

DOI:10.13475/j.fzxb.20200908307

生物基聚酰胺 56 纤维的热降解动力学及其热解产物

杨婷婷^{1,2}, 高远博^{1,2}, 郑毅³, 王学利⁴, 何勇^{1,2,4}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 3. 上海凯赛生物技术股份有限公司, 上海 201203; 4. 东华大学 纺织科技创新中心, 上海 201620)

摘 要 生物基聚酰胺 56(PA56)纤维是由生物基 1,5-戊二胺和石油基 1,6-己二酸聚合制备而成的新型生物基材料。为探究生物基 PA56 纤维的热稳定性,分别在氮气氛围中测定其在不同升温速率下的热降解过程,并计算其热降解动力学参数,同时分析了生物基 PA56 纤维在热降解过程中的主要热降解气相产物。结果表明:生物基 PA56 纤维的热失重曲线及热降解动力学参数对升温速率具有显著依赖性,采用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Coasts-Redfern 法获得的生物基 PA56 纤维的活化能分别为 235.00、217.23 和 232.18 kJ/mol,可推测其热降解机制为 F1 型,热降解过程中产生的主要气相产物为 CO₂、环戊酮和 1,5-戊二胺。

关键词 生物基聚酰胺 56 纤维; 热稳定性; 热降解动力学; 热降解动力学参数; 热解气相产物

中图分类号:TS 151 文献标志码:A

Thermal degradation kinetics and pyrolysis products of bio-based polyamide 56 fiber

YANG Tingting^{1,2}, GAO Yuanbo^{1,2}, ZHENG Yi³, WANG Xueli⁴, HE Yong^{1,2,4}

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Cathay Biotech Inc., Shanghai 201203, China; 4. Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract Bio-based polyamide 56 (PA56) fiber was prepared by bio-based 1,5-pentanediamine and petroleum-based 1,6-adipic acid. In order to explore the thermal stability of the new type of bio-based material, the thermal degradation process of the bio-based PA56 fiber were measured under nitrogen at different heating rates, and the thermal degradation kinetic parameters were calculated. In addition, the main pyrolysis gas phase products of bio-based PA56 fiber in the thermal degradation process were analyzed. The results show that the thermal weight loss curve and kinetic parameters of bio-based polyamide 56 fiber are dependent on the heating rates. The activation energy of bio-based PA56 fiber obtained by Kissinger method, Flynn-Wall-Ozawa method and Coasts-Redfern method are 235.00, 217.23 and 232.18 kJ/mol, respectively, suggesting that the thermal degradation mechanism is F1 type. The main pyrolysis gas phase products are CO₂, cyclopentanone and 1,5-pentanediamine in the thermal degradation process.

Keywords bio-based polyamide 56 fiber; thermal stability; thermal degradation kinetics; thermal degradation kinetic parameter; pyrolysis gas phase product

近年来,从可再生资源出发制备生物基 1,5-戊二胺的产业化技术已日渐成熟,并由生物基 1,5-戊

二胺和石油基 1,6-己二酸聚合制备了新型生物基奇偶聚酰胺——聚酰胺 56(PA56)。PA56 具有和

收稿日期:2020-09-30 修回日期:2020-12-23

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309400)

第一作者:杨婷婷(1995—),女,博士生。主要研究方向为生物基聚酰胺聚合与成形动力学机制。

通信作者:何勇(1972—),男,研究员,博士。主要研究方向为生物基纤维的制备及其性能。E-mail: yhe@dhu.edu.cn。

聚酰胺 66 (PA66) 相当的热性能、力学性能及加工性能, 可通过注塑、吹膜、熔融纺丝等方式加工成形, 有望应用于工程塑料、薄膜及纤维领域, 具有非常广阔的应用前景^[1-3]。另外, 生物基 PA56 纤维还具有吸湿性能优异、手感良好及可染性能极佳等特性, 有望在纺织行业替代传统的石油基聚酰胺 6 (PA6) 及 PA66。

热稳定性是材料的重要基本性能, 研究材料的热稳定性对其制备、加工及应用至关重要^[4]。目前, 对聚合物热降解的研究主要聚集在热降解机制、热降解过程中热解气相产物的分析。常用的测试方法主要有热重 (TGA)、热重红外联用 (TG-IR) 及气相色谱质谱联用 (Py-GC/MS)^[5-7] 技术。利用 TGA 技术可研究聚合物降解动力学, Py-GC/MS 及 TG-IR 技术可直接得到聚合物降解过程中的热解气相物质相关信息^[8-10]。

生物基 PA56 纤维作为新型材料, 其热稳定性还有待深入研究。鉴于此, 本文利用 TGA 分别测定了不同升温速率下生物基 PA56 纤维的热降解过程, 结合 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法及 Coasts-Redfern 法 3 种不同的计算方式, 计算了生物基 PA56 纤维热降解动力学参数, 推测生物基 PA56 纤维降解机制。同时通过 Py-GC/MS 及 TG-IR 联用技术系统解析了生物基 PA56 纤维热解过程中的气相裂解产物。

1 实验部分

1.1 实验材料

生物基 PA56 纤维由上海凯赛生物技术股份有限公司提供, 相对黏度为 2.83, 熔点为 255 ℃。

1.2 测试与表征

1.2.1 热稳定性测试

采用 TG 209 F1Iris 型热重分析仪 (德国耐驰公司) 在氮气气氛下对样品进行热稳定性分析。取 3~5 mg 样品, 分别以 10、15、20、25 ℃/min 的升温速率将样品从 30 升至 600 ℃。

1.2.2 气相热解产物分析

采用 209 F1 型热重-红外联用分析仪 (德国耐驰公司) 在氮气氛围下分析材料在热解过程中的气相产物。升温速率为 10 ℃/min, 波数范围为 4 000~600 cm⁻¹。采用 GC/MS-QP-2010 Ultra 型气相色谱质谱联用仪 (日本岛津公司) 对热解过程 (455、500、550 ℃) 中产生的气相热解产物进行分离及确定。

1.3 热氧降解动力学理论

当用 TGA 数据计算热降解反应动力学参数时,

聚合物的质量损失率 α 为

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

式中: m_0 为试样的起始质量, g; m_t 为试样在 t 时刻对应的质量, g; m_f 为试样最终残余质量, g。

热分析动力学研究的基本关系式为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)g(\alpha) \quad (2)$$

式中: $d\alpha/dt$ 为失重分解速率; $k(T)$ 与 $g(\alpha)$ 分别为温度 T 和质量损失率 α 的函数。

$k(T)$ 对温度的依赖关系通常遵循 Arrhenius 方程^[2]:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: A 和 E (kJ/mol) 为动力学参数, 分别代表指前因子及反应活化能; T 为温度, ℃; R 为通用气体常数, 为 8.31 J/(mol·K)。

$g(\alpha)$ 取决于特定的降解机制, 一般被表达为

$$g(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

式中, n 为反应级数。

结合式 (2)~(4) 可得到如下动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^n A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

非等温环境下, 温度以固定的加热速率随着时间上升, 升温速率 $\beta = dT/dt$, 则式 (5) 可表示为

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} g(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

式 (6) 的积分形式可写为

$$f(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} P(u) \quad (7)$$

其中, $P(u) = \int_{\infty}^u \frac{\exp(-u)}{u^2} du$, $u = \frac{E}{RT}$ 。

经上述分析可知, 由质量损失率 α 及升温速率 β 可以确定表观活化能。表观活化能强烈依赖计算方式, 常见的计算方法有 Kissinger 法、Friedman 法、Flynn-Wall-Ozawa 法、Kissinger-Akahira-Sunose 法及 Coasts-Redfern 法^[2-4]。本文使用 Kissinger 法及 Flynn-Wall-Ozawa 法计算生物基 PA56 的表观活化能, Coasts-Redfern 法确定可能的降解机制。

2 结果与讨论

2.1 生物基 PA56 纤维的热降解过程分析

图 1 示出氮气氛围下采用不同升温速率 (10、15、20、25 ℃/min) 得到生物基 PA56 纤维的 TG 及 DTG 曲线。可知: 不同升温速率得到的 TG 曲线形状基本一致, 表明加热速率对生物基 PA56 纤维质

量损失的影响较小;图中所有 DTG 曲线均显示单一峰,表明在氮气氛围下 PA56 的热降解为一级反应。当升温速率为 10 °C/min 时,PA56 的起始降解温度为 415 °C,热质量损失主要发生在 400~550 °C。随着升温速率增加,PA56 起始降解温度、最大热质量损失速率及最大热质量损失速率对应的温度均增加。

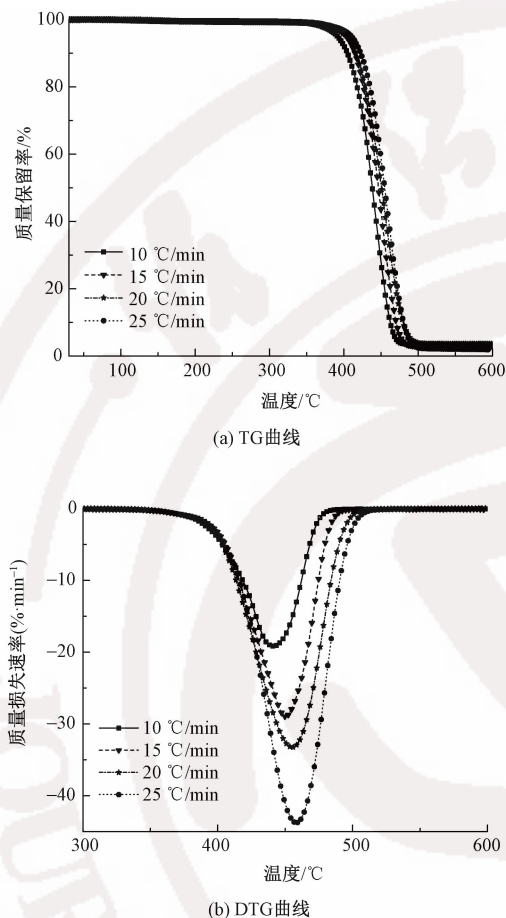


图1 不同升温速率下生物基 PA56 纤维在氮气气氛中的热重曲线

Fig. 1 TG (a) and DTG (b) curves of bio-based PA56 fibers at different heating rates under nitrogen atmosphere

2.2 生物基 PA56 纤维的热降解动力学分析

热降解动力学参数强烈依赖计算方式。Kissinger 法是通过微分法计算表观活化能,其优点是不需要提前知道热降解机制。Flynn-Wall-Ozawa 法是通过积分法得到表观活化能,主要优点是不需要知道聚合物的真实降解过程及反应级数。Coats-Redfern 法被广泛用于推测聚合物的热降解机制,该计算方法不受升温速率影响。本文使用 Kissinger 法及 Flynn-Wall-Ozawa 法计算生物基 PA56 纤维的表观活化能,Coats-Redfern 法推测生物基 PA56 纤维的热降解机制。

2.2.1 Kissinger 法

Kissinger 法是利用最大质量损失速率对应的温度 (T) 计算活化能。按照 Kissinger 法,动力学参数

的基本关系式(7)可改写为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

PA56 热降解过程的活化能可通过 $\ln(\beta/T^2)$ 对 $1/T$ 曲线线性拟合的斜率计算得到。图 2 示出根据图 1 利用 Kissinger 法拟合的 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 关系曲线,其计算结果汇总如表 1 所示。可知生物基 PA56 纤维的活化能为 235.00 kJ/mol。

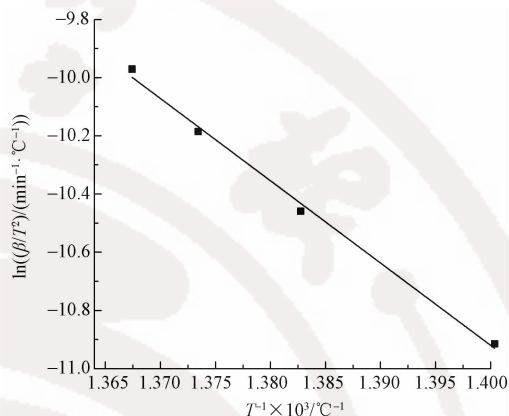


图2 Kissinger 法拟合的 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $1/T$ 关系曲线
Fig. 2 Plot of $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$ according to Kissinger method

表1 Kissinger 法计算得到的活化能及相关系数
Tab. 1 Activation energy and correlation coefficient calculated by Kissinger method

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T/\text{°C}$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	相关系数 R
10	441.0	235.00	32.01	0.994
15	450.4			
20	455.0			
25	458.2			

2.2.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

按照 Flynn-Wall-Ozawa 法,动力学参数的基本关系式(6)可改写为

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (9)$$

生物基 PA56 纤维热降解过程的活化能可通过 $\lg \beta$ 对 $1000/T$ 拟合直线的斜率确定。图 3 示出根据图 1 通过 Flynn-Wall-Ozawa 法线性拟合得到的 $\lg \beta$ 与 $1000/T$ 的曲线。可以看出,几条拟合曲线几乎平行,说明在本文研究的质量损失率范围(0.1~0.9)内,该方法是适用的,这表明 PA56 纤维的热降解机制为单一反应机制。根据不同质量损失率计算得到的活化能列于表 2,其平均值为 217.23 kJ/mol。当质量损失率 α 为 0.4 时,对应的活化能 E 值(231.09 kJ/mol)与通过 Kissinger 法计算得到的值(235.00 kJ/mol)非常相近,因此,说明通过 Kissinger 法及 Flynn-Wall-Ozawa 法得到的活化能是可靠的。

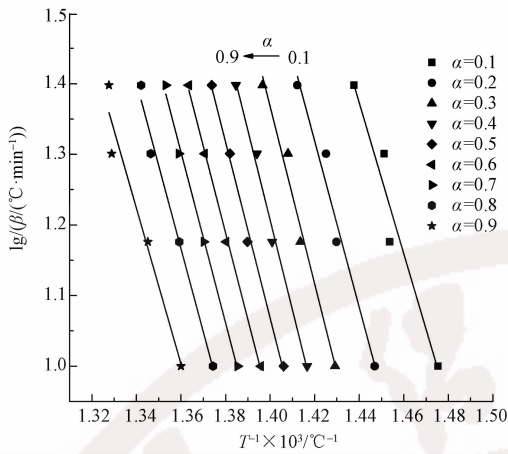


图 3 Flynn-Wall-Ozawa 法拟合的 $\lg\beta$ 与 $1000/T$ 关系曲线

Fig. 3 Plot of $\lg\beta$ and $1000/T$ according to Flynn-Wall-Ozawa method

2.2.3 Coasts-Redfern 法

Coasts-Redfern 法可推测聚合物的热降解机制, 因此, 通过 Kissinger 法及 Flynn-Wall-Ozawa 法计算得到的活化能, 结合 Coasts-Redfern 法可确定生物基 PA56 纤维的热降解机制。

表 2 Flynn-Wall-Ozawa 法计算得到的活化能

Tab. 2 Activation energy calculated by Flynn-Wall-Ozawa method

质量损失率 α	斜率	活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	活化能平均值/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
0.1	-10.69	194.51	217.23
0.2	-11.77	214.16	
0.3	-12.57	228.72	
0.4	-12.70	231.09	
0.5	-12.45	226.54	
0.6	-12.25	222.90	
0.7	-12.08	219.81	
0.8	-11.76	213.98	
0.9	-11.01	200.34	

按照 Coasts-Redfern 法, 动力学参数的基本关系式(6)可改写为

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

活化能可通过 $\ln(g(\alpha)/T^2)$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线计算得到。根据不同的降解途径, 理论函数 $g(\alpha)$ 对应不同的动力学机制及代数表达式^[5]。图 4 示出 4 种不同升温速率下, 采用不同的理论函数得到的 $\ln(g(\alpha)/T^2)$ 对 $1000/T$ 拟合曲线。

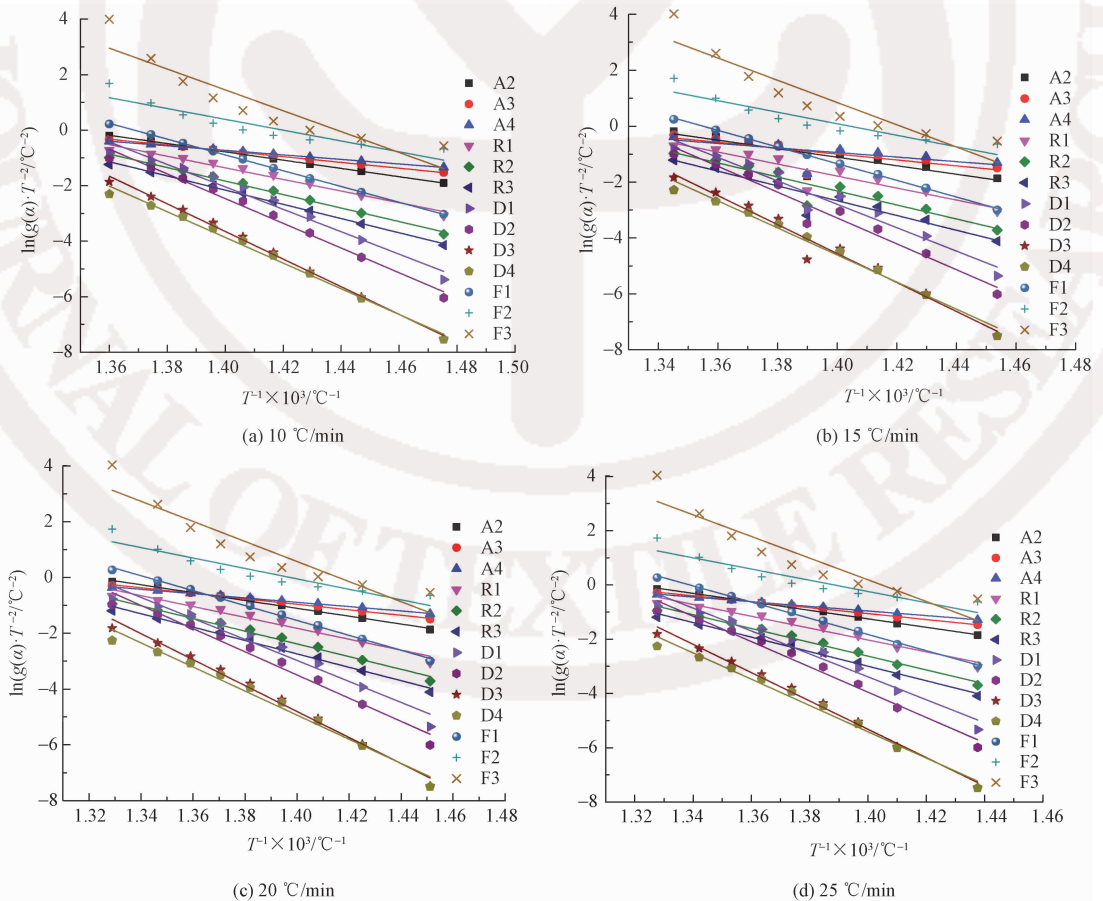


图 4 Coasts-Redfern 法拟合的 $\ln(g(\alpha)/T^2)$ 与 $1000/T$ 关系曲线

Fig. 4 Plot of $\ln(g(\alpha)/T^2)$ and $1000/T$ according to Coasts-Redfern method

不同的动力学机制得到的活化能 E 及相关系数 R 结果如表 3 所示。可以看出,生物基 PA56 纤维的降解机制类型为 F1 时(理论函数 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$),4 种不同升温速率下得到的活化能均

和通过 Kissinger 法及 Flynn-Wall-Ozawa 法求得的活化能接近,平均值为 232.18 kJ/mol,因此,通过 Coasts-Redfern 法可推出 PA56 的热降解固态过程可能为在单个粒子上原子核随机成核。

表 3 Coasts-Redfern 法计算得到的活化能及相关系数

Tab. 3 Activation energy and correlation coefficient calculated by Coasts-Redfern method

动力学机制类型	$g(\alpha)$	10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min		25 °C/min	
		$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	R
A2	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{2}}$	123.96	0.999	126.61	0.700	116.94	0.997	129.98	0.998
A3	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{3}}$	86.55	0.999	87.33	0.510	81.95	0.998	90.67	0.998
A4	$(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{4}}$	67.85	0.999	67.69	0.364	64.45	0.998	70.01	0.999
R1	α	173.69	0.977	178.22	0.839	162.36	0.960	181.50	0.967
R2	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	201.87	0.993	208.07	0.876	189.17	0.983	211.43	0.987
R3	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	212.60	0.996	219.45	0.886	199.40	0.989	222.83	0.992
D1	α^2	335.64	0.975	347.67	0.941	312.75	0.957	350.98	0.964
D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	369.84	0.987	383.89	0.956	345.25	0.973	387.26	0.978
D3	$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^2$	413.46	0.996	430.14	0.967	386.84	0.988	433.64	0.991
D4	$(1-\frac{2}{3}\alpha)-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	384.18	0.991	402.21	0.985	358.91	0.979	402.50	0.984
F1	$-\ln(1-\alpha)$	236.19	0.999	222.66	0.999	221.92	0.997	247.93	0.998
F2	$1/(1-\alpha)$	161.90	0.838	170.21	0.854	155.44	0.873	171.88	0.858
F3	$1/(1-\alpha)^2$	312.08	0.828	330.53	0.845	298.91	0.865	331.74	0.849

2.3 生物基 PA56 纤维的热降解过程研究

2.3.1 基于 TG-IR 技术的 PA56 热降解过程分析

TG-IR 技术是常用的研究聚合物热降解过程的技术,其可以对聚合物受热过程中热解挥发物的演变过程进行实时监测。图 5 示出生物基 PA56 纤维在氮气氛围下热解气相产物的三维 TG-IR 谱图。可知,生物基 PA56 纤维起始降解温度 ($T_{5\%}$) 为 403 °C,最大热质量损失温度 (T_{max}) 为 453 °C,温度达到 500 °C 时基本降解完全。

为更直观地了解不同温度下生物基 PA56 纤维热解产物的类型及其产生的温度范围,将不同温度下生物基 PA56 纤维热解气相产物的红外谱图及主要热解气相产物含量随温度的变化曲线从三维 TG-IR 谱图中解析出来,如图 6 所示。

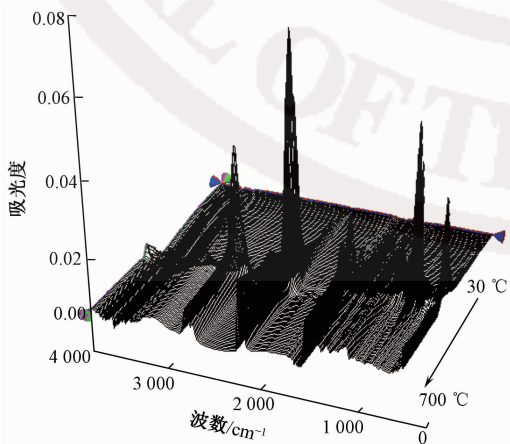


图 5 生物基 PA56 纤维在氮气氛围下的三维 TG-IR 谱图
Fig. 5 Three-dimensional TG-IR spectra of bio-based PA56 fibers under nitrogen atmosphere

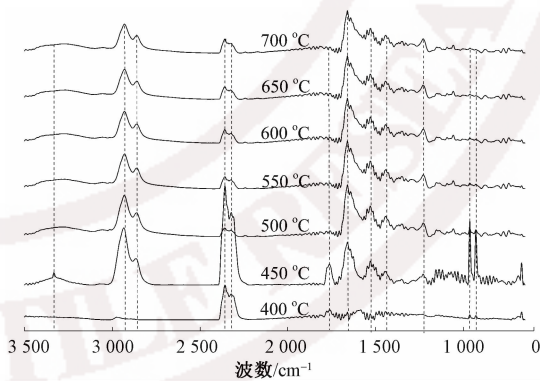


图 6 不同温度下生物基 PA56 纤维热解气相产物的红外光谱图
Fig. 6 IR spectra of pyrolysis volatiles for bio-based PA56 fibers at different temperatures

基于文献 [6] 可知,聚酰胺红外曲线在 3 333 cm^{-1} 处为氨基,3 000 ~ 2 800 cm^{-1} 处为脂肪族碳氢化合物,2 408 ~ 2 239 cm^{-1} 处为 CO_2 , 1 767 cm^{-1} 处为环戊酮或其衍生物的特征峰,1 667 cm^{-1} 处为酰胺片段,1 528、1 438、1 229 cm^{-1}

处为芳香族化合物的特征峰;966、931 cm^{-1} 处为聚酰胺常见的气相挥发物的特征峰。由图 6 可知:当热解温度达到 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,生物基 PA56 纤维刚开始热解,热解气相产物主要为 CO_2 ;温度升至 450 $^{\circ}\text{C}$ (热解最剧烈)时,热解气相产物种类增加,除 CO_2 外,从红外谱图上还可观察到胺/酰胺片段、脂肪族碳氢化合物、环戊酮或其衍生物、芳香族化合物及 NH_3 等气相热解产物的特征峰;当热解温度达到 550 $^{\circ}\text{C}$ 时,环戊酮或其衍生物及 NH_3 特征峰消失,这表明环戊酮可能参与热解反应形成更稳定的芳香族化合物;当温度高于 550 $^{\circ}\text{C}$ 时,红外谱图几乎不再发生变化,这是由于 PA56 在 550 $^{\circ}\text{C}$ 时已基本热解完全。

图 7 示出生物基 PA56 纤维主要热解气相产物吸光度随温度的变化曲线。为更直观地观察气相产物含量的变化情况,TGA 中的 Gram Schmidt 曲线同时被绘制在图 7 中。可以看出:生物基 PA56 纤维在 380 $^{\circ}\text{C}$ 开始释放 CO_2 ,700 $^{\circ}\text{C}$ 仍能被检测到;环戊酮在 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 产生, NH_3 、酰胺片段、碳氢化合物在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上仍能被检测到。结果表明,脱羧反应发生在整个热解过程,热解起始阶段形成环戊酮^[7],可作为反应物参与反应形成更加稳定的芳香族化合物。

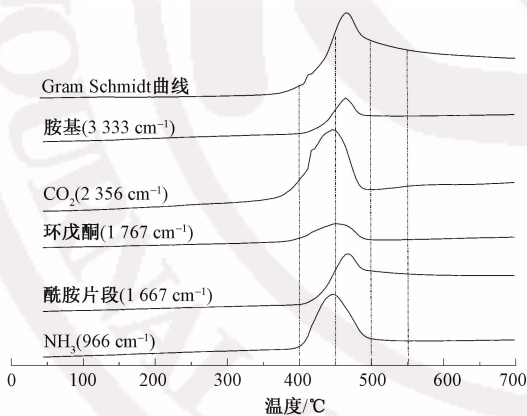


图 7 生物基 PA56 纤维主要热解气相产物吸光度随温度的变化

Fig. 7 Absorbance of main pyrolysis volatiles for bio-based PA56 fibers versus temperature

2.3.2 基于 Py-GC/MS 分析 PA56 气相热解产物

为进一步确定生物基 PA56 纤维热解气相产物,推测其热解机制,采用 Py-GC/MS 技术对生物基 PA56 纤维在 455、500 及 550 $^{\circ}\text{C}$ 下热解产生的气相挥发物进行分离检测,结果如图 8 所示。可以看出,尽管有许多小的信号峰可被观察到,但只有一小部分能够被准确检测。图 8 中所有能够被识别的热解气相产物(与 NIST 库中物质匹配度 >85%) 结果见表 4 所示。

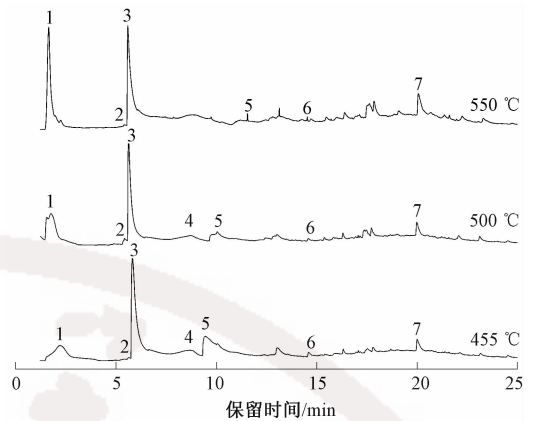


图 8 不同热解温度下 PA56 的 Py-GC/MS 谱图
Fig. 8 Py-GC/MS chromatograms of PA56 under different pyrolysis temperatures

表 4 不同热解温度下 PA56 的热解挥发物对照表

Tab. 4 Possible pyrolytic compounds of PA56 under different pyrolysis temperatures

物质编号	热解气相产物	m/z	不同温度时的相对含量		
			455 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	550 $^{\circ}\text{C}$
1	CO_2	44	11.96	25.35	29.33
2	吡啶	79	0.35	—	—
	氨基环戊烷	85	—	0.36	—
3	环戊烯	68	—	—	1.31
	环戊酮	84	46.60	40.97	38.78
4	四氢吡啶	83	4.75	7.29	—
5	1,5-戊二胺	102	25.48	8.58	3.40
6	1H-咪唑-3-甲醛	159	0.74	0.53	0.45
7	7-羟基-1-氮杂环烷-2-酮	185	3.21	4.47	6.13

注: m/z 为质核比。

结合图 8 和表 4 可知,在氮气氛围下,生物基 PA56 纤维的主要热解产物为 CO_2 (1)、环戊酮(3)、1,5-戊二胺(5)、7-羟基-1-氮杂环烷-2-酮(7)。此外,还有少量吡啶及芳香族化合物产生。随着裂解温度的升高, CO_2 及 7-羟基-1-氮杂环烷-2-酮相对含量增加,环戊酮及 1,5-戊二胺相对含量降低。由表 4 还可以观察到,物质 2 随着裂解温度的变化而变化:热解温度为 455 $^{\circ}\text{C}$ 时,物质 2 为吡啶,相对含量为 0.35;当热解温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时物质 2 为氨基环戊烷,且相对含量几乎不发生变化;当热解温度达到 550 $^{\circ}\text{C}$ 时,物质 2 为环戊烯。这一结果表明,不同热解温度下 PA56 可能存在不同的降解路径。

3 结论

本文利用热重技术测定了氮气氛围下,生物基聚酰胺 56(PA56)纤维在不同升温速率下的热降解曲线,结果表明,生物基 PA56 纤维在氮气氛围下的热降解过程为一级反应,随着升温速率的增加,其起

始降解温度、最大热质量损失速率及最大热质量损失速率对应的温度均增加。通过 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法及 Coats-Redfern 法计算获得的生物基 PA56 纤维的活化能分别为 235.00、217.23 及 232.18 kJ/mol。Coats-Redfern 法得到的结果推测 PA56 的热降解过程可能为单个粒子上原子核随机成核(F1型),积分形式为 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ 。生物基 PA56 纤维在 400 °C 开始热解,主要气相产物为 CO₂;温度达到 450 °C 时出现胺/酰胺片段、脂肪族碳氢化合物、环戊酮或其衍生物、芳香族化合物及 NH₃ 等气相热解产物的特征峰;当热解温度达到 550 °C 时,环戊酮或其衍生物特征峰消失,环戊酮作为反应物形成更稳定的芳香族化合物。气相色谱质谱联用技术研究结果进一步定性解析 PA56 的热解气相主要产物为 CO₂、环戊酮及 1,5-戊二胺,且在不同热解温度下可能存在不同的降解路径。

FZXB

参考文献:

- [1] 胡紫东. 具有创新性和成本竞争力的纺织用生物基聚酰胺[J]. 国际纺织导报, 2016, 44(5): 12-14.
HU Zidong. Innovative, cost-competitive, bio-based polyamide for textiles [J]. Melliand China, 2016, 44(5): 12-14.
- [2] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. Ictac kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. Thermochemica, 2011, 520(1/2): 1-19.
- [3] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [4] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [5] SENGUPTA R, SABHARWAL S, BHOWMICK A K, et al. Thermogravimetric studies on polyamide-6, 6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6): 1311-1318.
- [6] KUNDU C K, YU B, GANGIREDDY C S R, et al. UV grafting of a do-po-based phosphoramidate monomer onto polyamide 66 fabrics for flame retardant treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(6): 1376-1384.
- [7] DUEMICHEN E, BRAUN U, STURM H, et al. A new molecular understanding of the thermal degradation of PA66 doped with metal oxides: experiment and computation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 120: 340-356.
- [8] 张腾飞, 石禄丹, 胡红梅, 等. 生物基聚酰胺56低聚物改性聚酯的合成及其表征[J]. 纺织学报, 2019, 40(6): 1-7.
ZHANG Tengfei, SHI Ludan, HU Hongmei, et al. Synthesis and characterization of bio-based polyamide 56 oligomer modified polyester [J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(6): 1-7.
- [9] 董奎勇, 杨婷婷, 王学利, 等. 生物基聚酯与聚酰胺纤维的研发进展[J]. 纺织学报, 2020, 40(1): 174-183.
DONG Kuiyong, YANG Tingting, WANG Xueli, et al. Research and development progress of bio-based polyester and polyamide fibers [J]. Journal of Textile Research, 2020, 40(1): 174-183.
- [10] 潘伟楠, 相恒学, 翟功勋, 等. 共聚酰胺6/66相对分子质量对其结晶和流变性能的影响[J]. 纺织学报, 2019, 40(9): 8-14.
PAN Weinan, XIANG Hengxue, ZHAI Gongxun, et al. Influence of relative molecular weight of copolyamide 6/66 on crystallization and rheological properties thereof [J]. Journal of Textile Research, 2019, 40(9): 8-14.