

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.006

生物基聚酰胺 510 弹性体的制备及表征

田盼盼, 李迎春, 王文生, 袁城可

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 以生物基戊二胺和癸二酸为单体采用熔融缩聚制备全生物基聚酰胺 510。以双端羧基的聚酰胺 510 作为硬段, 聚乙二醇为软段, 采用两步熔融缩聚法制备生物基聚酰胺 510 弹性体。采用核磁共振氢谱和傅里叶变换红外光谱表征聚酰胺 510 弹性体的化学结构; 通过差示扫描量热仪和热重分析仪测试聚酰胺 510 弹性体的热性能; 利用万能试验机测试力学性能。结果表明, 聚酰胺 510 弹性体的熔点、结晶温度、起始热分解温度、最大分解速率温度分别为 210, 163, 395, 452 °C, 低于聚酰胺 510 的 217, 177, 410, 456 °C; 在热学性能表征中, 与聚酰胺 510 相比, 聚酰胺 510 弹性体具有宽的加工窗口; 在力学性能上, 聚酰胺 510 弹性体的拉伸强度为 42.7 MPa, 低于聚酰胺 510 的拉伸强度 60.3 MPa, 断裂伸长率为 224%, 高于聚酰胺 510 的 172%, 聚酰胺 510 弹性体的柔韧性要高于聚酰胺 510; 在流变性能分析中, 聚酰胺 510 弹性体低于聚酰胺 510 的储能模量、损耗模量及复数黏度, 这是因为聚乙二醇影响了聚酰胺 510 的晶型结构及晶型的完整性。

关键词: 生物基材料; 熔融缩合聚合; 聚乙二醇; 聚酰胺; 聚酰胺弹性体

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0033-06

Preparation and characterization of bio-based polyamide 510 elastomer

TIAN Panpan, LI Yingchun, WANG Wensheng, YUAN Chengke

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Biobased polyamide 510 was prepared by melt polycondensation using biobased pentamethylenediamine and sebacic acid as monomer. Bio-based polyamide 510 elastomers was prepared by a two-step melt polycondensation method using polyamide 510 with double-terminal carboxyl groups as the hard segment and polyethylene glycol as the soft segment. Nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum and Fourier transform infrared were used to characterize the chemical structure of polyamide 510 elastomer. Thermal properties of polyamide 510 elastomer were tested by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, and the mechanical properties were tested by universal testing machine. The results show that the melting point, crystallization point, initial thermal decomposition temperature and maximum decomposition rate temperature of polyamide 510 elastomer are 210, 163, 395 °C and 452 °C, respectively, which are lower than those of polyamide 510, 217, 177, 410 °C and 456 °C. In the thermal properties the polyamide 510 elastomer has a wide processing window compared to polyamide 510. In terms of mechanical properties, the tensile strength of polyamide 510 elastomer is 42.7 MPa, which is lower than the tensile strength of polyamide 510, 60.3 MPa. Nevertheless, the elongation at break of polyamide 510 elastomer is 224%, which is higher than that of polyamide 510, 172%, polyamide 510 elastomers are more flexible than polyamide 510. In the rheological analysis, the energy storage modulus, loss modulus and complex viscosity of polyamide 510 elastomer are lower than those of polyamide 510. This is because polyethylene glycol affects the crystalline structure of polyamide 510 and the integrity of the crystalline form.

Keywords : bio-based materials ; melt condensation polymerization ; polyethylene glycol ; polyamide ; polyamide elastomer

基金项目: 新疆自治区重点任务专项项目(2023B01003)

通信作者: 李迎春, 博士, 教授, 主要从事塑料的功能化和高性能化研究

收稿日期: 2024-01-10

引用格式: 田盼盼, 李迎春, 王文生, 等. 生物基聚酰胺 510 弹性体的制备及表征[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 33-38.

TIAN Panpan, LI Yingchun, WANG Wensheng, et al. Preparation and characterization of bio-based polyamide 510 elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 33-38.

聚酰胺(PA)是由己内酰胺或氨基酸、二元酸与二元胺,通过开环聚合或缩聚反应,制备得到主链含有重复酰胺键($-\text{NH}-\text{CO}-$)的一类聚合物的总称,因其有密度低、耐化学腐蚀、耐热、拉伸强度高等优点,被应用于服装、汽车、医疗器械、建筑、力学组件和电气等领域^[1]。但由于PA内部易形成氢键,导致加工温度太窄,故需在一定条件下通过共混、嵌段等方式进行改性^[2-3]。PA弹性体(TPAE)是由硬段PA和软段聚醚组成的多嵌段共聚物^[4],其具备跟弹性体一样的优异性能,在常温下表现出塑性,具备塑料良好的加工性能而在高温下表现出高弹性^[5-6]。TPAE具备PA以及聚醚的优点,柔性好、低温冲击强度高、弹性回复率高,被广泛应用于气体分离膜、抗静电包装、电子器件等领域^[7]。

因为生物基TPAE的原料大部分都来自于可再生资源,符合国家碳中和的发展战略和持续长期绿色发展的目标^[8-10],因此生物基TPAE的研究受到了广大科研工作者的关注。王文志等^[11]以11-氨基十一酸、己二酸为原料合成羧基封端的PA11,采用甲酯化提高PA11的反应活性,与聚四氢呋喃二醇进行缩聚反应,合成嵌段共聚物。Jiang等^[12]选用长链PA1212为硬段和可再生资源含量为100%的聚三甲基二醇为软段,合成了一系列新型生物基TPAE。Chen^[13]将生物基聚氧丙二胺与衣康酸先共聚合成衣康酸-聚氧丙二胺共聚物作为软段,然后引发己内酰胺开环聚合,形成含PA6片段的预聚物,然后通过PA6酰胺交换反应制备了TPAE。结果表明,该TPAE具有良好的热稳定性和优异的弹性。Chen等^[14]以二聚酸和二甘醇三胺采用一步缩聚反应合成了具有自我恢复能力的生物基TPAE,该材料的断裂伸长率能达到1700%。

目前没有相关的文献对TPAE510进行表征。大部分对TPAE的文献的报道都是选用偶偶型PA作为硬段,很少有文献选用奇偶型的PA作为硬段,并且目前已知文献大部分都是用聚丁二醇作为软段。凯赛生物生产戊二胺,以及Jiang等^[15]对生物基PA510的性能进行表征,为TPAE510的制备提供了可能。笔者采用两步熔融缩聚法,以两端羧基的PA510为硬段,聚乙二醇(PEG)为软段,制备生物基TPAE510,通过核磁共振氢谱(^1H NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对其化学结构进行表征,同时研究了TPAE510的热性能以及力学性能,为TPAE510

合成、加工及实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

戊二胺:化学纯,上海凯赛化工有限公司;

癸二酸:化学纯,河北衡水京华化工有限公司;

PEG:PEG-2000,化学纯,江苏南通海安石油化工有限公司;

钛酸四丁酯:97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

氘代氯仿、氘代三氟乙酸:99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

去离子水:自备。

1.2 主要仪器及设备

高温高压反应釜:CJ(K)-5,威海新元化工机械有限公司;

FTIR仪:Tebsor-27,德国Bruker光谱有限公司;

^1H NMR仪:AVANCEIIIHD600MHz,瑞士Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-3,瑞士梅特勒-托利多集团;

热重(TG)分析仪:TGA/SDTA851,瑞士梅特勒-托利多集团;

万能试验机:AI-7000M,东莞高铁检测仪器有限公司;

旋转流变仪:BohlinCVO150,英国Malvern仪器有限公司。

1.3 PA510和TPAE510的合成

1.3.1 PA510的合成

将3.2 mol的戊二胺和癸二酸、1 L去离子水一起加入到5 L的反应釜中,向反应釜中通入0.3~0.5 MPa的氮气,打开排气阀排出,重复3次,置换反应釜中的空气。将温度设置在250℃,压力为1.5~1.7 MPa,打开排气阀,恒压3 h。继续升温至250℃,此时匀速缓慢打开排气阀使压力从1.5~1.7 MPa降至常压,时间为2.5 h。打开真空泵,抽真空1 h,最后打开排料阀,往反应釜内通入氮气,将产物在水槽中拉成丝条。样品在80℃的真空环境下干燥4 h,保存备用。图1为PA510的合成化学式。

1.3.2 TPAE510的合成

将3.2 mol的戊二胺和癸二酸,0.07 mol的癸二酸进行封端,再将1 L去离子水一起加入到5 L的反应釜中,制备工艺跟PA510相同,压力到常压时,降

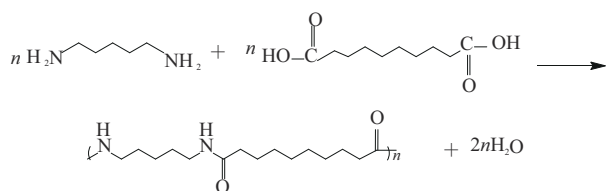


图1 PA510的合成化学式

Fig. 1 Synthetic chemical formula of PA510

温到 220 °C,加入 0.07 mol 的 PEG,再加入钛酸四丁酯,其质量占所有原料质量的 1.5%。逐渐升温到 260 °C,打开真空泵,抽真空 6 h。最后出料跟 PA510 相同。图 2 为 TPAE510 的合成化学式。

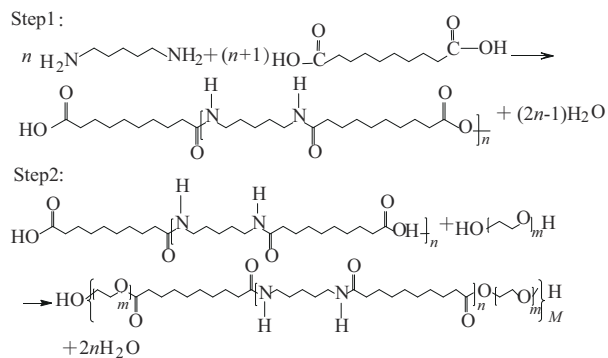


图2 TPAE510的合成化学式

Fig. 2 Synthetic chemical formula of TPAE510

1.4 性能测试

FTIR 测试:波数范围为 4 000~500 cm^{-1} ,扫描 32 次,分辨率 4 cm^{-1} 。

^1H NMR 测试:以氘代三氟乙酸和氘代氯仿为溶剂,对聚合物结构进行表征确认。

TG 分析:在氮气气流下,以 10 °C/min 的升温速率将温度从常温 25 °C 升至 600 °C。

DSC 测试:在氮气流速下以 20 °C/min 的速率从 50 °C 升温至 250 °C,保温 5 min,消除热历史,以 10 °C/min 的速率降温至 25 °C,保温 5 min,再以 10 °C/min 从 50 °C 升温至 250 °C。

拉伸性能测试:按照 GB/T 1040-2008 测试,拉伸速率 50 mm/min,标距 25 mm。

旋转流变测试:参数条件为 0.01~100 rad/s 的频率和 1% 的应变幅值,确保所有样品的表征都在线性黏度区域内,测试温度设定为 250 °C。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 3 是 PA510 及 TPAE510 的 FTIR 谱图。将 PA510 与 TPAE510 的 FTIR 谱图中特征峰值对照可以看出,这两种化合物具有共同特征峰,在 2 931,

2 855 cm^{-1} 处出现的是 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,在 1 642 cm^{-1} 处是酰胺基中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰,1 551 cm^{-1} 处是酰胺基中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰^[16]。对于 TPAE510,1 100 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称伸缩振动吸收峰,证明 TPAE510 有聚醚软段;酯键连接聚酰胺硬段和聚醇软段,在 1 735 cm^{-1} 处出现 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$ 伸缩振动吸收峰,有酯键的生成,说明发生了聚酯化反应。

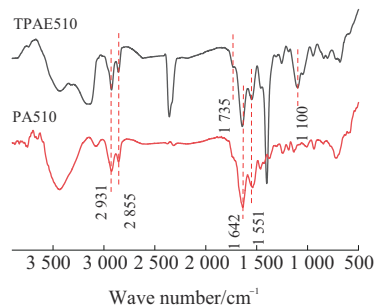
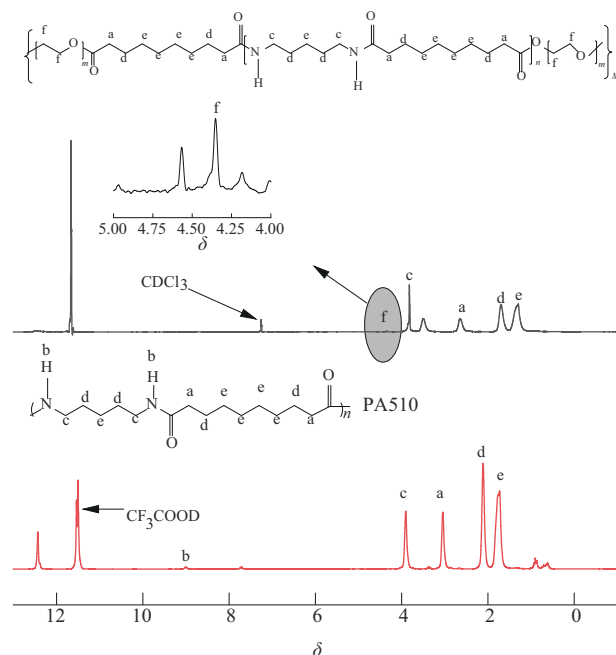


图3 PA510与TPAE510的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PA510 and TPAE510

2.2 ^1H NMR 分析

图 4 是 PA510 及 TPAE510 的 ^1H NMR 谱图。PA510 的氢谱可以分为 a~e 5 个部分峰。b 的化学位移 δ 是 9.01,是酰胺键中氮原子上的氢的峰;a 的 δ 是 3.0,是二元酸链段与羧基相邻的亚甲基上的氢的峰;c 的 δ 是 3.90,是二元胺旁与氨基相邻的亚甲基上的氢的峰;d 的 δ 是 2.11,是与二元酸上的羧基相

图4 PA510与TPAE510的 ^1H NMR谱图Fig. 4 ^1H NMR spectra of PA510 and TPAE510

邻一个亚甲基与氨基相邻的亚甲基上的氢的峰;e的 δ 是1.73,是各链段中间的氢的峰,引入PEG后,f的 δ 为4.53,这是与PEG醚基直接相连的碳上的氢原子的峰。综上所述,聚合物分子链中氢原子的峰与图4中的化学位移相吻合,说明成功地制备了TPAE510。

2.3 DSC 分析

图5是PA510和TPAE510的DSC曲线。由图5可以看出,PA510的结晶温度和熔融温度分别为177℃和217℃,TPAE510的结晶温度和熔融温度分别为163℃和210℃。TPAE510的结晶温度和熔融温度都低于PA510,这是因为PA510在高温处能快速结晶成核且能很快成长,而PEG抑制结晶生长及形成,影响了PA510晶区的完善性,也影响了分子链在晶区内的重新组织和排列。

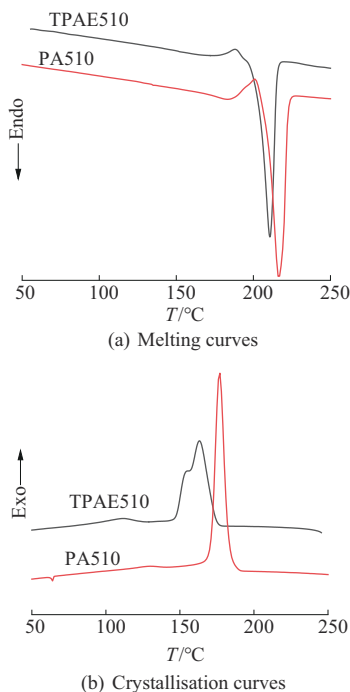


图5 PA510和TPAE510的DSC曲线
Fig. 5 DSC curves of PA510 and TP AE510

2.4 TG 分析

图6是PA510及TPAE510的TG和DTG曲线。从图6a看出,PA510及TPAE510初始分解温度分别为410℃和395℃。引入PEG后,初始分解温度从高温向低温移动,是因为PEG降低PA510单位体积内的晶体密度,影响了PA510的晶型结构。从图6b可见,PA510及TPAE510的最大分解速率温度为456℃和452℃,最大分解速率温度降低是因为

PEG的引入影响了PA510结晶区的结晶度以及完整度。

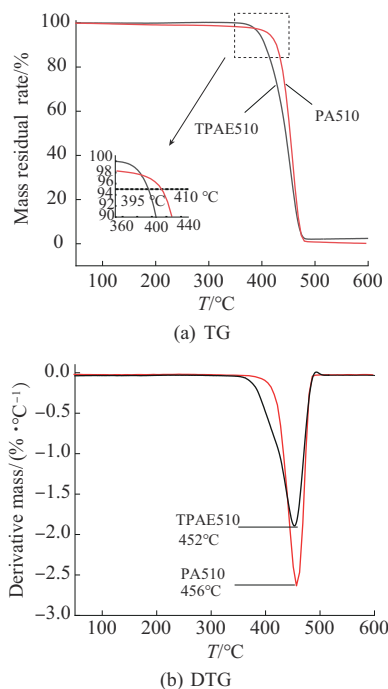


图6 PA510及TPAE510的TG和DTG曲线
Fig. 6 TG and DTG curves of PA510 and TP AE510

2.5 力学性能分析

图7为PA510及TPAE510应力-应变曲线。

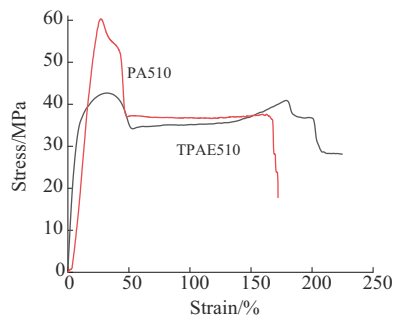


图7 PA510及TPAE510应力-应变曲线
Fig. 7 Stress-strain curves of PA510 and TP AE510

从图7可看出,PA510及TPAE510的拉伸强度分别为60.3,42.7 MPa,断裂伸长率分别为172%和224%。TPAE510的拉伸强度低于PA510,因为PEG影响PA510的结晶完整性,增加分子链的支化程度,降低分子链间的作用力;而断裂伸长率的增加,是因为PEG降低了单位体积内分子链间的结晶程度,使分子链间的柔顺性在很大程度上得到了提高。从力学性能方面分析,TPAE510呈现出弹性体的特征。

2.6 流变性能分析

图8是PA510及TPAE510的储能模量(G')、损耗(G'')模量和复数黏度(η^*)图。由图8a、图8b可见,随着剪切频率(ω)的增加,PA510和TPAE510的储能模量和损耗模量逐渐增加。在高频率时,TPAE510低于PA510的储能模量和损耗模量,这是因为PA510在晶区部分酰胺基之间形成氢键而被定型态排列,但PEG影响了TPAE510结晶区的稳定性,使得TPAE510的柔韧性增加。由图8c可见,250°C下复数黏度随角频率的增加而减小,是典型的剪切稀化现象。TPAE510低于PA510的复数黏度,主要还是因为PEG影响了TPAE510的整体分子排列,降低了TPAE510的流动阻力。

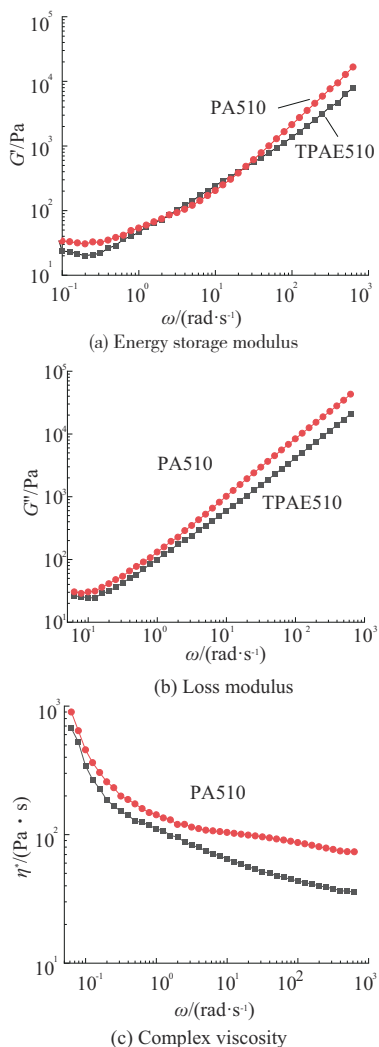


图8 PA510及TPAE510的流变曲线

Fig. 8 Rheology curves of PA510 and TPAE510

3 结论

(1)从 ^1H NMR和FTIR表征中确定PA510和TPAE510的化学结构,且成功聚合。

(2)在热学性能上,TPAE510的结晶温度、熔融温度、初始分解温度、最大分解速率温度都低于PA510,使材料具有宽的加工窗口,弥补了纯PA加工范围较窄的不足。

(3)TPAE510的拉伸强度低于PA510,断裂伸长率高于PA510,PEG的引入提高了PA510的柔韧性。

(4)在流变性能上,TPAE510低于PA510的储能模量、损耗模量以及复数黏度。这是因为PEG影响了PA510的晶型结构及晶型的完整性。

参考文献

- [1] 黄浩. 生物基聚酰胺研究进展[J]. 现代盐化工, 2022, 49(3):1-3.
HUANG Hao. Research progress of bio-based polyamide[J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2022, 49(3):1-3.
- [2] 霍丽, 姜巧娟. 尼龙增韧材料的研究现状[J]. 广州化工, 2014, 42(19):19-21.
HUO Li, JIANG Qiaojuan. Research status of toughening nylon material[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(19):19-21.
- [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] 曾文彬, 徐保明, 陈坤. 聚酰胺弹性体研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(2):592-596.
ZENG Wenbin, XU Baoming, CHEN Kun. Research progress of polyamide elastomer[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(2):592-596.
- [5] CONNOR O', KYLE S, WATTS A, et al. Controlled chain walking for the synthesis of thermoplastic polyolefin elastomers: synthesis, structure, and properties[J]. Macromolecules, 2016, 49(18):6743-6751.
- [6] ESMIZADEH E, IRANI A, NADERI G, et al. Effect of carbon nanotube on PA6/ECO composites: Morphology development, rheological, and thermal properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(12). DOI:10.1002/app.45977.
- [7] 韩吉彬, 陈文泉, 张世甲, 等. 热塑性弹性体的研究与进展[J]. 弹性体, 2020, 30(3):70-77.
HAN Jibin, CHEN Wenquan, ZHANG Shijia, et al. Research and development of thermoplastic elastomers[J]. China Elastomerics, 2020, 30(3):70-77.
- [8] LEE J A, AHN J H, KIM I, et al. Synthesis, characterization, and application of fully biobased and biodegradable nylon-4, 4 and-5, 4[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(14):5604-5614.
- [9] BARITUGO K A, KIM H T, DAVID Y, et al. Metabolic engineer-

- ing of *Corynebacterium glutamicum* for fermentative production of chemicals in biorefinery[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102:3 915–3 937.
- [10] KIM H T, BARITUGO K A, HYUN S M, et al. Development of metabolically engineered *corynebacterium glutamicum* for enhanced production of cadaverine and its use for the synthesis of bio-polyamide 510[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 8(1):129–138.
- [11] 王文志, 彭军, 张英伟, 等. PA11-co-PTMG 的合成与表征[J]. *弹性体*, 2015, 25(4):46–48.
- WANG Wenzhi, PENG Jun, ZHANG Yingwei, et al. Synthesis and characteristic of PA11-co-PTMG[J]. *China Elastomerics*, 2015, 25(4):46–48.
- [12] JIANG J, TANG Q Y, PAN X, et al. Structure and morphology of thermoplastic polyamide elastomer based on long-chain polyamide 1212 and renewable poly (trimethylene glycol) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39):17 502–17 512.
- [13] CHEN J, GONG C H, YANG C, et al. Flexible preparation of polyamide-6 based thermoplastic elastomers via amide exchange[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56:12 018–12 029.
- [14] CHEN Z, MA H, LI Y, et al. Biomass polyamide elastomers based on hydrogen bonds with rapid self-healing properties[J]. *European Polymer Journal*, 2020. DOI:10.1016/j.eurpolymj. 2020.109802.
- [15] 蒋爱云, 马晓星, 张俊乐, 等. 生物基尼龙 510 的制备及性能表征[J]. *塑料工业*, 2022, 50 (12):165–169.
- JIANG Aiyun, MA Xiaoxing, ZHANG Junle, et al. Preparation and characterization of bio-based nylon 510[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(12):165–169.
- [16] 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.