

“十三五”国家重点出版物出版规划项目



高性能高分子材料丛书

长碳链聚酰胺制备、改性 及应用关键技术

董 侠 王笃金 著



科学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

高性能高分子材料丛书

长碳链聚酰胺制备、改性 及应用关键技术

董 侠 王笃金 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为“高性能高分子材料丛书”之一。全书主要围绕酰胺基团亚甲基链段大于10的聚酰胺材料的聚合关键技术、改性技术以及应用关键技术展开,首先介绍长碳链聚酰胺的历史及概述,然后分章节分别介绍长碳链聚酰胺的原料及其制备方法、脂肪族长碳链聚酰胺的制备方法、长碳链聚酰胺的结构与性能、长碳链聚酰胺的改性、长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及热塑性弹性体、新型长碳链聚酰胺(半芳香族长碳链聚酰胺、长碳链透明聚酰胺及其他新型长碳链聚酰胺),最后一章介绍长碳链聚酰胺加工成型技术。

本书可为从事高性能高分子材料,特别是长碳链聚酰胺基础研究的科研工作者、技术开发人员以及高等院校师生提供参考和指导。

图书在版编目(CIP)数据

长碳链聚酰胺制备、改性及应用关键技术 / 董侠, 王笃金著. —北京: 科学出版社, 2019.1

(高性能高分子材料丛书 / 蹇锡高总主编)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-056830-4

I. ①长… II. ①董… ②王… III. ①碳链高聚物-聚酰胺-研究 IV. ①O632

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第048334号

丛书策划: 翁靖一

责任编辑: 翁靖一 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年1月第一版 开本: 720×1000 1/16

2019年1月第一次印刷 印张: 21 1/2

字数: 416 000

定价: 138.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



高性能高分子材料丛书

编 委 会

学 术 顾 问：毛炳权 曹湘洪 薛群基 周 廉 徐惠彬

总 主 编：蹇锡高

常务副总主编：张立群

丛书副总主编(按姓氏汉语拼音排序)：

陈祥宝 李光宪 李仲平 瞿金平 王锦艳 王玉忠

丛 书 编 委(按姓氏汉语拼音排序)：

董 侠 傅 强 高 峡 顾 宜 黄发荣 黄 昊

姜振华 刘孝波 马 劲 王笃金 吴忠文 武德珍

解孝林 杨 杰 杨小牛 余木火 翟文涛 张守海

张所波 张中标 郑 强 周光远 周 琼 朱 锦

总 序

自 20 世纪初, 高分子概念被提出以来, 高分子材料越来越多地走进人们的生活, 成为材料科学中最具代表性和发展前途的一类材料。我国是高分子材料生产和消费大国, 每年在该领域获得的授权专利数量已经居世界第一, 相关材料应用的研究与开发也如火如荼。高分子材料现已成为现代工业和高新技术产业的重要基石, 与材料科学、信息科学、生命科学和环境科学等前瞻领域的交叉与结合, 在推动国民经济建设、促进人类科技文明的进步、改善人们的生活质量等方面发挥着重要的作用。

国家“十三五”规划显示, 高分子材料作为新兴产业重要组成部分已纳入国家战略性新兴产业发展规划, 并将列入国家重点专项规划, 可见国家已从政策层面为高分子材料行业的大力发展提供了有力保障。然而, 随着尖端科学技术的发展, 高速飞行、火箭、宇宙航行、无线电、能源动力、海洋工程技术等的飞跃, 人们对高分子材料提出了越来越高的要求, 高性能高分子材料应运而生, 作为国际高分子科学发展的前沿, 应用前景极为广阔。高性能高分子材料, 可替代金属作为结构材料, 或用作高级复合材料的基体树脂, 具有优异的力学性能。这类材料是航空航天、电子电气、交通运输、能源动力、国防军工及国家重大工程等领域的重要材料基础, 也是现代科技发展的关键材料, 对国家支柱产业的发展, 尤其是国家安全的保障起着重要或关键的作用, 其蓬勃发展对国民经济水平的提高也具有极大的促进作用。我国经济社会发展尤其是面临的产业升级以及新产业的形成和发展, 对高性能高分子功能材料的迫切需求日益突出。例如, 人类对环境和石化资源枯竭日益严重的担忧, 必将有力地促进高效分离功能的高分子材料、生态与环境高分子材料的研发; 近 14 亿人口的健康保健水平的提升和人口老龄化, 将对生物医用材料和制品有着内在的巨大需求; 高性能柔性高分子薄膜使电子产品发生了颠覆性的变化; 等等。不难发现, 当今和未来社会发展对高分子材料提出了诸多新的要求, 包括高性能、多功能、节能环保等, 以上要求对传统材料提出了巨大的挑战。通过对传统的通用高分子材料高性能化, 特别是设计制备新型高性能高分子材料, 有望获得传统高分子材料不具备的特殊优异性质, 进而有望满足未来社会对高分子材料高性能、多功能化的要求。正因为如此, 高性能高分子材料的基础科学研究和应用技术发展受到全世界各国政府、学术界、工业界的高度重视, 已成为国际高分子科学发展的前沿及热点。

因此，对高性能高分子材料这一国际高分子科学前沿领域的原理、最新研究进展及未来展望进行全面、系统地整理和思考，形成完整的知识体系，对推动我国高性能高分子材料的大力发展，促进其在新能源、航空航天、生命健康等战略新兴领域的应用发展，具有重要的现实意义。高性能高分子材料的大力发展，也代表着当代国际高分子科学发展的主流和前沿，对实现可持续发展具有重要的现实意义和深远的指导意义。

为此，我接受科学出版社的邀请，组织活跃在科研第一线的近三十位优秀科学家积极撰写“高性能高分子材料丛书”，内容涵盖了高性能高分子领域的主要研究内容，尽可能反映出该领域最新发展水平，特别是紧密围绕着“高性能高分子材料”这一主题，区别于以往那些从橡胶、塑料、纤维的角度所出版过的相关图书，内容新颖、原创性较高。丛书邀请了我国高性能高分子材料领域的知名院士、“973”项目首席科学家、教育部“长江学者”特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者等专家亲自参与编著，致力于将高性能高分子材料领域的基本科学问题，以及在多领域多方面应用探索形成的原始创新成果进行一次全面总结、归纳和提炼，同时期望能促进其在相应领域尽快实现产业化和大规模应用。

本套丛书于2018年获批为“十三五”国家重点出版物出版规划项目，具有学术水平高、涵盖面广、时效性强、引领性和实用性突出等特点，希望经得起时间和行业的检验。并且，希望本套丛书的出版能够有效促进高性能高分子材料及产业的发展，引领对此领域感兴趣的广大读者深入学习和研究，实现科学理论的总结与传承，科技成果的推广与普及传播。

最后，我衷心感谢积极支持并参与本套丛书编审工作的陈祥宝院士、李仲平院士、瞿金平院士、王玉忠院士、张立群教授、李光宪教授、郑强教授、王笃金研究员、杨小牛研究员、余木火教授、解孝林教授、王锦艳教授、张守海教授等专家学者。希望本套丛书的出版对我国高性能高分子材料的基础科学研究和大规模产业化应用及其持续健康发展起到积极的引领和推动作用，并有利于提升我国在该学科前沿领域的学术水平和国际地位，创造新的经济增长点，并为我国产业升级、提升国家核心竞争力提供该学科的理论支撑。



中国工程院院士
大连理工大学教授

前 言

随着石油化工、煤化工、生物化工等技术的不断进步,以及汽车工业、家用电器、航空航天、信息技术等产业发展的需求导向,越来越多的高分子材料品种被创造出来,并逐步得到实际应用。这其中,高性能工程塑料、可降解高分子材料、生物基高分子材料等是典型代表。以工程塑料的重要品种聚酰胺为例,除了传统的尼龙 6(PA6)、尼龙 66(PA66)外,尼龙 11(PA11)、尼龙 12(PA12)、尼龙 1012(PA1012)、尼龙 1212(PA1212)等长碳链聚酰胺树脂发展迅速且在多个工业领域得到应用。

长碳链聚酰胺除具有一般聚酰胺的若干通性外,还具有相对密度小、吸水率低、尺寸稳定性好、耐药品性优良、电性能良好、耐腐蚀、耐磨损、质地坚韧、抗疲劳和耐低温性能突出等特点,广泛应用于汽车、通信、机械、电子电气、轻纺等领域。较之普通聚酰胺,长碳链聚酰胺材料的附加值高,是目前国内外聚酰胺材料的重点发展方向。近年来,国家对长碳链聚酰胺材料开发和应用的支持、产业界的关注,使得我国具有自主知识产权的长碳链聚酰胺材料从制备、加工到应用等领域都得到了长足的发展,这既源于其原材料长碳链二元酸的技术创新(如微生物发酵法制备二元酸),又与聚合工艺的进步密不可分,也得益于长碳链聚酰胺结构-性能关系、加工成型技术以及应用评价研究的不断深入。

本书瞄准长碳链聚酰胺材料的发展趋势,基于作者十多年来对这一材料的聚合技术开发、结构-性能关系研究、加工改性和应用探索,并结合承担国家科技计划项目过程中对长碳链聚酰胺上下游产业融合的了解,聚集了该领域诸多创新研究成果。全书共 8 章,涵盖长碳链聚酰胺聚合单体、脂肪族长碳链聚酰胺、芳香族长碳链聚酰胺、长碳链聚酰胺弹性体、长碳链聚酰胺结构-性能关系以及加工改性等多个方面,大部分内容源自作者所在课题组研究生的学位论文,部分素材来源于国内外公开发表的期刊论文和学术著作等,以及作者在这一领域多年的研究积累。

本书由董侠和王笃金整体策划编写、修改定稿和全面审校。在此特别感谢科研团队中王莉莉、高昀璠、朱平、曹诣宇、赵莹、周勇、刘学新等同志的科研贡献和支持,也要感谢王莉莉、刘欣然、来悦、朱平、李璇、戚顺新、黄淼铭、王骏文等对本书的资料收集、整理和成稿的重要贡献。为了尽可能做到全书脉络清晰,易于理解,并尽力反映出该领域的先进水平,我们也总结了国内外相关从业人员的前沿成果,在此向相关作者表示感谢。本书专业特色鲜明、内容翔实,希

望为从事长碳链聚酰胺研究、开发和加工应用的人员和企事业单位提供参考。

本书撰写过程中得到了“高性能高分子材料丛书”总主编蹇锡高院士及编委会专家的鼓励和指导，在此深表感谢；责任编辑翁靖一女士在本书的组织和编写过程中付出了巨大的努力，在此特别致谢。此外，感谢科学出版社的相关领导和编辑对本书出版的支持和帮助！

最后，诚挚感谢国家重点研发计划项目(特种高性能工程塑料产业化技术研究，编号：2017YFB0307600)、国家重点研发计划项目课题(长碳链聚酰胺专用树脂关键技术及其应用开发，编号：2017YFB0307604)、国家自然科学基金面上项目(长碳链聚酰胺及其合金的晶型转变与酰胺交换反应机理研究，编号：21574140)、国家科技支撑计划项目课题(长碳链聚酰胺树脂及柔性合金制备与应用关键技术研究，编号：2013BAE02B02)对作者长期从事长碳链聚酰胺基础研究和应用技术开发的支持，由此形成了本书成果并得以出版发行。

限于时间和精力，书中难免有疏漏或不妥之处，敬请广大读者批评指正。

作者

2018年11月

于中国科学院化学研究所

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 背景	1
1.2 长碳链聚酰胺简介	1
1.2.1 长碳链聚酰胺开发历史和现状	1
1.2.2 微生物发酵来源单体的长碳链聚酰胺	2
1.2.3 长碳链聚酰胺种类	4
参考文献	5
第 2 章 长碳链聚酰胺的原料及其制备方法	6
2.1 AB 型长碳链聚酰胺原料的制备	6
2.1.1 PA11 原料及制备方法	6
2.1.2 PA12 原料及制备方法	11
2.1.3 PA13 原料及制备方法	16
2.1.4 其他 AB 型长碳链聚酰胺	18
2.2 AABB 型长碳链聚酰胺原料的制备	18
2.2.1 十二碳二元酸(胺)的制备	20
2.2.2 十三碳二元酸(胺)的制备	23
2.2.3 癸二酸(胺)的制备	25
2.2.4 其他长碳链二元酸的制备	26
2.3 其他(长碳链)聚酰胺原料的制备	27
2.3.1 碳链较短的二元酸(胺)的制备	27
2.3.2 透明长碳链聚酰胺原料制备	32
2.3.3 耐高温长碳链聚酰胺原料制备	36
参考文献	42
第 3 章 脂肪族长碳链聚酰胺的制备方法	46
3.1 AB 型长碳链聚酰胺	46
3.1.1 PA11 的制备方法与工艺	46
3.1.2 PA12 的制备方法与工艺	49
3.2 AABB 型长碳链聚酰胺	55
3.2.1 PA610 的制备方法与工艺	55

3.2.2	PA612 的制备方法与工艺	57
3.2.3	PA1010 的制备方法与工艺	58
3.2.4	PA1012 的制备方法与工艺	59
3.2.5	PA1013 的制备方法与工艺	60
3.2.6	PA1014 的制备方法与工艺	62
3.2.7	PA1111 的制备方法与工艺	62
3.2.8	PA1212 的制备方法与工艺	63
3.2.9	PA1311 的制备方法与工艺	64
3.2.10	PA1414 的制备方法	66
	参考文献	67
第 4 章	长碳链聚酰胺的结构与性能	69
4.1	聚酰胺的链结构	69
4.2	聚酰胺的晶体结构	70
4.3	聚酰胺的晶型转变现象	73
4.3.1	聚酰胺的 Brill 转变	73
4.3.2	Brill 转变的研究手段	74
4.3.3	影响 Brill 转变温度的因素和调控方法	76
4.4	聚酰胺的结晶与熔融	79
4.4.1	聚酰胺的结晶	79
4.4.2	聚酰胺多重熔融现象	81
4.5	长碳链聚酰胺的宏观性能	82
4.6	不同种类长碳链聚酰胺的特性	83
4.7	长碳链聚酰胺在外场下的微观结构演变与宏观性能的关系	87
4.7.1	长碳链聚酰胺在拉伸外场下的微观结构演变	87
4.7.2	长碳链聚酰胺合金在拉伸外场下的微观结构演变	99
4.7.3	长碳链聚酰胺在温度场下的微观结构演变	119
4.7.4	复杂流场下流动诱导的 PA1012 的结晶和取向	123
	参考文献	141
第 5 章	长碳链聚酰胺的改性	149
5.1	增强长碳链聚酰胺	149
5.1.1	纳米复合材料	149
5.1.2	纤维增强长碳链聚酰胺	157
5.2	增韧长碳链聚酰胺	158
5.2.1	橡胶	158
5.2.2	热塑性弹性体	158
5.2.3	聚烯烃	159

5.3	导电长碳链聚酰胺	159
5.3.1	导电高分子复合	159
5.3.2	导电填料复合	164
5.4	阻燃长碳链聚酰胺	165
5.5	阻隔长碳链聚酰胺	167
5.6	长碳链聚酰胺共混物	169
5.6.1	长碳链聚酰胺/聚酰胺合金	169
5.6.2	长碳链聚酰胺/其他工程塑料	181
5.7	长碳链聚酰胺用加工助剂	182
5.7.1	稳定剂	182
5.7.2	成核剂	185
5.7.3	润滑剂	185
	参考文献	186
第 6 章	长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及热塑性弹性体	191
6.1	长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及热塑性弹性体简介	191
6.2	长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及其热塑性弹性体的发展历程与研究进展	193
6.2.1	国外发展历程与研究进展	193
6.2.2	国内研究现状	195
6.3	长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及其热塑性弹性体的应用	195
6.4	AB 型长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及其热塑性弹性体进展	196
6.4.1	AB 型长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及其热塑性弹性体的合成	196
6.4.2	软硬段分子量对机械力学性能的影响	199
6.4.3	聚集态结构及其在外场下的演化	200
6.4.4	其他研究	204
6.4.5	PA12 基嵌段共聚物本征型抗静电助剂	205
6.4.6	PA11 基嵌段共聚物的结构与性能	206
6.5	AABB 型长碳链聚酰胺基嵌段共聚物及其热塑性弹性体的研究进展	207
6.5.1	PA1012 基嵌段共聚物的结构与性能	207
6.5.2	PA1010 基嵌段共聚物的结构与性能	226
6.5.3	PA1212 基嵌段共聚物的结构与性能	227
	参考文献	228
第 7 章	新型长碳链聚酰胺	235
7.1	半芳香族长碳链聚酰胺	235

7.1.1	耐热型聚酰胺概述	235
7.1.2	半芳香族长碳链耐热型聚酰胺的制备原理与技术	246
7.2	长碳链透明聚酰胺	257
7.2.1	长碳链透明聚酰胺的分类	258
7.2.2	长碳链透明聚酰胺的合成	264
7.2.3	长碳链透明聚酰胺的加工工艺	272
7.2.4	长碳链透明聚酰胺的结构与性能	278
7.2.5	长碳链透明聚酰胺的应用	283
7.3	其他新型长碳链聚酰胺	285
7.3.1	主链含氮杂环长碳链聚芳酰胺	285
7.3.2	主链含噻吩结构的长碳链聚酰胺	287
7.3.3	主链含萘环结构的长碳链聚酰胺	288
7.3.4	主链含氧化膦结构的长碳链聚酰胺	291
7.3.5	新型生物基长碳链聚酰胺	293
7.3.6	星型长碳链聚酰胺	296
	参考文献	301
第8章	长碳链聚酰胺加工成型技术	307
8.1	长碳链聚酰胺加工特性	307
8.1.1	长碳链聚酰胺吸水性对加工的影响	307
8.1.2	长碳链聚酰胺的熔融流动性	308
8.1.3	长碳链聚酰胺的成型收缩性	310
8.2	长碳链聚酰胺加工成型方法	311
8.2.1	注塑成型	311
8.2.2	微型注塑成型	314
8.2.3	长碳链聚酰胺挤出成型	314
8.2.4	长碳链聚酰胺吹膜成型	316
8.2.5	长碳链聚酰胺熔融纺丝	320
	参考文献	327
	关键词索引	329



1.1 背 景

聚酰胺是指分子主链中含有酰胺基团($-\text{CONH}-$)的一类高性能聚合物,俗称尼龙,该俗称得名于杜邦公司 20 世纪首先实现工业化后的商品名称。作为五大工程塑料之首,聚酰胺材料分子间/分子内的氢键相互作用和结晶特性使其具有优异的机械强度及耐磨、耐化学溶剂等性能,因此,聚酰胺通常以塑料制件、管材、薄膜、纤维、粉末、黏合剂和涂料等形式广泛应用于电子电器、汽车和航空航天等领域。然而,聚酰胺也存在明显缺陷,如高吸水率引起的尺寸不稳定性和低温韧性差等,这大大限制了其在特殊场合的应用及使用期限。长碳链聚酰胺的出现则弥补了普通聚酰胺的上述缺点。

长碳链聚酰胺是相邻酰胺基团之间亚甲基数量大于 10 的聚酰胺品种,较长的亚甲基链和极性酰胺基团使其兼具聚烯烃和聚酰胺的双重特性。长碳链聚酰胺的柔性亚甲基链使其具有韧性良好、吸水率低、尺寸稳定性好、耐低温冲击和介电性能优良等独特优势,在汽车、电子电器、航空航天、输油输醇等领域有重要应用,成为国内外重要的研究与开发领域。

1.2 长碳链聚酰胺简介

1.2.1 长碳链聚酰胺开发历史和现状

长碳链聚酰胺的典型代表为尼龙 11(PA11)和尼龙 12(PA12)。PA11 单体合成以蓖麻油为原料,通过酯交换、裂解、水解、溴化和胺化等工艺制备。1935 年,PA11 由 W. H. Carothers 首次在实验室实现合成,20 世纪 50 年代实现工业化生产,目前较大的生产厂家有法国 Arkema 公司、日本东丽公司等。我国对 PA11 研发的探索始于 20 世纪 60 年代,1987 年,北京市化学工业研究院开始试制 PA11,虽然后续完成了小试,1998 年完成了千吨级扩试,但是依然无法实现工业化生产。原华北工学院(现已更名为中北大学)在 90 年代开始研制 PA11,1996 年进行鉴定,完成中试生产。另

外, 郑州大学、中国科学院长春应用化学研究所等单位先后进行了 PA11 的小试合成和扩试生产, 但较低的技术水平和较高的生产成本使该工作最终中断^[1,2]。

PA12 的亚甲基密度与 PA11 接近, 性能相似, 其制备原料有丁二烯和环己酮两类。1966 年由瑞士 Emser Werke 公司与德国 Hüls 公司 (Hüls 公司经过兼并重组成为 Evonik 公司的一部分) 以丁二烯为原料实现了 PA12 的工业化制备。英国 BP Chemicals 公司在 1969 年研发了以环己酮为原料制备 PA12 的方法, 后来日本宇部兴产株式会社 (以下简称日本宇部) 利用此方法进行工业化生产。在中国, 1977 年江苏淮阴化工研究院和上海市合成树脂研究所以丁二烯为原料开展了 PA12 的制备工作, 巴陵石油化工有限公司 (以下简称巴陵石化) 在 1989 年以环己酮为原料进行了 PA12 小试合成, 但未能实现工业化^[3]。

上述两种聚酰胺是长碳链聚酰胺的重要品种, 但因为合成路线复杂、缺乏核心技术, 至今国内未实现工业化生产, 因此, 国内主要依赖国外进口 PA11 和 PA12。

微生物发酵法制备长碳链二元酸技术的出现为长碳链聚酰胺单体的生产开辟了新途径, 中国和日本对该方法的研究位于国际领先地位。20 世纪 70 年代前, 各国对微生物发酵法处于理论研究阶段, 70 年代, 日本十三碳二元酸实现小规模工业化生产^[4]。1998 年, 我国成功合成出 PA1212, 该长碳链聚酰胺二元酸单体是中国科学院微生物研究所 (以下简称中科院微生物所) 采用微生物发酵法制备的, 其将石油副产物正构烷烃通过发酵转化为长碳链二元酸^[5,6]。该方法开辟了一条制备长碳链聚酰胺的新途径, 经多年努力, 目前我国已成功开发出多种长碳链聚酰胺并实现工业化生产, 如 PA1012 和 PA1212 等, 其性能指标与 PA11 和 PA12 相当, 这些是我国拥有自主知识产权的长碳链聚酰胺品种, 打破了长期以来跨国公司对我国长碳链聚酰胺需求的垄断。

目前国内聚酰胺工程塑料消费量约为 40 万吨, 其中长碳链聚酰胺为 3 万~4 万吨, 约占 10%。随着汽车和电子电器等行业的发展, 长碳链聚酰胺的需求量将会增大。因此, 扩大微生物发酵来源单体的长碳链聚酰胺规模化生产, 拓展其在汽车和电子电器等行业的应用是我国长碳链聚酰胺未来的研究重点, 同时长碳链聚酰胺必将朝着高性能化和可持续发展方向迈进。

1.2.2 微生物发酵来源单体的长碳链聚酰胺

长碳链二元酸 (DC_n) 作为聚酰胺单体在自然界中并不单独存在, 目前该单体的来源有三种: 植物油裂解 (蓖麻油、菜籽油和蒜头果油)、化学合成和微生物发酵。植物油裂解法原料来源有限, 产品纯度低。化学合成法需要在高温、高压和催化剂等严苛条件下进行, 工艺复杂, 产率低, 生产成本低, 同时产生大量副产物, 严重污染环境。

我国以微生物发酵法制备长碳链二元酸的技术源于中科院微生物所。借助假

丝酵母菌的强氧化能力和细胞内酶的催化作用,在常温常压下,将轻蜡油中的正构烷烃($C_{10}\sim C_{14}$)两端甲基氧化为端羧基^[7],如十二碳二元酸,工艺流程见图 1.1。该方法制备工艺简单、条件温和、成本低且环境友好,是一种生产长碳链聚酰胺单体的新型绿色化学方法。高产菌株的培育及石油中丰富的正构烷烃使我国成为利用发酵法生产长碳链二元酸的大国。

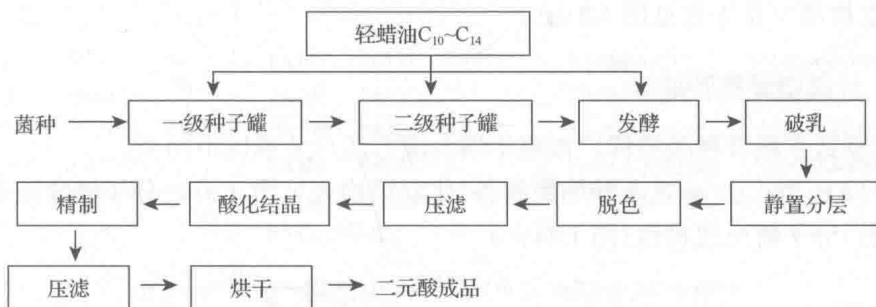


图 1.1 采用微生物发酵法制备长碳链二元酸流程图

以微生物发酵来源十二碳二元酸制备偶偶长碳链聚酰胺树脂的化学反应如图 1.2(a)所示。微生物发酵生产的二元酸经过氧化和加氢反应得到二元胺,二元

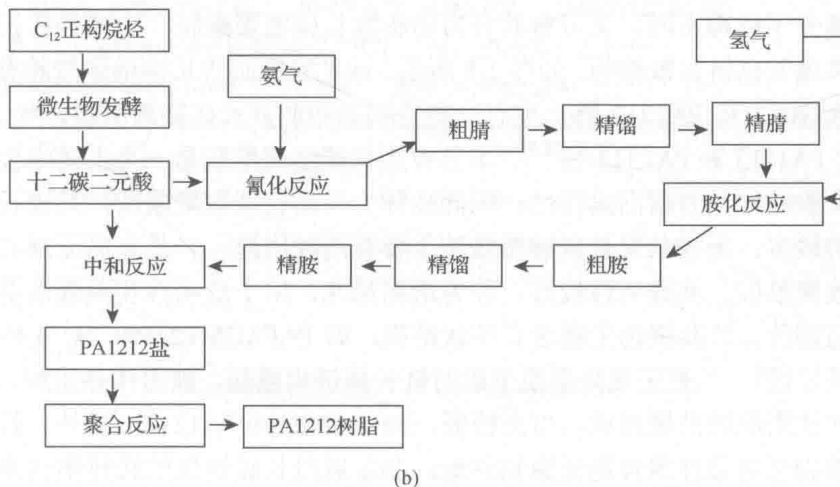
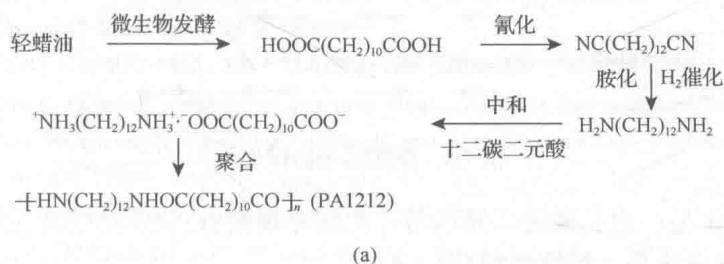


图 1.2 合成 PA1212 主要化学反应(a)和国产 PA1212 树脂制备工艺(b)

酸和二元胺中和生成长碳链聚酰胺盐，经过聚合制备成长碳链聚酰胺初生料。为了使长碳链聚酰胺高性能化，满足后续使用要求，初生料需要在玻璃化转变温度和熔融温度之间进行固相增黏，得到具有不同分子量的长碳链聚酰胺树脂。另外，为了满足特殊的使用需求，可以在树脂中加入改性剂或填充剂，通过再加工处理获得具有高强度、耐高温性能的高性能长碳链聚酰胺树脂。国产长碳链聚酰胺 PA1212 树脂制备工艺见图 1.2(b)。

1.2.3 长碳链聚酰胺种类

长碳链聚酰胺种类多样，按照不同合成方法可分成以下两类。

(1) AB 型：由 ω -氨基酸缩聚制备(化学结构式见图 1.3)，分子链酰胺基团同向排列，分子链呈现极性(图 1.4)。

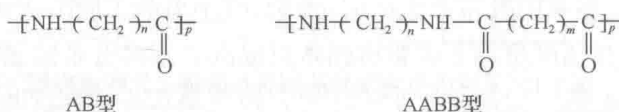


图 1.3 AB 和 AABB 型长碳链聚酰胺化学结构式

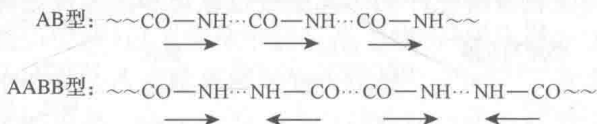


图 1.4 酰胺基团的排列

(2) AABB 型：由长碳链二元胺与二元酸缩聚制备(化学结构式见图 1.3)，邻近酰胺基团反向排列，极性抵消(图 1.4)。

按照分子结构不同，又可将其分为脂肪族长碳链聚酰胺、半芳香族长碳链聚酰胺及共聚长碳链聚酰胺等，如图 1.5 所示。常见的脂肪族长碳链聚酰胺有 PA11、PA12、PA1012 和 PA1212 等，也有一些特别的脂肪族长碳链聚酰胺，如 PA13、PA1111、PA1113 和 PA1313 等^[8,9]。半芳香族长碳链聚酰胺是一类主链中含有芳环结构的聚酰胺，具有耐高温特性，因此被称为高温长碳链聚酰胺。共聚长碳链聚酰胺种类较多，无规共聚长碳链聚酰胺主要有两种用途：一是非晶无规共聚长碳链脂环族聚酰胺，其透明性较好，称为透明尼龙，用于透明性和美观性要求较高的结构与部件。该共聚物主链含有环状结构，如 PAPACM12(PACM: 4,4'-二氨基二环己基甲烷)。二是无规共聚线型脂肪链长碳链聚酰胺，被用作热熔胶，由不同种类脂肪族聚酰胺共聚而成，熔点较低，如 PA6/PA66/PA1212。另外，长碳链聚酰胺低聚物可与柔性聚合物低聚物共聚，制备嵌段长碳链聚酰胺热塑性弹性体，其中硬段为长碳链聚酰胺，软段可以为聚醚或者聚酯链段，常见的长碳链聚酰胺

弹性体有聚醚酰胺弹性体,其弹性可通过调节软硬段比例有效调控^[10,11]。



图 1.5 长碳链聚酰胺分类

参 考 文 献

- [1] 张庆新, 莫志深. 尼龙 11 结构与性能的研究进展. 高分子通报, 2001, (6): 27-37.
- [2] Martino L, Basilissi L, Farina H, et al. Bio-based polyamide 11: synthesis, rheology and solid-state properties of star structures. European Polymer Journal, 2014, 59: 69-77.
- [3] 周应学, 胡国胜. 长碳链尼龙 11、12 和 1212 的开发应用. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(2): 25-28.
- [4] Shio I, Uchio R. Microbial production of long-chain dicarboxylic acids from *n*-alkanes: Part II. Production by *Candida cloacae* mutant unable to assimilate dicarboxylic acid. Agricultural and Biological Chemistry, 1972, 36(3): 426-433.
- [5] 陈远童. 生物合成长链二元酸新产业的崛起. 生物加工过程, 2007, 5(4): 1-4.
- [6] 陈远童. 微生物发酵生产长链二元酸. 精细与专用化学品, 1999, 3(4): 21-23.
- [7] 诸葛健, 徐成勇. 发酵法生产长链二元酸研究进展. 生物工程进展, 2002, 22(2): 66-69.
- [8] 黄越. 新型长烷基链偶偶/奇偶尼龙的合成、结晶. 上海: 上海交通大学, 2004.
- [9] 张成贵. 石油发酵尼龙 1212 的结构与性能表征. 郑州: 郑州大学, 2003.
- [10] Song Y, Yamamoto H, Nemoto N. Segmental orientations and deformation mechanism of poly(ether-block-amide) films. Macromolecules, 2004, 37(16): 6219-6226.
- [11] 朱平. 长碳链聚酰胺-聚醚嵌段共聚物:合成与结构性能关系研究. 北京: 中国科学院化学研究所, 2017.