚磷酸钠、乙醚:分析纯,广州化学试剂厂;

二氯甲烷:分析纯,进行无水处理,广州化学试剂厂;

三氟乙酸:分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;

三氟乙酸酐(TFAA):分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;

六氟异丙醇(HFIP):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

氘代氯仿(CDCl₃):分析纯,美国 Sigma-Aldrich 公司;

THF:色谱纯,北京迈瑞达科技有限公司。

1.2 主要设备与仪器

不锈钢反应釜:GSH/20-6.0 型,20 L,威海化工机械有限公司;

全自动电位滴定仪:ZD-2 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

乌氏黏度计:NWC-4 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27 型,德国 Bruker 公司;

超导脉冲傅立叶变换核磁共振(NMR)波谱仪:AVANCE III 500 型,德国 Bruker 公司;

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

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: E2695 型, 沃特世科技 (上海) 有限公司;

动态光散射仪: Zetasizer3000HSA 型, 英国 Malvern 公司。

1.3 PA10T 聚合反应

在 20 L 不锈钢反应釜中加入 2960 g 对苯二甲酸, 3200 g 1,10-癸二胺, 6.2 g 催化剂次亚磷酸钠和 2550 g 去离子水。抽真空、充氮气置换三次后, 开始升温, 物料温度达到 180℃ 时开启搅拌, 3 h 后物料温度上升至 220℃。在此温度下停留 40 min 后, 开始排水。排水过程中, 通过调节导热油温度, 控制物料温度保持在 220℃。排水总量为 1650 g。排水结束后关闭排水阀, 恒定 25 r/min 速率搅拌 8 h 后打开底阀, 通过反应自身压力将物料喷出至不锈钢料罐中, 得到反应产物。

1.4 PA10T 的 N-酰基化反应

将 3 g 的 PA10T 置于 250 mL 的反应瓶中, 氮气置换反应瓶中的空气, 用注射器依次加入 50 mL 经无水处理的二氯甲烷和 1 mL 三氟乙酸, 搅拌 0.5 h。随后加入 10 mL TFAA, 室温反应 24 h。反应产物于 40℃ 旋蒸干燥, 除去未反应的 TFAA 与溶剂后, 加入 20 mL 无水二氯甲烷中溶解。随后将溶液滴加入无水乙醚中分散, 过滤得到纯白色固体粉末。在 50℃ 真空烘箱中干燥 5 h 后, 得到干燥纯净的 N-酰基化的 PA10T 样品, 记为 PA10T-TFAA。

1.5 性能测试

相对黏度测试: 参照 GB/T 12006.1-1989, 在温度为 (25±0.01)℃、浓度 98% 的浓硫酸中测量浓度为 0.25 g/dL 的产物的相对黏度。

特性黏度测试: 参照 ASTM D789-2007, 分别配制浓度为 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.025 g/dL 的 PA10T 硫酸溶液, 用乌氏黏度计分别测试各浓度溶液的流出时间 t , 并计算得到该浓度条件下树脂的相对黏度, 进而可求得比浓黏度和对数比浓黏度。根据比浓黏度和对数比浓黏度数据作图, 并对两组数据进行直线拟合。拟合直线与 Y 轴相交于一点, 此点数值即为树脂的特性黏度 ($[\eta]$)。

端基含量测试: 取 0.5 g 样品, 加苯酚 45 mL 及无水甲醇 3 mL, 加热回流。试样完全溶解后, 冷至室温, 在全自动电位滴定仪上用已标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量; 取 0.5 g 聚合物, 加邻甲酚 50 mL, 回流溶解, 放冷后迅速加入 400 μ L 甲醛溶液, 用已标定的 KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法制备样品, 对样品的官能团进行 FTIR 表征。

$^1\text{H-NMR}$ 测试: 取 5~10 mg 样品溶于 HFIP 和 CDCl_3 (体积比 3:1) 中, 溶液混合均匀后用 NMR 波谱仪进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试。

TG 测试: 取 10~20 mg 样品, 测试温度范围 30~750℃, 升温速率 20℃/min, 记录升温过程中样品质量的变化。

GPC 测试: 定量表征 PA10T-TFAA。将得到的样品溶解在 THF 中, 配制成 2 mg/mL 溶液, 在配有紫外检测器的 GPC 仪上进行测试, 淋洗速率 1 mL/min。

样品粒度测试: 将待测样品溶解于 THF 中, 配制成质量浓度为 0.05% 的透明溶液, 置于石英表面皿中, 在马尔文激光粒度仪上进行测试, 得到样品的流体力学半径。

2 结果与讨论

2.1 PA10T-TFAA 结构表征

(1) FTIR 表征。

PA10T 和 PA10T-TFAA 的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在 PA10T 谱图上, 波数 3318 cm^{-1} 位置的吸收峰是酰胺键上 N—H 键的伸缩振动, 1638 cm^{-1} 位置是酰胺键上 C=O 的吸收谱带, 1536 cm^{-1} 位置为酰胺键上 N—H 的弯曲振动峰, 这三个峰是酰胺键的标志吸收峰。在 PA10T-TFAA 谱图上, 波数 3318 cm^{-1} 位置的 N—H 键伸缩振动吸收峰变弱, 说明 N-酰基化反应破坏了 N—H 键。并且在 1705 cm^{-1} 和 1161 cm^{-1} 位置出现了新的吸收峰, 分别对应酰亚胺结构 (—CONHCO—) 出峰和三氟乙酰基 (—COCF₃) 出峰。以上酰胺键标志吸收峰改变, 证明酰胺键上的氢原子成功被三氟乙酰基取代。

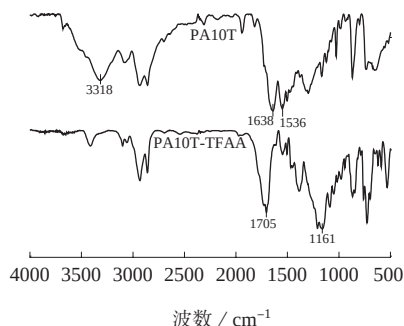


图1 PA10T 和 PA10T-TFAA 的 FTIR 谱图

(2) TG 表征。

PA10T 和 PA10T-TFAA 的 TG 曲线及一次微分

(DTG) 曲线分别如图 2 和图 3 所示。从图 2 和图 3 可以看出, PA10T 呈现一段分解, 外延起始分解温度为 464.6℃, 外延终止温度为 507.0℃, 最大分解速率温度为 483.8℃。而 PA10T-TFAA 呈现两段分解, 其中第一段分解的外延起始分解温度为 283.9℃, 外延终止温度为 323.8℃, 最大分解速率温度为 308.4℃, 该段对应 PA10T-TFAA 在加热过程中脱去三氟乙酰基的过程; 第二段分解的外延起始分解温度为 452.2℃, 外延终止温度为 507.0℃, 最大分解速率温度为 484.4℃, 该段为 PA10T 分解的过程。

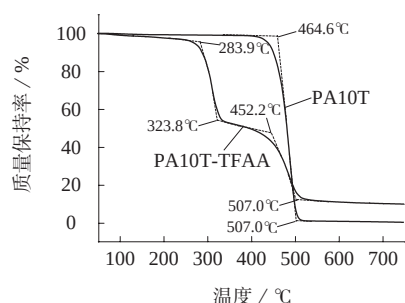


图 2 PA10T 和 PA10T-TFAA 的 TG 曲线

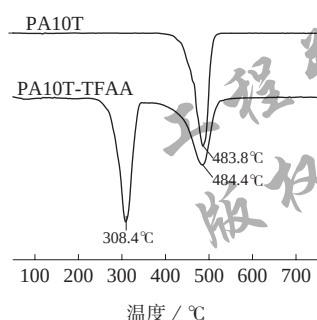


图 3 PA10T 和 PA10T-TFAA 的 DTG 曲线

(3) $^1\text{H-NMR}$ 表征。

PA10T 和 PA10T-TFAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 4 所示。由于 PA10T 无法溶解于 CDCl_3 中, 在配制核磁溶液时添加了 HFIP 以改善树脂的溶解性 (HFIP 和 CDCl_3 的体积比为 3 : 1), 所以在 PA10T 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (见图 4a) 中, 在化学位移 $\delta=4 \sim 5$ 位置可以看到明显的 HFIP 出峰。而 PA10T-TFAA 可以直接溶解于 CDCl_3 中进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试。

PA10T 含有四种化学环境不同的质子, 其出峰位置如图 4 中标注^[28]。PA10T-TFAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的主要出峰与 PA10T 一致, 但由于部分酰胺键上的 H 原子被三氟乙酰基取代, 导致与酰胺键直接相连的亚甲基上的质子具有两种不同的化学环境, 分别对应图 4b 中化学位移 $\delta=3 \sim 4$ 位置的两个峰。其中与被取代的酰胺键直接相连亚甲基上的质子

(2'), 由于受到三氟乙酰基的诱导效应影响, 其化学位移向低场移动。从 PA10T-TFAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (见图 4b) 可以看出, N-酰基化反应成功进行。利用两种不同化学环境的亚甲基质子峰 (2' 和 2) 积分面积, 可以计算得到三氟乙酰基团的接枝率。

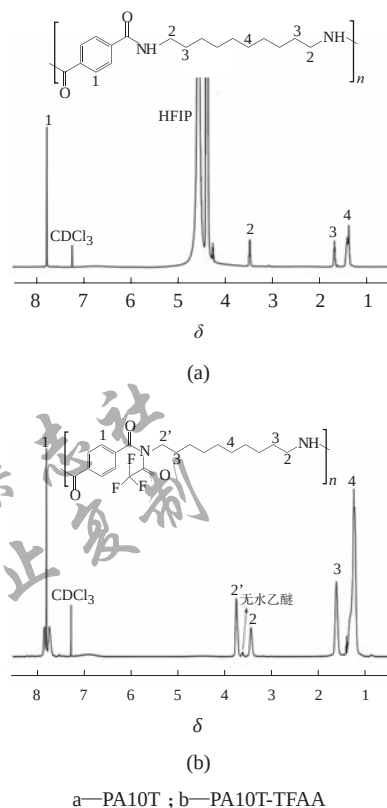


图 4 PA10T 和 PA10T-TFAA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 N-酰基化反应条件对接枝率的影响

Zhang Cailiang 等^[9]研究发现, PA6 和 PS 的接枝共聚物 (PA6-g-PS) 的 N-酰基化反应是一个可逆反应, 即该反应存在最大的接枝率。为了提高 PA10T-TFAA 在 GPC 流动相中的溶解度, 需要尽可能提高反应的接枝率。笔者探究了 TFAA 与 PA10T 的物质的量之比和反应时间两个关键因素对三氟乙酰基团接枝率的影响, 接枝率由 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (图 4b) 中 2' 和 2 的峰面积计算得到, 结果列于表 1。

表 1 不同 TFAA 用量和反应时间下三氟乙酰基团的接枝率

实验编号	TFAA 与 PA10T 的物质的量之比	反应时间 / h	三氟乙酰基团接枝率 / %
1 [#]	1.0	24	51.5
2 [#]	2.0	24	75.2
3 [#]	3.0	24	78.1
4 [#]	2.0	12	72.5
5 [#]	2.0	36	75.2

固定 N-酰基化反应时间为 24 h, 改变 TFAA 与 PA10T 的物质的量之比为 1.0, 2.0 和 3.0。由

表1可以看出,在反应时间为24 h时,将TFAA与PA10T的物质的量之比从1.0提高至2.0,三氟乙酰基团的接枝率从51.5%提高至75.2%。但继续提高TFAA与PA10T的物质的量之比至3.0后,接枝率没有明显提高,说明TFAA与PA10T的物质的量之比为2.0时已达到反应极限。固定TFAA与PA10T的物质的量之比为2.0,改变N-酰基化反应时间为12,24 h和36 h。随着反应时间从12 h延长至24 h,三氟乙酰基团的接枝率从72.5%略微提高至75.2%。但当反应时间达24 h后,继续延长反应时间,接枝率没有明显改变。

综上可知,当反应条件为TFAA与PA10T的物质的量之比为2.0、反应时间24 h时,可稳定得到接枝率为75%的PA10T-TFAA产物。

表2 不同相对黏度PA10T的GPC测试结果

实验 编号	相对 黏度	[NH ₂]/ (mol·t ⁻¹)	[COOH]/ (mol·t ⁻¹)	$M_{n,theory}/$ (g·mol ⁻¹)	接枝率/ %	$M_{n,N-TFAA}/$ (g·mol ⁻¹)	$M_{n, GPC}/$ (g·mol ⁻¹)	M_n 误差/ %	$M_{w, GPC}/$ (g·mol ⁻¹)	M_w/M_n	K
1 [#]	1.57	204	311	3883	74.6	5745	12644	120	21874	1.73	-0.343
2 [#]	2.19	100	167	7491	74.1	11056	23713	115	47189	1.99	-0.331
3 [#]	2.63	92	138	8696	75.7	12924	27103	110	58542	2.16	-0.322
4 [#]	2.91	77	125	9901	73.6	14582	30882	112	68867	2.23	-0.326
5 [#]	3.53	67	107	11494	75.2	17047	38016	123	97321	2.56	-0.348

由表2可知,随着相对黏度的提高, $M_{n,theory}$ 从3883 g/mol逐渐升高至11494 g/mol。根据N-酰基化反应的接枝率,可以式(2)计算得到N-酰基化反应后的数均分子量($M_{n,N-TFAA}$)。其中 M_{10T} 是PA10T单元分子量,为302 g/mol; M_{TFAA} 是反应接枝的三氟乙酰基团的分子量,为97 g/mol; f 是N-酰基化反应的接枝率。

$$M_{n,N-TFAA} = M_{n,theory} \frac{M_{10T} + 2fM_{TFAA}}{M_{10T}} \quad (2)$$

PA10T经N-酰基化反应后,可以良好地溶解于THF和CH₂Cl₂等极性溶剂中。笔者以THF为流动相,对PA10T-TFAA进行GPC测试,结果列于表2。其中 $M_{n, GPC}$, $M_{w, GPC}$ 和 M_w/M_n 分别为GPC测试得到的PA10T-TFAA的数均分子量、重均分子量以及分子量分布指数。

从表2可以看出, $M_{n, GPC}$ 远高于 $M_{n,N-TFAA}$,误差达到了110%以上。这是因为在GPC测试中是以PS标样做校正曲线,测得的分子量实际上是相对于PS的分子量。当测试样品与PS在流动相中的流体力学体积大致相同时,可以近似认为测得的分子量是真实分子量。但是当测试样品与PS的流体力学体积差别较大时,使用PS标样做校正曲线时,会得到错误的分子量测试结果。PS标样与PA10T-

2.3 PA10T-TFAA的分子量及其分布测试

端基分析法是测定PA数均分子量(M_n)最常用的方法^[1]。因为大部分PA为线型结构,所以分子链的个数为端基总和的一半。对于PA10T,分子链末端只有氨基和羧基两种情况。根据端基的浓度,可以通过式(1)简单计算得到PA10T的理论数均分子量($M_{n,theory}$)^[1]。其中[NH₂]和[COOH]分别是氨基和羧基的浓度,单位为mol/t。

$$M_{n,theory} = \frac{10^6}{([COOH] + [NH_2])/2} \quad (1)$$

笔者合成了一系列不同相对黏度的PA10T(相对黏度范围1.57~3.53),涵盖了所有商品化的半芳香耐高温PA产品的相对黏度。根据端基浓度计算得到的($M_{n,theory}$)列于表2。

TFAA在THF中的流体力学半径(R_h)对比情况如图5所示,其中PS为窄分布标样, M_n 为150000 g/mol;PA10T-TFAA为实验样品, $M_{n,N-TFAA}$ 为11056 g/mol。从图5可以看出,PS标样在THF中的 R_h 为15 nm,而PA10T-TFAA的 R_h 为80 nm。两者的 R_h 差距非常大,所以使用PS标样做校正曲线测得的PA10T-TFAA的分子量远高于样品的理论分子量。

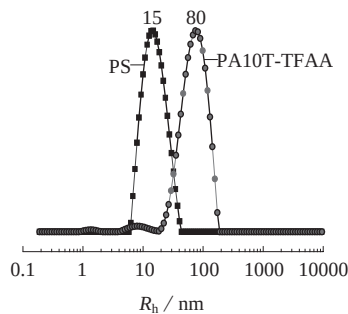


图5 PA10T-TFAA与PS在THF中的流体力学半径对比

为了获得PA10T-TFAA的真实分子量,需要对校正曲线进行修正。由于无法获得窄分布的PA10T-TFAA标样,笔者采用宽分布标样校正法对校正曲线进行修正。该方法早在1968年就被J. R. Purdon等^[31]开发,其优点在于使用宽分布的待测样品为标样,无须耗费时间制备窄分布的聚合物标

样,并且不需要进行繁琐的普适校正。对于 PA10T-TFAA 样品,可以通过端基浓度计算得到准确的数均分子量,为校正提供了便利条件。

校正曲线进行修正前,使用的 PS 校正曲线如图 6 所示。

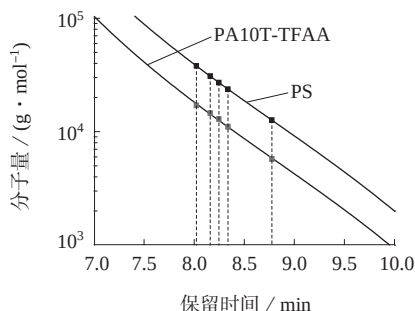


图 6 修正前的 PS 校正曲线和宽分布 PA10T-TFAA 校正曲线

从图 6 可以看出,在当前样品的分子量范围内(见表 2),校正曲线几乎为直线。校正曲线的方程如式(3)所示,其中 $M_{i, \text{GPC}}$ 为 GPC 测试第 i 种分子的分子量, t 为保留时间。对于不同的聚合物,其校正曲线基本平行^[32]。因此假设 PA10T-TFAA 的校正曲线方程为式(4),其中 K 为校正系数。根据式(3)和式(4),可以得出 PA10T-TFAA 的分子量 $M_{i, \text{PA10T-TFAA}}$ 与 $M_{i, \text{GPC}}$ 的关系式如式(5)所示。

$$\lg M_{i, \text{GPC}} = 27.2 - 6.64t + 0.687t^2 - 0.0259t^3 \quad (3)$$

$$\lg M_{i, \text{PA10T-TFAA}} = 27.2 - 6.64t + 0.687t^2 - 0.0259t^3 + K \quad (4)$$

$$M_{i, \text{PA10T-TFAA}} = 10^K M_{i, \text{GPC}} \quad (5)$$

根据 M_n 与 M_w 的定义,可以推导出如式(6)和式(7)所示的 PA10T-TFAA 校正后的数均分子量($M_{n, \text{PA10T-TFAA}}$)与重均分子量($M_{w, \text{PA10T-TFAA}}$)的关系式,其中 w_i 为切片的质量分数。从式(6)和式(7)可以看出,虽然校正曲线对 GPC 测试的分子量有较大影响,但不会影响分子量分布指数(M_w/M_n)。

$$M_{n, \text{PA10T-TFAA}} = \frac{1}{\sum (w_i / M_{i, \text{PA10T-TFAA}})} = \frac{10^K}{\sum (w_i / M_{i, \text{GPC}})} = 10^K M_{n, \text{GPC}} \quad (6)$$

$$M_{w, \text{PA10T-TFAA}} = \sum w_i M_{i, \text{PA10T-TFAA}} = 10^K \sum w_i M_{i, \text{GPC}} = 10^K M_{w, \text{GPC}} \quad (7)$$

令 $M_{n, \text{PA10T-TFAA}}$ 等于 M_n , 酰基化,结合式(5)可计算得到 K 值,1[#]~5[#]样品的计算结果见表 2, K 平均值为 -0.334。将 $K=-0.334$ 带入式(4),可得到 PA10T-TFAA 的校正曲线,如图 6 所示。根据 PA10T-TFAA 的校正曲线,对 1[#]~5[#]样品的分子量进行重新计算,结果列于表 3。

表 3 PA10T-TFAA 校正曲线的 GPC 测试结果

实验编号	相对黏度	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$M_{n, \text{N-TFAA}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{n, \text{PA10T-TFAA}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	M_n 误差 / %	$M_{w, \text{PA10T-TFAA}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{w, \text{PA10T}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
1 [#]	1.57	0.51	5745	5860	2.0	10138	6718
2 [#]	2.19	0.97	11056	10990	0.6	21871	14906
3 [#]	2.63	1.18	12924	12561	2.8	27133	18782
4 [#]	2.91	1.38	14582	14313	1.8	31918	22079
5 [#]	3.53	1.65	17047	17619	3.4	45106	29425

从表 3 可以看出,修正后的分子量 $M_{n, \text{PA10T-TFAA}}$ 与真实分子量 $M_{n, \text{N-TFAA}}$ 非常接近,1[#]~5[#]样品的误差均控制在 4.0% 以内。

类似地,通过式(7)可计算得到 PA10T-TFAA 的 $M_{w, \text{PA10T-TFAA}}$,扣除三氟乙酰基团后 PA10T 的重均分子量($M_{w, \text{PA10T}}$)结果列于表 3。结合 1[#]~5[#]样品的 $[\eta]$,可得到如图 7 所示 $M_{w, \text{PA10T}}$ 与 $[\eta]$ 的关系曲线。

从图 7 可以看出, $\lg[\eta]$ 和 $\lg M_{w, \text{PA10T}}$ 呈线性相关,对数据点进行拟合,得到拟合关系式为: $\lg[\eta]=0.8159 \lg M_{w, \text{PA10T}}-3.417$, 相关系数 $R^2=0.993$ 。由拟合关系式可得到在温度为 25℃,浓度为 98% 的浓硫酸溶液中, $6718 < M_{w, \text{PA10T}} < 29425$ 范围内的 Mark-Houwink 方程,如式(8)所示。可根据测得

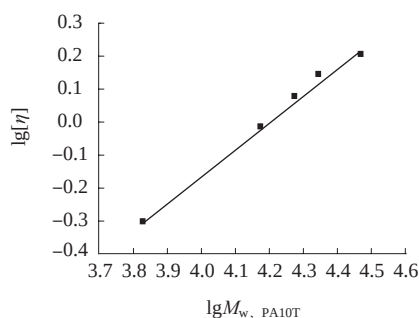


图 7 PA10T 的 $[\eta]$ 与 $M_{w, \text{PA10T}}$ 关系曲线
的 $[\eta]$ 通过式(8)简单估算得到样品的分子量。

$$[\eta] = 3.824 \times 10^{-4} M_{w, \text{PA10T}}^{0.8159} \quad (8)$$

在 Mark-Houwink 方程中,指数 α 值通常对应聚合物在溶液中的构象:当 α 值为 0.5~0.8 时,聚合物在溶液中呈现无规线团构象;当 $\alpha > 1$ 时,聚

合物在溶液中呈现刚性线团构象^[1]。在式(8)中, PA10T的Mark-Houwink方程 α 值为0.8159,高于脂肪族PA的指数范围(0.6~0.8)。这是因为PA10T分子链中引入了苯环,分子链骨架刚性增加。相比于脂肪族PA在溶液中的无规线团构象, PA10T更趋向于刚性线团。

3 结论

(1) 对PA10T的N-酰基化产物进行FTIR, TG和与¹H-NMR表征,证实反应成功进行。通过研究TFAA用量以及反应时间对N-酰基化反应程度影响,发现在TFAA与PA10T的物质的量之比为2.0、反应时间为24 h条件下,可稳定得到接枝率的PA10T-TFAA产物,反应的极限接枝率约为75%。

(2) 由于PA10T-TFAA的流体力学体积大于PS标样,导致以PS标样为校正曲线的GPC测试分子量远高于样品的真实分子量。利用一系列不同相对黏度的待测样品,对GPC进行了宽分布校正。校正后的分子量与样品真实分子量误差小于4%,准确度较好。

(3) 结合PA10T的分子量与特性黏度,拟合得到了PA10T的Mark-Houwink方程。该方程适用的分子量范围涵盖了所有商品化的PA10T产品,对于生产实践具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Kohan M I. Nylon plastics handbook[M]. New York: Hanser Publishers, 1995.
- [2] Jacobi E, Schuttenberg H, Schulz R C. A new method for gel permeation chromatography of polyamides [J]. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1980, 1(6):397-402.
- [3] Ede P. The development of a method for determining molecular weight distribution of nylon 6 by GPC[J]. Journal of Chromatographic Science, 1971, 9(5):275-280.
- [4] Dudley M. Characterization of nylon 66 by gel permeation chromatography[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1972, 16(2):493-504.
- [5] Pastuska G, Just U. Gelpermeationschromatographie von polyamiden[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 1979, 81(1):11-18.
- [6] Pastuska G, Just U, August H. Analysis of polyamides-determination of molecular masses and their distribution[J]. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1982, 107:173-184.
- [7] Panaris R, Pallas G. Gel permeation chromatography (GPC) characterization of polyamides in hexamethylphosphorotriamide[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1970, 8:441-446.
- [8] Girardon V, Tessier M, Maréchal E. Characterization of functional aliphatic oligoamides using N-trifluoroacetylation—II. Size exclusion chromatography[J]. European Polymer Journal, 1998, 34(9):1325-1330.
- [9] Zhang Cailiang, Feng Lianfang, Gu Xueping, et al. Determination of the molar mass of polyamide block / graft copolymers by size-exclusion chromatography at room temperature[J]. Polymer Testing, 2007, 26(6):793-802.
- [10] Schorn H, Kosfeld R, Hess M. High-performance size-exclusion chromatography of polyamide 6[J]. Journal of Chromatography A, 1983, 282:579-587.
- [11] Nguyen T Q. Molecular weight distribution of polyamides by gpc-viscometry. A comparison between high temperature and low temperature eluants[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2001, 24(18):2727-2747.
- [12] Schuttenberg H, Schulz R C. Trifluoracetylierung von aminen mit N-trifluoracetyl-nylon 66[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1976, 88(24):848-849.
- [13] Jeon H K, Feist B J, Koh S B, et al. Reactively formed block and graft copolymers as compatibilizers for polyamide 66 / PS blends[J]. Polymer, 2004, 45(1):197-206.
- [14] Belyamani I, Otaigbe J U, Fielding W R. Development of new sustainable inorganic flame retardant additive system for polyamide 6,6 with improved performance[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(8):1741-1748.
- [15] Kucera L R, Brei M R, Storey R F. Synthesis and characterization of polyisobutylene-b-polyamide multi-block copolymer thermoplastic elastomers[J]. Polymer, 2013, 54(15):3796-3805.
- [16] Cureton L T, Napadensky E, Annunziato C, et al. The effect of furan molecular units on the glass transition and thermal degradation temperatures of polyamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(46):doi:10.1002/app.45514.
- [17] Zhang Yanyan, Fan Hong, Li Bogeng. Synthesis and characterization of advance PA6-b-PDMS multiblock copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(22):doi:10.1002/app.41114.
- [18] Rulkens R. Semi-aromatic polyamide:US, 9890247[P]. 2018-2-13.
- [19] Gohil J M, Ray P. A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: Potential for water treatment and desalination[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181:159-182.
- [20] 曹民, 章明秋, 黄险波, 等. 聚对苯二甲酰癸二胺的合成与表征[J]. 石油化工, 2008, 37(7):714-717.
- [21] Cao Min, Zhang Mingqiu, Huang Xianbo, et al. Synthesis and characterization of poly(decamethylene terephthalamide)[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(7):714-717.
- [21] Washio I, Ebata H, Ogasawara H, et al. Semi-aromatic poly-

- Bioprocess Technology, 2014, 7(1):21–36.
- [10] 马文辉, 陈旭, 韩振刚, 等. 聚丙烯成核剂研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(3):114–118.
Ma Wenhui, Chen Xu, Han Zhengang, et al. Progress in study of nucleating agent for polypropylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(3):114–118.
- [11] Li Juan, Qin Shuhao, He Wentao, et al. The effect of hybrid nucleating agent with silica sol as the supporter on the crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene[J]. Journal of Polymer Engineering, 2015, 35(6):565–573.
- [12] 孙天伟, 李娟, 于杰, 等. 有机磷酸盐类成核剂对聚丙烯性能的影响 [J]. 塑料工业, 2017, 45(6):130–133.
Sun Tianwei, Li Juan, Yu Jie, et al. Effect of organic phosphate nucleating agent on properties of PP[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(6):130–133.
- [13] 王悦, 黄捷, 王波, 等. 复配型成核剂在聚丙烯 T30S 中的应用研究 [J]. 塑料科技, 2018, 46(3):70–72.
Wang Yue, Huang Jie, Wang Bo, et al. Study on application of compound nucleating agent in polypropylene T30S[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(3):70–72.
- [14] 杨应娟, 何文涛, 黄金, 等. 介孔二氧化硅负载型有机磷酸盐成核剂对聚丙烯性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6):55–59.
Yang Yingjuan, He Wentao, Huang Jin, et al. Effect of supported organic phosphate nucleating agent with mesoporous silicon as the supporter on the properties of polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(6):55–59.
- [15] 查小月, 曾明, 胡章润, 等. 新型 α 和 β 成核剂对 PP 结晶和力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1):107–112.
Zha Xiaoyue, Zeng Ming, Hu Zhangrun, et al. Effects of new novel α / β nucleators on mechanical and crystallization properties of PP[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):107–112.
- [16] Na Bing, Wang Ke, Zhang Qin, et al. Tensile properties in the oriented blends of high-density polyethylene and isotactic polypropylene obtained by dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2005, 46:3 190–3 198.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿, 同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办, 杂志社所在地为山东省济南市, 本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com, 本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址, 辨别来电属地, 不要给个人账户汇款, 防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)

(上接第 114 页)

- amide resin composition and molded article containing same:US, 9732223[P]. 2017-08-15.
- [22] Marchildon K. Polyamides—still strong after seventy years[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2011, 5(1):22–54.
- [23] Rulkens R, Koning C. Chemistry and technology of polyamides[M]. Amsterdam:Elsevier, 2012:431–467.
- [24] Cousin T, Galy J, Jérôme Dupuy. Molecular modelling of polyphthalamides thermal properties:Comparison between modelling and experimental results[J]. Polymer, 2012, 53(15):3 203–3 210.
- [25] Zhang Cailiang, Wan Li, Gu Xueping, et al. A Study on a pre-polymerization process of aromatic-contained polyamide copolymers PA(66-co-6T) via one-step polycondensation[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2015, 9(5):512–521.
- [26] 常静. 含芳环聚酰胺的合成与表征 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
Chang Jing. Synthesis and characterization of polyamide with aromatic ring[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [27] 郝高亚. 半芳香尼龙 12T 的分子量测定方法研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
Hao Gaoya. Research on molecular weight measurement of semi-aromatic nylon 12T[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [28] 杨婕, 张世平, 孙伟, 等. 活泼氢的核磁共振氢谱 [J]. 大学化学, 2018, 33:doi:10.3866/PU.DXHX201806008.
Yang Jie, Zhang Shiping, Sun Wei, et al. Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of active hydrogen[J]. University Chemistry, 2018, 33:doi:10.3866/PU.DXHX201806008.
- [29] 张传辉, 曹明, 姜苏俊, 等. 一种半芳香共聚酰胺树脂和由其组成的聚酰胺模塑组合物:CN, 106336508A[P]. 2017-01-18.
Zhang Chuanhui, Cao Ming, Jiang Sujun, et al. Semi-aromatic copolyamide resin and polyamide model composition comprising same:CN106336508A [P]. 2017-01-18.
- [30] 正木辰典. 聚酰胺树脂组合物以及由它得到的成型体:CN102985490A[P]. 2010-09-30.
Tadanori Masaki. The polyamide resin composition and its molded body obtained:CN, 102985490A[P]. 2010-09-30.
- [31] Purdon J R, Mate R D. Calibration of the gel permeation chromatograph[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1968, 6(1):243–246.
- [32] Grubisic Z, Rempp P, Benoit H. A universal calibration for gel permeation chromatography[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996, 34(10):1 707–1 713.