

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.007

生物基半芳香尼龙 PA5T/6T 合成副反应的影响

文联磊^{1,2,3}, 蔡荣森², 方开东², 叶淑娴^{1,2,3}, 龙健宇^{1,2,3}, 李建伟², 姜苏俊², 王丰², 丁超¹, 曹民^{1,3}

(1. 金发科技股份有限公司, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050;

3. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广州 510663)

摘要: 为调控尼龙(PA)5T/6T 在合成过程中戊二胺的副反应以及探究副反应对戊二胺基半芳香 PA 性能的影响, 以戊二胺、己二胺和对苯二甲酸为原料, 采用悬浮聚合和固相增黏结合的工艺, 合成了生物基耐高温半芳香尼龙 PA5T/6T。通过核磁共振波谱仪和傅里叶变换红外光谱仪分析了聚合物结构, 证明 PA5T/6T 合成成功, 且具有无规分布的序列结构。通过研究在预聚反应阶段去离子水的添加量对聚合反应的影响, 发现当去离子水添加质量分数为 12% 时, 能够得到低哌啶含量、合适端基含量的 PA5T/6T 预聚物。在经过固相增黏后, 低哌啶含量的 PA5T/6T 更容易得到高黏度聚合物。通过采用差示扫描量热仪和热重分析仪表征了不同哌啶含量的 PA5T/6T 的热性能, 发现尽管哌啶含量更高的树脂结晶性更优, 但是热稳定性更差。进一步采用抽提实验测量了树脂中小分子含量, 发现高哌啶含量的树脂具有更高的小分子含量。最后, 通过分析树脂的力学性能, 发现高哌啶含量的树脂具有更低的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度。此项研究能够为戊二胺基的半芳香 PA 的研究和开发提供一定参考。

关键词: PA5T/6T; 环化副反应; 去离子水; 哌啶; 性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0050-07

Effects of synthetic side reaction about bio-based semi-aromatic nylon PA5T/6T

WEN Lianlei^{1,2,3}, CAI Rongsen², FANG Kaidong², YE Shuxian^{1,2,3}, LONG Jianyu^{1,2,3}, LI Jianwei², JIANG Sujun²,WANG Feng², DING Chao¹, CAO Min^{1,3}

(1. Kingfa Sci. and Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. Kingfa Science & Technology (Zhuhai) Ltd., Zhuhai 519050, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Special Engineering Plastics Enterprise, Guangzhou 510663, China)

Abstract : Bio-based semi-aromatic heat-resistant nylon(PA)5T/6T based on pentylenediamine, using bio-based pentane diamine, hexamethylene diamine and terephthalic acid as raw material, was synthesized through the combination with suspension polymerization and solid phase polymerization. Random polymeric structure of PA5T/6T was successfully characterized through nuclear magnetic resonance spectrometer and fourier transform infrared spectrometer. Noteworthily, PA5T/6T prepolymer with the low-content piperidine and optimal end-group content was obtained with the adjustment of deionized water at 12 wt%. After the solid phase polymerization, the high-viscosity PA5T/6T with low by-product content could be synthesized successfully. Compared to PA5T/6T with low-content piperidine, PA5T/6T with high-content piperidine show the higher crystallizability but poor thermostability through the measurement of differential scanning calorimeter and thermal gravimetric analyzer. Further, extractive experiment of PA5T/6T with different piperidine contents indicate that PA5T/6T with high-content piperidine has the more small molecules. More importantly, PA5T/6T with low-content piperidine present the more excellent mechanical property than that with high-content piperidine. The exploration of side reaction of PA5T/6T could provide some references for the research and development of semi-aromatic nylon with based on pentylenediamine.

Keywords : PA5T/6T ; cyclization side reaction ; deionized water ; piperidine ; property

基金项目: 广东省科技计划专项 (2023B1212070027)

通信作者: 文联磊, 博士, 主要研究方向为特种尼龙开发

收稿日期: 2024-09-09

引用格式: 文联磊, 蔡荣森, 方开东, 等. 生物基半芳香尼龙 PA5T/6T 合成副反应的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 50-56.

WEN Lianlei, CAI Rongsen, FANG Kaidong, et al. Effects of synthetic side reaction about bio-based semi-aromatic nylon PA5T/6T[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 50-56.

半芳香族高温尼龙(PA)是一种既含有柔性脂肪链又含有刚性苯环的聚酰胺聚合物^[1-2]。凭借耐高温、耐磨、高强度等特点,被广泛用于电子电器、LED、汽车零部件领域^[3-5]。常见半芳香族耐高温PA有PA4T系列、PA6T系列、PA9T系列和PA10T系列^[6-7]。其中,以PA6T/66为代表的耐高温PA,凭借着相对较低的原料成本和较低的吸水率,成为市场上占有率最高的一种耐高温PA,也是研究的热点之一^[8-9]。尽管PA6T/66受到广泛关注,但是它的原料全部来自于石油基,不符合可持续发展要求。

1,5-戊二胺是一种经过可再生的糖基生物质发酵而来的化合物^[10-12]。在早期,由于合成工艺比较复杂,导致戊二胺一直未工业化。近几年来,随着合成技术的不断完善,以凯赛生物和伊品生物为代表的国内知名企业成功地实现了戊二胺的工业化,达到万吨级规模。而且,相对于石油基己二胺,生物基戊二胺具有更低的生产成本。因此,各大学者逐渐开始研究PA5T系列的耐高温PA,如PA5T/6T, PA5T/510和PA5T/56等^[13-15]。李建伟等^[16]将预聚和固相增黏工艺结合,开发了生物基的PA5T/6T。相对于PA6T/66,PA5T/6T在玻璃化转变温度、热滞留保持率、力学性能和熔接痕强度等方面更具有突出优势,有望替代传统的PA6T/66,应用到电子电气行业。叶耀挺等^[17]采用高温溶液聚合法,制备了生物基的PA5T/56。研究表明,生物基PA5T/56与石油基的PA6T/66在密度、拉伸强度、弯曲强度和冲击强度等关键性能方面基本一致。刘冰肖等^[18]将癸二胺引入到PA5T聚合分子链中,开发了生物基的PA5T/510,对比PA5T,PA5T/510具有更宽的加工窗口。在各类PA5T系列共聚物中,PA5T/6T凭借着较高玻璃化转变温度、低廉的原料成本,成为各大企业重点开发的对象。尽管PA5T共聚物取得了广泛的研究,但是,由于戊二胺在高温下容易导致副反应(如图1所示)、生成哌啶,起到封端剂作用,导致难以获得高黏度的PA5T共聚物^[7,16]。一些学者通过添加助剂抑制副反应^[19],但助剂的加入,不仅会对树脂的结晶性造成影响,还存在析出的风险。由于对戊二胺副反应产生的机理,调控机制,以及对树脂的影响不明晰,阻碍了PA5T/6T的商业化应用。

因此,笔者选择PA5T/6T为研究对象,采用悬浮预聚合工艺和固相增黏工艺,研究了悬浮预聚工艺过程中工艺参数对PA5T/6T副反应的影响。进一

步,通过研究不同哌啶含量PA5T/6T的性能,揭示戊二胺副反应对PA5T/6T树脂性能的影响。笔者希望通过开展PA5T/6T副反应的研究,为戊二胺基的半芳香PA的研究和开发提供理论参考。

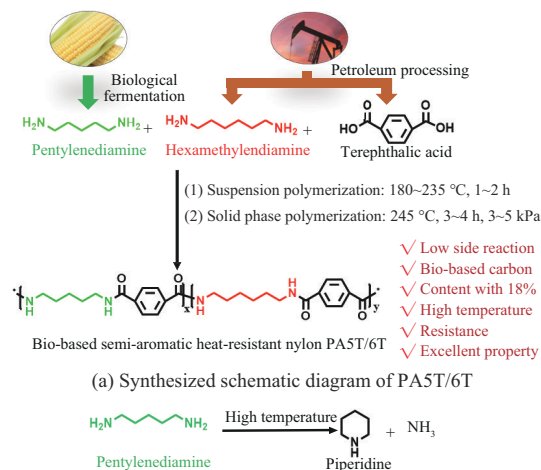


图1 PA5T/6T的合成示意图及戊二胺的副反应示意图

Fig. 1 Synthesized schematic diagram of PA5T/6T and schematic diagram of side reaction based on pentylendiamine

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸:纯度99.99%,扬子石化-巴斯夫有限公司;

戊二胺:纯度99.7%,凯赛生物科技有限公司;

己二胺:纯度99.9%,河南神马尼龙化工有限公司;

次亚磷酸钠、抗氧剂1098、邻甲酚:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

去离子水:纯度99.9%,自制;

六氟异丙醇(HFIP):分析纯,百灵威化学科技有限公司;

苯甲酸:分析纯,广州化学试剂厂;

氘代氯仿(CDCl_3)、氘代三氟乙酸(CF_3COOD)、苯甲醇、氢氧化钾、苯酚:分析纯,阿达玛斯试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

聚酰胺合成反应釜:30 L, WHF12, 威海化机有限公司;

聚酰胺增黏转鼓:WHF52, 50 L, 威海化机有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III 600, 德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS50, 美国

Thermo Nicolet公司;

全自动电位滴定仪:ZD-2,上海仪电科学仪器公司;

全自动黏度仪:IVS300,杭州中旺科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Netzsch-TG 200F3,德国 Netzsch 公司;

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

万能试验机:TM6103,深圳新三思公司;

冲击试验机:BPI-5.5STAC,美国 Zwick/Roell 公司;

气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪:5977A-7890B,安捷伦科技有限公司。

1.3 试样制备

称量 430 g 戊二胺、521 g 己二胺、965 g 对苯二甲酸、1 g 抗氧剂 1098、2 g 次亚磷酸钠和一定量去离子水(加入质量分数为 10%~15%),依次投入到 30 L 的 PA 合成反应釜中。在投料完成后,分别抽真空和通氮气循环 3 次,去除反应釜内部的空气。然后在氮气的保护下,升温 180 °C,反应 1 h,再升温至 235 °C,反应 1 h。反应完成后,得到固体 PA5T/6T 预聚物。再将 PA5T/6T 破碎后,加入到转鼓中,并在 245 °C,真空条件下增黏 2 h,得到共聚物 PA5T/6T。

1.4 测试与表征

核磁共振碳谱(¹³C NMR)、氢谱(¹H NMR)分析:称量 30 mg 的 PA5T/6T,溶解在溶剂中,然后采用 NMR 仪进行 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 的测量。

FTIR 分析:取 0.4 g 的粉末样品,然后采用全反射(ATR)模式测量样品的红外光谱,扫描波数范围 4 000~400 cm⁻¹。

DSC 分析:取 5~10 mg 的样品,放入坩埚中,然后进行 DSC 测试,测试条件为 N₂ 氛围,流速 50 mL/min,升温速率 20 °C/min,温度范围 30~350 °C,循环 1.5 次。

TG 测试:取 10 g 的树脂,放入坩埚中,然后采用 TG 分析仪进行测试。测试条件为氮气氛围、流速 50 mL/min,升温速率 20 °C/min。热滞留试验:采用 TG 分析仪测试样品的热滞留性能。氮气气氛,流速为 20 mL/min。以 20 °C/min 速率升温升至 310 °C,在 310 °C 恒温 1 h;然后以 20 °C/min 升温至 750 °C,测试样品的热滞留稳定性。用 310 °C 恒温 1 h 的失重率表征材料的 TG 热滞留情况。

预聚物端基含量的测量:预聚物端基含量采用

电位滴定法进行测试。取 0.05 g 的树脂样品,然后加入 50 mL 的苯酚。树脂完全溶解后,采用标定好的盐酸溶液滴定氨基的含量。取 0.05 g 的树脂样品,然后溶解在 50 mL 的苯甲醇中,再加入 0.3 mL 的甲醛,采用标定好的氢氧化钾溶液滴定羧基的含量。

增黏后聚合物端基含量的测量:增黏后聚合物端基的含量采用电位滴定法进行测试,取 0.5 g 的树脂样品,然后加入 50 mL 的苯酚。树脂完全溶解后,采用标定好的盐酸溶液滴定氨基的含量。取 0.5 g 的树脂样品,然后溶解在 50 mL 的邻甲酚中,完全溶解后,再加入 0.3 mL 的甲醛,采用标定好的氢氧化钾溶液滴定羧基的含量。

哌啶含量测量:取 0.3 g 树脂于安瓿瓶中,加入 6 mL 48% 氢溴酸和 3 mL 三氟乙酸,封瓶后于 140 °C 烘箱中水解 24 h。将水解产物置于 250 mL 烧杯中,向其中加入 50 mL 水稀释该水解产物。加入搅拌子,将烧杯置于磁力搅拌器上,打开搅拌。将 50% 氢氧化钠溶液缓慢加入稀释后的水解产物中,调节 pH 值为 10~12,溶液变澄清。用 CDCl₃ (30 mL×3) 萃取,收集有机相(下层)至锥形瓶中。向收集的有机相中加入 3~5 小勺无水硫酸钠,搅拌 5~10 min。随后进行过滤,滤液于旋转蒸发仪减压蒸馏至 2~5 mL,收集到胺类物质浓缩液。用 CDCl₃ 将收集到的胺类物质浓缩液定容至 10 mL,移取 1 mL 至色谱瓶中进行 GC-MS 测试,测试条件为 50~100 °C, 5 °C/min, 100 °C 保温 2 min, 100~250 °C, 20 °C/min。热处理后的戊二胺中哌啶含量的测量采用无水乙醇稀释后,直接装入色谱瓶中进行 GC-MS 测试。

相对黏度的测量:称量 25 mg 的树脂,溶解在 25 mL 的浓硫酸中,配制成 1 mg/mL 的溶液,然后采用全自动黏度仪测量相对黏度。

小分子含量测量:称量 1 g 的树脂,加入到 50 mL 的甲醇溶液中,然后加热回流 10 h,再将里面的树脂过滤烘干,测量树脂的质量,经过换算得到树脂中小分子含量。

力学性能测量:拉伸强度根据 ISO 527-2:2012 进行测定,测试温度为 25 °C,拉伸速率为 10 mm/min;弯曲强度根据 ISO 178:2010 进行测定,测试温度为 25 °C,弯曲速率为 2 mm/min;缺口冲击强度根据 ISO 180/1A:2000 进行测定,测试温度为 25 °C,缺口类型是 A 型。

2 结果与讨论

2.1 PA5T/6T 结构分析

2.1.1 NMR 分析

PA5T/6T 的 ^1H NMR 谱图如图 2 所示,其中 CF_3COOD 为溶剂,溶剂部分谱图被截除。化学位移 $\delta=8.42$ 处为聚合物苯环上的质子氢; $\delta=4.10\sim 4.20$ 处属于二元胺与对苯二甲酸连接处的亚甲基峰(2号),呈现两个峰,这是由于对苯二甲酸分别与戊二胺和己二胺发生酰胺化反应形成的; $\delta=2.30\sim 2.40$ 处为二元胺上的 3 号和 3' 号位的亚甲基峰;通过对 3 和 3' 号峰进行积分进行估算,聚合物中戊二胺和己二胺物质的量比为 48:52,低于设计的两组分物质的量比 50:50,这是由于戊二胺沸点较低,在反应过程中被抽走,造成聚合过程中戊二胺含量减少; $\delta=2.09$ 处为聚合物中己二胺链段 4 号的亚甲基氢峰; $\delta=2.04$ 处为聚合物中戊二胺链段在 5 号位的亚甲基氢峰。

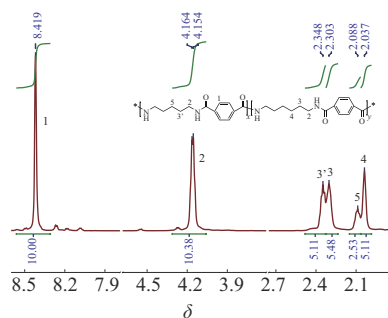


图2 PA5T/6T 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrogram of PA5T/6T

进一步,采用 ^{13}C NMR 分析 PA5T/6T 的化学结构,如图 3 所示,以 $\text{HFIP}/\text{CDCl}_3$ 为溶剂(体积比=3:1),溶剂部分谱图被截除。树脂的羰基碳原子振动峰在 $\delta=169.79$ 处(1号); $\delta=136.74\sim 137.76$ 处为树脂中苯环与羰基连接处的碳原子振动峰(2号)。从图 3 可以看到,2 号碳原子振动峰出现了多重分裂,这是

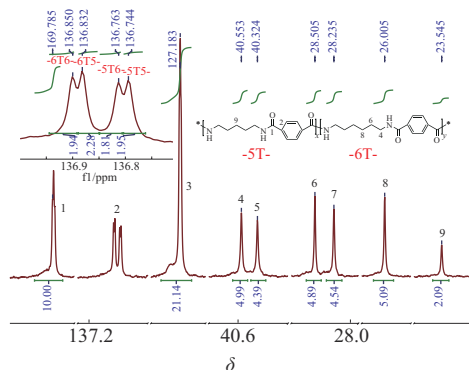


图3 PA5T/6T 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 3 ^{13}C NMR spectrogram of PA5T/6T

由于树脂呈现不同的序列结构造成的。按照公式(1)进行估算^[8],聚合物序列分布(R)=0.98,表明合成的 PA5T/6T 的序列结构趋近于无规分布。

$$R = \frac{f(\text{HTP})}{F(\text{H})} + \frac{f(\text{PTH})}{F(\text{P})} \quad (1)$$

$R=0$ 代表嵌段共聚物; $R=1$ 代表无规共聚物; $R=2$ 代表交替共聚物。

式中:H代表己二胺,T代表对苯二甲酸,P代表戊二胺, $f(\text{HTP})$ 代表 2 号碳原子分裂峰(-6T5-)的面积, $f(\text{PTH})$ 代表 2 号碳原子分裂峰(-5T6-)的面积, $F(\text{H})$ 代表 6 号碳原子的面积; $F(\text{P})$ 代表 7 号碳原子的面积。

2.1.2 FTIR 分析

采用 FTIR 谱图分析 PA5T/6T 的特征官能团,如图 4 所示,3 291 cm^{-1} 处为树脂的 N—H 形成的氢键伸缩振动峰;2 924 cm^{-1} 处和 2 854 cm^{-1} 处为树脂的 C—H 伸缩振动峰;1 628 cm^{-1} 处为树脂的 C=O 伸缩振动峰;1 587 cm^{-1} 处为树脂的 C—N 伸缩振动峰。

结合 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 FTIR 的结果,表明成功制备了结构精确的 PA5T/6T,并且聚合物序列结构呈现无规分布。

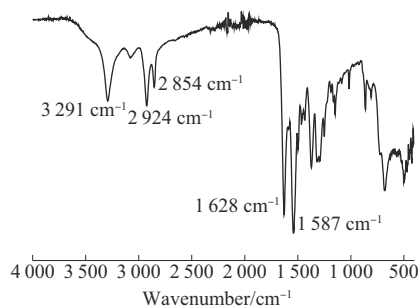


图4 PA5T/6T 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of PA5T/6T

2.2 副反应的研究

戊二胺在反应过程中容易产生环化副反应,脱氨生成哌啶,能够起到封端剂作用,阻碍聚合物分子量的增加^[16,20]。因此,本小节通过研究反应工艺参数对预聚物和增黏后聚合物端基含量、哌啶含量及黏度的影响,从而进一步优化反应。

不同去离子水添加量的预聚物以及增黏后聚合物的反应结果见表 1,当去离子水添加质量分数为 10 份时,在预聚物反应时,在保温过程中反应温度出现了骤降,推测可能是在反应过程中,预聚物发生了析出,导致反应体系的热力学状态失去平衡。另外,预聚物和增黏后聚合物的哌啶含量较

高,这可能是物料的析出造成戊二胺局部浓度的增加,加剧了戊二胺的副反应。去离子水添加质量分数为12份时,预聚物的端胺基和端羧基小于2 000 mol/t。而且,预聚物和增黏后聚合物的哌啶含量较低,树脂的相对黏度最高,达到2.82。这是由于去离子水含量增加有助于反应单体在高温下形成均匀的悬浮液,促进戊二胺与对苯二元酸之间的酰胺化反应。当去离子水的添加质量分数为14份和16份时,预聚物的端胺基和端羧基含量普遍大于2 000 mol/t,另外,预聚物和增黏后聚合物的哌啶含量轻微增加,但是增黏后预聚物的端胺基和端羧基含量差值进一步增大,相对黏度逐渐降低。这可能是由于去离子水加入量过多,造成戊二胺或己二胺与对苯二元酸的反应速率减慢,在预定反应时间过程

中,反应不彻底,导致制备的预聚物端基含量较高,分子量偏低。而且,在增黏过程中,低分子量的预聚物来不及增黏,在真空条件下容易被抽走,造成体系端胺基和端羧基含量失衡,分子量增长受到抑制。另外,值得注意的是,增黏后的聚合物和预聚物之间的哌啶含量相差不大,表明了哌啶的生成主要是发生在预聚阶段。通过查阅相关文献^[16,19],哌啶的产生途径分为两种:戊二胺的自身的环化和以戊二胺为端基的聚合物的回咬成环。从本实验结果可知,在PA5T/6T聚合过程中,相对于预聚物的哌啶含量,增黏后的聚合物哌啶增加量较小,因此,可以推测PA5T/6T中的副反应主要是由于戊二胺在高温下环化副反应产生。

表1 不同去离子水添加量的PA5T/6T预聚物和增黏后聚合物的反应结果

Tab. 1 Reaction result of PA5T/6T prepolymer and of polymer after solid state polymerization at different content of deionized water

Deionized water mass fraction/phr	End group or piperidine content of prepolymer/ (mol·t ⁻¹)			End group or piperidine content of polymer/ (mol·t ⁻¹)			Relative viscosity
	[NH ₂]	[COOH]	Piperidine	[NH ₂]	[COOH]	Piperidine	
10	1 486	1 456	112.5	77	170	114.9	2.18
12	1 859	1 948	25.6	89	149	40.4	2.82
14	2 278	2 358	36.8	93	171	45.8	2.71
16	2 185	2 255	37.0	84	184	43.9	2.35

2.3 副反应对树脂性能的影响

研究副反应对PA5T/6T树脂性能的影响结果见表2,H-PA5T/6T是在预聚过程中采用10份的去离子水合成的相对黏度为2.12的树脂,哌啶含量为132 mol/t。L-PA5T/6T为采用12份的去离子水合成。为了控制L-PA5T/6T与H-PA5T/6T的相对黏度相似,在实验过程中,0.15%的苯甲酸作为封端剂,被加入到聚合反应中调控PA5T/6T分子量。得到的L-PA5T/6T的相对黏度为2.18,哌啶含量为39 mol/t。由于工艺不同,两种树脂具有相似的相对黏度,不同的哌啶含量。

表2 H-PA5T/6T和L-PA5T/6T的基本参数

Tab. 2 Basic parameters of H-PA5T/6T and L-PA5T/6T

Sample	Relative viscosity	Piperidine contents/ (mol·t ⁻¹)	[NH ₂] contents/ (mol·t ⁻¹)	[COOH] contents/ (mol·t ⁻¹)
L-PA5T/6T	2.18	39	65	127
H-PA5T/6T	2.12	132	73	166

2.3.1 DSC分析

H-PA5T/6T,L-PA5T/6T两种树脂的DSC图见图5,DSC数据见表3,相对于H-PA5T/6T,L-PA5T/6T具有更高的熔点和结晶温度,表明L-PA5T/6T的

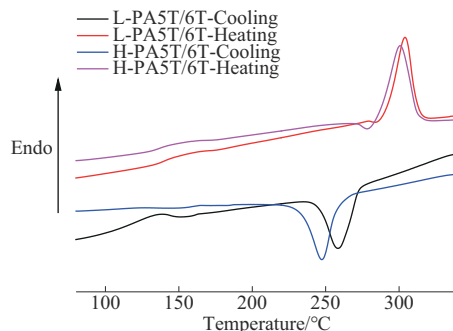


图5 H-PA5T/6T和L-PA5T/6T的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of H-PA5T/6T and L-PA5T/6T

表3 H-PA5T/6T和L-PA5T/6T的DSC参数

Tab. 3 DSC parameters of H-PA5T/6T and L-PA5T/6T

Sample	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
L-PA5T/6T	304	41.6	258	36.4
H-PA5T/6T	301	47.4	247	38.3

Notes: T_m is melting point; ΔH_m is enthalpy change of melting; T_c is crystallization temperature; ΔH_c is enthalpy change of crystallization.

耐热性更好。然而,H-PA5T/6T的熔融焓变和结晶焓变都高于L-PA5T/6T,这可能是由于树脂中小分子含量较多,充当晶核的作用,促进树脂的结晶^[21]。

2.3.2 TG分析

H-PA5T/6T,L-PA5T/6T两种树脂的TG测量结

果见图6和表4。相对于H-PA5T/6T,L-PA5T/6T在最大分解速率时对应的分解温度更高,表明H-PA5T/6T具有更好热稳定性。进一步,将树脂加热到310℃,保持熔融状态,恒温1h,测量树脂失重情况。相对H-PA5T/6T,L-PA5T/6T在1h内的失重更小,表明L-PA5T/6T具有更少挥发性小分子。这是由于H-PA5T/6T比L-PA5T/6T具有更高哌啶含量。

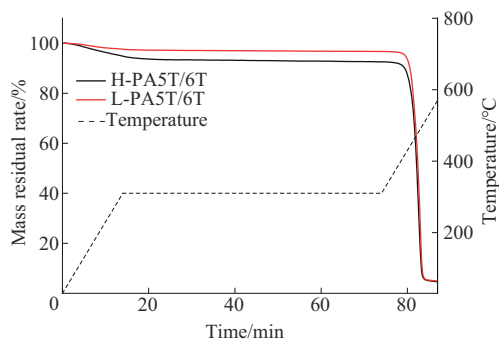


图6 H-PA5T/6T和L-PA5T/6T的TG曲线

Fig. 6 TG curves of H-PA5T/6T and L-PA5T/6T

表4 H-PA5T/6T和L-PA5T/6T的TG参数

Tab. 4 TG parameters of H-PA5T/6T and L-PA5T/6T

Sample	$T_{\max}$ / °C ¹⁾	Weight loss ratio / % ²⁾
L-PA5T/6T	489	0.84
H-PA5T/6T	483	2.35

Notes: 1) $T_{\max}$ is targeted temperature corresponding to the maximum decomposition rate; 2) Weight loss ratio is measured after heated treatment for 1 h at 310 °C.

2.3.3 小分子含量分析

采用甲醇作为抽提液,确定树脂中小分子的质量分数,如图7所示。大分子量物质不能溶解于甲醇,而小分子物质会溶解于甲醇中。由图7看出,相对于L-PA5T/6T,H-PA5T/6T含有更多的小分子。结合2.3.2的实验结果进行分析,可以推测这可能是由于树脂中含有较多的哌啶基小分子导致的,这也暗示H-PA5T/6T的热稳定性较差。

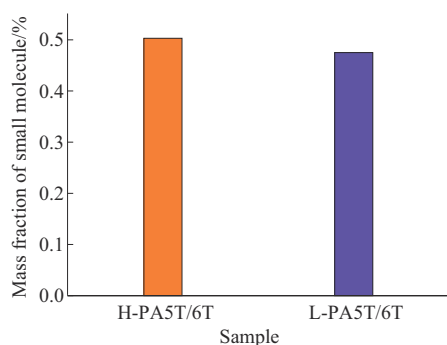


图7 H-PA5T/6T和L-PA5T/6T中小分子的质量分数

Fig. 7 Small molecule mass fraction of H-PA5T/6T and L-PA5T/6T

2.3.4 力学性能分析

进一步分析了不同哌啶含量的PA5T/6T的力学性能,结果见表5,低哌啶含量的PA5T/6T的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度普遍高于高哌啶含量的PA5T/6T。结合DSC,TG和树脂中小分子含量测量结果,推测可能是由于PA5T/6T中含有较多的小分子,导致热稳定性较差,在注塑过程中发生分解,造成力学性能下降较大。

表5 不同哌啶含量的PA5T/6T的力学性能

Tab. 5 Mechanical properties of PA5T/6T with different content of piperidine

Item	H-PA5T/6T	L-PA5T/6T
Tensile strength/MPa	41	60
Bending strength/MPa	112	130
Charpy notched impact strength / (kJ·m ⁻²)	6.7	8.2

3 结论

以戊二胺,己二胺和对苯二甲酸为原料,采用悬浮预聚和固相增黏结合的工艺,合成了生物基耐高温PA5T/6T。通过研究副反应对PA5T/6T聚合反应的影响,发现预聚工艺过程中去离子水添加量影响PA5T/6T的戊二胺副反应。通过在预聚反应阶段优化去离子水添加量,能够得到低副产物含量的高黏度PA5T/6T。对比不同哌啶含量的PA5T/6T的性能,发现高哌啶含量的树脂中尽管结晶性较好,但热稳定性变差,而且,高哌啶含量的树脂中残留小分子含量较多,力学稳定性更差。

参考文献

- [1] SHEN Tao, ZHANG Bo, WANG Yingying, et al. Production of 100% bio-based semi-aromatic nylon by aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid with bio aliphatic diamine[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437(1). DOI:10.1016/j.cej.2022.135361.
- [2] SCHOCH K F. Nylon plastics handbook[M]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1996.
- [3] 贺爽爽,胡国胜,张静婷,等.半芳香族聚酰胺合成与改性研究进展[J].工程塑料应用,2020,48(10):151-156.
HE Shuangshuang, HU Guosheng, ZHANG Jingting, et al. Research progress on synthesis and modification of semi-aromatic polyamides[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 48(10): 151-156.
- [4] LIN Xuebo, CHEN Li, LONG Jiawei, et al. A hybrid flame retardant for semi-aromatic polyamide:unique structure towards self-compatibilization and flame retardation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 334(15):1 046-1 054.
- [5] PENG Weiming, ZHANG Gang, WANG Xiaojun, et al. Fire-safe and tough semi-aromatic polyamide enabled by halloysite-based

- self-assembled microrods[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 229(1). DOI:10.1016/j.clay.2022.106657.
- [6] 张传辉,麦堪成,曹民,等.高温尼龙研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(11):95–100.
- ZHANG Chuanhui, MAI Kancheng, CAO Min, et al. Research progress in heat-resistant nylon[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(11):95–100.
- [7] ZHANG Chuanhui. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides[J]. *e-Polymers*, 2018, 18(5):373–408.
- [8] 高远博. 高耐热交替共聚酰胺的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- GAO Yuanbo. Synthesis and characterization of alternating copolyamides with high heat resistance[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [9] 张传辉,彭也,焦蓓,等.耐高温PA6T共聚物的合成与表征[J]. *工程塑料应用*, 2013(5):14–20.
- ZHANG Chuanhui, PENG Ye, JIAO Qian, et al. Synthesis and characterization of heat-resistant PA6T copolymers[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013(5):14–20.
- [10] HOU Chenxin, CHU Yan, ZENG Jinlei, et al. Photocoupling multi-enzyme nanoreactor simultaneously synthesizes pentanediamine and formic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481(1):148 419–148 427.
- [11] WANG Jing, LU Xiaolu, YING Hanxiao, et al. A novel process for cadaverine bio-production using a consortium of two engineered *Escherichia coli*[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018(9): 1–12.
- [12] 齐崑,尤生萍,张伟,等.一种高产戊二胺的大肠杆菌工程菌与方法:CN111117940A[P]. 2022-06-28.
- QI Wai, YOU Shengping, ZHANG Wei, et al. A high-yield engineered *Escherichia coli* strain and method for producing pentanediamine:CN111117940A[P]. 2022-06-28.
- [13] 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.
- [14] XIE Shuang, WANG Wenjing, YAO Jiahong, et al. Synthesis of biobased polyamide PA5T and its furan copolymer and study on non-isothermal crystallization kinetics[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(8):3 585–3 603.
- [15] 陈林飞,路丹,卢光明,等.半芳香共聚透明尼龙5T/5I的合成及其性能的研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(12):160–164.
- CHEN Linfei, LU Dan, LU Guangming, et al. Study on preparation and properties of semi-aromatic copolymer nylon 5T/5I[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(12):160–164.
- [16] 李建伟,朱国富,王道波,等.基于戊二胺的半芳香族耐高温尼龙的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(9):23–31.
- LI Jianwei, ZHU Guofu, WANG Daobo, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic heat-resistant nylon based on pentyl-enediamine[J]. *Polymer Materials Science & Engineering* 2021, 37(9):23–31.
- [17] 叶耀挺,杨克俭,陈林飞,等.半生物基耐高温尼龙5T/56制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(11):46–50.
- YE Yaoting, YANG Kejian, CHEN Linfei, et al. Preparation and properties of semi-biological high temperature resistant copolymer nylon 5T/56[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(11):46–50.
- [18] 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.
- [19] 王敏,李西春,黄森彪,等.生物基耐高温尼龙PA5T/5I共聚物的制备方法:CN113999388A[P]. 2022-02-01.
- WANG Min, LI Xichun, HUANG Senbiao, et al. Preparation of bio-based high temperature resistant: CN113999388A[P]. 2022-02-01.
- [20] ZHOU Liang, CHENG Kan, LIU Tao, et al. Fully bio-based poly(pentamethylene glutaramide) with high molecular weight and less glutaric acid cyclization via direct solid-state polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 180(5). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111618.
- [21] 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, 383. DOI:10.1007/s10965-021-02727-3.