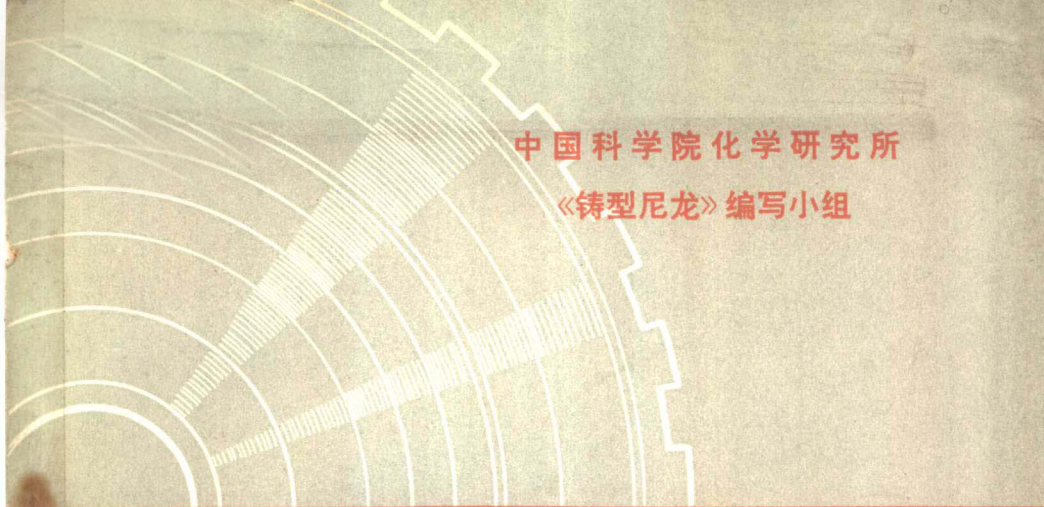




中国科学院化学研究所

《铸型尼龙》编写小组

铸型尼龙

化学、工艺、性能、应用

科学出版社

内 容 简 介

铸型尼龙是一种采用新工艺制造出来的新尼龙材料，可以在常压下用单体直接浇铸在模具中聚合成型，制成大型制件。这种成型方法设备简单，工艺操作方便迅速，得到的制品比一般尼龙性能优越。目前作为耐磨减摩材料代替铜和其他有色金属，已普遍应用于各个工业部门，如铁路交通、矿山机械、钢铁工业机械、纺织印染、造纸、印刷、石油、化工、化肥等方面。

本书对铸型尼龙作了比较系统的介绍。内容包括从原料到聚合成型的化学原理、生产工艺、性能和应用，并且附有实验制备方法，以供广大工农兵和科技工作者参考应用。

铸 型 尼 龙

化学、工艺、性能、应用

中国科学院化学研究所《铸型尼龙》编写小组

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1973 年 7 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1973 年 7 月第一次印刷 印张：2 3/4

印数：0001—30,800 字数：60,000

统一书号：13031·119

本社书号：233·13—4

定 价： 0.30 元

目 录

引 言	(1)
第一章 单体原料和聚合成型	(3)
一、单体原料	(3)
二、聚合成型原理	(6)
三、各种工艺条件对聚成型的影响	(15)
1. 单体纯度及杂质的影响	(15)
2. 催化剂及助催化剂用量配比	(17)
3. 温度条件的影响	(18)
第二章 铸型尼龙的生产工艺	(21)
一、聚合活性料的制备和铸模	(22)
1. 间歇式真空蒸馏除水制备聚合活性料	(22)
2. 连续式真空薄膜蒸馏除水制备聚合活性料	(25)
二、浇铸聚成型的模具要求	(26)
三、离心浇铸聚成型	(28)
四、连续挤出成型	(30)
五、铸型尼龙毛坯件的机械加工	(31)
六、下脚废料的回收利用	(32)
1. 铸型尼龙切屑料熔融离心成型和注射成型	(32)
2. 铸型尼龙下脚废料回收制尼龙粉	(34)
3. 铸型尼龙废料水解制备 6-氨基己酸	(34)
4. 铸型尼龙废料回收制己内酰胺	(34)
第三章 铸型尼龙的性能	(36)
一、机械性质	(38)

二、摩擦特性·····	(43)
三、化学性质·····	(45)
四、改性·····	(47)
1. 铸型尼龙的热处理·····	(47)
2. 添加填充料改性·····	(47)
3. 化学改性·····	(49)
第四章 铸型尼龙的应用 ·····	(50)
一、应用情况·····	(50)
1. 滑块·····	(51)
2. 齿轮、蜗轮·····	(51)
3. 轴套轴瓦·····	(52)
4. 辊筒·····	(52)
5. 其他·····	(53)
二、成型制品的设计和使用举例·····	(53)
(一) 铸型尼龙轴套·····	(53)
1. 轴套的设计和 PV 值·····	(54)
2. 轴套的摩擦情况、给油和间隙·····	(57)
3. 滑动摩擦轴套的温度·····	(64)
(二) 传动齿轮·····	(67)
结 语 ·····	(72)
附 录 ·····	(74)
一、实验室方法制备铸型尼龙·····	(74)
二、乙酰基己内酰胺的制备方法·····	(75)
三、卡尔·费休法测定己内酰胺含水量·····	(77)
四、尼龙 6 相对粘度的测定·····	(80)
五、铸型尼龙的粘接·····	(82)
六、铸型尼龙成型品示例·····	(82)

引 言

尼龙是大家熟知的一类合成纤维材料。一根直径不到 1 毫米的尼龙线能够吊住一辆自行车,用尼龙做成的袜子非常结实耐磨,比普通的丝袜穿着时间要长 5 倍。现在尼龙纤维已普遍应用在各个方面,从日常生活的缝线、衣袜、呢料一直到工农业的渔网、绳索、传动带、轮胎帘线、降落伞等特殊性能的工业技术织物和结构材料。随着尼龙原料资源的日益开拓与生产成本的逐渐降低以及机械工业发展的不断需要,这种具有高熔点、高强韧度、耐磨、耐油、耐水等特性的尼龙材料也逐渐被应用作为工程材料。如果说,聚乙烯、聚氯乙烯这些塑料是可以相当于铁和铝金属的代用品,那末象尼龙这样一类材料无论从经济或是性能的角度,已经可以达到部分地代替铜等有色金属和某些合金钢的地步。

与通常的热塑性塑料一样,一般尼龙塑料制品,也是先经过原料单体的聚合、造粒,然后再把颗粒熔化成流体而进行注射成型或挤压模塑制件。这样就需要耐高压力的成型设备和精密的模具。由于尼龙的熔点比较高,它的热传导性又很差,制品壁的厚度受到限制,而且通常注射成型的制品一般都在 1 公斤以下,随着制品重量的增加,模具费用大大增高,所以要制造几公斤以上的大型制件就非常困难。

近年来,在尼龙 6 塑料的制造方面,研究出了一种新的合成工艺技术,可以用浇铸的方法在尼龙聚合体的熔点以下制造出上百公斤或是更大的大型尼龙制件。它是用尼龙 6 的原料己内酰胺单体,加上催化物质直接注入到预热的模具中,在模具里很快地进行聚合反应,同时凝结成为固体的毛坯件。从原料开始到聚合成型,整个操作只要半小时到 2 小时。用这样的方法制成的尼龙,称为铸型尼龙,又叫做单体浇铸尼龙(MC 尼龙)。因为它是用强碱做

催化剂,而且反应速度很快,所以也叫做碱聚合尼龙,或者快速聚合尼龙。

这个方法的特点,不仅是能够制出大型铸件,而且还有下列的优点:

1. 铸型尼龙的生产工艺过程很短。由于是单体直接浇铸在模内聚合成型,这就不需要象一般的水解聚合方法制造尼龙 6 那样长时间的聚合过程,而且也不需经过造粒、水洗、干燥和以后加工成型等一系列步骤,大大地缩短了工艺过程。同时,因为聚合成型的温度比较低,产品中单体平衡含量比较少,聚合收率高。从物料平衡方面看,原料消耗少,因而降低了产品成本。

2. 生产工艺简单,模具成本低,设备效率高。因为是在常压下成型,设备和模具都很简单。模具可用薄壁材料,只要能承受粘度较低的溶液即可。

3. 成型的尺寸大小不受限制,而且由于聚合和成型都是在内部各部位同时进行的,因此产品的结构比较均匀。

4. 铸型尼龙产品的分子量比一般尼龙要大得多,结晶程度很高,密度也较大。因此,机械强度比一般的尼龙好,而且吸水性比较小,尺寸稳定性也较通常的尼龙塑料好。

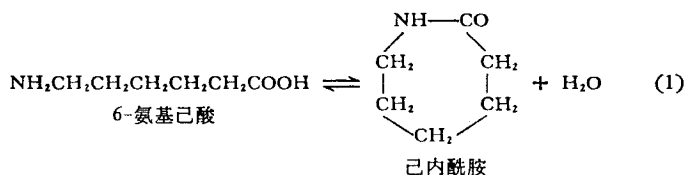
但是,铸型尼龙的生产技术还仅在开始阶段,在实际应用方面还存在着不少问题和不足之处。象金属浇铸时所遇到的缩孔、裂痕和内应力的问题,在铸型尼龙的制造过程中也会存在,虽然已逐步有所克服,但仍是应用这项新技术过程中所需要具体解决的重要课题。此外,铸型尼龙占用模具时间较长,制 1 公斤以下小件制品不够经济,对于结构太复杂的和薄壁的制件也不合适。

第一章 单体原料和聚合成型

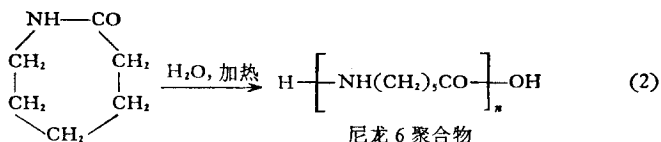
一、单体原料

尼龙象天然的蚕丝、羊毛、角质一样,都是由许多相同的或不同的小分子链节单位一个个重复地结合起来的大分子组成的。几百个以上的小分子链节单位连接成很长很长的线形大分子,这个过程叫做聚合。这些能够互相连接构成链节单位的小分子化合物叫做单体。

目前铸型尼龙最常用的单体是己内酰胺,是尼龙 6 或锦纶合成纤维的原料,国内早有生产。己内酰胺是一种称为 6-氨基己酸的链状氨基酸的衍生物,二边末端上的官能团氨基和羧基自己互相缩合起来,去了一个水分子,连接成为带有酰胺键的环形化合物,所以叫做内酰胺。如式 (1) 所示。

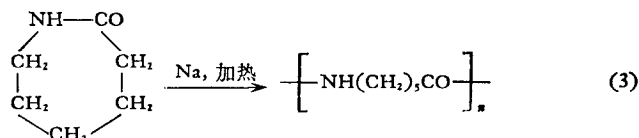


己内酰胺在水存在下加热,或者将 6-氨基己酸加热到 250℃ 左右,都能生成尼龙 6 聚合物,如式 (2)。



此处 n 表示单体链节单位的数目,加入的水在聚合的后阶段必须除去,才能生长成高分子。这样的聚合过程叫做水解聚合。如果

把环状的己内酰胺在强碱性催化剂影响下起作用，它能够断开酰胺键重新与另一己内酰胺分子的酰胺键连接成为聚合分子链中一个一个的链节，如式(3)。

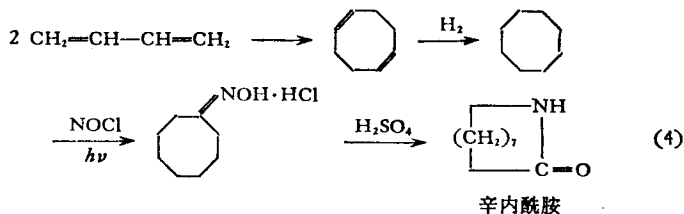


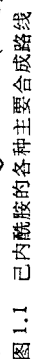
制造铸型尼龙就是利用这类碱催化的内酰胺开环聚合反应。因此，作为铸型尼龙的单体原料必须是环状的内酰胺化合物。

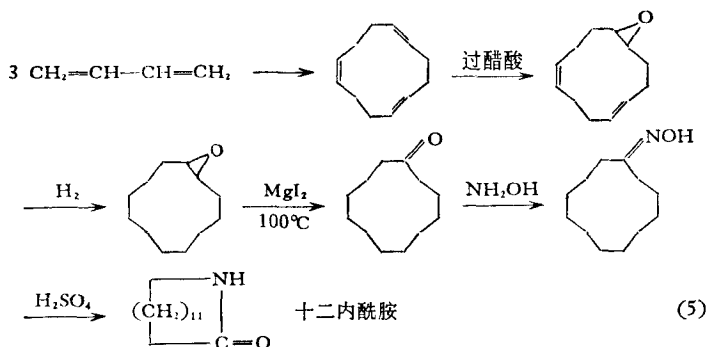
己内酰胺是从煤焦油、石油化工产品的苯、苯酚、苯胺、环己烷和甲苯等原料合成的。过去生产上都是从苯酚开始合成的，现在则转到主要是环己烷氧化法和环己烷光亚硝化法的合成路线。己内酰胺的各种主要合成路线见图 1.1。

现今世界上己内酰胺的年产量已达到 130 万吨以上，生产成本日益降低。最近的趋向是在不断找寻新的原料和合成方法，并且向不生产副产物硫酸铵化肥的工业技术发展。在我国，石油工业正在突飞猛进地跨入世界先进的行列。因此，尼龙的单体原料己内酰胺的生产亦将会以更快的速度得到发展，以满足国家建设的需要。

其他内酰胺，在国外已经有正式生产的有辛内酰胺和十二内酰胺，是尼龙 8 和尼龙 12 的单体。它们是分别从丁二烯二聚和三聚生成八碳的和十二碳的环烷烯，经过氢化成饱和脂环烷，然后和己内酰胺的合成方法一样地氧化成环烷酮，生成酮肟再转位制成相应的内酰胺。反应路线见式(4)和式(5)。这二种内酰胺可以用水和酸进行通常的水解聚合，也可以用碱催化聚合。在铸型尼龙方面，目前大多用来与己内酰胺共聚改性。







此外,还有尼龙 4 的单体丁内酰胺,又称 α -吡咯烷酮,国内亦有生产。它是五员环,用碱性催化剂开环才能进行聚合。近年来的研究主要是用于纺丝制造吸湿性较高的合成纤维和用于纤维加工的树脂。

本书所介绍的铸型尼龙都是指用己内酰胺单体制造的尼龙 6 品种。

各种内酰胺碳链的长短不一样,构成大小不同的环,由于环的结构差别,所表现的化学稳定性和开环的难易亦有所不同。而且它们在构成高分子聚合体的结构单位时,极性基团酰胺键与碳氢链的链节比例各有不同,因此所形成的尼龙聚合物的性质亦有相应的差别。表 1.1 中是各种内酰胺的熔点与其相应的尼龙聚合物的一些性质。

二、聚合成型原理

通常工业上尼龙 6 的制造是将原料单体己内酰胺熔融,加入少量的水和稳定剂如有机酸、胺等,在高压釜或聚合管内加热至 250°C 左右进行水解开环聚合,反应过程中不断放出所加入的水分,聚合体粘度逐渐增大,分子量一般在 3 万以下,反应需要较长的平衡时间,整个操作需要 20—30 小时以上。

如果把干燥的己内酰胺熔化成液体,在 100°C 左右溶解少量

表 1.1 各种内酰胺与其相应的聚酰胺尼龙的一些性质

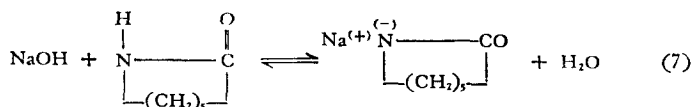
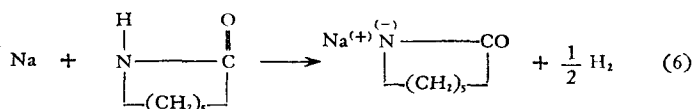
尼龙的单位 碳原子数目	内 酰 胺 单 体		聚 合 体**				
	名 称	熔 点,℃	熔 点,℃	密 度	吸 湿 率 (20℃)		平 衡 时 单 体 含 量, % (280℃近似值)
					相 对 湿 度 65%	相 对 湿 度 100%	
4	丁内酰胺	24.5	260—263	1.22—1.24	9.1	28	100
5	戊内酰胺*	39—40					15
6	己内酰胺	69	223	1.14—1.16	4.3—4.7	9.5—11	10
7	庚内酰胺	25	233	1.10	2.6—2.8	5.0	3
8	辛内酰胺	71—72	200	1.08	1.7—1.8	3.9—4.2	2.5
9	壬内酰胺	—	209	1.06	1.45—1.5	2.5—3.3	1.5
10	癸内酰胺	128—135	188		1.25—1.4	1.9	—
11	十一内酰胺	155	190	1.04	1.2—1.3	1.8—2.8	1.2
12	十二内酰胺	153—154	179	1.03	1.3	1.5—2.7	0.7

* 戊内酰胺环很稳定,不易聚合。

** 7, 9, 11 聚合体是从氨基酸合成的。

的金属钠,再加热至 240°C;或者将己内酰胺在 265°C 沸腾状态下加入少量的固体氢氧化钠;在这二种情况下,只要几分钟就能够得到高粘度的聚合体,分子量可以达到 10 万。但是,这种聚合体在继续加热时,分子量迅速下降,变化很大。所以,在最早尼龙 6 工业化初期,虽然已经发现这种碱性催化聚合的现象,称它为快速聚合;但是,因为反应难以控制,聚合体分子量很不稳定,长期以来就没有能够得到工业应用。

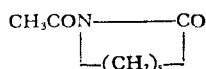
为什么这种聚合反应会进行得这样快呢?很明显,首先是金属钠或者氢氧化钠和己内酰胺起了化学作用,而且是必须在水的条件下才能进行。这样,在己内酰胺分子上与氮原子相连的氢原子,被钠原子所取代生成钠代己内酰胺,如反应式 (6) 和 (7):



反应 (6) 过程中放出氢气,反应进行得完全;而反应 (7) 则是放出水分子,如果生成的水不及时除去,反应会反方向进行。

这种生成的己内酰胺钠盐,在反应体系己内酰胺溶液中显示出很大的极性,即是由于强碱的影响使己内酰胺分子成为很活泼的阴离子。由于这种阴离子的产生和存在,不断地起着催化作用,使得聚合反应能够以很快的速度进行。这种反应称为阴离子催化聚合。

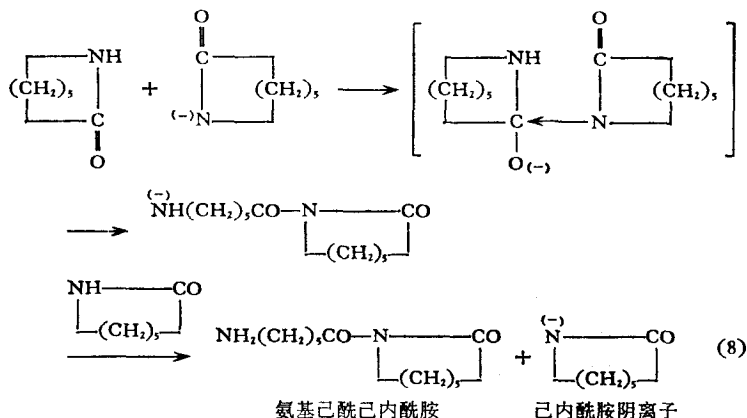
己内酰胺阴离子究竟是怎样在起催化作用的,在很早以前还弄不清它的机理。后来,经过不少的研究发现,当丁内酰胺聚合时加入很少量的酰化剂如酰氯 (RCOCl) 有促进聚合的现象。应用到己内酰胺的聚合时,直接加入这样一类酰代的内酰胺衍生物,例如乙酰基己内酰胺,



就能促使这种碱催化聚合的反应速度成百倍的提高,大大降低了反应需要的活化能。因此原来在 200℃ 以下反应极其缓慢,一般要在 220℃ 以上的温度经过一段诱导时间才能够迅速聚合,而在加了这些活化的物质以后,可以在 150℃ 甚至低到 120℃ 也能够很快地聚合了。

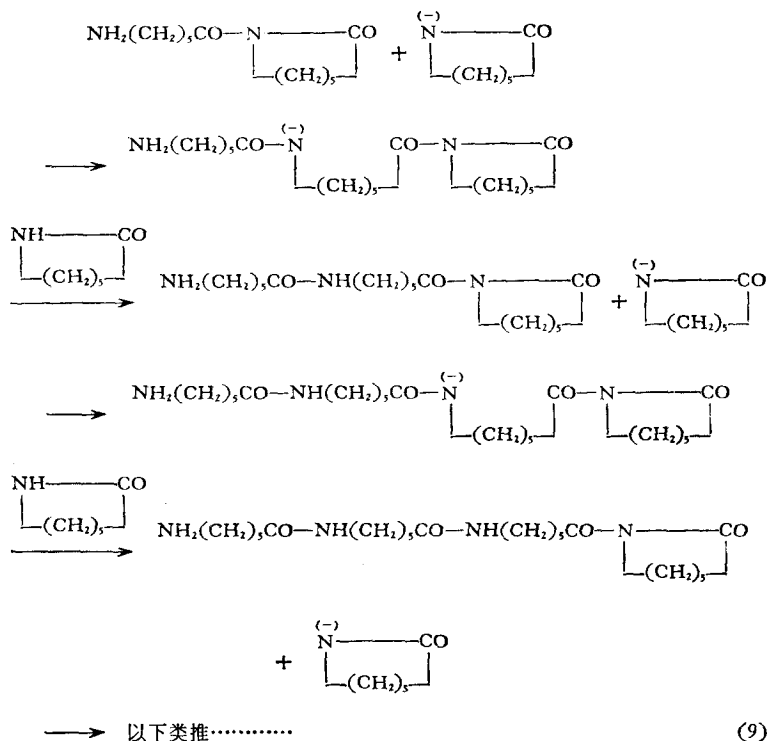
这就说明了象乙酰基己内酰胺这种具有 $\text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{---}$ 酰

亚胺结构的化合物有很大的反应活性,它成为分子链引发的生长中心。事实证明,不加这些活化剂(助催化剂)的情况下,己内酰胺阴离子首先是进攻另一个己内酰胺分子上的羰基,使得二个分子连接起来成为氨基己酰己内酰胺,同时又与周围另一个己内酰胺分子反应生成另一个己内酰胺阴离子。如反应式(8)所示。



这个生成的氨基己酰己内酰胺成为链引发的活化中心。这样的反应需要一定的能量,即在较高温度下经过一段诱导时期才能产生。

这种活化中心一经生成,就能以很大的速度与酰胺阴离子起反应,进行链的生长。



反应(9)的过程,按与链引发反应(8)同样原理,己内酰胺阴离子向酰亚胺的羰基进攻,然后连接起来,其碱性阴离子就立即为周围的己内酰胺分子所中和取代,同时又生成己内酰胺阴离子。这些阴离子又继续与酰亚胺末端加成,如此反复进行使链迅速生长成为很长很长的线形高分子。加入助催化剂例如乙酰基己内酰胺,就能代替氨基己酰己内酰胺的作用成为生长中心,其反应历程亦如链生长反应(9)。

在原理上,每一个分子的酰亚胺成为一个链的生长中心。因此,当加入一定量的助催化剂时,也控制了分子链的数目和生长过程,使得聚合物的分子量比较稳定,也不会因继续加热产生显著的分子量下降现象。

由于以上化学过程的一系列研究,使得己内酰胺的碱催化聚合有了实际应用的可能性。应用活化的碱催化系统使得己内酰胺能够保持在聚合物熔点(220°C)以下迅速地进行聚合。聚合体一经生成就会凝结出来成为固体的聚合块,形状和聚合容器一样。聚合反应进行得比较完全;因为温度比较低而且后来是在固体结晶状态,所以反应平衡的单体含量比在高温液相时低得多,这也就是聚合收率比较高的原因,在工业上很有意义。图 1.2 示出尼龙 6 己内酰胺单体平衡量与温度的关系。在聚合物熔点以下,单体平衡量显著低于外推虚线。聚合体结晶部分已不参加平衡,只有无定形部分有平衡单体存在。

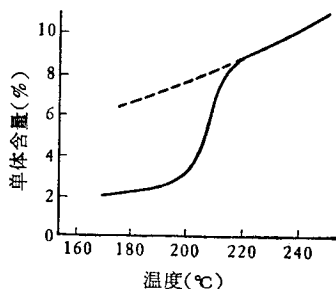


图 1.2 在不同温度下尼龙 6 中己内酰胺单体的平衡含量

通常象有机玻璃的制造,因为是烯类单体聚合,在打开不饱和双键时,聚合放热量很大,因而要铸成厚壁的制件就很困难。而在铸型尼龙的制造时,己内酰胺的聚合仅仅是打开内酰胺环的酰胺键(聚合放热约 3.2 千卡/克分子),温度约升高 $50-60^{\circ}\text{C}$ 。这样,预热至 $140-150^{\circ}\text{C}$ 的己内酰胺活性料在倒入绝热的容器中进行聚合达到最高的转化率时,仍能够使反应体系的温度控制在 $200-210^{\circ}\text{C}$ 以下。而且,聚合和结晶整个过程中所有的变化都是在反应物料各个部位同时进行的,所以得到的聚合块,应该还是比较均匀的。在聚合结晶过程中,总体积的收缩大部分为过程中的放热膨胀所抵销,因此生成的聚合块能够很好地充满内腔,成为聚合容器的形状,而且制件的余留内应力可以说是很小。这和熔融尼龙聚合体的情况也不同,尼龙熔体铸模凝固时是从外向里面冷凝的,会形成很大的张力,出现裂痕和气泡。

从上面这样一些事实,使得制造大型铸件的铸型尼龙新技术有了发展的基础。从浇铸技术角度来看,正是因为它具备了下面

这些条件:

1. 浇铸原料熔体或溶液的流动性好, 在常压下很容易充满各种形状的模具内腔。

2. 浇铸成型的温度比浇铸产品的熔点低。

3. 浇铸料在模具中聚合生成固体件, 这个过程中没有低沸点物质或者气体等副反应产物产生, 铸件中不形成气泡。

4. 浇铸料的化学变化、聚合放热、结晶凝固过程在反应体系中均匀分布而且同时进行, 体积收缩有限, 不致使制件内部出现缩孔和残余的内应力。

这些都是铸型尼龙技术应该考虑的。

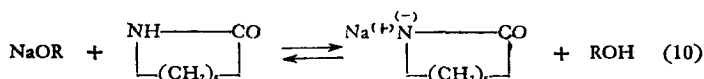
关于催化剂、助催化剂的制备、种类和选择在这里附带加以介绍。

催化剂

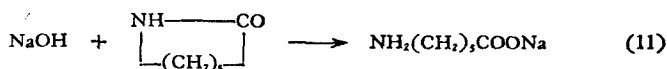
制备己内酰胺阴离子催化剂可以用不同的试剂原料。常用的是金属钠或其氢化物、醇钠、氢氧化钠、碳酸钠等。此外, 还有用格氏试剂 (RMgX) 等有机金属化合物来制取阴离子化合物。

直接用纯的碱金属如金属钠、钾、锂溶解在干燥的己内酰胺熔体中来制备碱金属盐, 效率比较高。但是产品易发黄, 而且由于取代过程中有氢的发生, 在较高温度下易生成还原性物质, 故一般温度须控制在 100°C 以下。

用氢氧化钠或甲醇钠、乙醇钠与己内酰胺作用时反应比较和缓, 但必须迅速除去生成的水或醇。与醇钠的作用如反应式(10):



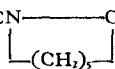
在氢氧化钠的情况下, 如不及时去水会引起己内酰胺的水解, 如反应(11)式所示。



如此就不能产生活泼的强碱性阴离子, 失去催化活性。

除去水或醇的方法,可以采用加热并通入干燥的惰性气体(如氮气等),或是减压蒸馏蒸出少量的己内酰胺(约 1—3%)。

碳酸钠与己内酰胺作用时加热会脱去二氧化碳带走微量的水分,而所生成的己内酰胺 N-羧酸盐 $\text{NaOOCN}-\text{CO}$ 亦能引发聚合。

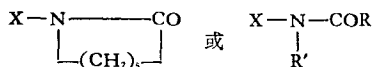


合。

助催化剂(又称活化剂)

内酰胺碱性开环聚合,探索试用过的助催化剂有上百种,可以按照化合物的类型来划分,在同一类型里取代的基团变化形式也繁多。过去很大的一部分工作是在对助催化剂方面催化体系的研究。

这些助催化剂,归结起来,其主要的形式是:



即是在内酰胺环的 N 叔氮原子上有一个极性的取代基 X, 后一

式 R 与 R' 均为烷基碳氢链。如此便形成了酰亚胺 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ || \quad | \quad || \\ \text{C}-\text{N}-\text{C}- \end{array}$ 或类似的结构, 有两个极性基团与氮原子相连接, 使得环内的酰胺键结合减弱, 羰基的极化加强, 所以它是极活泼的化合物, 很容易为内酰胺阴离子所攻击而起反应。

从应用方面来看, 可以分为直接的和间接生成的两类助催化剂。一类是具有上述通式结构的化合物, 加入以后能够直接成为链生长的活性中心。常用的是各种酰代己内酰胺, 用时必须保证试剂的纯度。另一类是凡能与内酰胺单体或其碱金属盐起反应, 间接生成上述的酰亚胺或类似结构的试剂。常用的例如各种酰氯、酸酐、异氰酸酯、二氧化碳等, 类型很多, 见表 1.2。用这些试剂时, 要考虑到可能发生的副反应和生成的副反应产物对于阴离子