http://pmse.scu.edu.cn

生物基长碳链尼龙5X的合成与性能

周 阳，潘 凯
（北京化工大学 材料科学与工程学院，北京 100029）

摘要：以戊二胺为原料分别与癸二酸、十二碳二元酸、十三碳二元酸通过成盐、熔融缩聚两步法合成制备了3种新型生物基长碳链尼龙510、尼龙512和尼龙513（PA5X）。凝胶渗透色谱不可逆反应动力学分析表明，随反应时间延长，产物的相对分子质量逐渐增大，分子量分布逐渐降低，PA5X10，PA512及PA513均符合三级动力学反应，聚合速率常数分别为19.79，25.80和23.19；红外光谱与核磁共振分析表明，经熔融缩聚后所有的小分子PA5X盐已聚合为高分子的PA5X，无其它结构产物生成；差示扫描量热法与热重分析表明，随重复单元链长增加，PA5X的熔点逐渐降低，分别为214 ℃，209 ℃和204 ℃，分解温度均在400 ℃以上；力学性能测试结果表明，PA5X的拉伸强度在54~60 MPa之间，断裂伸长率均达到200%以上，随二元酸链长的增加，PA5X的弯曲强度和冲击性能有一定下降。

关键词：生物基材料；长碳链尼龙；反应动力学；力学性能
中图分类号：TQ323.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）02-0009-11

聚酰胺（PA）也称尼龙，是一类分子链中含有酰胺基重复单元的聚合物的总称。由于其分子链中酰胺基的氢键作用，尼龙与普通塑料相比具有较高的力学性能、耐热性及耐磨性。早期尼龙材料多用于纤维纺织品，后来因其优良的综合性能逐步应用于工程塑料，目前，尼龙材料与聚碳酸酯（PC）、聚甲醛（POM）、聚苯醚（PPO）、聚酯（PBT/PET）统称为五大工程塑料，用量位居首位。目前，工业生产中尼龙品种仍以PA6和PA66为主，两者约占尼龙市场总量的90%，其原材料主要是通过石油炼化的副产品经过精细加工分离而来，严重依赖石油产能并受到原油价格波动影响。随着持续的气候危机和环境问题日益加重，绿色环保的新型生物基聚合物成为了近些年的发展热门[1]，凭借其价格低廉、可再生的生物质资源原料，利用微生物发酵的绿色原材料合成的生物基尼龙已成为国内外的研究热点领域之一。

戊二胺是一种常见的生物碱，作为一种重要的生物基尼龙合成原料，戊二胺的制备应用在近十年内发展迅速，微生物发酵制备法取得了重大突破[2~5]，产能持续增大并且成本不断下降，这为基于戊二胺的生物基尼龙的发展提供了条件[6]，PA56便是其中之一[7,8]。作为国内外最大的戊二胺生产商，上海凯赛生物技术公司已完全实现了PA56纤维的商品化[9]，该商品推出后因其良好的性能和舒适的手感获得广泛的认可，一度被视为石油基PA66的替代品。除此之外，以戊二胺为基础的新型生物基长碳链尼龙也是另一种十分具有发展潜力的生物基产品。国内外已有学者对该类聚合物的合成制备与结构物性进行了探索[10~12]，长碳链尼龙除了具有一般尼龙的特点外，还具有吸水率低、柔韧性好、电绝缘性好、耐低温性等优点，被广泛应用于工程和民用领域。以往由于受关键原料己二胺供应的制约，大宗商品的长碳链尼龙，如PA610，PA612等在我国多数仍需进口或被外资企业垄断，时刻面临着高溢价、供应不足等不可抗力，近些年国内己二胺制备技术有较大提升，但相关产品仍然受到国际专利所限，因此开发具有

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0018
收稿日期：2023-04-11
通讯联系人：潘凯，主要从事新型聚酰胺树脂制备研究，E-mail: pankai@mail.buct.edu.cn

自主知识产权性能优良的新型生物基长碳链尼龙对我国突破海外垄断制约、促进国内尼龙新材料领域的发展具有重要意义。

本文通过成盐、熔融缩聚法以戊二胺为基本单体与另外3种不同的长碳链二元酸成功合成了一系列生物基长碳链PA5X，探究了PA5X的聚合动力学模型，并对其结构与性能做了系统的表征与分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

戊二胺：≥98%，上海凯赛生物有限公司；癸二酸、十二碳二元酸、十三碳二元酸：工业级，无锡殷达尼龙公司；次亚磷酸钠：分析纯，麦克林试剂公司；无水乙醇：分析纯，北京通广精细化工公司。

高硼硅玻璃反应釜：500 mL，四川蜀玻集团有限公司。

1.2 制备过程

按等摩尔比称取102.178 g戊二胺（1 mol）与202.247 g癸二酸（1 mol）备用。在三口烧瓶中加入500 mL无水乙醇，再加入称量好的癸二酸，将温度缓慢升至50 ℃使癸二酸完全溶解在乙醇中，在30 min内将称量好的戊二胺缓慢加入到癸二酸溶液中，继续反应30 min后停止反应，将得到的盐溶液置于室温冷却，12 h后析出白色结晶盐，将析出的结晶盐用无水乙醇进行洗涤、抽滤，重复3次后放置于真空烘箱内在30 ℃干燥12 h，得到干燥的白色PA510盐粉末。

将PA510盐粉末用去离子水溶解配制成质量分数约60%的PA510盐溶液，加入0.1%的次亚磷酸钠为催化剂，另加入1‰~2‰的戊二胺作为单体损失补偿，将PA510盐溶液和反应助剂搅拌均匀后加入到玻璃反应釜中，开启氮气吹扫，流量为50 mL/min；开启搅拌和加热，温度升至180 ℃后恒温加热1 h进行预聚合，反应结束后继续升温至220 ℃恒温反应3 h进行终聚。温度达到220 ℃开始进行取样，每隔30 min进行1次取料，3 h后体系黏度已经较大，反应结束，迅速将树脂熔体取出置于冷水槽中，冷却定型后进行粉碎干燥，得到白色半透明的PA510树脂。

与上述步骤类似，将癸二酸替换为十二碳二元酸和十三碳二元酸，分别制备了PA512和PA513。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外吸收光谱（FT-IR）分析：采用美国Agilent Cary630 FT-IR型光谱仪，PA5X盐使用溴化钾压片法制备压片进行表征；PA5X采用ATR法对薄片进行红外分析，分析范围为400～4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}。

1.3.2 核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）和核磁共振碳谱（^{13}C-NMR）分析：采用德国Bruker-400核磁共振仪，使用氘代硫酸为溶剂。仪器设置扫描128次，频率为600 MHz。

1.3.3 热失重分析（TG）：采用美国TGA550热分析仪进行，在氮气氛围下温度从50 ℃升至600 ℃，升温速率为10 ℃/min，氮气吹扫速度为60 mL/min。

1.3.4 差示扫描量热（DSC）分析：采用美国TAQ2000差示扫描量热仪进行分析，在氮气氛围下温度从50 ℃升至300 ℃，升温速率为10 ℃/min，保温5 min后将温度降至50 ℃，降温速率为10 ℃/min，保温2 min，最后再以10 ℃/min的速度升至300 ℃，氮气吹扫速度为60 mL/min。

1.3.5 力学性能测试：采用承德市金建检测UTM-1422万能试验机进行力学性能测试。拉伸强度样品按照国标GB/T 1040.1-2018进行试验，拉伸速率为10 mm/min；弯曲强度样品按照国标GB/T 9341-2008进行试验；缺口冲击强度样品按照国标GB/T 9341-2008进行试验。

1.3.6 凝胶渗透色谱（GPC）分析：采用日本岛津LC-20ADXR凝胶色谱仪，使用HFIP作为溶剂，标准样品为PMMA，柱温箱设40 ℃，流动相为HFIP，流速为1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 合成动力学分析

2.1.1 生物基长碳链PA5X的GPC分析：Fig.1为PA510，PA512和PA513在聚合过程达到终聚温度后不同反应时间样品的GPC曲线，其中横坐标为保留时间。从图中可以看到，PA510，PA512和PA513的曲线随反应时间的延长，保留时间逐渐缩短，并且曲线宽度逐渐变窄，这说明在终聚阶段相对分子质量随反应时间延长逐渐增大，分子量分布随之变窄，Tab.1列出了PA510，PA512和PA513的分子量分布

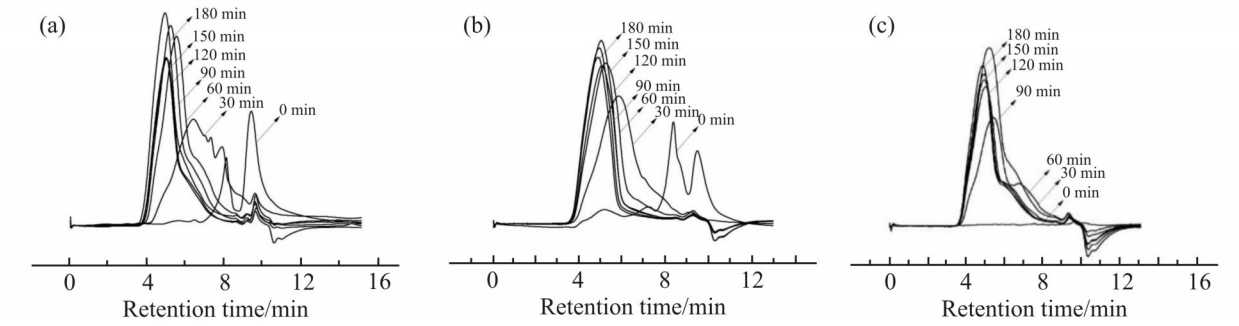


Fig. 1 GPC curves of (a)PA510, (b)PA512 and (c)PA513

Tab. 1 Molecular weight of PA5X

Sample	*t*/min	M_n	M_w	PDI
PA510	0			
	30	900	18800	20.10
	60	17100	40500	2.36
	90	24900	55000	2.20
	120	32700	70400	2.15
	150	35900	73800	2.05
	180	41200	84200	2.04
PA 512	0			
	30	2400	45400	18.38
	60	19500	78800	4.04
	90	28300	96400	3.40
	120	34700	103900	2.99
	150	41500	117200	2.82
	180	47200	124400	2.63
PA 513	0			
	30	4300	61700	14.11
	60	18600	81500	4.36
	90	29900	96100	3.20
	120	35400	107900	3.04
	150	39100	106200	2.70
	180	45000	120700	2.67

详细数据，在终聚阶段刚开始时，此时相对分子质量和聚合度较低，多为二聚体、三聚体等，曲线分布非常宽，低聚物的相对分子质量低于色谱柱的分离界限值，曲线呈多个峰甚至无峰状态，而随着反应时间延长，此时低聚物之间开始聚合形成更长的分子链，在最初的120 min内相对分子质量迅速增大，当相对分子质量达到一定程度后增加开始变得缓慢，说明反应逐渐趋于平衡，聚合反应时间达180 min后，PA510，PA512和PA513相对分子质量维持在(4~5)×10^4之间，此时相对分子质量已达到加工成型的应用标准，继续进行反应并无意义，且会增加能耗，因此终聚阶段控制在3 h左右即可。相对分子质量的上

升在宏观上表现为黏度的增加，在反应过程中可观察到体系流动性的下降，由初始状态较为稀薄的溶液逐渐转变为有一定黏度的聚合物熔体，当达至3 h时搅拌机转速会明显降低，此时的流动性也已满足加工成型的要求。相对分子质量的窄分布有助于提升聚合物的产品稳定性，相对于一开始，随反应时间延长，体系内长短不一的低聚物多数逐步聚合为大分子链，分布指数不断下降，最终3种PA5X的分子量分布指数也减小至2.0~2.7。

2.1.2 *不可逆聚合反应动力学*：尼龙缩聚属于线型逐步聚合，由单体两端的功能基相互反应形成大分子链。实际上在聚合反应过程中双功能基反应物中的功能基活性是相等的，这就是官能团等活性理论，以此为基础对PA5X的不可逆反应动力学进行探讨。

尼龙聚合的反应通式如Fig.2所示，在体系封闭的情况下，这是一个可逆平衡反应，二元酸与二元胺的酰胺化和酰胺的水解过程是相互的，通过持续通入一定速度的氮气流进行吹扫或者减压脱水可以带走反应生成的水分子，平衡则不断向正方向进行，此时可以将整个过程视为不可逆反应。

使用功能基浓度变化表示反应速率是方便的，聚合速率（R_p）可用羧基消失的速率来表示，如式(1)所示

$$R_p = \frac{-\mathrm{d[COOH]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{COOH}][\mathrm{NH_2}][\mathrm{CA}] \quad (1)$$

式中：[COOH]——体系中羧基浓度；[NH_2]——氨基浓度；[CA]——催化剂浓度；k——聚合反应速率常数。大多数情况2种功能性端基浓度是十分接近的，因此可令[COOH]=[NH_2]=[M]，式(1)可改写为以下通式

$$\frac{-\mathrm{d[COOH]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{M}]^2[\mathrm{CA}] \quad (2)$$

当反应体系中二元酸本身充当催化剂体系时，聚合反应为自催化聚合反应，此时[COOH]=[CA]=[M]，式(2)可写成

$$\frac{-\mathrm{d[M]}}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{M}]^3 \quad (3)$$

这是一个三级反应式，积分得

$$2k_1t = \frac{1}{[\mathrm{M}]^2} - \frac{1}{[\mathrm{M}]^2_0} \quad (4)$$

相对应的，当体系催化剂为外来添加物时，如聚酯合成中常用强酸做外催化剂，此时催化剂浓度为常量，聚合反应为外催化聚合反应，可以得到二级反应式

$$\frac{-\mathrm{d[M]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{M}]^2 \quad (5)$$

积分后得

$$k_2t = \frac{1}{[\mathrm{M}]^2} - \frac{1}{[\mathrm{M}]^2_0} \quad (6)$$

式中：$[M]_0$——反应初始时的羧基浓度；[M]——t时刻的羧基浓度。想要确定反应任意时刻的羧基浓度是困难的，因此使用反应分数（p）表示较为方便，p定



Fig. 2 Balanced equation for the polycondensation reaction of PA

Tab. 2 Polymerization degree of PA5X

Sample		t/min					
		30	60	90	120	150	180
PA510	$\overline{X}_n$	3.49	63.94	93.03	122.23	134.25	153.79
	$\overline{X}_n^2$	12.19	4088.83	8655.94	14940.50	18024.06	23652.83
PA512	$\overline{X}_n$	9.22	72.80	105.64	129.63	155.01	176.29
	$\overline{X}_n^2$	85.01	5300.16	11160.18	16806.02	24027.31	31079.84
PA513	$\overline{X}_n$	16.33	69.61	111.88	132.17	146.26	168.25
	$\overline{X}_n^2$	266.73	4846.34	12518.10	17471.31	21392.33	28308.06

义为t时刻体系内已经反应的功能基的分数，p与[M]的关系表示为式(7)

$$[M] = [M]_0(1-p) \tag{7}$$

数均聚合度（$\overline{X}_n$）为聚合物每条分子链中重复单元的平均数，可用羧基浓度表示，如式(8)

$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0}{[M]} \tag{8}$$

式(7)和式(8)联立可得到数均聚合物与反应分数的关系

$$\overline{M}_n = \frac{1}{1-p} \tag{9}$$

使用GPC分析可得到尼龙的相对数均分子量（$\overline{M}_n$），$\overline{M}_n$可由相对数均聚合度表示

$$\overline{M}_n = \overline{X}_n M_o + M_e \tag{10}$$

式中：M_o——分子链中重复结构单元的相对分子质量；M_e——端基分子量，其数值较小可忽略不计。得到相对数均聚合度后，将式(9)、式(7)分别与式(4)和式(6)联立后可得：

$$\overline{X}_n^2 = 2[M]_0^2 k_1 t + 1 \tag{11}$$

$$\overline{X}_n = 2[M]_0 k_2 t + 1 \tag{12}$$

式(11)和式(12)分别为尼龙聚合有关三级反应和二级反应的动力学方程式，k_1和k_2分别为三级动力学和二级动力学的反应速率常数。本文采用PA510，PA512和PA513在不同反应时间的取样样品，经过GPC分析后利用$\overline{M}_n$求得$\overline{X}_n$及$\overline{X}_n^2$，详细数据列于Tab.2中。

Tab.2数据显示了随着反应时间延长，3种PA5X的$\overline{X}_n$会快速增加，但在反应后期增加速率变缓慢，对于大多数逐步聚合反应来说，在反应后期由于高的转化率会使反应平衡难以再正向移动，而聚合单体在升温过程中不可避免地有微量损失，这在反应前期影响并不明显，但在后期即便很小的单体损失也会对聚合造成重大影响[13]，因此，反应后期PA5X的聚合度增加变得困难。依照二级、三级动力学方程对$\overline{X}_n$及$\overline{X}_n^2$和t进行线性拟合，Fig.3展示了PA510，PA512和PA513的二级、三级动力学反应拟合结果。由拟合曲线可以看到，PA510，PA512和PA513的二级动力学拟合的线性关系并不明显，通过计算二级反应速率常数（k_2）分别为0.23，0.26和0.24，其线性拟合的相关系数（R^2）分别为0.93，0.95和0.94，尽管存在一定的相关度，但相比之下三级反应的拟合效

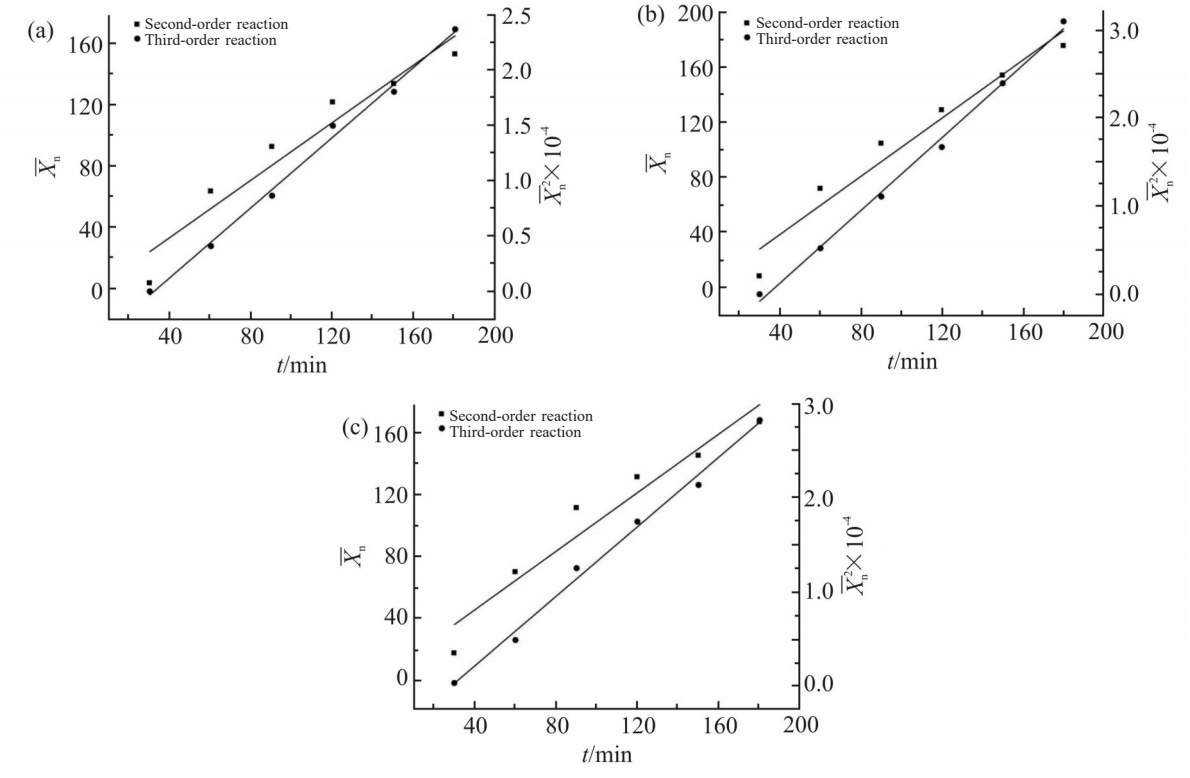


Fig. 3 Kinetic equation fitting for (a)PA510, (b)PA512 and (c)PA513

Tab. 3 Reaction kinetic parameters of PA5X

Sample	k_1/(L·mol^{-1}·min^{-1})	R^2	k_2/(L^2·mol^{-2}·min^{-1})	R^2
PA510	0.23	0.93	19.79	0.99
PA512	0.26	0.95	25.80	0.99
PA513	0.24	0.94	23.19	0.99

k_1: third-order reaction rate constants; k_2: second-order reaction rate constant; R: correlation coefficient

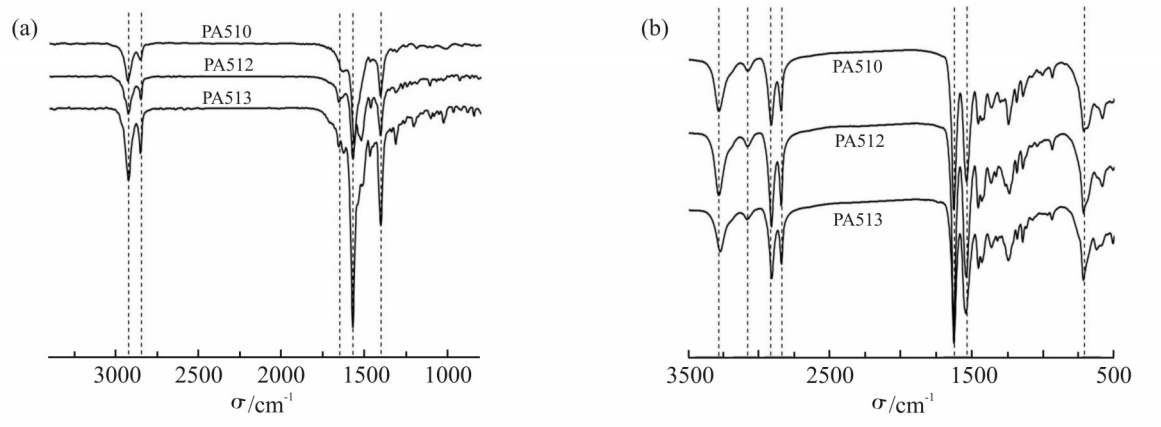


Fig. 4 FT-IR spectra of (a)PA5X salts and (b)PA5X

果更佳，其三级反应速率常数（k_1）分别为19.79，25.80和23.19，线性度均达到0.99，这说明3种PA5X的缩聚反应可视为三级动力学模型，PA510，PA512和PA513的缩聚反应为自催化聚合反应体系，详细动力学参数列于Tab.3中。

聚合反应速率受多方面因素影响，3种PA5X尽管数值有所不同，但3种尼龙差异其实仍然是较小的。从分子结构出发，除基本单体戊二胺外，所用3种长碳链二元酸仅相差1至2个亚甲基单元，而根据官能团等活性理论，同系物的羧酸在亚甲基数量大于3后端基活性就已不受碳链长度变化的影响，官能团活性实际上与分子链大小的关联也不大，因此，3种PA5X的合成单体端基活性是相近的。但在反应后期反应物的浓度会大幅下降，自催化体系中本身作为催化剂的二元酸反应物随反应进行不断减少，并且聚合初期由于温度的快速升高会发生脱羧、环化等副反应，这些副反应会大幅降低反应速率甚至终止链增长，尽管通过预聚合减缓了这种情况，但仍会有不可避免的损失，这种损失在反应物浓度较高的初期影响不大，但在后期单体损失每0.3%就会造成反应物浓度5%的误差，这种误差对聚合反应会造成明显影响，而长碳链二元酸的热稳定性一般随碳链长度增加，并且由于结构差异随亚甲基数量的奇偶性变化呈锯齿形上升，偶数亚甲基二元酸往往比相邻奇数亚甲基二元酸的脱羧温度要高，高的稳定性会减小单体损失造成的摩尔比偏差，这有利于聚合反应的进行，因此可判断3种尼龙聚合反应速率为PA512＞PA513＞PA510，这与实验数值是相符的，而类似地，这种对比思路对其他亚甲基数量不同的同系物聚酰胺的聚合反应速率变化规律也是适用的。

2.2 结构与性能分析

2.2.1 FT-IR分析：Fig.4(a)为PA5X盐红外光谱谱图，2924~2926 cm^{-1}和2851~2855 cm^{-1}处分别为主链中亚甲基的非对称和对称伸缩振动吸收峰；1640~1655 cm^{-1}处为铵根（NH_3^+）与羧酸根（COO^-）缔合在一起的吸收峰，此峰说明戊二胺与3种二元酸形成了盐结构；在成盐之后，COO^-由于负电子与C=O中p电子的共轭作用，多余的负电荷平均分配到了2个氧与1个碳上，形成了特殊对称型O—C—O结构，因此与三原子的亚甲基类似形成了1569~1572 cm^{-1}和1405~1407 cm^{-1}处对称伸缩振动和非对称伸缩振动峰[14]；Fig.4(b)为PA510，PA512及PA513的红外光谱，

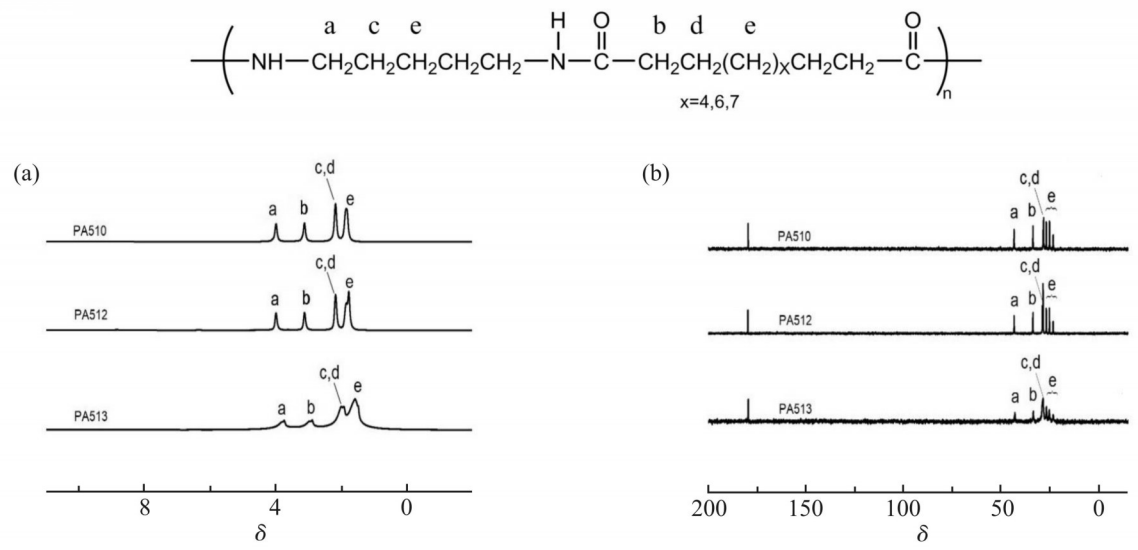


Fig. 5 (a)^{1}H-NMR and (b)^{13}C-NMR of PA5X

从图中看出，3种PA5X的红外光谱是相近的，实际上，多数脂肪族尼龙的红外光谱都是十分相似的，尤其是分子结构仅相差几个亚甲基单元的尼龙种类，3289~3291 cm^{-1}处为晶区中发生氢键缔合的N—H键伸缩振动峰，3098~3099 cm^{-1}处为N—H面内弯曲振动峰，2927~2929 cm^{-1}和2853~2857 cm^{-1}处分别对应亚甲基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动，1643~1653 cm^{-1}处最强的C=O伸缩振动吸收峰（酰胺I带），次强为1541~1559 cm^{-1}处的C—N伸缩振动与CO—NH弯曲振动的组合吸收峰（酰胺II带），717~721 cm^{-1}处则为亚甲基的摇摆振动峰。

通过与PA5X盐的红外分析对比，可以看到合成PA5X后红外光谱发生了明显的变化，在2800~3000 cm^{-1}内有关亚甲基的2个明显的伸缩振动依然存在，而在3100~3300 cm^{-1}及1645 cm^{-1}左右处增加了3处明显的酰胺键特征峰，说明了PA5X中酰胺键的生成，同时PA5X盐在1400~1600 cm^{-1}的2处特征吸收峰在经过聚合反应后消失不见，证明了PA5X盐在反应过程中已经全部反应成功转化为了尼龙大分子，因此可证明PA510，PA512和PA513的成功制备。

2.2.2　^{1}H-NMR和^{13}C-NMR分析：Fig.5(a)和Fig.5(b)分别为PA510，PA512和PA513的^{1}H-NMR和^{13}C-NMR谱图，通过分析各峰化学位移的位置及峰面积比例，可将各吸收峰与分子式的原子分类一一对应。氢谱中δ3.9附近的化学位移对应与酰胺基中N—H直接相邻的亚甲基上的氢原子（a），δ3.1附近则对应与酰胺基团中C=O相连的亚甲基上的氢原子（b），δ2.1附近对应分子式中c和d的亚甲基氢原子，其余亚甲基氢原子受酰胺键影响较小归为e类，对应于δ1.7附近的吸收；碳谱中δ43附近吸收峰对应与酰胺基中N—H直接相邻的亚甲基上的碳原子（a），基团中C=O相连的亚甲基（b）对应δ33附近的化学位移，c和d亚甲基碳原子对应δ28附近的吸收，其他e类亚甲基的碳原子环境基本相同，对应于δ28之后的化学位移吸收峰，3种PA5X的^{1}H-NMR和^{13}C-NMR详细数据列于Tab.4中。

Tab.4中数据详细显示了PA510，PA512及PA513的各个氢原子和碳原子所对应的化学位移，通过分析软件对^{1}H-NMR吸收峰进行积分计算对比后发现各氢原子与所设分子化学结构相符合，如Tab.5所示，进一步证明成功合成了3种线型的PA5X树脂，无其他交联、环化等产物。

2.2.3　热性能分析：Fig.6为PA510，PA512和PA513的DSC曲线，Fig.6(a)中显示了3种PA5X的第2次升温曲线，第1次升温消除热历史的影响。从图中可以观察到，3种PA5X均有1个明显的熔融峰，PA510，PA512和PA513由于其较长的分子链所以酰胺键密度较小，氢键化程度较低，因此其熔融温度（T_m）远远低于同系物的短链尼龙，例如PA56，其T_m高达260 ℃，而3种PA5X随二元酸的链长增加酰胺键密

Tab. 4 Characteristic NMR bands of PA5X

Sample	a		b		c,d		e	
	^{13}C	^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C	^{1}H	^{13}C	^{1}H
PA510	43.54	3.90	33.80	3.04	28.54	2.08	＜28.00	＜2.00
PA 512	43.43	3.92	33.83	3.11	28.63	2.16	＜28.00	＜2.00
PA 513	43.05	3.88	33.60	3.08	28.65	2.09	＜28.00	＜2.00

Tab. 5 Absorption peak area of ^{1}H-NMR for PA5X

Sample	S_a	S_b	$S_{c,d}$	S_f
PA510	1.00	1.02	2.08	2.58
PA512	1.00	0.99	2.13	3.61
PA513	1.00	1.03	2.27	3.91

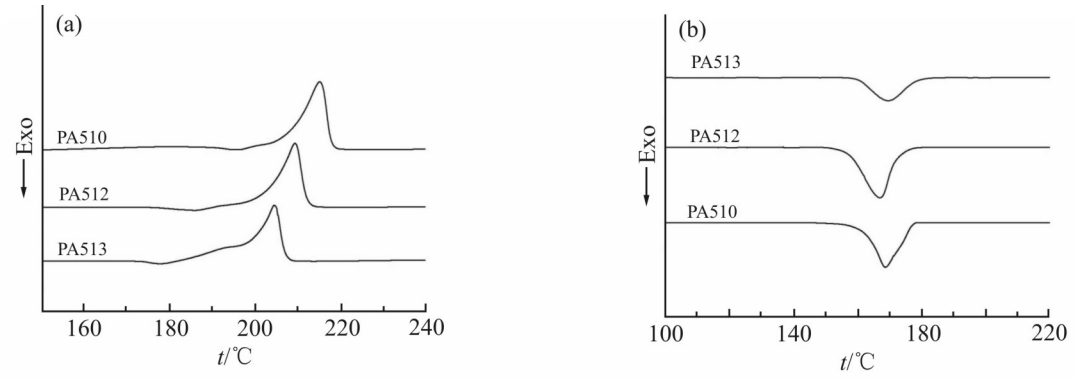


Fig. 6 (a)Melting and (b)cooling curves of PA5X

度随之降低，熔融温度也逐渐降低，T_m分别为214 ℃，209 ℃和204 ℃，尽管在分子结构上，奇-偶型尼龙与奇-奇型尼龙的差异较大，但戊二胺与3种长碳链二元酸之间亚甲基数量较大的相差数目（＞3）使得3种PA5X分子链无论正向或反向平行排列都只能形成半数氢键，因此，3种PA5X的氢键密度是相差较小的，这使得3种PA5X的熔融温度是较为接近的。

除吸热峰外，PA510，PA512和PA513在达到熔融之前都出现了1个较小的放热峰，这是一种冷结晶现象。在尼龙熔体降温冷却过程中，较快的冷却速率使得部分结晶不充分，在升温过程中分子链继续移动并完善结晶产生放热现象，这在聚合物材料中是一个较为常见的现象，尤其是较快的降温速率会大大增加样品的非晶程度，此时样品升温过程会出现相当长一段冷结晶现象，Illers在PA66也发现了此现象[15]。

Fig.6(b)显示了PA510，PA512和PA513的降温结晶行为，结晶峰温度（T_p）分别为169 ℃，168 ℃和169 ℃。在相同降温速率下，PA5X的T_p与结晶范围是非常类似的，影响结晶行为的原因主要在于分子链的迁移能力大小，3种PA5X分子在结构上较为相似，均为线型脂肪族结构，重复单元仅相差2到3个亚甲基，因此，其分子链移动能力也是接近的，结晶行为相对一致。

Fig.7(a)和Fig.7(b)为PA510，PA512和PA513的TG和DTG曲线，从图中可以得到，3种PA5X的$T_{5\%}$分为别410.72 ℃，409.62 ℃和405.32℃，该温度为起始分解温度，在此之前，样品存在的轻微的质量损失是由其分子间小分子水或未反应的残留的单体挥发所致；继续提升温度后，样品开始迅速失重，分子链中的C—C键开始断裂，在450~455 ℃时，热失重速

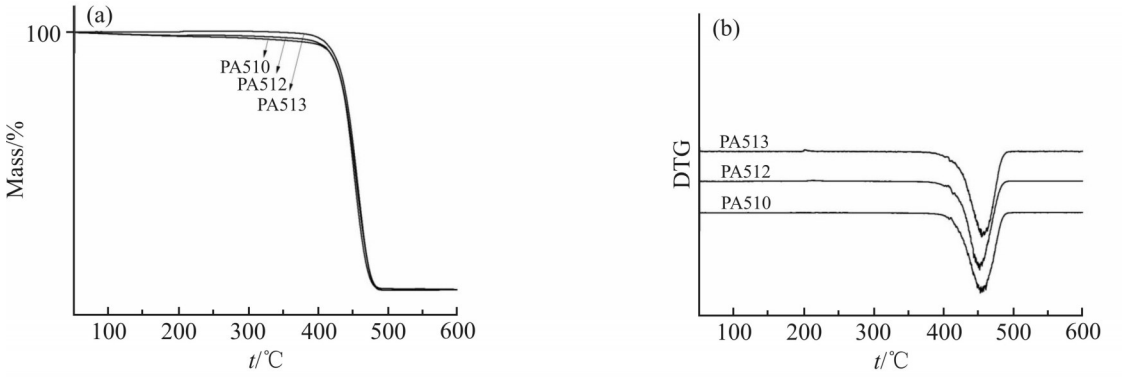


Fig. 7 (a)TG and (b)DTG curves of PA5X

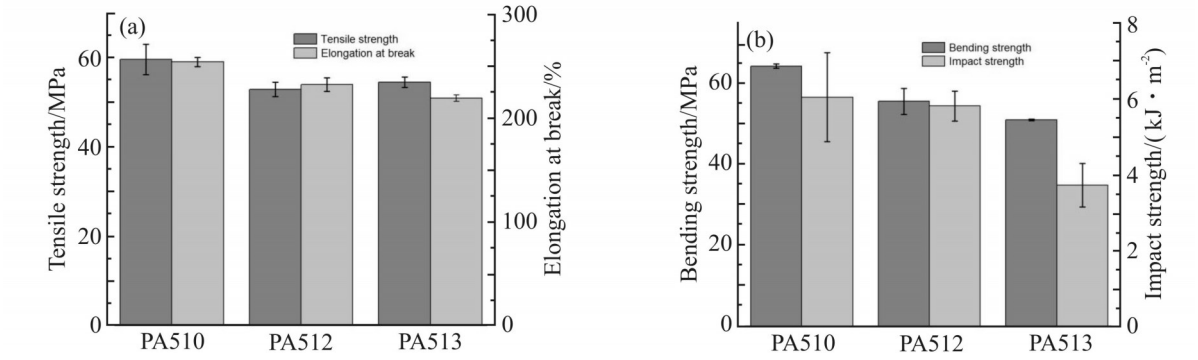


Fig. 8 (a)Tensile strength and elongation at break of PA5X; (b)bending strength and notched impact strength of PA5X

率达到最快，从DTG曲线可以看出，PA510，PA512和PA513都仅有1个失重峰，表明其热分解为一级反应，而后质量损失开始减弱，直到486 ℃以后基本不再变化，500 ℃左右，所有样品均已完全失重，剩余质量基本为0。可以看出，3种PA5X都具有较好的热稳定性，详细的参数列于Tab.6中。与熔点不同，PA510，PA512和PA513随着链节的增长，分解温度并没有明显变化，主要是因为分子间氢键的作用仅在结晶时形成，当达到更高的温度分解时多为分子链中化学键的断裂，因此这3种结构相似的尼龙材料的热失重行为也相对重合。

Tab. 6 TG results of PA5X

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	$T_{95\%}$/℃
PA510	410.72	454.41	475.96
PA 512	409.62	451.96	473.78
PA 513	405.32	454.41	472.54

2.2.4 力学性能分析：Fig.8为PA510，PA512和PA513的力学性能。可以看到，3种PA5X的拉伸强度可达到54~60 MPa，可以满足工程塑料的要求，该强度取自材料首次出现屈服现象时的屈服极限，达到此强度后样条不会发生断裂而是继续延长，当伸长的长度达到一定比例后样品发生断裂，PA510，PA512和PA513的断裂伸长率都达到了200%以上，证明3种PA5X样条都有较好的韧性。这是由于长碳链二元酸的分子链较长，分子间酰胺基密度相对较低，氢键作用较弱，分子链中较长的亚甲基部分使其更加灵活柔韧，分子链在拉伸时更容易滑移，从而使其伸长率大大提升；PA510，PA512和PA513的弯曲强度和缺口冲击强度都有一定下降，主要是因为随着二元酸链长的增加，酰胺键密度降低，分子间作用力减弱，材料结晶度降低，因此材料强度会有所降低，在尼龙结晶过程中，分子间倾向于最大程度地形成氢键，因此分子链可能发生一定的扭曲排列而呈螺旋形构象，与PA510和PA512相比，PA513分子构成的对称性相对较低，分子链低的规整性是不利于结晶的，因此PA513的抗冲强度有较大下降。

3 结论

本文通过成盐、熔融缩聚两步法成功制备了基于戊二胺的一系列生物基长碳链PA5X树脂。研究相对分子质量与反应时间的变化关系发现，PA5X系列聚合过程符合三级动力学反应，聚合反应速率常数分别为19.79，25.80和23.19；PA5X盐通过聚合后全部生成PA5X高聚物，无其它产物，合成产物具备较好热稳定性，热分解行为较为相似，而随着长碳链二元酸碳链长度增加，PA5X树脂的熔点与结晶温度略有降低；所有PA5X均具有良好的力学性能，同时具备一定的强度与韧性，弯曲强度与冲击性能随二元酸链长增加有所下降。PA5X综合性能优良，在汽车、电气、交通等工程领域都有着较高的应用前景和发展潜力。

参考文献：

[1] Son J, Sohn Y J, Baritugo K, *et al*. Recent advances in microbial production of diamines, aminocarboxylic acids, and diacids as potential platform chemicals and bio-based polyamides monomers [J]. Biotechnology Advances, 2023,62:108070.

[2] Kim H T, Khang T U, Baritugo K, *et al*. Metabolic engineering of Corynebacterium glutamicum for the production of glutaric acid, a C5 dicarboxylic acid platform chemical[J]. Metabolic Engineering, 2019,51:99-109.

[3] Ye C, Luo Q, Guo L, *et al*. Improving lysine production through construction of an Escherichia coli enzyme-constrained model[J]. Biotechnology and bioengineering, 2020, 117: 3533-3544.

[4] Yang P, Peng X, Wang S, *et al*. Crystal structure, thermodynamics, and crystallization of bio- based polyamide 56 salt[J]. CrystEngComm, 2020, 22: 3234-3241.

[5] Wei G, Zhang A, Lu X, *et al*. An environmentally friendly strategy for cadaverine bio- production: in situ utilization of CO_2 self-released from L-lysine decarboxylation for pH control[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2020, 37: 278-284.

[6] 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 J W, Zhu G F, Wang D B, *et al*. Synthesis and characterization of semi-aromatic heat-resistant nylon based on pentylenediamine [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(9): 23-31.

[7] 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: 2300371.

[8] Yang H, Wentao L. Bio-based polyamide 56: recent advances in basic and applied research[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, 63: 2484-2497.

[9] 沈嘉琪, 倪金平, 梁军杰, 等. 基于戊二胺单体脂肪族聚酰胺的性能研究[J]. 塑料工业, 2023,51(2):161-166.
Shen J Q, Ni J P, Liang J J, *et al*. Study on properties of aliphatic polyamide based on pentanediamine monomer[J]. China Plastics Industry, 2023,51(2):161-166.

[10] Kim H T, Baritugo K, Oh Y H, *et al*. Metabolic engineering of corynebacterium glutamicum for the high- level production of cadaverine that can be used for the synthesis of biopolyamide 510 [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,6:5296-5305.

[11] Lee M O, Kim J H, Park J, *et al*. Bio-based poly(pentamethylene sebacamide) by solid- state polymerization from bio- based monomers[J]. Green Chemistry, 2021,23:6469-6476.

[12] Ma G Q, Sun Z B, Ren J Y, *et al*. Reorganization of hydrogen bonding in biobased polyamide 5, 13 under the thermo-mechanical field: hierarchical microstructure evolution and achieving excellent mechanical performance[J]. Biomacromolecules, 2022, 23: 3990-4003.

[13] Hamann S D, Solomon D H, Swift J D. The kinetics and mechanism of esterification and polyesterification reactions[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1968,2: 153-174.

[14] 李巧云, 王学琳, 孙淑萍. 羧酸及其盐结构红外定性研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 1996(1):67-70.
Li Q Y, Wang X L, Sun S P. Infrared spectroscopic qualitative studyof carboxylic acid andcarboxylate structure[J]. Natural Science Journal of Harbin Normal University, 1996(1):67-70.

[15] Illers K H. Die Änderung der Dichte und der Schmelzwärme beim Tempern von 6.6- Polyamid[J]. Progress in Colloid and Polymer Science, 1975,58:61-76.

Synthesis and Properties of Bio-Based Long Carbon Chain Nylon 5X

Yang Zhou, Kai Pan

(*College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

ABSTRACT: The synthesis of three bio-based long-chain polyamides, namely Nylon 510, Nylon 512, and Nylon 513 (PA5X), was accomplished through a two-step process involving the salt formation and melt polycondensation reactions of hexamethylenediamine with sebacic acid, dodecanedioic acid, and tridecanedioic acid, respectively. Gel permeation chromatography (GPC) analyses of the irreversible reaction kinetics indicate an increase in the relative molecular weight of the products with prolonged reaction time, accompanied by a gradual reduction in molecular weight distribution. PA5X10, PA512, and PA513 exhibit third-order kinetics, with polymerization rate constants of 19.79, 25.80, and 23.19, respectively. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) analyses reveal that all small-molecule PA5X salts undergo polymerization into high-molecular-weight PA5X after melt polycondensation, with no other structural byproducts formed. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analyses demonstrate that the melting points of PA5X decrease gradually with an increase in the length of repeating unit chain, reaching 214 ℃, 209 ℃, and 204 ℃, respectively, while the decomposition temperatures are all above 400 ℃. Mechanical property results indicate that the tensile strength of PA5X ranges from 54 MPa to 60 MPa, with fracture elongation exceeding 200%. The bending strength and impact resistance exhibit a slight decrease with an increase in the chain length of dicarboxylic acid.

Keywords: bio-based materials; long carbon chain nylon; reaction kinetics; mechanical properties