http://pmse.scu.edu.cn

直接固相聚合法制备半芳香尼龙5T/56

雪冰峰[1,3]，张 烨[2,3]，刘航卓[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]，张晓朦[2,3]，刘民英[2,3]
（1. 黄河科技学院 工学部，河南 郑州 450000；2. 郑州大学 材料科学与工程学院，河南 郑州 450001；
3. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室，河南 郑州 450052）

摘要：半芳香尼龙是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，近年来需求量日益增大，引起了研究工作者的高度关注，我国生物法戊二胺的规模化生产为半芳香尼龙5T共聚物的研究开发提供了坚实基础。文中以喷雾干燥法制备的尼龙5T/56盐（摩尔比为6:4）为原料，利用直接固相聚合法（DSSP）制备了生物基半芳香尼龙5T/56。通过对聚合条件的系统研究，实现了对物料物理状态的控制，进而实现了尼龙盐的DSSP聚合，得到了相对分子质量较大的粉末状聚合产物。利用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱确认了尼龙5T/56的结构；利用差示扫描量热仪得到初生态产物的熔点和热焓为319 ℃和90.7 J/g；利用热重分析仪得到初始热分解温度（$T_{d5\%}$）为403 ℃；力学性能测试得到拉伸强度为85.7 MPa，断裂伸长率为15.4%，缺口冲击强度为2.66 kJ/m^2。研究结果表明，采用DSSP制备尼龙5T/56具有反应温度低、反应周期短、产品色泽好、综合性能良好的特点，为易溶于水的共混半芳香尼龙盐高效聚合技术的开发提供了一定的参考。

关键词：生物基尼龙5T/56；直接固相聚合；聚合条件；性能
中图分类号：TQ323.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0033-10

耐高温工程塑料半芳香尼龙的熔点通常在290 ℃以上，因其具有耐热高强的特点而被广泛应用于汽车和电子电气等领域，用量得到快速发展[1~4]。

在工业生产中，半芳香尼龙常用的制备方法是“预聚合+固相后聚合法”（SSP），固相后聚合存在反应温度高（＞260 ℃）、反应时间长（＞6 h）、副反应多、能耗高等缺点，导致生产效率低，产品性能和外观质量欠佳[5, 6]。近年来，在低于尼龙盐熔点条件下进行直接固相聚合（DSSP）制备半芳香尼龙的研究工作引起人们的高度关注，它可以通过一步反应将尼龙盐在固态下转化为高黏度的尼龙，具有反应温度低、反应时间短、能耗低、效率高的优点[7~10]。Papaspyrides等[11]以干燥半芳香尼龙盐为原料，采用DSSP制备了一系列半芳香尼龙；DSM公司[12]以尼龙6T盐和尼龙4T盐为原料，采用DSSP制备了共聚尼龙6T/4T。但是，在这两项研究工作中，聚合过程均在常压环境中进行，尼龙盐高温极易分解挥发出二元胺，使酸胺的摩尔比失衡，无法得到高分子量的聚合物，限制了其在实际生产中的应用。刘民英等[13, 14]以一定含水量的尼龙10T盐和尼龙12T盐为原料，采用DSSP制备了高分子量尼龙10T和12T，其突出特点是聚合过程在正压环境中进行，水的存在不仅可以部分破坏尼龙盐的晶格，降低聚合温度、提高聚合效率、减少副反应，还可以抑制二元胺的挥发，得到相对分子质量高、性能优良的产品。另外，尼龙5T共聚物的原料戊二胺（PDA）来源于可再生的糖基生物质，是一种典型的生物基单体，故该共聚物是一种生物基尼龙，具有优异的综合性能[15, 16]，可部分代替

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0049
收稿日期：2023-03-12
基金项目：河南省材料与化工研究生联合培养基地（YJS2022JD50）；耐高温半芳香聚酰胺合成技术开发及应用研究（223339）
通讯联系人：刘民英，主要从事长碳链及耐高温尼龙的合成与工业化研究，E-mail: lmy@zzu.edu.cn；
张晓朦，主要从事耐高温尼龙合成及应用研究，E-mail: zhangxm@zzu.edu.cn

市场现售的半芳香尼龙应用于众多领域。

目前为止，正压环境中关于DSSP的研究和应用大部分集中在水溶性较低的半芳香尼龙盐（如尼龙10T盐、尼龙12T盐等），尚未见该法应用于易溶于水的共混半芳香尼龙盐的聚合反应（如尼龙5T/56盐等），主要原因是与单一半芳香尼龙盐只有一个熔点不同，混合尼龙盐加热熔融过程会出现不同的熔融峰，且峰的熔点相差较大（如尼龙5T/56盐的熔点分别为190 °C和266 °C），这会导致不同熔点组分在DSSP过程中的反应温度相差较大；同时该尼龙盐又极易溶于水，很难保持聚合过程中始终处于固态。因此，本文以喷雾干燥法制备的尼龙5T/56盐（对苯二甲酸（TPA）和己二酸（AA）的摩尔比为6:4）为原料，采用自制的高压固相聚合反应器，利用DSSP制备了粉末状共聚尼龙5T/56，考察了聚合工艺对产物相对黏度和初生态的影响，研究了产物的热性能和力学性能，这些研究结果可为易溶于水的共混半芳香尼龙盐的高效聚合提供一定参考。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

PDA：工业级，山东凯赛生物科技材料有限公司；TPA和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 μS/cm，自制；浓硫酸：分析纯，烟台市双双化工有限公司；氘代水、氘代三氟乙酸：99.5%，美国剑桥同位素实验室。

喷雾干燥设备：YC-015，上海雅程仪器设备有限公司；高压固相聚合反应器：30 L，自制。

1.2 实验过程

1.2.1 尼龙5T/56盐的制备：喷雾干燥法制备粉末状尼龙5T/56盐的流程如下。称取一定量的水于烧杯中，再准确称取PDA，TPA和AA放入烧杯中（水的质量与PDA，TPA和AA的总质量比为1:1，PDA，TPA和AA的摩尔比为1.01:0.6:0.4）。加热烧杯温度至60 ℃，待其内部呈澄清透明状时，测试pH值为7.2~7.5，得到合格的尼龙5T/56盐溶液。采用喷雾干燥设备除去溶液中的水（干燥温度为110 ℃），得到粉末状尼龙5T/56盐。

1.2.2 尼龙5T/56的制备

（1）DSSP法制备尼龙5T/56（P64-DSSP）：将3 kg粉状尼龙5T/56盐、6 g次亚磷酸钠和一定量的水放入自制的固相聚合反应器中，密封，用N_2置换气体3次。开启搅拌并加热，以3 ℃/min的升温速率将内温升至第一预定温度，再以阶梯升温的方式、以一定的速率升至第二预定温度，在第二预定温度保持0.5 h；经放气1.5 h、常压0.5 h、抽真空，降温出料，得到白色粉末状尼龙5T/56。

（2）SSP法制备尼龙5T/56（P64-SSP）：将3 kg粉状尼龙5T/56盐、6 g次亚磷酸钠和200 g水放入不锈钢高压聚合釜中，密封，用N_2置换气体3次。开启搅拌并加热，当内温升至200 ℃时，开始保压，压力为1.50~1.60 MPa，时间为0.5 h。继续升温至220 ℃时，开始保温，时间为1 h。再经放气1.5 h、常压0.5 h，冷却、出料、粉碎、烘干，得到粉末状尼龙5T/56预聚物。

将粉末状尼龙5T/56预聚物放入固相后聚合反应釜中，密封。抽真空至100 Pa以下，开启搅拌并加热，当内温升至260 ℃时，开始保温保压，时间为6 h。冷却、出料，得到尼龙5T/56。

1.3 测试与表征

1.3.1 相对黏度测试：乌氏黏度计，毛细管直径为0.9~1.0 mm，测定温度为25 °C，以浓硫酸为溶剂配制浓度为1 g/dL的尼龙5T/56溶液。

1.3.2 傅里叶变换红外（FT-IR）光谱分析：采用德国BRUKER公司的TENSOR II型红外光谱仪，将尼龙盐和尼龙分别与KBr研磨均匀、压片，放到红外光谱仪中进行检测，波数为400~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}。

1.3.3 核磁共振（^{1}H-NMR）氢谱分析：采用德国BRUKER公司的超导核磁共振仪，以氘代水为溶剂配制尼龙5T/56盐溶液，以氘代三氟乙酸为溶剂配制尼龙5T/56溶液。

1.3.4 X射线衍射仪（XRD）分析：采用日本理学株式会社的SMARTLAB型X射线衍射仪，将尼龙盐放入特定载玻片中，以Cu Kα为辐射源，波长为λ=0.154 nm，扫描速度为10 (°)/min，扫描范围为2θ=5°~50°。

1.3.5 差示扫描量热仪（DSC）分析

（1）尼龙盐：采用德国NETZSCH公司的DSC-214差示扫描量热仪进行测定，将2~3 mg样品以10 °

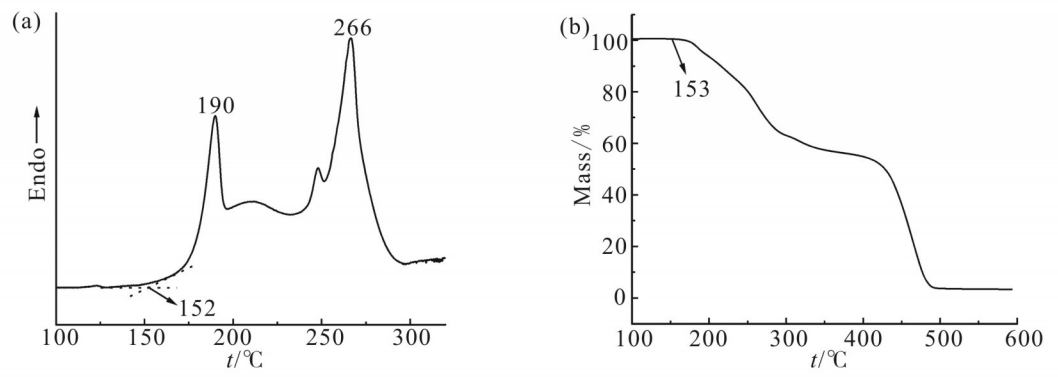


Fig. 1 Nylon 5T/56 salt: (a) DSC curve; (b) TG curve

C/min从室温升至320 ℃;

(2)尼龙:采用德国NETZSCH公司的DSC-214差示扫描量热仪进行测定,将2~3 mg样品以10 ℃/min从室温升至350 ℃并保温5 min以消除热历史,再以10 ℃/min降温至80 ℃并保温3 min,再以10 ℃/min升温至350 ℃。

1.3.6 热重分析仪(TGA)分析:采用美国TA公司的TA-Q55热重分析仪进行测定,取3~5 mg样品在N_2氛围中以10 ℃/min的升温速率从室温升至600 ℃。

1.3.7 力学性能测试:采用美特斯(中国)公司的CMT4204力学试验机、ZBC8400-B摆锤式冲击试验机,分别参照国标GB/T 1040.2-2006,GB/T 9341-2008和GB/T 1843-2008进行拉伸性能、弯曲性能和缺口冲击强度测试,拉伸速率为20 mm/min,弯曲速率为2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 DSSP法制备尼龙5T/56的工艺优化

2.1.1 第一预定温度:由于本文是为了探究尼龙5T/56盐直接固相聚合的工艺条件,为了避免整个实验过程中出现大范围的熔融现象,故需测试尼龙盐的起始熔融温度(DSC曲线上表现为曲线开始偏离基线所对应的温度)和起始热分解温度(TG曲线上表现为曲线开始偏离基线所对应的温度)。

Fig.1(a)为尼龙5T/56盐的DSC曲线。从Fig.1(a)可以看出,尼龙盐的起始熔融温度为152 ℃;在190~266 ℃的升温过程及熔融过程结束后,DSC曲线并未回归基线,推测是由于升温过程中尼龙盐因熔融热分解所致。Fig.1(b)是尼龙5T/56盐的TG曲线。从Fig.1(b)可以看出,TG曲线上显示尼龙盐的起始分解温度为153 ℃,这与Fig.1(a)中DSC曲线上尼龙盐开始熔融、曲线开始偏离基线的温度相吻合。

为了避免整个实验过程中出现大范围的熔融现象,本文采用了阶梯升温的方式,其中第一预定温度的选择应低于尼龙5T/56盐的起始熔融温度(152 ℃)及起始热分解温度(153 ℃)。Fig.2为不同第一预定温度时制备的尼龙5T/56产物初生状态。从Fig.2可以看出,当温度不超过140 ℃时,尼龙5T/56呈现粉末状并夹杂有很小的块状;当温度高于140 ℃时,样品因熔融而出现块状,且温度越高,熔融结块现象越明显。因此本文中的第一预定温度定为140 ℃。

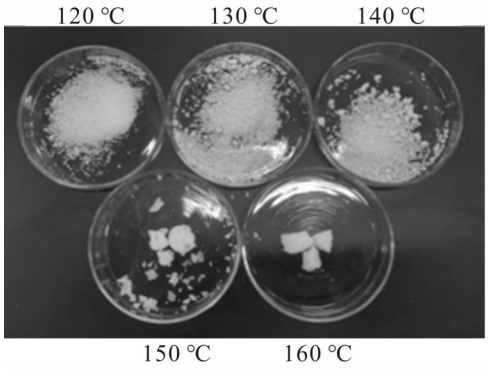


Fig. 2 Nascent states of nylon 5T/56 prepared at different first predetermined temperatures

2.1.2 第二预定温度:Fig.3是不同第二预定温度制备的尼龙5T/56的DSC曲线图,第二预定温度依次为190 ℃,200 ℃,210 ℃和220 ℃。从Fig.3可以看出,当第二预定温度为190 ℃和200 ℃时,与Fig.1(a)相比,产物DSC曲线上尼龙盐的熔点消失,仅在

260~275 ℃之间出现了1个熔程较宽、熔点较低的熔融峰，这是由于聚合温度较低、生成的尼龙5T/56预聚物的相对分子质量较小、熔点较低所致。而当第二预定温度达到210 ℃和220 ℃时，产物的熔点达到了319 ℃左右，且基本稳定。Fig.4为不同第二预定温度制备的尼龙5T/56产品的初生态。从Fig.4可以看出，当第二预定温度为220 ℃时，样品出现了较严重的结块现象，其原因是反应温度过高、样品在聚合反应过程中发生局部熔融。因此本文中第二预定温度设为210 ℃。

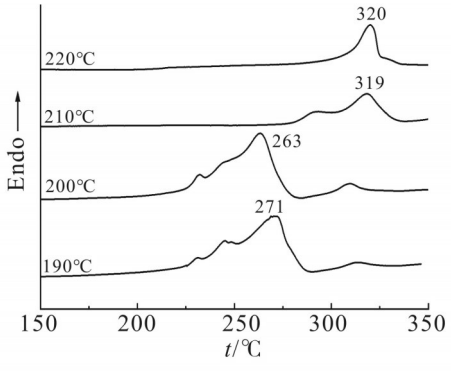


Fig. 3 DSC curves of nylon 5T/56 prepared at different second predetermined temperatures

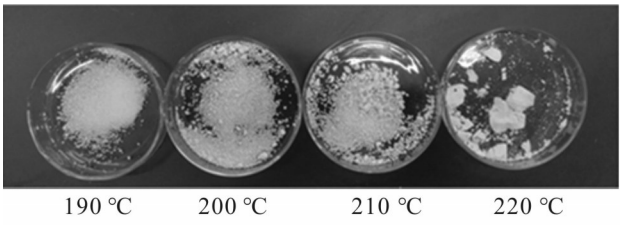


Fig. 4 Nascent states of nylon 5T/56 prepared at different second predetermined temperatures

Tab. 1 Experimental scheme and sample state

Experimental scheme	Heating rate	Sample state
1	5 ℃·(40 min)$^{-1}$	Not melted
2	5 ℃·(30 min)$^{-1}$	Not melted
3	5 ℃·(25 min)$^{-1}$	Slightly melted
4	5 ℃·(20 min)$^{-1}$	Severely molted

2.1.3 升温速率：探索升温速率的目的是在保证样品质量稳定的前提下，尽可能的缩短反应时间、提高效率。本文共设计了4个不同升温速率的实验方案，制备尼龙样品的状态如Tab.1所示。从Tab.1可以看出，随着升温速率的加快，样品由粉末状逐步变为块状，这是由于升温速率过快，样品在某温度停留时间较短，反应不够充分，预聚物熔点较低；继续升高温度可能会导致反应温度高于预聚物的熔点，进而出现了熔融现象。因此本文升温速率设定为5 ℃/30 min。

2.1.4 水蒸气压力：水蒸气压力对该反应起着重要的作用：在升温过程中，水会变成蒸气破坏尼龙盐的结晶，大幅提高反应基团的活性，活性基团比例的大幅度增加使得有效碰撞次数显著升高，从而提高聚合反应效率；通过相关实验发现，随着水蒸气压力的升高，聚合反应的速率显著加快。但是，当压力超过一定温度的饱和蒸汽压时，设备内部会存在液态水，导致产物发生熔融。故合适的压力是实验成功的关键。Fig.5为压力对样品相对黏度的影响。从Fig.5可以看出，随着水蒸气压力的升高，相对黏度逐渐变大。Fig.6为不同压力下制备的样品的初生态。从Fig.6可以看出，当压力为1.00 MPa和1.50 MPa时，样品呈现粉末状略带小颗粒；当压力为2.00 MPa时，样品呈现大量块状，这是由于水量过多导致尼龙盐熔融。因此本文压力设定为1.50 MPa。

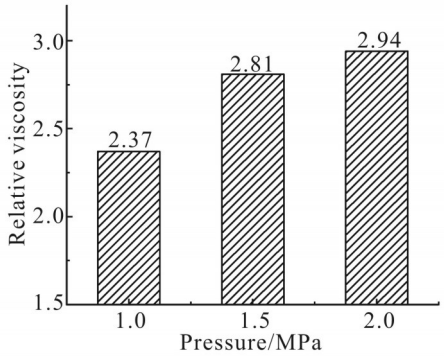


Fig. 5 Effect of pressure on relative viscosity of nylon 5T/56

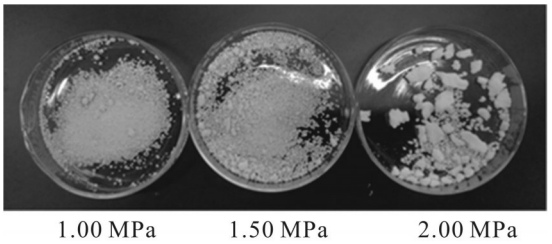


Fig. 6 Nascent states of nylon 5T/56 prepared at different pressures

2.1.5 负压时间：尼龙的聚合反应是一个可逆反应，及时排出生成的小分子副产物，反应会继续向正向进行，得到高分子量的产品。但常压下，由于设备内外压差很小，生成的副产物很难排出，反应基本达到

平衡状态,相对分子质量增大程度有限。负压状态可以快速地将生成的小分子排出,加快反应速率,得到高分子量的聚合物。

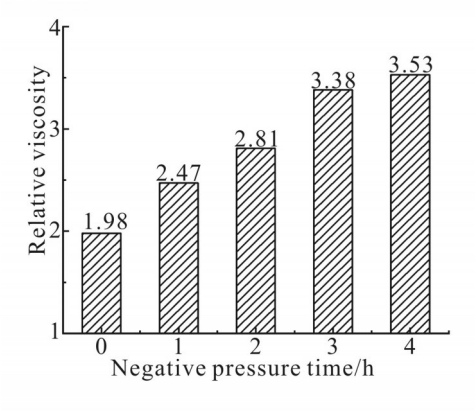


Fig. 7 Effect of negative pressure time on relative viscosity of nylon 5T/56

Fig.7为负压阶段的保温时间与相对黏度的关系图。从Fig.7可以看出,随着负压时间的延长,尼龙5T/56的相对黏度增大,这是由于负压阶段反应有利于副产物水的快速排出,促进聚合反应向相对分子质量增大的方向移动,同时反应时间延长也会使产物的相对黏度增大。在实际应用中,可通过改变负压时间来制备不同黏度的产品,满足诸如共混改性、注塑、挤出等不同的加工要求。另外,在本文中,当负压时间为2 h时,产物的相对黏度已达到2.81;而本文采用DSSP制备尼龙5T/56时,固相后聚合的反应温度为260 ℃,反应时间为6 h,产物的相对黏度仅为2.86;这充分体现了DSSP的反应温度低、周期短、能耗低、效率高等优点。

综上所述,本文确定了DSSP制备尼龙5T/56的优化工艺条件:第一预定温度为140 ℃,第二预定温度为210 ℃,升温速率为5 ℃/30 min,水蒸气压力为1.50 MPa,负压时间则依据实际需求而定。

2.2　尼龙5T/56盐的表征

2.2.1　FT-IR分析:Fig.8为喷雾干燥尼龙5T/56盐的FT-IR光谱图。从Fig.8可以看出,2000~3500 cm^{-1}之间呈现弥散的、强且宽的吸收谱带为尼龙盐中N—H的伸缩振动谱带,这是典型的尼龙盐的特征振动峰。

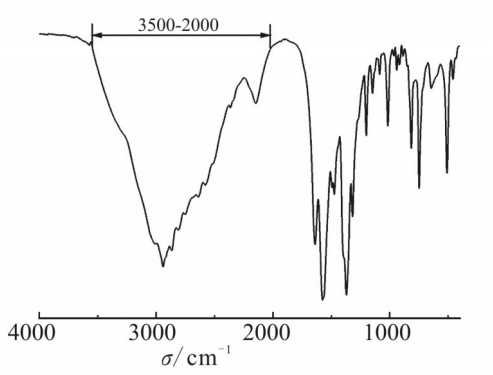
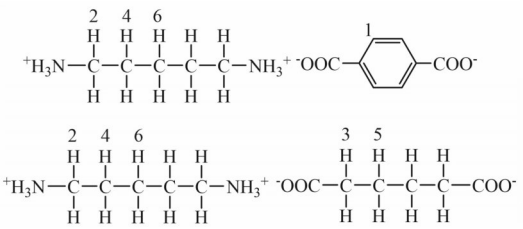


Fig. 8 FT-IR spectrum of nylon 5T/56 salt

2.2.2　^{1}H-NMR分析:Fig.9为喷雾干燥尼龙5T/56盐的^{1}H-NMR图。从Fig.9可以看出,在^{1}H-NMR中,δ7.78的质子峰(1)归属于苯环上氢原子的位移,δ2.89的质子峰(2)归属于戊二胺α-C上氢原子的位移,δ2.09的质子峰(3)归属于己二酸α-C上氢原子的位移,δ1.58的质子峰(4)归属于戊二胺β-C上氢原子的位移,δ1.45的质子峰(5)归属于己二酸β-C上氢原子的位移,δ1.32的质子峰(6)归属于戊二胺γ-C上氢原子的位移。6个质子峰的实际峰面积比为0.61:1.00: 0.40:1.01:0.40:0.51,这与理论比值0.60:1.00:0.40:1.00:0.40:0.50基本一致,表明了尼龙5T/56盐的



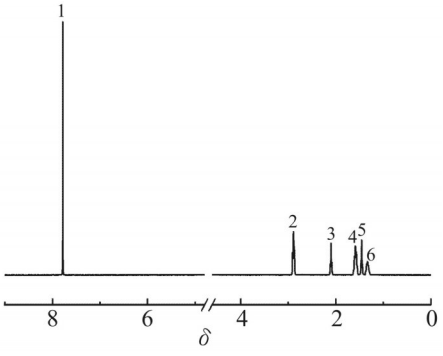


Fig. 9 ^{1}H-NMR spectrum of nylon 5T/56 salt

成功制备。

2.2.3 XRD分析：Fig.10为喷雾干燥法制备的尼龙5T盐、尼龙56盐及尼龙5T/56盐的XRD图。从Fig.10可以看出，尼龙5T盐和56盐出现了较多的尖锐衍射峰，表明2种盐的结晶较完善，结晶度较高，即晶体中原子的排列较为有序，存在的缺陷较少。与之相比，尼龙5T/56盐的衍射峰不够尖锐，存在展峰现象，表明其晶体中原子的排列较为无序，存在较多缺陷。

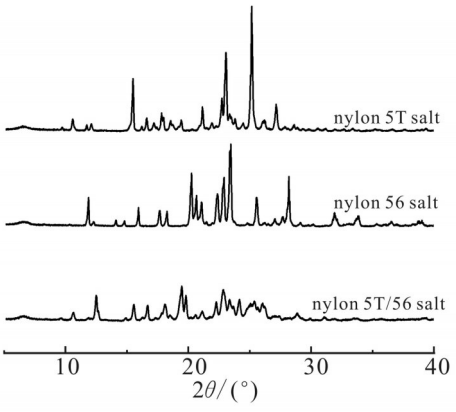


Fig. 10 XRD of nylon 5T salt, nylon 56 salt and nylon 5T/56 salt

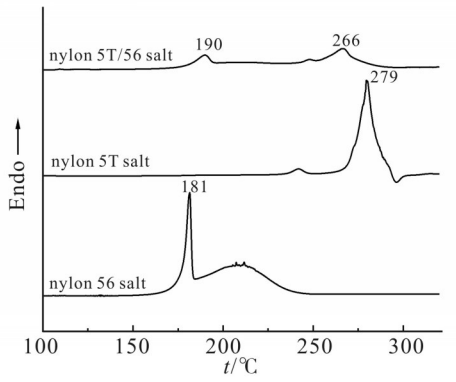


Fig. 11 DSC curves of nylon 56 salt, nylon 5T salt and nylon 5T/56 salt

2.2.4 DSC分析：Fig.11为喷雾干燥法制备的尼龙5T盐、尼龙56盐及尼龙5T/56盐的DSC升温曲线图，其熔点和热焓如Tab.2所示。从Fig.11和Tab.2可以看出，尼龙5T盐和56盐曲线上均出现了1个较为尖锐的熔融峰，峰值对应温度分别为181 ℃和279 ℃，这是2种尼龙盐的熔点。尼龙5T/56盐曲线上出现了2个熔融峰，190 ℃的熔融峰为低温组分的熔点，比尼龙56盐熔点高、热焓小；266 ℃的熔融峰为高温组分的熔点，比尼龙5T盐熔点低、热焓小。这是由于单独制备尼龙盐时，2种盐的结晶不会相互影响，故热焓较大；而制备尼龙5T/56盐时，2种盐的结晶相互影响，降低了自身的结晶完善程度，结晶度变小，热焓下降，这与XRD分析结果相一致。但是，由于对苯二甲酸中苯环在酰胺键面垂直方向的长度（0.510 nm）与己二酸四个亚甲基的长度（0.508 nm）基本相等，即使1个晶格中同时包含了这2种二元酸，它的分子结构的规整性也不会被破坏，故尼龙5T盐的引入会提高尼龙56盐的熔点（低温组分熔点变大），尼龙56盐的引入会降低尼龙5T盐的熔点（高温组分熔点变小）。

Tab. 2 Melting peaks and enthalpy of nylon 56 salt, nylon 5T salt and nylon 5T/56 salt

Sample	Melting temperature/℃	Enthalpy/(J·g^{-1})
Nylon 56 salt	181	92.5
Nylon 5T salt	279	544
Nylon 5T/56 salt	190	33.0
	266	79.2

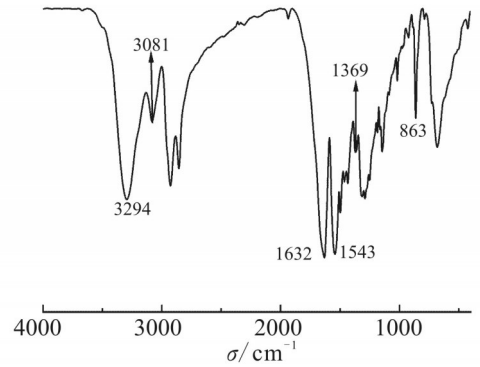


Fig. 12 FT-IR spectrum of nylon 5T/56

2.3 尼龙5T/56的表征

2.3.1 FT-IR分析：Fig.12为尼龙5T/56的FT-IR谱图。从Fig.12可以看出，3294 cm^{-1}是N—H伸缩振动峰，1632 cm^{-1}是C=O伸缩振动峰（Amide I），1543 cm^{-1}是C—N—H弯曲振动峰（Amide II），1369 cm^{-1}是C—N伸缩振动峰（Amide III），3081 cm^{-1}是N—H和C—N振动峰组合的倍频峰，863 cm^{-1}是苯环上=C—H面外弯曲振动峰。对比Fig.8可以看出：在尼龙5T/56中，3294 cm^{-1}和3081 cm^{-1}处出现了尼龙的特征吸收峰，而2000~3500 cm^{-1}处出现的尼龙盐弥散特征谱带消失，证明了尼龙5T/56的生成。

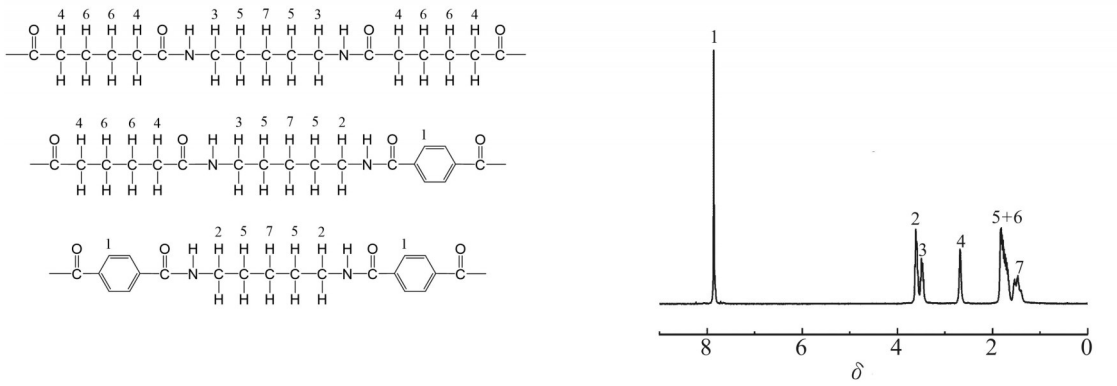


Fig. 13 ^{1}H-NMR spectrum of nylon 5T/56

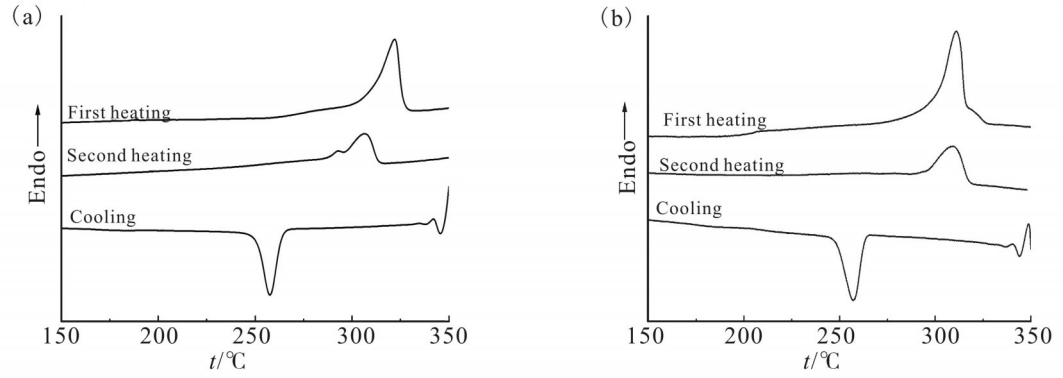


Fig. 14 DSC curves of nylon 5T/56 prepared by (a) DSSP and (b) SSP

Tab. 3 DSC results of nylon 5T/56

Sample	$T_{m,1}$/℃	$\Delta H_{m,1}$/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	$T_{m,2}$/℃	$\Delta H_{m,2}$/(J·g^{-1})
P64-DSSP	319	90.7	258	−35.8	310	30.2
P64-SSP	311	79.1	257	−34.2	309	30.0

Tab. 4 Results of mechanical properties of nylon 5T/56

Test item	Test unit	Test standard	Test result
Tensile strength	MPa	GB/T 1040-2006	85.7±2.3
Elongation at break	%		15.4±1.1
Flexural strength	MPa	GB/T 9341-2008	96.5±3.3
Flexural modulus	GPa		2.33±0.14
Notched impact strength	kJ·m^{-2}	GB/T 1043-1996	2.66±0.12

2.3.2 ^{1}H-NMR分析：Fig.13为尼龙5T/56的^{1}H-NMR谱图。从Fig.13可以看出，在^{1}H-NMR谱中，δ7.87的质子峰（1）归属于苯环上氢原子的位移；δ3.60的质子峰（2）归属于戊二胺α-C上氢原子的位移，且与该α-C相连的氨基与对苯二甲酸形成酰胺键；δ3.48的质子峰（3）归属于戊二胺α-C上氢原子的位移，且与该α-C相连的氨基与己二酸形成酰胺键；δ2.68的质子峰（4）归属于己二酸α-C上氢原子的位移；δ1.83的质子峰（5+6）归属于戊二胺β-C和己二酸β-C上氢原子的位移，由于两者的位移相差很小，致使其位移峰重叠在一起；δ1.46的质子峰（7）归属于戊二胺γ-C上氢原子的位移。6个质子峰的实际峰面积比为0.60:

0.61:0.41:0.41:1.40:0.51，这与理论比值0.60:0.60:0.40: 0.40:1.40:0.50基本一致，表明了尼龙5T/56的成功制备。

2.3.3 DSC分析：Fig.14(a)为DSSP制备的尼龙5T/56的DSC曲线。从Fig.14(a)可以看出，样品一次升温熔点和热焓为319 °C和90.7 J/g，二次升温熔点和热焓为310 °C和30.2 J/g。与一次升温相比，样品二次升温的熔点和热焓都有很明显的下降，这是因为固相聚合过程发生了链段的重排结晶，聚合时间越长，结晶完善程度越高，晶片厚度越厚，结晶度越大；而经过一次升温消除热历史再降温结晶时，由于样品的分子链刚度较大，相对分子质量较高，熔体黏度也较大，导致分子链重排运动的难度较大，结晶完善程度降低，晶片厚度变薄，结晶度变小，故熔点降低，熔融热焓变小[17]。Fig.14(b)为SSP制备的尼龙5T/56（具体制备方法如1.2.2节所示）的DSC曲线，2种方法制备的样品的熔点和热焓列于Tab.3中。从Fig.14(b)和Tab.3可以看出，采用DSSP制备的尼龙5T/56一次升温的熔点更高、热焓更大。按照王棒棒[18]的分析，在尼龙66盐的DSSP过程中，由于其反应温度低于尼龙盐和尼龙的熔点，故在聚合过程中得到的聚合物链段可以发生重排结晶，这个过程称为“边反应边结晶”的过程。与此类似，尼龙5T/56盐的DSSP过程也应该是一个“边反应边结晶”的过程，分子链排列比较规整，其晶片较厚，结晶度较大，结晶比较完善，提高了初生态尼龙5T/56的熔点和热焓。

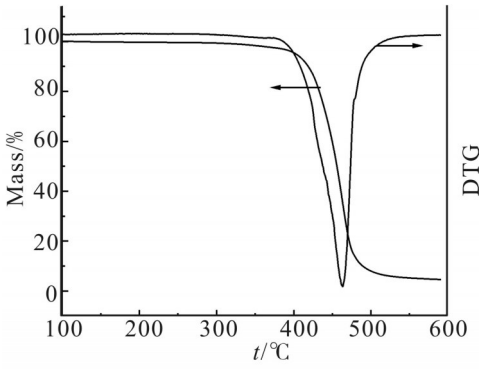


Fig. 15 TG-DTG curves of nylon 5T/56

2.3.4 TGA分析：Fig.15为尼龙5T/56的热分解曲线图。从Fig.15可以看出，尼龙5T/56在N_2氛围的分

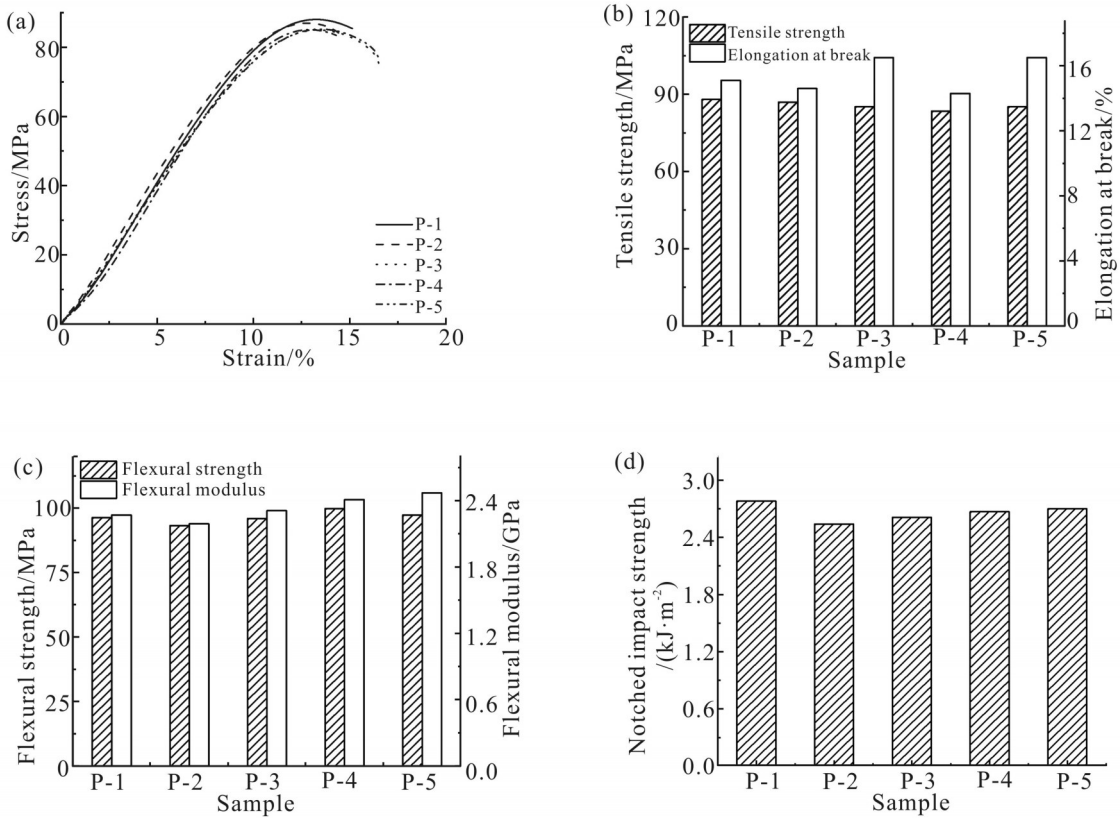


Fig. 16 Mechanical properties of nylon 5T/56: (a) stress-strain curves; (b) tensile properties; (c) flexural properties; (d) notched impact strength

解曲线很平滑,且DTG上只出现了1个峰,表明其发生了一步分解反应。样品的初始分解温度($T_{d\ 5\%}$)为403 °C,与熔点319 °C的差值大于80 °C,表明其具有很宽的温度加工区间和良好的熔融加工温度窗口。

2.3.5 力学性能分析:Fig.16为同一批次的5个尼龙5T/56样条的力学性能,测试结果列于Tab.4中。从Fig.16和Tab.4可以看出,尼龙5T/56在拉伸过程中发生了韧性断裂,拉伸强度为85.7 MPa,断裂伸长率为15.4%,弯曲强度为96.5 MPa,弯曲模量为2.33 GPa,缺口冲击强度为2.66 kJ/m^2,表现出了高的强度和一定的韧性,是一种力学性能良好的耐高温工程塑料。

3 结论

本文以喷雾干燥制备的尼龙5T/56盐为原料,利用高压固相聚合反应器、通过DSSP制备了粉末状尼龙5T/56;考察了聚合工艺对产品状态和相对黏度的影响,确定了优化的工艺条件:第一预定温度为140 ℃,第二预定温度为210 ℃,升温速率为5 ℃/30 min,水蒸气压力为1.50 MPa。由于DSSP过程中存在“边反应边结晶”的过程,故初生态产物的结晶更完善,结晶度更高,一次升温的熔点和热焓为319 ℃和90.7 J/g,高于SSP产物;但经过一次升温消除热历史后,二次升温的熔点和热焓下降较多。产品的拉伸强度为85.7 MPa,断裂伸长率为15.4%,缺口冲击强度为2.66 kJ/m^2,具有高的强度和一定的韧性。本文提供的高效制备粉末状尼龙5T/56的新方法为易溶于水的共混半芳香尼龙盐高效聚合及应用研究提供了一定的参考价值。

参考文献:

[1] Yang K J, Liu X C. Synthesis and thermal degradation mechanism of a semi- aromatic copolyamide from renewable sources[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 23: 110089.

[2] Zhang Y Y, Chen Y B, Wang M, *et al*. Preparation of high temperature resistant polyamide composite nanofiltration membranes by thermally assisted interfacial polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 687: 122020.

[3] Meng C H, Liu X C. Micro and macro analysis of physicochemical properties of bio- based semi- aromatic high temperature polyamide PA5T/56[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2022, 61: 1118-1129.

[4] Diwate A V, Tamboli A M, Ghodke S D, *et al*. New polyamides based on diacid with decanediamide and methylene groups and aromatic diamines[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 52221.

[5] Kim Y J, Yohana K E, Lee H, *et al*. Solid-state polymerization of semi- aromatic copolyamides of nylon 4T and nylon 46: composition ratio effect and thermal properties[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2012, 51: 15801-15810.

[6] 王双. 半芳香聚酰胺PA6T/66的合成工艺及性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
Wang S. A study in the synthetic technology and properties of semi- aromatic polyamide PA6T/66[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.

[7] Porfyris A D, Papaspyrides C D, Rulkens R, *et al*. Direct solid state polycondensation of tetra- and hexa-methylenediammonium terephthalate scaling up from the TGA micro- reactor to a laboratory autoclave[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 13: 1-11.

[8] Papaspyrides C D, Porfyris A D, Vouyiouka S, *et al*. Solid state polymerization in a micro- reactor: the case of poly (tetramethylene terephthalamide)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 1-14.

[9] 刘民英, 赵清香, 付鹏, 等. 一种半芳香聚酰胺PA11T及其制备方法: 中国, 104817693A[P]. 2017-05-24.

[10] 刘民英, 付鹏, 雪冰峰, 等. 用于生产耐高温尼龙的连续固相缩聚方法: 中国, 112979941 A[P]. 2021-06-18.

[11] Papaspyrides C D, Porfyris A D, Rulkens R, *et al*. The effect of diamine length on the direct solid state polycondensation of semi-aromatic nylon salts[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016, 54: 2493-2506.

[12] Hoekstra J, Rulkens R, Dijk V H K. Process for the preparation of a semi- crystalline semi- aromatic polyamide: WO, 2015/197124 A1[P]. 2015-12-30.

[13] 刘龙. PA12T“一步法”固相聚合中试工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
Liu L. Study of "one- step" solid state polymerization pilot process on PA12T[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.

[14] Liu M Y, Xue B F, Fu P, *et al*. Method for synthesizing long carbon chain semi-aromatic nylon: US, 17/477927[P]. 2021-09-17.

[15] 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.

[16] Yang K J, Guo Q, Liu Y L, *et al*. Bio- Based Pentamethylenediamine- derived semiaromatic copolyamide: controllable synthesis and discoloration mechanism[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61: 16061-16070.

[17] Theodore F N, Christopher A L, Lon J M, *et al*. Eutectic melting behavior of polyamide 10T- co- 6T and 12T- co- 6T copolyterephthalamides[J]. Polymer, 2010, 51: 2417-2425.

[18] 王棒棒. 尼龙66盐固相聚合过程、机理及产物结晶结构研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
Wang B B. Study on the process, mechanism and crystal structure of nylon 66 salt solid state polymerization[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.

Semi-Aromatic Nylon 5T/56 Prepared by Direct Solid State Polymerization

Bingfeng Xue[1,3], Ye Zhang[2,3], Hangzhuo Liu[2,3], Peng Fu[2,3], Zhe Cui[2,3], Yuancheng Zhang[2,3]
Xin Li[2,3], Xinchang Pang[2,3], Wei Zhao[2,3], Xiaomeng Zhang[2,3], Minying Liu[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: Semi- aromatic nylon is an indispensable high performance and high temperature resistant engineering plastic variety in the field of electronic and electrical engineering and automobile manufacturing. In recent years, the demand is increasing, which has attracted the attention of researchers. The large-scale production of biological pentenediamine in our country provides a solid foundation for the research and development of semi-aromatic nylon 5T copolymer. In this paper, nylon 5T/56 salt (mole ratio of 6:4) prepared by spray drying method was used as raw material to prepare bio- based semi- aromatic nylon 5T/56 by direct solid state polymerization (DSSP). Through the systematic study of polymerization conditions, the physical state of the material was controlled, then the DSSP polymerization of nylon salt was realized, and the powder polymerization product with high molecular weight was obtained. The structure of nylon 5T/56 was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy and hydrogen NMR spectroscopy. The melting point and enthalpy of the initial products are 319 ℃ and 90.7 J/g obtained by differential scanning calorimeter, respectively. The initial thermal decomposition temperature ($T_{d\ 5\%}$) is 403 ℃ measured by TG. The tensile strength is 85.7 MPa, the elongation at break is 15.4%, and the notched impact strength is 2.66 kJ/m^2. All the results show that the preparation of nylon 5T/56 by DSSP has the characteristics of low reaction temperature, short period, good product color and comprehensive properties, which provides a certain reference for the development of efficient polymerization technology of water- soluble blending semi-aromatic nylon salt.

Keywords: bio-based nylon 5T/56; direct solid state polymerization; polymerization conditions; properties