

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.005

一步法制备长碳链尼龙 1012 及其性能

黎杰¹, 王宜迪², 王兆程², 程瑾², 李澜鹏², 潘凯¹, 曹长海²

[1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁大连 116045]

摘要: 传统熔融缩聚法制备尼龙通常先制备尼龙盐以提高单体热稳定性、保证酸胺的物质的量比, 再进行后续的聚合。而长碳链尼龙由于其单体分子量较大、热稳定性较好, 因此可以省略繁琐的成盐工艺, 具备一步法熔融缩聚的可能性。笔者通过一步法成功制备了长碳链尼龙 1012 (PA1012), 探究了预聚工艺、后聚工艺以及终聚工艺对产物性能的影响, 得出了适合一步法制备 PA1012 的最佳聚合参数: 预聚时间 2.5 h, 预聚温度 190 °C, 后聚时间 1 h, 后聚温度 240 °C, 终聚时间根据制品需要选择合适的时间。随后进一步探究了在 190 °C 下预聚阶段和 240 °C 下后聚阶段 PA1012 的聚合动力学参数, 其反应速率常数分别为 16.66 g/(mol·min) 和 90.01 g/(mol·min)。利用傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振氢谱对产物结构进行了表征, 结果表明成功合成了 PA1012; 利用差式扫描量热仪、热重分析仪分析了 PA1012 的热性能, 结果表明 PA1012 具有良好的耐热性和热稳定性; 对 PA1012 进行力学性能测试, 结果表明 PA1012 力学性能优异。以上结果证明通过一步法合成新型长碳链 PA 的可行性和高效性。

关键词: 一步法; 熔融缩聚; 聚合工艺; 长碳链尼龙; 尼龙 1012

中图分类号: TQ316.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0029-08

One-pot synthesis of long carbon-chain nylon 1012 and its properties

LI Jie¹, WANG Yidi², WANG Zhaocheng², CHENG Jin², LI Lanpeng², PAN Kai¹, CAO Changhai²

[1. Beijing University of Chemical Technology, School of Materials Science and Engineering, Beijing 100029, China;

2. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China]

Abstract : The preparation of nylon by traditional melt polycondensation usually first prepares nylon salt to improve the thermal stability of the monomer and ensure the molar ratio of the acid amine, and then carries out subsequent polymerization. The preparation of long carbon-chain nylon has a higher molecular weight of monomer and better thermal stability, so it has the possibility of one-pot melt polycondensation by omitting the cumbersome salt formation process. Long carbon-chain nylon 1012 (PA1012) was successfully prepared by one-pot method, and the effects of pre-polymerization, post-polymerization and final polymerization on the properties of the product were investigated. The optimal polymerization parameters for one-pot preparation of PA1012 were found to be as follows: pre-polymerization temperature, pre-polymerization time, post-polymerization temperature and post-polymerization time were 190 °C, 2.5 h, 240 °C and 1 h, respectively, and the final polymerization time is selected according to the needs of the product. Subsequently, the kinetic parameters of polymerization of PA1012 in the pre-polymerization stage at 190 °C and in the post-polymerization stage at 240 °C were further explored, and the reaction rate constants were 16.66, 90.01 g/(mol·min), respectively. The structure of the product was characterized using infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy, which showed that PA 1012 was successfully synthesized. The thermal properties of PA1012 were analyzed using thermal gravimetric analyzer and differential scanning calorimetry, which indicated that PA1012 had good heat resistance and thermal stability. The mechanical properties of PA1012 were tested, which revealed that PA1012 had excellent mechanical properties. The above results demonstrate the feasibility and high efficiency of synthesizing the new long carbon-chain PA by one-pot method.

Keywords : one-pot synthesis ; melt polycondensation ; polymerisation process ; long carbon-chain nylon ; nylon 1012

基金项目: 中国石油化工集团公司资助项目(420044-1, 222128)

通信作者: 曹长海, 博士, 副研究员, 研究方向为生物化工

收稿日期: 2024-05-16

引用格式: 黎杰, 王宜迪, 王兆程, 等. 一步法制备长碳链尼龙 1012 及其性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 29–36.

LI Jie, WANG Yidi, WANG Zhaocheng, et al. One-pot synthesis of long carbon-chain nylon 1012 and its properties[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 29–36.

尼龙(PA)是主链重复单元中含有酰胺基团高聚物的总称。常规PA中产量最大的是PA6和PA66,占据PA产量的90%,但其存在吸水率高、尺寸稳定性差等缺点,限制了其在湿度较大环境下的应用^[1-3]。近年来,随着PA新品种和改性产品的不断开发,高端PA产品占比不断加重,而高端PA新产品中又以长碳链PA为主,是当前国内外PA着重研究的发展方向^[4-5]。长碳链PA一般是指链段中亚甲基个数在10以上的PA,其酰胺键密度低,具备低吸水率、尺寸稳定性优异、韧性好、耐低温性优异等特点,综合性能优于常规PA,被广泛应用于汽车、航空航天、医疗器材、建筑和电子电气等领域^[6-7]。

长碳链PA可分为以PA11和PA12为主的AB型,以及PA1010,PA1212,PA1012等的AABB型。AB型PA主要由国外公司生产,国内则对AABB型PA的研究与生产颇多,加之我国成功开发微生物法发酵长碳链二元酸技术并实现了大规模产业化,这为研究开发和生产长碳链AABB型PA提供了有利的条件^[8-9]。

现有大部分长碳链AABB型PA的合成基本上都采用两步法(即先成盐再缩聚),成盐工段需要回收有机溶剂,工艺复杂且设备防爆等级高^[10]。鉴于此,以十二碳二元酸和癸二胺为原料,通过一步熔融缩聚法合成长碳链PA1012,优化了反应各个阶段的工艺条件,并对长碳链PA1012进行了结构和基本性能表征,结果表明合成的长碳链PA1012是一种综合性能优异的工程塑料,为进一步法合成长碳链PA的工业化应用提供了技术支撑,具有良好的发展前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

十二碳二元酸:纯度 $\geq 98.5\%$,上海凯赛生物技术股份有限公司;

癸二胺:纯度 $> 99.5\%$,上海高鸣化工有限公司;

氢氧化钾:纯度 $\geq 99\%$,上海麦克林试剂有限公司;

无水乙醇,纯度 $> 99.5\%$,麦克林试剂有限公司;

氟代三氟乙酸($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$):分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;

浓硫酸:纯度96%~98%,科密欧化学试剂有限

公司;

氢氧化钾-乙醇溶液:0.02 N,实验室自配;

盐酸-乙醇标液:0.05 N,广州和为医药科技有限公司;

邻苯二甲酸氢钾:99.8%,麦克林试剂有限公司;

去离子水,自制。

1.2 主要设备及仪器

磁力搅拌微型反应釜:E-100,北京世纪森朗实验仪器有限公司;

聚合反应釜:GSH-2,威海环宇化工机械有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Thermo Nicolet 6700,赛默飞世尔上海仪器有限公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE III 500 MHz,德国Bruker公司;

乌氏黏度计:AVS370,优莱博技术(北京)有限公司;

差式扫描量热分析(DSC)仪:DSC-Q20,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:STA 449,德国NETZSCH公司;

微量注塑仪:MiniJet Pro,赛默飞世尔上海仪器有限公司;

万能试验机:CMT4304,美特斯工业系统(中国)有限公司;

凝胶渗透色谱仪:LC-20ADXR,日本岛津仪器有限公司;

自动电位滴定仪:G20S,梅特勒托利多科技(中国)有限公司。

1.3 PA1012的合成

分三个步骤合成PA1012。预聚:将原料按一定比例(1:1)一步加入反应容器中,升温至150℃,搅拌使物料混合均匀,而后升温至150~200℃,反应0.5~3 h;后聚:缓慢排气0.5 h,升温至210~250℃,反应时间0.5~2 h;终聚:在绝对压力为1 kPa的负压下,抽真空0~50 min,反应结束后充入氮气吹出物料,冷却切粒得到PA1012成品。

(1)预聚工艺。

添加23.03 g十二碳二元酸、17.23 g癸二胺和4 g水,在预聚时间一定的条件下,分别使反应在150, 160, 170, 180, 190, 200℃下进行,以制备不同预聚

温度下反应的PA1012预聚样品。在此基础上,使原料在0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 h等时间下进行反应,以制备不同预聚时间下反应的PA1012样品。

(2)后聚工艺。

添加230.3 g十二碳二元酸、172.3 g癸二胺和40 g水于反应釜中,重复上述预聚工艺后,控制放气时间为0.5 h,设定后聚反应时间为1 h,使原料在220, 230, 240, 250 °C等温度下反应,以制备不同后聚温度下反应的PA1012样品。同理,在此基础上,使原料在0.5, 1, 1.5, 2 h等时间下进行反应以制备不同后聚时间下反应的PA1012样品。

(3)终聚工艺。

在预聚工艺与后聚工艺确定的基础上,后聚反应结束的同时缓慢抽真空,使原料在0, 10, 20, 30, 40, 50 min等时间下真空反应,达到时间后迅速关停反应,出料,以制备不同终聚时间下反应的PA1012样品。

1.4 性能测试与表征

FTIR测试:采用直接压片的方式将PA粒料压制成适宜厚度的薄片进行测试。仪器分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32次,在400~4 000 cm^{-1} 范围进行FTIR扫描。

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试:用 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ 溶解PA1012样品,然后再用核磁共振波谱仪进行测试。

黏度测定:各个反应阶段的PA1012产物在70 °C烘箱中干燥48 h以上,以浓硫酸为溶剂分别溶解不同阶段的PA1012样品,浓度为1%,在25 °C的恒温水浴中使用半自动乌氏黏度计测量其相对黏度(η_r)。

电位滴定:滴定剂为0.02 N氢氧化钾-乙醇溶液,返滴定剂为0.05 N盐酸-乙醇溶液,通过电位滴定仪检测电位突变点。

凝胶渗透色谱(GPC)测试:以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为标准样,采用六氟异丙醇(HFIP)为溶剂,流动相为HFIP,流速为1 mL/min,柱温箱温度设为40 °C。

DSC测试:称取5~10 mg样品于固体坩埚中,于室温开始升温至熔点之上,以消除热历史,升温速率10 °C/min,后以10 °C/min的速率降温至室温,测试在氮气氛围下进行。

TG测试:测试在氮气氛围下进行,对样品进行升温,升温范围为室温至600 °C,升温速率为10 °C/

min。

力学性能测试:粒料在70 °C的真空烘箱中干燥48 h,而后加入料筒中,在注塑温度225 °C,模具温度60 °C,注射时间15 s,保压时间9 s,注塑压力60 MPa的工艺条件下使用不同的模具分别制作拉伸样条、弯曲样条以及缺口冲击样条。拉伸测试按照GB/T 1040-2006在室温下进行;弯曲测试按照GB/T 1843-2008在室温下进行,挠度为6 mm;缺口冲击测试按照GB/T 9341-2008在室温下进行试验。每个测试进行5次,取平均值。

吸水性测试:干燥粒料热压成60 mm×60 mm×2 mm的方形薄片,在50 °C的烘箱中干燥48 h后,用精密天平称重,记质量为 m_1 ,保留4位小数。随后在室温的条件下完全浸泡在去离子水中,24 h后取出擦干称重,记质量为 m_2 ,吸水率 C 计算公式如式(1)所示。

$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺

反应条件根据其他品种PA的合成方法摸索而成,但是众多反应条件对产物性能的影响程度不同,为了进一步探究PA1012聚合的最佳工艺,主要探究了各个反应阶段适合的反应温度与反应时间(即预聚工艺),后聚工艺以及终聚工艺对产物PA1012性能的影响,从而确定适合PA1012聚合的工艺。

图1为预设预聚时间2 h、其他条件相同、不同预聚温度下产物的 η_r 变化情况。从图1可以看出, η_r 总体上随预聚温度的升高而升高。当预聚反应温度低于170 °C时,合成的PA1012 η_r 低,说明在此温度及以下,产物的反应程度低。预聚反应温度在180 °C和190 °C时, η_r 有一个大的提升,这是因为提

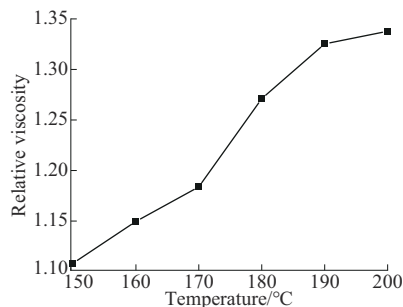


图1 预聚温度对 η_r 的影响

Fig. 1 Effect of prepolymerization temperature on η_r

高温即提高了活化分子的数量,分子间的碰撞从而增多,进而导致反应速率加快,这些因素的共同作用会使反应正向进行速度加快。继续提高预聚温度至200℃时, η_r 变化不大,与预聚反应温度为190℃的样品相比,反应程度无明显提升,这表明在190℃之后,继续升高温度对活化分子数量的增加无明显帮助,且PA的缩合聚合是一个放热反应,升高温度对整个反应的平衡不利,在反应达到最终平衡之后,较高温度下产物的反应程度反而低于较低温度下的反应程度。但在较低反应的温度下,体系达到反应平衡所需的时间太长,不利于工业化生产,因此适当提高反应温度是必然的。综合效率及能耗考虑,将预聚温度设定在190℃左右较为合适。

图2是在预聚温度为190℃,不同预聚时间下产物 η_r 的变化情况。从图2可以看出, η_r 随着预聚时间的增加而升高。在预聚反应时间达到1h之前,相对黏度提升速率快;而在1~2.5h反应时间段内, η_r 提升相对缓慢;当预聚反应时间到3h时, η_r 几乎不再变化,这意味着再延长预聚时间对PA1012的预聚反应无明显促进作用。因此,将预聚时间定为2.5h比较合适。

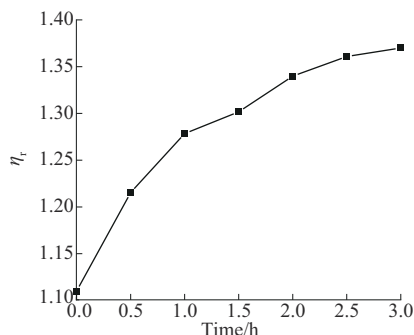


图2 预聚时间对 η_r 的影响

Fig. 2 Effect of prepolymerization time on η_r

在确定的预聚工艺基础上,排气去除体系的水,使反应正向进行,但为防止爆聚,需缓慢排气。图3为固定排气时间0.5h,其他条件相同,不同后聚温度下产物 η_r 的变化情况。曲线变化表明提高后聚温度有利于反应的正向进行,因为提高温度既能增加活化分子数量,又能降低反应体系的黏度,增强分子的活动能力。但后聚温度并非越高越好,当后聚温度升高至250℃附近时, η_r 略有下降,这可能是因为反应物在此温度下部分端氨基发生了氧化和脱氨反应^[11],从而影响官能团的等物质的量配比,导致产物的分子量反而有所降低,所以后聚温度选择

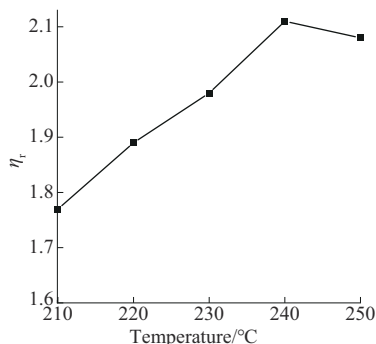


图3 后聚温度对 η_r 的影响

Fig. 3 Effect of postpolymerization temperature on η_r

240℃为宜。

图4为后聚温度240℃,其他条件相同时,不同后聚时间下产物的 η_r 变化情况。由图4可知,后聚反应前期,产物黏度增幅较大,反应达到1h后,黏度提升不大。聚合反应会生成小分子水,而水对整个反应起到一个抑制的作用,不仅会增大逆反应速率,而且还会影响反应的整体平衡,所以水分子的脱除有利于反应的正向进行。预聚阶段由于水的存在,整体分子量不高,熔体黏度不大,所以排气之后活化分子的碰撞较为激烈,表现为 η_r 增幅大。但是在后聚反应后期,熔体黏度高,活化官能团容易被长链段包裹,碰撞不易,加之经历了一定时间的反应,整体已经临近一个新的平衡,正逆反应速率趋于平衡,再延长反应时间对分子量的提升作用甚微。综上考虑,将后聚时间确定为1h。

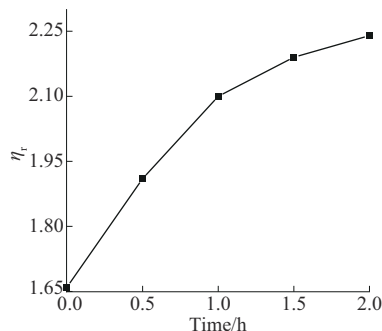
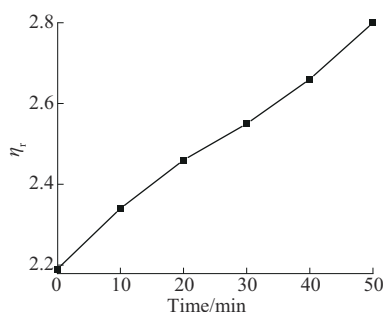


图4 后聚时间对 η_r 的影响

Fig. 4 Effect of postpolymerization time on η_r

图5是在预聚工艺和后聚工艺确定的基础上,不再继续升温,抽真空至(绝对)压力1kPa时,终聚时间不同下产物的 η_r 变化情况。在0~50min内,随着终聚时间的延长, η_r 几乎呈线性增长。但过高的黏度会导致其难以加工,通常普通塑料制品 η_r 不宜超过2.7,所以抽真空时间应控制在40min以内,具体可根据制品需要进行调整。

图5 真空时间对 η_i 的影响Fig. 5 Effect of vacuum time on η_i

2.2 反应聚合动力学

已有研究表明,在不添加催化剂的情况下,PA的线性缩聚是一个二级可逆反应^[12],其反应速率方程形式见式(2)。

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \cdot C_t[\text{—COOH}] \cdot C_t[\text{—NH}_2] - \frac{k}{K} \cdot C_t[\text{—CONH}] \cdot C_t[\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

式中: C_t 为反应时间为 t 时,某反应物官能团在体系中的浓度,单位 mmol/g ; k 为反应的正反应速率常数,单位 $\text{g}/(\text{mmol} \cdot \text{min})$; $C_t[\text{—COOH}]$ 为 t 时体系中端羧基的浓度,单位 mmol/g ; $C_t[\text{—NH}_2]$ 为 t 时体系中端氨基的浓度,单位 mmol/g ; K 为反应体系的平衡常数; $C_t[\text{—CONH}]$ 为 t 时酰胺键的浓度,单位 mmol/g ; $C_t[\text{H}_2\text{O}]$ 为 t 时溶液中水的浓度,单位 mmol/g 。

PA聚合的反应平衡常数较大,约为400,相比于聚酯平衡常数1~4而言,逆反应对整体反应的影响较为微小,但是并非能将逆反应忽略不计,只是考虑到涉及逆反应的方程过于复杂,在这里进行一个简化处理,即求整体反应的反应速率常数,对各个阶段的动力学进行一个近似的计算,见式(3)。

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 C_t[\text{—COOH}] \cdot C_t[\text{—NH}_2] \quad (3)$$

单体1:1等比例加料,反应过程中也几乎不存在胺类单体的损失,因为等比例反应,可以默认为式(4):

$$C_t = C_t[\text{—COOH}] = C_t[\text{—NH}_2] \quad (4)$$

因此,式(4)可以进一步简化为式(5):

$$-\frac{dC_t[\text{—NH}_2]}{dt} = k_1 \cdot C_t^2[\text{—NH}_2] \quad (5)$$

对两边进行进一步积分得式(6):

$$\frac{1}{C_t[\text{—NH}_2]} - \frac{1}{C_0[\text{—NH}_2]} = k_1 t \quad (6)$$

预聚阶段产物分子量低,端基含量相对较高,

遂用灵敏度高的电位滴定仪进行端基滴定。由于HFIP与碱长时间相溶能够发生反应,无法采用返滴定的手段(先加过量碱,再滴酸)测量端羧基的含量,所以采用先加过量酸再用碱液滴定体系中剩余酸的方式测量端氨基的含量。准确称取 (0.5 ± 0.0005) g待测样,溶于30 mL HFIP之中,常温下磁石搅拌溶解。待其完全溶解后加入5 mL的盐酸-乙醇标液 (0.05 mol/L) ,缓慢搅拌反应2 h,用邻苯二甲酸氢钾标定校正的氢氧化钾-乙醇溶液 (0.02 mol/L) 进行电位滴定,电位突变点即是反应终点,每个平行样测定3次,并做空白组滴定。样品中端氨基计算公式见式(7)。

$$C[\text{—NH}_2] = \frac{(V_0 - V) \cdot C}{1000 \cdot W} \quad (7)$$

式中: $C[\text{—NH}_2]$ 为样品中端氨基的浓度,单位 mmol/g ; V_0 为空白组消耗标液氢氧化钾-乙醇溶液的体积,单位 mL ; V 为实验组消耗标液氢氧化钾-乙醇溶液的体积,单位 mL ; C 为标液氢氧化钾-乙醇溶液的浓度,单位 mol/L 。

表1为滴定的体积数据,根据公式(7)可转换为端氨基的浓度,图6a为端氨基在不同反应时间下的浓度变化,图6b为端氨基倒数对反应时间的拟合曲线,拟合结果显示聚合是一个二级反应过程,计算得出预聚阶段在190 °C下的反应速率常数为 $16.66 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{min})$ 。

表1 端氨基的计算数据

Tab. 1 Calculation datas of end-amino group

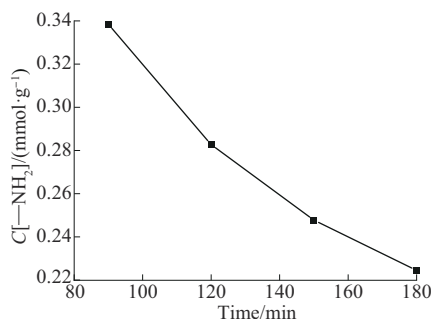
Prepolymerization time/min	V/mL	$(V_0 - V)/\text{mL}$	$C[\text{—NH}_2]/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
90	6.580	8.633	0.338 4
120	8.000	7.213	0.28 27
150	8.892	6.321	0.247 8
180	9.487	5.726	0.224 5

Notes: V_0 is 15.213 mL; C is $0.02 \times 0.98 = 0.0196 \text{ mol/L}$.

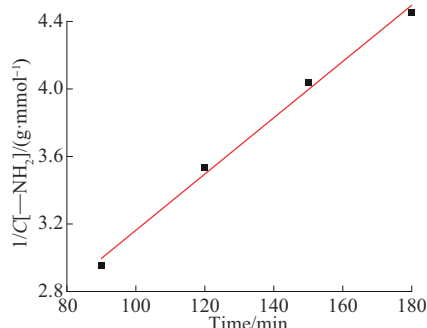
后聚阶段产物分子量高,端基含量相对较小,遂用GPC对后聚产物进行分子量的测定。图7a为排气后预聚物在240 °C反应条件下反应不同时间产物的GPC谱图,图7b是根据测得不同阶段后聚产物的分子量对反应时间的拟合曲线,拟合结果显示后聚阶段是一个二级反应过程,后聚阶段在240 °C下的反应速率常数为 $90.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.3 PA1012的结构与性能表征

图8为PA1012的FTIR谱图。由图8可见,谱图归属如下^[13]: 3294 cm^{-1} 对应N—H的伸缩振动,



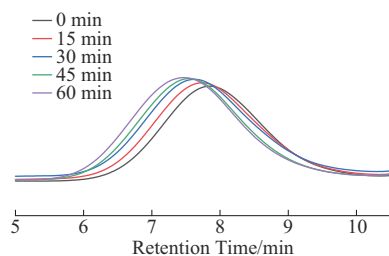
(a) End-amino acid concentration versus time



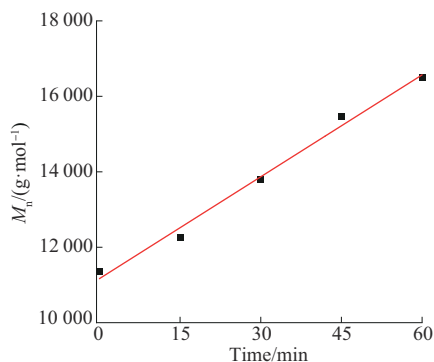
(b) Linear fit of the inverse of end-amino acid concentration to time

图6 预聚动力学

Fig. 6 Pre-polymerization kinetic



(a) Molecular weight versus time



(b) Linear fit of molecular weight to time

图7 后聚动力学

Fig. 7 Post-polymerization kinetics

$2\,919\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,849\text{ cm}^{-1}$ 分别是 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动峰吸收峰与对称伸缩振动吸收峰, $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 源自 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,为酰胺 I 带的特征吸收峰, $1\,541\text{ cm}^{-1}$ 由 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动与 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动组合产生,是酰胺 II 带的特征吸收峰。以上结果表

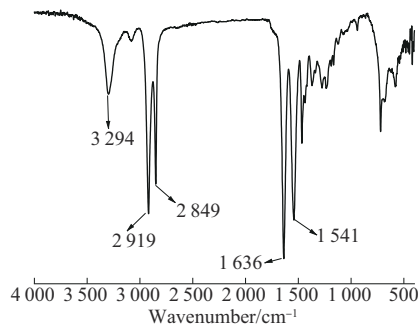


图8 PA1012的FTIR谱图

Fig. 8 FTIR spectra of PA1012.

明成功合成了长碳链PA1012。

PA1012的化学结构及其质子峰标记如图9所示。

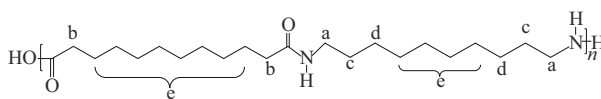


图9 PA1012的化学结构及其质子峰标记

Fig. 9 Chemical structure and proton peak labeling of PA1012

图10为PA1012的 ^1H NMR谱图。将图10与图9 PA1012的化学结构及其质子峰标记进行对应,可知a处(化学位移 $\delta=3.84$)对应癸二胺链段上与酰胺键直接相连碳上的氢原子的化学位移,b处($\delta=3.00$)对应十二碳二元酸与酰胺键上直接相连碳上的氢原子的化学位移,c处($\delta=2.06$)为与a处氢原子直接相连碳上亚甲基上的氢原子,d处($\delta=1.97$)对应与a处间隔一个亚甲基相连碳上的氢原子的化学位移,e处($\delta=1.64$)对应剩余亚甲基上的氢原子。酰胺键的诱导作用强,导致链段上某些氢位移较大,尤其是与酰胺键相邻的亚甲基,例如a与b处的氢原子,而e处上氢原子离酰胺键间隔一个乃至多个亚甲基,受到的诱导作用较弱,位移较小^[14]。结合FTIR表征,表明长碳链PA1012已经成功通过一步法合成。

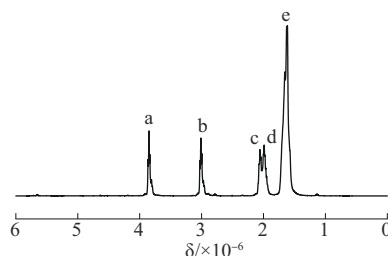
图10 PA1012的 ^1H NMR谱图Fig. 10 ^1H NMR hydrogen spectra of PA1012

图11为PA1012的DSC曲线。试样在加热消除热历史后再降温至室温的过程中,只出现了一个放热峰,其最大结晶放热峰出现在 $157.4\text{ }^\circ\text{C}$;在第二次

升温过程中,样品在170℃附近开始出现熔融,最大熔融峰出现在192.4℃,与同类型的长碳链PA1212的熔点185℃相比^[15],PA1012熔点偏高,由此可以说明PA1012具有相当的耐热性。

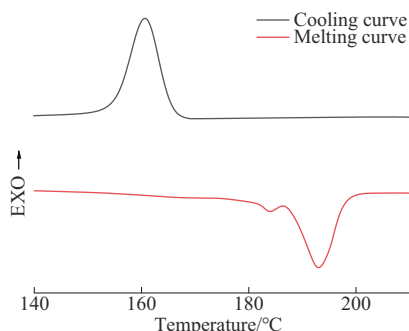


图11 PA1012的热谱图分析

Fig. 11 Thermal spectrogram analysis of PA1012

图12为PA1012的TG与DTG图。从图12可以看出,PA1012失重1%、失重5%以及失重50%对应的温度($T_{1\%}$, $T_{5\%}$, $T_{50\%}$)分别为413, 435, 469℃,最大热降解速率出现在478℃。DTG曲线基本上是光滑的单峰曲线,说明在氩气氛围下,PA1012的热降解为无规断链的机理^[16]。表2为PA66, PA612, PA1012等的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ ^[17], PA1012同其他尼龙一样,均是在400℃以上才开始发生失重,表明PA1012具有良好的热稳定性。

表3是在最佳工艺下抽真空20 min制备的

表3 自制PA1012与市场上几种常见长碳链PA的力学性能比较

Tab. 3 Comparison of mechanical properties of homemade PA1012 with several common long carbon chain nylons on the market

Performance	PA11	PA12	PA1010	PA1212	PA1012	Home-made PA1012
Tensile strength/MPa	58	51	45	>40	≥45	61
Tensile modulus/MPa	1 390	1 200	>1 000	>1 000	>1 000	1 000
Elongation at break/%	>200	>200	>200	>100	≥200	250
Flexural strength/MPa	69	74	75	<50	>40	30
Flexural modulus/MPa	1 250	1 400	1 500	1 200~1 400	>1 000	700

普通PA力学性能优异,但是在潮湿的环境下,过高的吸湿性会导致其力学强度及尺寸稳定性直线下降,不利于潮湿环境下的长期使用^[20]。长碳链PA则不同,其链段中亚甲基含量高,亲水性的酰胺基团密度较低,所以长碳链PA吸水率低,即使在潮湿环境下亦能保持良好的力学强度与尺寸稳定性。图13为PA1012吸水率随时间的变化,由图13可见,PA1012的24 h吸水率在0.2%左右,而在相同条件下浸泡24 h后的PA6, PA66的吸水率分别为1.8%和1.3%^[21]。通过对比,可以得出PA1012吸水率低,即使在潮湿环境中也能保持一定的力学强度。

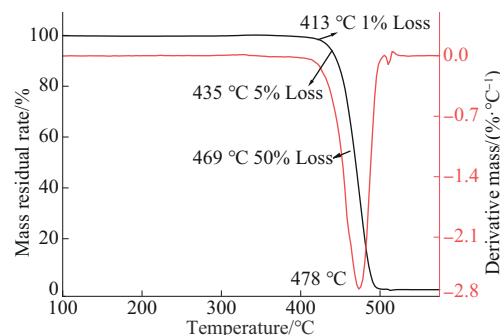


图12 PA1012的TG和DTG曲线

Fig. 12 TG and DTG curves of nylon 1012

表2 PA66, PA612, PA1212, PA1211和PA1012的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ Tab. 2 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ of PA66, PA612, PA1212, PA1211 and PA1012

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
PA66	411	471
PA612	428	464
PA1212	410	446
PA1211	438	448
PA1012	435	469

PA1012与市面上几种常见的长碳链PA力学性能的对比情况^[18-19]。从表3可以看出,自制的长碳链PA1012已达到较为理想的性能指标,其部分力学性能与PA11, PA12较为接近,甚至还略优于PA1010, PA1212。因此,自制的长碳链PA1012具有优良的力学性能。此外,自制PA1012优异的综合性能也证明了通过一步法合成新型长碳链PA的可行性和高效性。

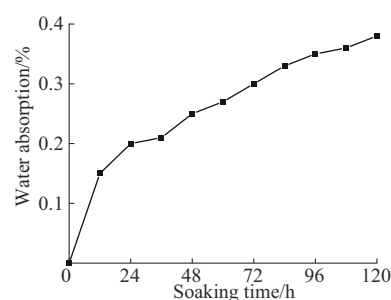


图13 PA1012浸泡吸水率

Fig. 13 Water absorption of PA1012 during soaking

3 结论

(1)通过一步聚合法成功合成了新型长碳链

PA1012,研究了聚合阶段动力学,确定了最佳聚合工艺,即预聚温度 190 °C,预聚时间 2.5 h,后聚温度 240 °C,后聚时间 1 h,终聚时间根据制品需要选择不同的抽真空时间。

(2) PA1012 具有优异的热稳定性和耐高温性,同时柔韧性好。

(3) PA1012 的吸水率较低,尺寸稳定性好,部分力学性能可与市面上常见的几种长碳链 PA 相媲美,有良好的应用前景。

以上结果也证明了一步法合成长碳链 PA 的可行性和高效性,为一步法合成长碳链 PA 的工业化应用奠定了基础。

参考文献

- [1] GIRALDO L F, ECHEVERRI M, BETTY L. Reinforcement of polyamide 6 with nanoparticles[J]. *Macromolecular Symposia*, 2010, 258(1):119–128.
- [2] WANG Y, ZHAO Q, LIU M, et al. Steady flow and dynamic viscoelastic behavior of nylon 1313 using parallel-plate rheometer and capillary rheometer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98(4):1 643–1 651.
- [3] 吕桂英,朱华,冯雪松,等.玻璃纤维增强聚酰胺老化机理的研究[J]. *塑料工业*, 2006(5):53–55, 59.
LV Guiying, ZHU Hua, FENG Xuesong, et al. Study of aging mechanism of glass fibre reinforced polyamide[J]. *China Plastics Industry*, 2006(5):53–55, 59.
- [4] 朱志伟,杜文书,胡国胜.蓖麻油深加工产物——尼龙 11 的合成及应用[J]. *中国油脂*, 2007(3):57–59.
ZHU Zhiwei, DU Wenshu, HU Guosheng. Synthesis and application of nylon 11 from castor oil[J]. *China Oil and Fats*, 2007(3):57–59.
- [5] 王汉,陈广建,张长琦,等.长碳链尼龙发展及应用[J]. *科技资讯*, 2017, 15(34): 91–92.
WANG Han, CHEN Guangjian, ZHANG Changqi, et al. Development and application of long carbon chain polyamide[J]. *Science & Technology Information*, 2017, 15(34):91–92.
- [6] WANG L, DONG X, WAN X, et al. High performance long chain polyamide/calcium silicate whisker nan composites and the effective reinforcement mechanism[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(8):991–1 000.
- [7] NICOLAI K, MATTHIAS W, CHRISTOPH S, et al. Long-chain polyesters and polyamides from biochemically derived fatty acids[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 51(1):159–166.
- [8] 陈远童.生物合成长链二元酸新产业的崛起[J]. *生物加工过程*, 2007, 5(4):1–4.
CHEN Yuantong. Rising of a new industry of biosynthesis long chain dicarboxylic acids[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2007, 5(4):1–4.
- [9] 涂开熙,于福德.新型长碳链尼龙工程塑料[J]. *现代塑料加工应用*, 2001, 13(5):7–10.
TU Kaixi, YU Fude. New long carbon chain polyamide engineering plastics[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2001, 13(5):7–10.
- [10] 王玉东,刘民英,赵清香,等.石油发酵尼龙 1012 的合成及表征[J]. *工程塑料应用*, 2001, 29(1):1–2.
WANG Yudong, LIU Mingyong, ZHAO Qingxiang, et al. The synthesis and characterization of petroleum fermentation polyamide 1012[J]. *Engineering Plastics Application*, 2001, 29(1):1–2.
- [11] 李凯锋.半芳香尼龙 PA12T 的合成工艺研究[D]. 郑州:郑州大学, 2011.
LI Kaifeng. A study on the synthesis technology of semiaromatic polyamide 12T[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2011.
- [12] ZHAO S, GONG S, ZHAO B, et al. Mechanism study of the polymerization of polyamide 56: reaction kinetics and process parameters[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44 (24). DOI:10.1002/marc.202300371.
- [13] ZHOU C, QI S, ZHU P, et al. The methylene infrared vibration and dielectric behavior monitored by amide group arrangement for long chain polyamides[J]. *Polymer*, 2020, 190. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122231.
- [14] CUI X, LIU Z, YAN D. Synthesis and characterization of novel even-odd nylons based on undecanedioic acid[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(6):1 111–1 118.
- [15] 邹海龙.微波辅助合成尼龙 1010 和尼龙 1212 的研究[D]. 郑州:郑州大学, 2019.
ZOU Hailong. Study on microwave-assisted synthesis of nylon 1010 and nylon 1212[D]. Zhengzhou : Zhengzhou University, 2019.
- [16] 姜涛,聂雷,刘民英,等.PA1111 的热降解过程和机理研究[J]. *合成树脂及塑料*, 2007, 24(6):29–32.
JIANG Tao, NIE Lei, LIU Mingyong, et al. Study on the thermal degradation process and mechanism of PA1111[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2007, 24(6):29–32.
- [17] 陈广建,张丽丽,张长琦,等.新型尼龙 1211 的合成与性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(4):4 107–4 111.
CHEN Guangjian, ZHANG Lili, ZHANG Changqi, et al. Synthesis and characterisation of novel nylon 1211[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(4):4 107–4 111.
- [18] ZHOU Y X, HU G S. Development and application of long carbon chain nylon 11, 12 and 1212[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(2):25–28.
- [19] ZHANG X M, LI X L, WANG D M, et al. Morphology thermal behavior, and mechanical properties of PA1010/PP and PA 1010/PP-g-GMA blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 64(8):1 489–1 498.
- [20] QUINO G, TAGARIELLI V L, PETRINIC N, et al. Effects of water absorption on the mechanical properties of GFRPs[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108316.
- [21] 宁冲冲.PTT/PF 改性 PA66 的制备及其吸水性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2014.
NING Chongchong. Research on the preparation and water absorption properties of nylon-66 modified by PTT and PF[D]. Nanjing : Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.