

聚酰胺树脂手册

〔日〕福本 修编

中国石化出版社

聚酰胺树脂手册

〔日〕福本 修 编

施祖培 杨维榕 唐立春 译

王有槐 校

中 国 石 化 出 版 社

(京) 新登字048号

内 容 提 要

本书是一本全面反映聚酰胺树脂有关情况的手册,内容包括聚酰胺树脂各品种,主要是尼龙6和尼龙66,以及尼龙610、尼龙612、尼龙11、尼龙12、尼龙MXD6、尼龙46、尼龙RIM及相关的增强树脂、透明尼龙、可溶性尼龙、共聚尼龙和柔软弹性体及尼龙系高分子合金,还有近年得到迅速发展的芳香族聚酰胺及其有关的聚酰亚胺、聚酰胺亚胺、聚醚酰亚胺等高性能树脂的制备原理、制法、基本特性、材料物性、成型加工方法、用途和需求及改性途径等。本书可供从事聚酰胺树脂科研和生产的技术人员阅读,也可作为管理部门、教育部门及使用聚酰胺工程塑料的有关部门科技人员的参考用书。

ポリアミド樹脂ハンドブック

福本 修 編

日刊工業新聞社, C3058, 1988

聚酰胺树脂手册

〔日〕福本 修 編

施祖培 杨维榕 唐立春 译

王有槐 校

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 32开本 21¹/₈印张 473千字 印1—4000

1994年4月北京第1版 1994年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-370-6/TQ·220 定价: 18.50元

©(已取得中文版专有出版权)

82.532
1

序 言

聚酰胺（即尼龙）由杜邦公司发明以来，已经历了半个世纪。这段时间内聚酰胺持续稳步地发展。度过了五十年的今天，可以说聚酰胺仍是朝气蓬勃发展的树脂。

十七年前，当旧作“聚酰胺树脂”（塑料材料讲座16）出版时，日本聚酰胺树脂的产量刚超过1万吨，摆脱了漫长的萌芽期，进入了发展期。此后，它的产量以每年超过10%的速度持续增长。据1986年度统计，已达12万吨。在此期间，基础技术，更不用说应用技术、品级的多样化、质量的提高等，在各方面都有了显著的进步。另外，特种聚酰胺树脂和源于聚酰胺的聚酰亚胺、聚酰胺亚胺、聚醚酰亚胺等高性能树脂，不仅可用作一般机器部件材料，而且还可用作尖端技术领域部件材料，对这些材料的发展作出了很大的贡献。

在这样的背景下，作者接受了日刊工业新闻社撰写“聚酰胺树脂手册”的委托。经与对旧作撰写作出很大贡献的荒井贞夫先生（东丽公司）和工程塑料方面造诣很深的森川正信博士（东丽公司）等协商，不受旧作的束缚，采用最新的技术情报，参考众多文献资料全面改写，进一步增加聚酰胺树脂的内容，使本书面目一新。

在编写本手册时，承蒙各位鼎力协助，在此深表谢意。执笔者都是各领域中的一流专家，使本书的内容相当充实。作为参考书对于材料加工和制造等第一线的技术人员和研究

人员以及经营管理人员、研究机关和教育部门的工作人员和学生们若有所裨益，则作者感到不胜荣幸。

福本 修
1987年 8 月

序

聚酰胺树脂早在三十年代已投入工业化生产，其品种很多，近期还开发了不少新品种。聚酰胺树脂主要用于制备合成纤维，但在工程塑料领域发展也十分迅速，作为结晶性高聚物，具有高强韧度、耐磨、自润滑、耐油和耐化学腐蚀等优良综合性能，至今在世界主要工程塑料的生产应用数量中居首位，约占工程塑料总产量的1/3。

我国于五十年代开始研究和生产聚酰胺树脂，曾先后研制的尼龙品种，除尼龙6与尼龙66以外，有尼龙11、尼龙1010、尼龙610、尼龙9、尼龙4、尼龙12、MXD-6、铸型尼龙和石油发酵尼龙等；七十年代又开展了全芳香族聚酰胺树脂等的研究。随着国家建设的蓬勃发展，尼龙材料在我国已广泛用于各种机械、交通运输、电子电气以及日用工业的零部件和树脂涂料、薄膜等，在取代金属、节约能源、劳动保护和提高工效等方面，日益显示出尼龙工程材料的优越性，取得了明显的效果。然而在实际生产和应用过程中还缺少系统和详实的参考书籍作为指导。

日本东京农工大学福本修教授主编的“聚酰胺树脂手册”，集有关聚酰胺各个领域的技术数据和资料，内容丰富、取材新颖，覆盖面广，还包括一些特殊聚酰胺和高性能树脂，是一本在聚酰胺领域的专著和有价值的参考书。因此，这本著作译成中文版本，将对我国进一步开展聚酰胺的生产研究和应用起到促进作用，对从事这些方面的科研、教学和生产

技术人员都会有较大的指导意义。

从事译作本书的均系多年从事聚酰胺有关研究、生产和应用有经验的科技工作者，对本书的译述作了认真细致的努力。相信这本中文译本，在九十年代突飞猛进的各项经济建设中，为迎接我国聚酰胺单体原料和应用品种的增产，带来丰富的技术知识和良好的应用效果。

王有槐

一九九二年二月

译 者 前 言

“聚酰胺树脂手册”是日本东京农工大学福本修教授及其同事经过多年努力编写的全面反映聚酰胺树脂现状的手册类书籍，内容充实，资料齐全，于1988年出版。

为尊重原著，在翻译过程中，凡涉及原著者的国情和统计数字，商品牌号都按原本照译。本书中序言、第1~4章、第7~10章由施祖培译；第5、11、12章由唐立春译；第13~15章由杨维榕译；第6章由邓如生译。全书由王有槐审校。由于水平所限，译文中错误在所难免，敬希读者批评指正。

目 录

第一章 聚酰胺树脂概述及历史	1
1.1 序言	1
1.2 历史	1
1.3 定义与命名法	4
1.4 种类与特征	8
1.5 生产变迁	13
1.6 供应厂商	15
1.7 基本特性	18
1.8 聚酰胺树脂与工程塑料	28
1.9 聚酰胺树脂与弹性体(橡胶)	37
参考文献	40
第二章 尼龙6	42
2.1 概述	42
2.2 制法	45
2.3 基本特性	70
2.4 材料物性	96
2.5 改性、高性能化及最近的动向	123
参考文献	143
第三章 尼龙66	149
3.1 概述	149
3.2 制法	154
3.3 基本特性	168
3.4 材料物性	179
3.5 关于改性的最近动向	203

参考文献	207
第四章 纤维和填料增强尼龙树脂	212
4.1 概述	212
4.2 增强原理	213
4.3 纤维和填料的种类	218
4.4 增强尼龙树脂的物性	228
4.5 制法	243
参考文献	248
第五章 成型加工	250
5.1 概述	250
5.2 挤出成型	255
5.3 注塑成型	270
5.4 吹塑成型	285
5.5 二次加工	298
参考文献	307
第六章 尼龙6和尼龙66树脂的用途	309
6.1 需求结构	309
6.2 各种应用领域	310
6.3 今后的展望	324
参考文献	325
第七章 透明尼龙(非晶性尼龙)	326
7.1 概述	326
7.2 制法	327
7.3 性质	333
7.4 成型加工	342
7.5 用途和研究的问题	344
参考文献	347
第八章 尼龙610、612、11和12	348
8.1 概述	348
8.2 制法	348

8.3 基本特性和材料物性	356
8.4 成型加工方法及用途	362
参考文献	372
第九章 可溶性尼龙、共聚尼龙和柔软弹性体	375
9.1 概述	375
9.2 基本性质	377
9.3 柔软、透明共聚尼龙	383
9.4 醇溶性尼龙	387
9.5 热熔型粘合剂用(纤维粘合)尼龙	400
9.6 聚酰胺弹性体	406
参考文献	413
第十章 尼龙系高分子合金	415
10.1 概述	415
10.2 尼龙-聚烯烃系合金	418
10.3 非晶性尼龙系合金	431
10.4 尼龙-聚苯醚(PPO)系合金	436
10.5 尼龙-烯类聚合物系合金	441
10.6 尼龙-聚酯系合金	444
10.7 尼龙-尼龙系合金	448
10.8 IPN(互穿网络聚合物)	448
10.9 分子复合物	450
10.10 阻隔型树脂	451
参考文献	453
第十一章 其它尼龙	456
11.1 尼龙MXD6	456
11.2 尼龙46	482
11.3 尼龙RIM	502
参考文献	514
第十二章 全芳香族聚酰胺	516
12.1 概述	516

12.2	历史	517
12.3	全芳香族聚酰胺的基本合成法和基本物性	519
12.4	间位系全芳香族聚酰胺	524
12.5	对位系全芳香族聚酰胺	534
	参考文献	546
第十三章	聚酰胺亚胺	548
13.1	概述	548
13.2	制造方法	549
13.3	制品和性质	557
13.4	成型加工	577
13.5	用途	585
13.6	今后展望	588
	参考文献	588
第十四章	全芳香族聚酰亚胺	590
14.1	概述	590
14.2	制造方法	593
14.3	基本特性	601
14.4	成型加工	615
14.5	制品性能和开发状况	616
14.6	用途	637
14.7	展望	640
	参考文献	642
第十五章	其它聚酰亚胺	645
15.1	聚醚酰亚胺	645
15.2	聚顺丁烯二酰亚胺	650
15.3	聚氨基双马来酰亚胺	652
15.4	其它双马来酰亚胺类树脂	653
15.5	降冰片烯二酸改性聚酰亚胺	658
15.6	端乙炔基聚酰亚胺	660
	参考文献	663

第一章 聚酰胺树脂概述及历史

1.1 序 言

聚酰胺(尼龙)由杜邦公司首次工业化以来50年过去了,最初聚酰胺用作纤维^①,它的前30年历史是纤维的发展史。现在由于各种相互竞争的纤维的开发,尼龙纤维渐趋成熟,今天已不能期望它有很大的增长。

与此相反,其发展较晚的塑料用途,因作为工程塑料具有优良的性质,近年来迅速增长。这对于需要聚酰胺树脂的电子电器和汽车产业的急剧增长贡献很大。近来,以航空航天为开端,沿着电子电器制品和汽车部件的轻量薄型小型化方向,耐热性优良的芳香族聚酰胺即芳族聚酰胺以及聚酰亚胺等的市场正在扩大。

本章对脂肪族聚酰胺(尼龙)树脂的一般状况作一概述^[1]。关于芳族聚酰胺和聚酰亚胺等耐热性树脂请参照有关各章。

1.2 历 史

聚酰胺的历史,是由1928年加入杜邦公司的 W.H.Carothers (1886~1937) 开创的。Carothers以“确定和发现科学的事实”为目的,并用有机合成方法证实了当时正在成为定论的H.Staudinger的高分子学说。他从一系列缩聚反应中找

①杜邦公司用尼龙制造的最初制品是刷子用的棕丝。即使在今天,与纤维相比,它更接近于塑料。

出了能冷延伸成纤的巨大高分子,1931年申请了聚酰胺专利,1937年公布了这项专利 (USP 2, 130, 948)。

杜邦公司从Carothers的基础研究中,选择了认为在工业上最有可能成功的聚己二酰己二胺,即尼龙66,并开发成功。1938年向企业界发表,1939年起开始工业生产^①。杜邦公司对尼龙用途的开发主要是纤维,而这种纤维呈现“比蜘蛛丝还细、比钢铁还强”的性能。

可与尼龙66相媲美的尼龙6,是根据1937年德国法本(IG)公司的P.Schlack关于在水存在下可进行 ϵ -己内酰胺聚合的发现而产生的。法本公司以这一发现为基础进行开发,以“Perlon”为名于1942年工业化,但正规的企业化生产是第二次世界大战以后的事。

日本在第二次世界大战期间受杜邦公司发明的刺激,成立了军事部门、产业和学校的共同研究体制,进行尼龙6的试生产。但正规的企业化生产也是在战后的1951年,东洋人造丝公司(现为东丽公司)第一家开始工业生产。

这样,尼龙以纤维用途为中心,在战后得到迅速发展,但作为塑料的发展比较晚。美国在第二次世界大战期间,在军事方面用尼龙作电线包覆材料、电缆和若干成型品,但以所谓注塑成型品为主的塑料用途的真正展开,还是1950年后才开始的。

适用于塑料的树脂研究、成核剂的研究、玻璃纤维增强塑料的研制,以及注塑成型机的开发由柱塞型变为螺旋式高性能型等为契机,积累了许多成型技术诀窍,从而有可能高效生产高性能成型品。

特别是1956年杜邦公司成功地把聚甲醛作为塑料销售,

①一般认为尼龙66在研究室发现于1935年2月。

作为可代替金属的树脂命名为“工程塑料”，显示了新的成型树脂的可能性，而且也为尼龙开辟了作为工程塑料的应用途径。现在，尼龙与聚碳酸酯(1958年)、改性聚苯醚(1966年)和聚对苯二甲酸丁二酯(1970年)一起作为五大工程塑料产量急剧增长，并用于许多领域。

其它尼龙，如柔软型的尼龙11于1955年，尼龙12于1966年分别工业化，并形成独特的市场。还有作为硬质透明尼龙的脂环族聚酰胺，由诺贝尔炸药公司(Dynamit Nobel)于1969年商品化。

为了提高尼龙的耐热性，杜邦公司等从1960年前后开始进行把芳香族环导入主链的研究，并于1967年将属于全芳香族聚酰胺的聚间苯二甲酰间苯二胺，给予“Nomex”的商品名，用作纤维和纸面布。接着，作为耐热性的有机高分子材料，具有当时最高的超高强度和高弹性模量纤维“Kevlar”于1972年实现工业化，它是聚对苯二甲酰对苯二胺。这类全芳香族聚酰胺统称为芳族聚酰胺(Aramid)。

为了提高尼龙的耐热性，酰胺键的一部分或全部由酰亚胺键取代的聚酰胺亚胺和聚酰亚胺，分别由杜邦公司(1964年)和阿莫科(Amoco)公司(1971年)商品化。

近年来，为了克服尼龙由于结晶性引起的缺点(尺寸稳定性和冲击强度)及由于吸湿性大引起的缺点(尺寸稳定性和耐水性)，正在积极地进行通过高分子合金改性的试验。其实例有，用橡胶成分改性(杜邦公司的超韧尼龙等)和用聚苯醚改性(通用电气公司的“Noryl GTX”)，或用高玻璃化温度的非晶性尼龙改性的高分子合金(杜邦公司的“Bexloy C”)等。

这些聚酰胺的开发历史汇集于表1.1。

表 1.1 聚酰胺的开发史

年 份	公 司 名	事 件
1931	杜 邦	W. H. Carothers, 发明聚酰胺纤维
1937	法 本	P. Schlaek, 发明己内酰胺聚合
1938	杜 邦	“尼龙(纤维)”发表
1939	杜 邦	尼龙(尼龙66)开始工业生产
1942	法 本	尼龙6(“Perlon”)开始生产
1950~	(欧、美)	开始进行尼龙树脂正规开发
1951	东洋人造丝	日本开始生产尼龙6(纤维)
1953	杜 邦	聚对苯二甲酸乙二酯开始生产,ICI于1955年生产
1955	Organico(法)	尼龙11商品化
1956	杜 邦	聚甲醛(POM)商品化, 工程塑料时代揭幕
1958	拜 耳	聚碳酸酯(PC)商品化
1964	杜 邦	聚酰亚胺商品化
1965	东洋人造丝	日本开始生产尼龙66
1966	通用电气	改性聚苯醚(改性PPO或PPE)商品化
1966	许尔斯 埃姆斯	尼龙12商品化
1969	东洋人造丝	日本开始生产尼龙12
1969	诺贝尔炸药	透明尼龙商品化
1970	塞拉尼斯	聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)商品化
1971	阿莫科	聚酰胺亚胺商品化
1972	杜 邦	加入填料的尼龙商品化
1976	杜 邦	高抗冲尼龙商品化
1980	许尔斯 埃姆斯	聚酰胺弹性体商品化
1981	通用电气	聚醚酰亚胺商品化
1983	三菱瓦斯化学	尼龙MXD6商品化
1985	通用电气	尼龙系高分子合金商品化
1985	杜 邦	非晶性尼龙系高分子合金商品化

1.3 定义与命名法

通常,把在分子内具有重复单位酰胺键 ($-\text{CONH}-$)的

线型高分子称为聚酰胺(Polyamide),其中以脂肪族为主链的称为尼龙(Nylon)。尼龙这个词是杜邦公司向全世界首次发表时采用的名称,目前作为通用名称在使用。

近年来,为了提高树脂的耐热性和刚性,正在开发在主链中导入芳香族环的聚酰胺。主要由芳香族骨架组成的聚酰胺称为芳聚酰胺(Aramid)。

根据美国材料试验学会标准,ASTM D-123 Annexes A1(化学纤维)定义如下:

尼龙直接与两个芳香族环结合的酰胺键的含量在85%以下的由长链合成聚酰胺组成的合成纤维。

芳聚酰胺 由两个芳香族环直接与酰胺键结合者至少在85%或以上的长链合成聚酰胺组成的合成纤维。

另据ASTM D883(塑料),其定义为:

尼龙塑料 主要以含有重复酰胺基组成的聚合物作为主链主要部分的树脂为基础的塑料。

日本工业标准(JIS) L-0204(纤维)的定义为:

尼龙 聚酰胺类纤维的通称。

据JIS K-6900(塑料)定义为:

聚酰胺(简称PA) 为主链上具有酰胺键的聚合体,可由二胺与二元酸缩聚、内酰胺开环聚合、氨基酸缩聚等得到。其中的线型聚酰胺称为尼龙。

从尼龙和芳聚酰胺的发展历史看,这些名称用于纤维为主体,未必有严密的定义。

因而在本手册中,打算基本上使用下列定义。

关于纤维与树脂: