

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.004

生物基耐高温 PA5T/56 的高效制备及表征

雪冰峰¹, 张焱^{2,3}, 张斌^{2,3}, 付鹏^{2,3}, 崔喆^{2,3}, 张袁铖^{2,3}, 李鑫^{2,3}, 庞新厂^{2,3}, 赵蔚^{2,3}, 张晓滕^{2,3}, 刘民英^{2,3}

(1. 黄河科技学院工学部, 郑州 450000; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001;

3. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室, 郑州 450052)

摘要: 目前, 耐高温尼龙(PA)的生产主要采用“预聚合+固相后聚合”法, 然而固相后聚合过程中存在的制备周期长、副反应多等技术难题长期得不到有效解决。笔者以生物基戊二胺(PDA)、对苯二甲酸(TPA)和己二酸(AA)为原料, 通过在固相后聚合过程前期加入适量水, 高效制备了生物基耐高温 PA5T/56。研究了 TPA 与 AA 的物质的量比对产物熔点的影响, 结果表明当其物质的量比为 6:4 时, 产物(P64)的熔点为 309 °C, 可以作为耐高温工程塑料使用。考察了固相后聚合阶段用水量、反应温度、保温时间和预聚物粒径对固相后聚合产物相对黏度的影响, 确定了优化工艺条件: 用水量与设备的体积比为 1:300、反应温度为 260 °C、保温时间为 6 h、预聚物粒径 < 0.1 mm。通过傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振氢谱确认了产物的分子结构。热性能测试结果表明, P64 的熔点为 309 °C, 起始热分解温度为 375 °C, 即样品具有很宽的温度加工区间和良好的熔融加工温度窗口。力学性能测试结果表明, P64 拉伸强度为 85.7 MPa、断裂伸长率 15.4%、缺口冲击强度为 5.56 kJ/m², 这与商品化 PA6T 共聚物的性能相近, 表明该样品可以部分代替 PA6T 共聚物使用, 拓宽了应用领域。

关键词: 耐高温尼龙; 生物基尼龙 5T/56; 聚合工艺; 预聚合+固相后聚合; 结构与性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0022-07

Efficiently preparation and characterization of bio-based high temperature resistant PA5T/56

XUE Bingfeng¹, ZHANG Ye^{2,3}, ZHANG Bin^{2,3}, FU Peng^{2,3}, CUI Zhe^{2,3}, ZHANG Yuancheng^{2,3}, LI Xin^{2,3}, PANG Xinchang^{2,3},ZHAO Wei^{2,3}, ZHANG Xiaomeng^{2,3}, LIU Mingyong^{2,3}

(1. Engineering Division, Huanghe University of Science and Technology, Zhengzhou 450000, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Applications, Zhengzhou 450052, China)

Abstract : At present, the main production method of high temperature resistant nylon(PA) is "pre-polymerization+solid state polymerization" method, however, the technical problems such as long preparation cycle and many side reactions in the solid state polymerization process can not be effectively solved for a long time. Bio-based high temperature resistant PA5T/56 was efficiently prepared by adding appropriate amount of water in the early stage of solid state polymerization with pentaenediamine (PDA), terephthalic acid (TPA) and adipic acid (AA) as raw materials. The effect of the molar ratio of TPA to AA on the melting point of the product was studied. The results show that the melting point of the product (P64) is 309 °C when the ratio is 6:4, which can be used as high temperature resistant engineering plastics. The effects of water consumption, reaction temperature, holding time and particle size of prepolymer on the relative viscosity of solid state polymerization were investigated. The optimized process conditions were determined as water consumption to equipment volume ratio of 1:300, reaction temperature of 260 °C, holding time of 6 h and particle size of prepolymer < 0.1 mm. The molecular structure of the product was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy. The thermal performance test results show that the melting point of P64 is 309 °C, and the initial thermal decomposition temperature is 375 °C, indicating the sample has a wide temperature processing range and a good melting processing temperature window. The mechanical properties test results show that the tensile strength of P64 is 85.7 MPa, the elongation at break is 15.4%, and the notch impact strength is 5.56 kJ/m², which is similar to the properties of commercial PA6T copolymer, which means that the sample can partially replace the PA6T copolymer and expand the application field.

Keywords : high temperature resistant nylon ; bio-based polyamide 5T/56 ; polymerization process ; prepolymerization + solid state polymerization ; structure and property

基金项目: 河南省重点研发专项(231111231900)

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: 2024-04-13

引用格式: 雪冰峰, 张焱, 张斌, 等. 生物基耐高温 PA5T/56 的高效制备及表征[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 22-28.

XUE Bingfeng, ZHANG Ye, ZHANG Bin, et al. Efficiently preparation and characterization of bio-based high temperature resistant PA5T/56 [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 22-28.

半芳香族尼龙(PA)是耐高温 PA 的重要品种,因其大分子主链中存在柔性的脂肪链段和刚性的芳香环结构,因此,与脂肪族 PA 相比,其具有较高的熔点、玻璃化转变温度、耐热性、强度和刚性;与全芳香族 PA 相比,其具有较好的韧性和熔融加工性^[1-3]。基于此,半芳香 PA 成为了电子电气及汽车制造领域不可或缺的高性能耐高温工程塑料品种,近年来需求量日益增大,引起了研究工作者的关注^[4-6]。

目前市场上销售的半芳香 PA 中,PA6T 共聚物的用量占 80% 以上^[7-10],其原料己二胺来源于石油化工行业下游产品,是不可再生资源;近些年,石油资源的日益匮乏及其带来的环境问题不利于己二胺的长久发展。我国生物基戊二胺(PDA)的规模化生产为生物基耐高温 PA5T 共聚物的研究开发和生产提供了坚实基础^[11-13]。Meng 等^[14-18]系统研究了 PA5T/56 的聚合过程中的反应动力学、产品的物理化学性质、加工流变性、非等温结晶动力学、热降解行为等。杨克俭等^[19]研究了共序列结构对 PA5T/56 非等温结晶行为的影响。叶耀挺等^[20]研究了 PA5T/56 的热性能和力学性能。这些研究结果均表明 PA5T/56 是一种综合性能优良的耐高温材料,具有很好的应用前景。

然而,现阶段半芳香 PA 的工业化生产所采用的制备方法仍为传统的“预聚合+固相后聚合”法,其固相后聚合阶段的操作方法是先将预聚体放入固相聚合反应器中,再密封、抽真空、加热,该过程的制备周期很长,不仅会降低聚合效率、提高能耗,还会发生较多副反应,导致产物容易发黄、凝胶,严重影响其外观和性能。近些年来,直接固相聚合制备半芳香 PA 的技术不断成熟^[21-22],通过在固相聚合过程中引入了适量水的方法来提高聚合效率,具体原理如下:加热时,PA 分子链中部分酰胺基团可以与水蒸气形成氢键,削弱分子链间作用力、并增大分子链间距离,这会提高 PA 分子链段的运动能力,使得活性末端基团更容易裸露出来,有效碰撞次数明显增加,聚合反应速率和聚合效率大大提高。

因此,笔者以生物基 PDA、对苯二甲酸(TPA)和己二酸(AA)为原料,通过在固相后聚合过程中加入水的方法,高效制备出了生物基半芳香 PA5T/56。系统考察固相后聚合阶段的工艺条件,特别是水的存在及用量对产物相对黏度的影响。研究 TPA 含量变化对产物的熔点和分子结构的影响,并从中挑

选出优化的配方进行热性能和力学性能的测试。考察的工艺参数和性能结果可以为 PA5T/56 在实际中的高效生产和应用提供一些有价值的参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PDA:工业级,山东凯赛生物科技材料有限公司;

TPA, AA:工业级,济南世纪通达化工有限公司;

次亚磷酸钠:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

纯水: $<0.07 \mu\text{s/cm}$,实验室自制;

浓硫酸:分析纯,烟台市双双化工有限公司;

氘代三氟乙酸:纯度 99.5%,美国剑桥同位素实验室。

1.2 主要仪器及设备

高压不锈钢聚合反应釜:GSHA-5,山东威海裕盛化工机械厂;

固相聚合反应器:30 L,实验室自制;

旋片真空泵:2XZ-2,陕西金舟真空机电设备有限公司;

乌氏黏度计:毛细管内径为 0.9~1.0 mm,上海宝山启航玻璃仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSORII,德国 Bruker 公司;

超导核磁共振(^1H NMR)仪:Bruker DPX-400,德国 Bruker 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-60A,日本 Shimadzu 公司;

热重(TG)分析仪:TA-Q50,美国 TA 公司;

动态热机械测试(DMA)仪:Q800,美国 TA 公司;

力学试验机:CMT4104,美特斯(中国)公司;

摆锤式冲击试验机:ZBC8400-B,美特斯(中国)公司。

1.3 试样制备

PA5T/56 的制备路线分为三步,具体如图 1 所示。

1.3.1 PA5T 盐和 PA56 盐的制备

PA5T 盐的制备:将称量好的 PDA 和纯水加入三口烧瓶中,加热至 60°C ,再分批次将 TPA 加入其中,待溶液完全澄清透明,测试 pH 值达到 7.2~7.5

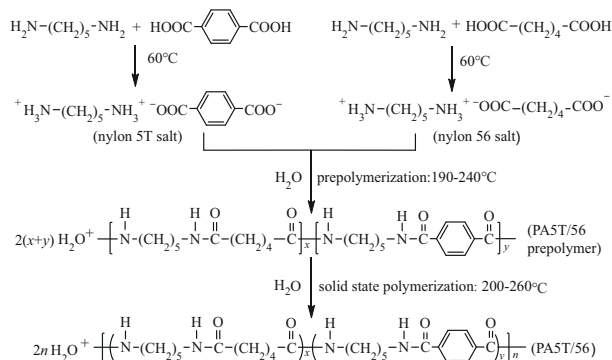


图1 PA5T/56的制备路线

Fig. 1 Preparation route of PA5T/56

时,降温至20℃。经分离得到PA5T盐烘干备用。

PA56盐的制备:原料为PDA和AA,制备工艺与PA5T盐相同。

1.3.2 PA5T/56预聚物的制备

将PA5T盐和PA56盐(总质量为3g)按一定的质量比(见表1)加入试管中,并分别向其中加入3g水,把装有物料的试管和100g纯水分别加入5L的不锈钢高压聚合反应釜中;密封,用N₂置换其中的气体,反复3次。开启加热装置,当反应釜的内温升至210℃时,保压0.5h、放气2h,再降温、出料,得到PA5T/56预聚物,粉碎,备用。

表1 PA5T/56的原料配比

Tab. 1 Raw material ratio of PA5T/56

Sample	TPA:AA (mol:mol)	PA5T salt/g	PA56 salt/g
P010	0:1	0	3.00
P19	1:9	0.32	2.68
P28	2:8	0.64	2.36
P37	3:7	0.95	2.05
P46	4:6	1.26	1.74
P55	5:5	1.56	1.44
P64	6:4	1.86	1.14
P73	7:3	2.15	0.85
P100	1:0	3.00	0

1.3.3 PA5T/56的制备

将粉碎的PA5T/56预聚物和一定量的纯水放入固相聚合反应器中,密封,先加热升温至预定温度,再经保压、放汽、抽真空、降温、出料,得到PA5T/56。

1.4 测试与表征

(1)相对黏度测试:毛细管直径为0.9~1.0mm的乌氏黏度计,测定温度为25℃,以浓硫酸为溶剂配制浓度为1g/dL的PA溶液。

(2)FTIR测试:将样品与KBr压片后,放到FTIR仪中进行检测,扫描范围为4000~400cm⁻¹,分辨率为4cm⁻¹。

(3)¹H NMR测试:以氘代三氟乙酸为溶剂配制PA5T/56溶液。

(4)DSC测试:在气体流量为60mL/min的N₂氛围下,将2~3mg样品以10℃/min从室温升至370℃并保温5min,再以10℃/min降至80℃并保温3min,再以10℃/min升至370℃。

(5)TG测试:在气体流量为60mL/min的N₂氛围下,取3~5mg样品以10℃/min的升温速率从室温升至600℃。

(6)DMA测试:将样品制成55mm×10mm×4mm的样条进行三点弯曲测试,测试振幅为1Hz,频率为33.3Hz,温度范围为-90~150℃,升温速率为3℃/min。

(7)力学性能测试:分别参照GB/T 1040.2-2006,GB/T 9341-2008,GB/T 1843-2008进行拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度测试,其中拉伸速率为20mm/min、弯曲速率为2mm/min。

2 结果与讨论

2.1 TPA含量的变化对PA5T/56熔点的影响

探究了TPA含量的变化对PA5T/56熔点的影响,结果如图2和图3所示。从图2可以看出,随着TPA含量的增加,样品的熔点呈现单调上升的趋势、没有出现下降,这种现象称为异质同晶替代^[23]。原因是PA5T/56中AA的四个亚甲基的长度(0.508

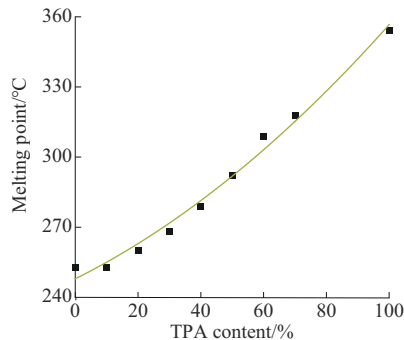


图2 不同TPA含量的PA5T/56的熔点

Fig. 2 Different TPA content on melting point of PA5T/56

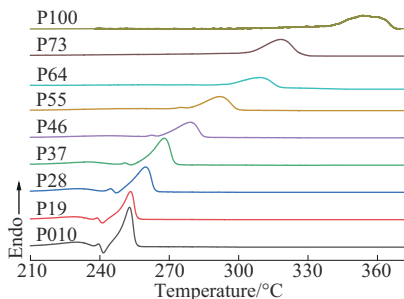


图3 PA5T/56的二次升温DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of secondary heating of PA5T/56

nm)与TPA中苯环在酰胺键面垂直方向的长度(0.510 nm)基本相等,因此,即使同一个晶格中同时存在这两种二元酸,分子链间氢键的连续性依然会很好地保留,故共聚物分子链结构的规整性没有被破坏、熔点不会下降。另外,随着TPA含量的增加,产物中苯环比例的增加致使其分子链的柔性降低、刚性提高、熵值变小、熔点升高。

DSC测试是为了挑选出具有合适熔点的样品来做耐高温材料(熔点通常为300~315℃)使用。由图3可知,P55的熔点为292℃,比常用的耐高温PA的熔点(300~315℃)偏低,耐热性较差;P73的熔点为318℃,熔融加工温度约为350℃,样品在该温度下容易分解,影响其外观和性能;P64的熔点为309℃,既有较高的耐热性能,又有好的熔融加工性,且与常用的耐高温用工程塑料的熔点接近。因此,接下来将以P64为例,采用改进的“预聚合+固相后聚合”法对其制备工艺进行详细的探索。

2.2 反应条件对P64固相后聚合产物相对黏度的影响

2.2.1 加水量对P64相对黏度的影响

固相聚合阶段,水的存在可以提高PA的聚合效率,其原理是PA分子链中存在亲水的酰胺基团,而无定形区域未形成氢键的酰胺基可以与水形成氢键使水分子渗入到PA分子链间,削弱分子链间作用力并使其分子链间距离增大,如图4所示,即 $d_2 > d_1$,这会导致PA分子链段的运动能力提高,活性末端基团很容易裸露出来,有效碰撞次数明显增加,聚合反应速率大大提高。

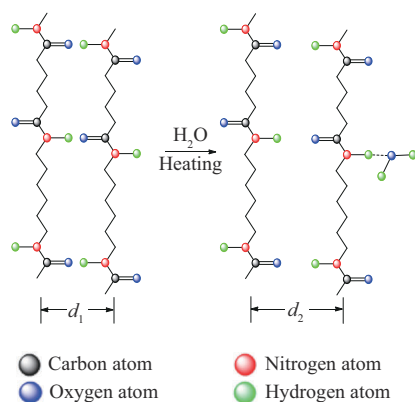


图4 水蒸气对PA分子链间距的影响

Fig.4 Effect of water vapor on chain spacing of nylon molecules

不同加水量对P64相对黏度的影响见表2。从表2可以看出,加水量与设备的体积比由0增加到1:200时,共聚物的相对黏度由2.34提高到2.93。但

表2 加水量与设备的体积比对P64后聚物相对黏度的影响

Tab.2 Effect of volume ratio and amount of water added to equipment on the relative viscosity of P64 polymers

Volume ratio	0	1:600	1:300	1:200
Relative viscosity	2.34	2.65	2.86	2.93

是,当体积比高于1:300时,产物的相对黏度提高很不明显;且水量越大,聚合过程中的压力越大,其对设备的要求越苛刻。综合制备过程中的压力和产物的相对黏度确定固相后聚合的加水量与设备的体积比为1:300。

2.2.2 反应温度对P64相对黏度的影响

反应温度对反应速率有很大影响,随着反应温度的升高,分子链段重排进入晶格的能力增加,而不能排入晶格的活性末端基团裸露于无定形区,活性末端基团之间的有效碰撞次数增加,反应速率加快。不同反应温度对P64的相对黏度的影响如图5所示,从图5可以看出,反应温度由240℃升至270℃时,固相后聚合产物的相对黏度由2.29提高到3.16。但是试验中发现,当反应温度超过260℃时,得到产物的颜色发黄,如图6所示;特别是当反应温度达到280℃时,产物在浓硫酸溶剂中不能完全溶解,推测是反应温度过高,预聚物在此反应过程中发生了氧化、交联等副反应。因此,固相后聚合的反应温度为260℃。

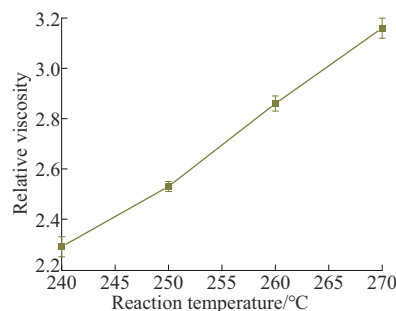


图5 反应温度对P64后聚物相对黏度的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on the relative viscosity of P64 polymers

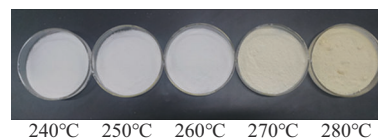


图6 不同反应温度下制备的P64

Fig.6 P64 prepared at different reaction temperatures

2.2.3 保温时间对P64相对黏度的影响

不同保温时间对P64相对黏度的影响如图7所示。由图7可以看出,当保温时间由2 h延长至6 h时,产物的相对黏度由2.47增大至2.86,表明产物黏

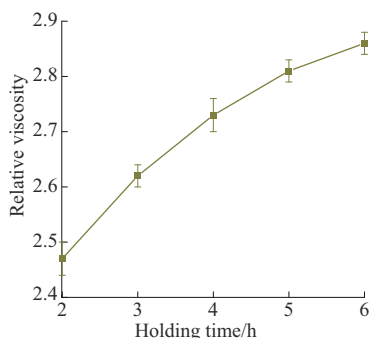


图7 保温时间对P64后聚物相对黏度的影响

Fig. 7 Influence of holding time on relative viscosity of P64 polymers
度的可调范围较大。但是,当保温时间大于6 h时,产物出现发黄的现象,推测是由于反应时间过长、发生副反应较多所致。因此,固相后聚合的最佳保温时间为6 h。

2.2.4 预聚物粒径对P64相对黏度的影响

减小预聚物的粒径相当于增大了比表面积,反应过程中生成的小分子副产物(主要是水)可以快速从固体聚合物内部逸出,从而快速提高分子量。将预聚物破碎,筛选出三种不同粒径(<0.1 mm, 0.1~2 mm, >2 mm)的预聚物放入固相聚合反应器中进行固相后聚合。不同粒径的预聚物对P64相对黏度的影响见表3,从表3可以看出,当预聚物的粒径>2 mm时,产物的相对黏度仅为2.65;而当预聚物的粒径<0.1 mm时,产物的相对黏度可达2.86。这是由于固相后聚合反应过程中,粒径表面变小会产生两方面的影响:一方面生成的水从预聚物颗粒内部逸出的路径变短;另一方面比表面积增大使得暴露的反应位点变多。这两方面都会加快聚合反应速率,得到产物的相对黏度变大。因此,选择预聚物的粒径<0.1 mm。

表3 预聚物的粒径对P64后聚物相对黏度的影响

Tab. 3 Influence of particle size of prepolymer on the relative viscosity of P64 polymers

Particle size/mm	<0.1	0.1~2.0	>2.0
Relative viscosity	2.86	2.74	2.65

通过对P64固相后聚合反应条件的考察,确定了优化的工艺条件:加水量与聚合设备的体积比1:300,反应温度为260℃,保温时间为6 h,预聚物的粒径<0.1 mm。得到产物的熔点为309℃,相对黏度为2.86。

2.3 PA5T/56的结构、性能分析

2.3.1 FTIR分析

P64的FTIR谱图如图8所示。从图8可以看

出:3 295 cm^{-1} 对应于N—H伸缩振动峰;3 082 cm^{-1} 对应于N—H和C—N振动峰组合的倍频峰;1 631 cm^{-1} 是C=O伸缩振动峰,称为酰胺I吸收谱带;C—N—H变角振动与C—N伸缩振动峰发生耦合作用,分裂成两个谱带,分别位于1 543 cm^{-1} 和1 373 cm^{-1} ,其中,1 543 cm^{-1} 是C—N—H变角振动峰,称为酰胺II吸收谱带,1 373 cm^{-1} 是C—N伸缩振动峰,称为酰胺III吸收谱带;862 cm^{-1} 是苯环上=C—H面外弯曲振动峰。这些振动特征峰的出现表明了P64的成功制备。

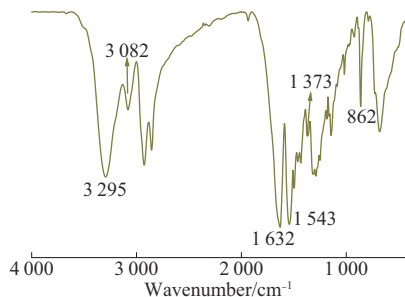
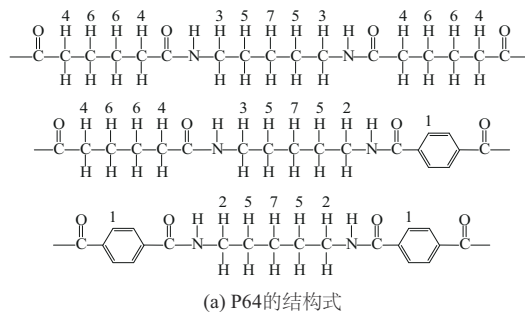


图8 P64的FTIR谱图

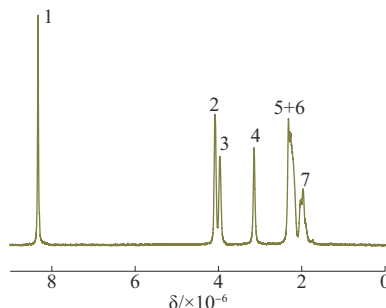
Fig. 8 FTIR spectrum of P64

2.3.2 ^1H NMR分析

P64的 ^1H NMR谱图如图9b所示,其中出现的不同位移峰所表示氢质子的类型在图9a中均有标示。1号峰表示苯环上的质子氢;2号峰表示PDA的 α -C上质子氢,且该 α -C与对苯二甲酰相邻;3号峰表示PDA的 α -C上质子氢,且该 α -C与己二酰相



(a) P64的结构式

(b) P64的 ^1H NMR谱图图9 P64的结构式和 ^1H NMR谱图Fig. 9 Structural formula and ^1H NMR spectrum of P64

邻;4号峰表示AA的 α -C上质子氢;5号和6号峰分别表示PDA的 β -C上质子氢和AA的 β -C上质子氢;7号峰表示PDA的 γ -C上质子氢。计算1:2:3:4:(5+6):7的峰面积比为0.60:0.60:0.41:0.41:1.40:0.51,这与其理论比值0.60:0.60:0.40:0.40:1.40:0.50相一致,表明了P64的成功制备。

2.3.3 TG分析

P64在 N_2 氛围下的TG-DTG曲线如图10所示。从图10可以看出,P64的TG曲线只有一个台阶,DTG曲线只有一个峰,且TG和DTG热分解曲线都很平滑,表明样品的热失重过程是一步分解,符合缩聚产物热分解为无规断链的机理。参照脂肪族PA的热分解机理^[24],可以对P64的热分解机理有一个初步的认识:热分解初期,样品主要发生了C—N键的断裂和酰胺基团之间的交联脱水反应,副产物水又促进了酰胺键的水解;继续升温,C—C键断裂的反应逐渐占据主导地位,当温度升至最大分解速率温度($T_{d,max}$)时,C—C键断裂达到最大值,热分解逐渐趋于完全。在 N_2 氛围下,样品的起始热分解温度为375 $^{\circ}C$,远高于其熔点309 $^{\circ}C$,表明P64具有很宽的熔融加工区间。

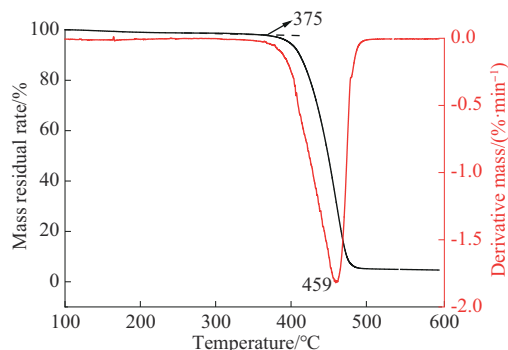


图10 P64的TG和DTG曲线图

Fig. 10 TG and DTG curves of P64

2.3.4 DMA分析

P64的储能模量和损耗因子正切值($\tan\delta$)与温度的关系如图11所示。从储能模量曲线可以看出,当温度 $<-30^{\circ}C$ 时,随着温度的上升,P64的储能模量下降速度较快;继续升温至 $-30\sim 40^{\circ}C$ 时,储能模量的下降呈现出一个比较平缓的趋势;温度 $>40^{\circ}C$ 时,储能模量又会快速下降。当温度从 $-30^{\circ}C$ 升至 $100^{\circ}C$ 时,储能模量下降约为 10^3 MPa,远小于其他无定形聚合物的下降值,表明分子间氢键的作用使P64具有较好的动态力学性能^[25]。从力学损耗曲线可知,由高温到低温依次出现了两个松弛峰, α 和 β

峰: $-61.4^{\circ}C$ 出现了一个较大的损耗峰,在储能模量曲线上则表现为模量的快速下降,此转变峰为样品的 β 松弛,依据对PA66^[26]的分析,此转变峰与水分和小尺寸链节运动单元有关,水-聚合物络合物运动的 β 松弛机理是由于无定形区与水分子相连而形成氢键的羰基运动的反映;在 $108^{\circ}C$ 出现的 α 松弛则与无定形区被氢键结合着的酰胺键的运动有关,其对应的温度即为P64的玻璃化转变温度。

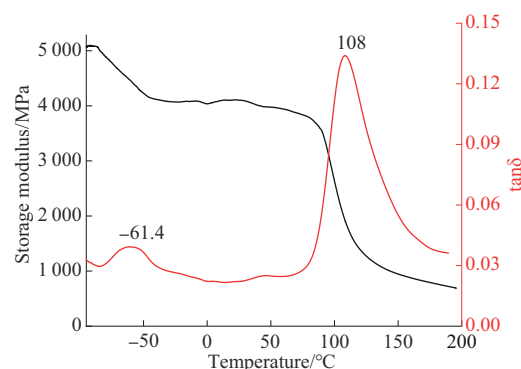


图11 P64的储能模量和 $\tan\delta$ 与温度的关系

Fig. 11 Storage modulus and $\tan\delta$ of P64 in relation to temperature

2.3.5 P64与PA6T共聚物的物理性能对比

选择了市面销售的一款耐高温用PA6T共聚物(PA6Tc)与P64的性能进行了对比,见表4。由表4可以看出,两种样品的熔点和吸水率基本相同,其热变形温度和缺口冲击强度也很接近,而P64的拉伸强度和断裂伸长率明显高于PA6Tc,这表明P64可以部分代替PA6Tc使用,拓宽了PA5T/56的应用领域。

表4 P64和PA6Tc的物理性能对比

Tab. 4 Comparison of physical properties of P64 and PA6Tc

Test item	P64	PA6Tc
Melting point/ $^{\circ}C$	309	310
Heat deflection temperature/ $^{\circ}C$	105	108
Water absorption/% (23 $^{\circ}C$, 24 h)	0.23	0.22
Tensile strength/MPa	85.7	75.0
Elongation at break/%	15.4	8.93
Notch impact strength/($kJ\cdot m^{-2}$)	5.56	8.10

Note: Physical property of PA6T copolymer come from VESTA-MID HT plus PA6T copolymer resin.

3 结论

以PDA,TPA和AA为原料,通过对现有“预聚合+固相后聚合”法进行改进,在固相后聚合阶段加入了适量的水,高效制备出了半芳香PA5T/56,得到主要结论如下。

(1)随着TPA含量的增加,PA5T/56的熔点呈现

出上升的趋势。当TPA与AA的物质的量比为6:4时,样品的熔点为309℃,既有高耐热性,又有好的熔融加工性,可作耐高温塑料使用。

(2)系统考察了固相后聚合工艺条件对P64相对黏度的影响,确定了水的使用可以加快聚合反应速率、提高聚合效率;固相后聚合的优化工艺条件为用水量与设备的体积比为1:300、反应温度为260℃、保温时间为6h、预聚物粒径<0.1mm。

(3)采用FTIR和¹H NMR测试确认了P64的分子结构。DSC和TG测试结果表明P64的初始热分解温度远高于熔点,即样品具有良好的熔融加工性。

(4)对比发现P64力学性能与市面销售的一款耐高温用PA6T共聚物的性能相近,即P64可以部分替代这种高温材料使用。

参考文献

- [1] PIETRANGLO A, BURNS A B, CHARLTON R T, et al. Methanol-assisted ADMET polymerization of semi-aromatic amides[J]. ACS Macro Letters, 2023, 12(5):605–611.
- [2] YANG Quanpeng, LI Wenjun, STOBBER S T. Effect of aliphatic chain length on the stress-strain response of semi-aromatic polyamide crystals[J]. Macromolecules, 2022, 55(12):5 071–5 079.
- [3] ZHANG Gang, YAN Guangming, YU Ting, et al. Semi-aromatic polyamides containing carboxyl unit: synthesis and properties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(33):9 275–9 284.
- [4] 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.
- [5] SHANG Yuting, LOU Hongchuan, ZHAO Wei, et al. The Structural evolution and mechanical properties of semi-aromatic polyamide 12T after stretching[J]. Polymers, 2022, 14(22). DOI: 10.3390/polym14224805.
- [6] ZHANG Chuanhui. Progress in semi-crystalline heat-resistant polyamides[J]. e-Polymers. 2018, 18(5):373–408.
- [7] ZHAN Yuanyuan, CHEN Yingbo, WANG Meng, et al. Preparation of high temperature resistant polyamide composite nanofiltration membranes by thermally assisted interfacial polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 687. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122020.
- [8] 李远远, 胡国胜, 张静婷, 等. PA6T共聚物的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(4):9–12.
LI Yuanyuan, HU Guosheng, ZHANG Jingting, et al. Advanced in research of PA6T copolymer[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(4):9–12.
- [9] DJUKIC S, BOCAHUT A, BIKARD J, et al. Mechanical properties of amorphous and semi-crystalline semi-aromatic polyamides[J]. Heliyon, 2020, 6(4). DOI:10. 1016/j.heliyon.2020.e03857.
- [10] LEI Xingfeng, LIU Yang, XIAO Yuyang, et al. High-performance poly(imide-imine) vitrimers derived from semiaromatic bisimide diamines[J]. Macromolecules, 2023, 56(23):9 866–9 880.
- [11] XI Yang, YE Lidan, YU Hongwei. Enhanced thermal and alkaline stability of L-lysine decarboxylase CadA by combining directed evolution and computation-guided virtual screening[J]. Biore-sources and Bioprocessing, 2022, 9(1):1–15.
- [12] TOLBERT O, QIAO Zhina, YANG Taowei, et al. Biochemical characterization and structural insight into interaction and conformation mechanisms of Serratia marcescens Lysine Decarboxylase (SmcadA) [J]. Molecules, 2021, 26(3). DOI: 10.3390/polym14224805.
- [13] 刘思敏, 齐海山. 赖氨酸脱羧酶分子改造及固定化合成1,5-戊二胺研究进展[J]. 生物工程学报, 2022, 38(12):4 403–4 419.
LIU Simin, QI Haishan. Molecular engineering and immobilization of lysine decarboxylase for synthesis of 1, 5-diaminopentane: A review[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2022, 38(12): 4 403–4 419.
- [14] MENG Chihan, LIU Xiucui. Study on reaction kinetics of bio-based semi-aromatic high-temperature polyamide PA5T/56[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(3):2 503–2 514.
- [15] MENG Chihan, LIU Xiucui. Micro and macro analysis of physico-chemical properties of bio-based semi-aromatic high temperature polyamide PA5T/56[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2022, 61(10):1 118–1 129.
- [16] MENG Chihan, LIU Xiucui. Study on rheological properties of bio-based semi-aromatic high temperature polyamide PA5T/56 and the effect of PA5T content[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(12):1–8.
- [17] MENG Chihan, LIU Xiucui. 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):1–10.
- [18] MENG Chihan, LIU Xiucui. Study on thermal degradation kinetics of bio-based semi-aromatic high-temperature polyamide PA5T/56 and the effect of benzene ring[J]. Iranian Polymer Journal, 2022, 31(5):641–650.
- [19] 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 non-isothermal crystallization kinetics of bio-based copolymer PA5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):129–135.

(下转第69页)