

树脂 与塑料

《化工百科全书》专业卷

【下】聚酰胺——阻透聚合物 索引

化学工业出版社

树脂与塑料

《化工百科全书》专业卷

(下)

聚酰胺——阻透聚合物
索引



化学工业出版社
· 北 京 ·

目 录

氨基树脂与塑料	1	聚醋酸乙烯	427
苯乙烯系塑料	15	聚电解质	437
丙烯腈聚合物 见苯乙烯系塑料	62	聚对苯二甲酸丁二酯 见聚酯 1. 饱和	
丙烯酸系聚合物	63	聚酯	447
丙烯酰胺聚合物	81	聚对苯二甲酸乙二酯 见聚酯 1. 饱和	
不饱和聚酯 见聚酯 2. 不饱和聚酯	96	聚酯	447
层压和增强塑料	97	聚砜树脂 见含硫聚合物	447
虫胶 见紫胶	108	聚硅氧烷	449
醇酸树脂	109	聚合机理和方法	495
导电聚合物	123	聚合物	517
二甲苯聚合物	153	聚合物测试	547
防老剂 见光稳定剂; 聚合用助剂; 抗氧		聚合物分离膜	563
剂和抗臭氧剂; 热稳定剂	161	聚合物共混物	581
酚醛树脂	163	聚合用助剂	605
氟聚合物 见聚四氟乙烯和其他含氟聚		聚环氧丙烷 见聚醚	613
合物	177	聚甲醛树脂	615
氟塑料 见聚四氟乙烯和其他含氟聚		聚降冰片烯 见聚双环庚烯及相关聚	
合物	177	合物	626
感光性高分子	179	聚氯乙烯	627
工程塑料	217	聚醚	655
光稳定剂	235	聚双环庚烯及相关聚合物	709
共混 见聚合物掺混	253	聚四氟乙烯和其他含氟聚合物	723
古马隆-茛树脂 见烃类树脂	253	聚碳酸酯	791
硅树脂 见聚硅氧烷	253	聚烯烃	817
硅油 见聚硅氧烷	253	聚酰胺	899
含硫聚合物	255	聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物	945
琥珀 见天然树脂	302	聚乙烯 见聚烯烃	985
环氧聚合物 见聚醚	302	聚乙烯醇	987
环氧树脂	303	聚乙烯醇缩醛	999
甲基丙烯酸系聚合物	329	聚酯 1. 饱和聚酯	1015
交联剂和固化剂	351	聚酯 2. 不饱和聚酯	1025
金属有机聚合物	381	抗静电剂	1037
聚氨酯	405	抗氧剂和抗臭氧剂	1061
聚苯硫醚 见含硫聚合物	426	离子交换和离子交换树脂	1089
聚苯醚 见聚醚	426	离子交联聚合物	1105
聚苯乙烯 见苯乙烯系塑料	426	耐热聚合物	1133
聚丙烯 见聚烯烃	426	脲醛树脂 见氨基树脂与塑料	1172
聚丙烯腈 见苯乙烯系塑料	426	泡沫和发泡剂	1173

泡沫塑料	1193	烯丙基单体和聚合物	1461
偏(二)氯乙烯及其聚合物	1219	纤维素	1469
热稳定剂	1243	纤维素醋酸酯	1485
生物降解聚合物 见塑料(可环境 降解)	1265	纤维素衍生物	1497
石油树脂 见烃类树脂	1265	牙科材料	1525
水溶性树脂	1267	液晶高分子	1561
苏合香脂 见天然树脂	1288	乙烯基聚合物	1583
塑料薄膜和片材	1289	引发剂 见聚合用助剂	1600
塑料(可环境降解)	1315	有机玻璃 见甲基丙烯酸酯聚合物	1600
塑料测试	1337	愈创树脂 见天然树脂	1600
塑料回收	1363	增塑剂	1601
塑料加工	1371	增塑溶胶 见乙烯基聚合物	1663
塑料建筑用品	1399	终止剂 见聚合用助剂	1663
天然树脂	1413	紫胶	1665
调节剂 见聚合用助剂	1421	自增强复合材料 见液晶高分子	1672
萜烯树脂 见烃类树脂	1421	阻聚剂 见聚合用助剂	1672
烃类树脂	1423	阻燃剂	1673
脱模剂和润滑剂	1435	阻透聚合物	1747
无机聚合物	1445	索引	1778

juxian'an

聚酰胺 Polyamides

施祖培 中国石油化工总公司岳阳石油化工总厂研究院
何翼云 中国石油化工总公司岳阳石油化工总厂研究院

1.	定义和命名	901	7.2.1.	成型性的改善	912
2.	物理性质	901	7.2.2.	耐热性与耐候性的提高	912
2.1.	熔点、玻璃化转变温度	901	7.2.3.	阻燃性的改善	914
2.2.	结晶、结晶度	903	7.2.4.	耐磨性的提高	914
2.3.	溶解度	904	7.2.5.	耐氯化钙性的提高	914
2.4.	吸水(湿)性	904	8.	聚己二酰己二胺(聚酰胺66)	914
3.	材料性质	905	8.1.	制法	914
3.1.	力学性质	905	8.1.1.	己二胺的制备	914
3.1.1.	拉伸屈服强度和弯曲弹性模量	905	8.1.2.	己二酸的制备	914
3.1.2.	剪切强度和冲击强度	905	8.1.3.	缩聚	915
3.1.3.	蠕变和疲劳特性	905	8.2.	改性	916
3.1.4.	表面特性	905	8.2.1.	高抗冲强度	916
3.2.	耐热性和耐候性	906	8.2.2.	高分子合金的开发	916
3.3.	电性能	906	8.2.3.	增强阻燃性	917
4.	化学性质	907	9.	聚酰胺610, 612, 11, 12	917
4.1.	水解	907	9.1.	原料	917
4.2.	酸解和胺解	907	9.1.1.	癸二酸	917
4.3.	酰胺氢的取代	907	9.1.2.	11-氨基十一酸	917
4.4.	用不饱和和酸接枝	907	9.1.3.	ω -十二碳内酰胺和十二碳二酸	917
4.5.	热降解	907	9.2.	制法	917
4.6.	光降解	908	9.2.1.	聚酰胺610, 612	917
4.7.	高能辐射降解	908	9.2.2.	聚酰胺11	917
5.	结构与性能的关系	908	9.2.3.	聚酰胺12	918
5.1.	极性键及其浓度的影响	908	10.	聚酰胺MXD6, 46, 1010, RIM	919
5.2.	侧向取代的影响	908	10.1.	聚酰胺MXD6	919
5.3.	聚酰胺链中环的影响	909	10.1.1.	成型材料性质	920
5.4.	共聚合	909	10.1.2.	制法	920
5.5.	芳香族聚酰胺	909	10.1.3.	今后展望	920
6.	合成方法	909	10.2.	聚酰胺46	920
6.1.	直接酰胺化	909	10.2.1.	材料物性	920
6.2.	酰氯化反应	909	10.2.2.	制法	921
6.3.	开环聚合	910	10.3.	聚酰胺1010	921
7.	聚己内酰胺(聚酰胺6)	910	10.3.1.	性质	921
7.1.	制法	910	10.3.2.	制法	921
7.2.	改性	912	10.4.	聚酰胺RIM	921

10.4.1.	原料	922	13.6.	聚酰胺/聚酰胺系合金	933
10.4.2.	成型品的性质	923	13.7.	互穿聚合物网络 (IPN)	933
11.	透明聚酰胺	923	13.8.	分子复合材料	933
11.1.	物化性质	923	13.9.	阻隔型树脂	933
11.2.	制法	923	14.	全芳香族聚酰胺	934
11.2.1.	原料	923	15.	纤维和填料增强聚酰胺	934
11.2.2.	聚合	925	15.1.	玻璃纤维增强聚酰胺	934
11.3.	成型加工	925	15.1.1.	长纤维增强聚酰胺	934
11.3.1.	流动性	925	15.1.2.	短纤维增强聚酰胺	935
11.3.2.	成型方法和成型条件	925	15.2.	碳纤维增强聚酰胺	935
12.	醇溶性聚酰胺、共聚合聚酰胺和柔软弹性体	925	15.3.	填料增强聚酰胺	935
12.1.	基本性质	925	16.	聚酰胺塑料的加工成型	936
12.2.	柔软、透明共聚合聚酰胺	927	16.1.	加工成型的条件	936
12.3.	醇溶性聚酰胺	927	16.2.	加工成型方法	936
12.3.1.	性质	927	16.2.1.	注塑成型	936
12.3.2.	加工方法	928	16.2.2.	挤出成型	937
12.4.	热熔胶 (纤维粘接) 用聚酰胺	928	16.2.3.	吹塑成型	938
12.4.1.	物性	928	17.	卫生和安全	939
12.4.2.	加工方法	928	18.	包装、贮存和运输	939
12.5.	聚酰胺弹性体	929	19.	经济概况	939
12.5.1.	物性	929	20.	产品规格	942
12.5.2.	制法	929	21.	用途	942
13.	聚酰胺系高分子合金	930	21.1.	电子、电气行业	942
13.1.	聚酰胺/聚烯烃合金	930	21.2.	交通运输业	942
13.2.	非晶性聚酰胺合金	932	21.3.	包装材料	942
13.3.	聚酰胺/聚苯醚 (PPO) 合金	932	21.4.	机械工业	942
13.4.	聚酰胺/苯乙烯系聚合物合金	932	21.5.	其他	942
13.5.	聚酰胺/聚酯系合金	932	参考文献	943	
			基本参考文献	944	

聚酰胺是由1928年加入杜邦公司的W. H. Carothers (1886~1937年) 开创的。他从一系列缩聚反应中找出了能冷延伸成纤维的巨大高分子, 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。1931年申请了聚酰胺专利, 1937年公布了这项专利 (US 2130948)。

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并开发成功, 于1938年向全世界发表, 1939年起开始工业生产, 商品名尼龙66 (Nylon 66)。当时对聚酰胺用途的开发主要是纤维, 而这种纤维呈现出了“比蜘蛛丝还细, 比钢铁还强”的特性。

聚酰胺6是根据1937年德国IG法本公司的P. Schlack关于在水的存在下可进行 ϵ -己内酰胺聚合的发现而产生的。该公司以这一发现为基础进行开发, 以

“Perlon”为名于1942年工业化, 但正规的商品化却在第二次世界大战以后。

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由军事部门、产业和学校组成的共同研究体制, 进行聚酰胺6的试生产, 但正规的企业化也是在战后的1951年, 东洋人造丝公司 (现为东丽公司) 第一个开始工业生产。

这样, 聚酰胺11以纤维用途为中心在战后得到急剧发展, 但用作塑料起步却较晚, 美国在第二次世界大战期间在军事方面用聚酰胺作电线包覆材料、电缆和若干成形品, 但以所谓注射成形品为主的塑料用途的真正开发则始于1950年以后。

1956年杜邦公司对聚酰胺也开辟了作为工程塑料的应用途径。现在, 聚酰胺与聚甲醛、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,其产量和用量急剧增长。

柔软型的聚酰胺 11 于 1955 年,聚酰胺 12 于 1966 年分别工业化,并形成独特的市场。而作为“硬质透明聚酰胺的脂环族聚酰胺,由 Dynamit Nobel 公司于 1969 年商品化。

为了提高聚酰胺的耐热性,杜邦公司等从 1960 年前后起进行了把芳香族环导入主链的研究,并于 1967 年将全芳香聚酰胺聚间苯二甲酰间苯二胺以“Nomex”为商品名,作为纤维和纸销售。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弹性模量纤维“Kevlar”于 1972 年工业化。这类全芳香族聚酰胺统称为芳香族聚酰胺(aramid)。

为了提高聚酰胺的耐热性,酰胺键的一部分或全部由酰亚胺键取代的聚酰胺酰亚胺和聚酰亚胺,由杜邦公司和 Amoco 公司分别于 1964 年和 1971 年商品化。

80 年代后期,为了改善聚酰胺由于结晶性、吸湿性大引起的缺点(如尺寸稳定性差、冲击强度低和耐水性差等),研制成功了高分子合金。其实例有:用橡胶成分改性(杜邦公司的超韧聚酰胺)和用聚苯醚改性(GE 公司的 Noryl)或用高玻璃化温度的非晶性聚酰胺改性的高分子合金(杜邦公司的 Bexloy)等。

聚酰胺的美国商品名尼龙,德国的商品名贝纶,中国商品名锦纶,俄罗斯常用名卡普隆,但尼龙一词已为当前世界各国所通用。

表 1 聚酰胺的开发历史

年份	公 司	事 件
1931	杜邦	W. H. Carothers 发明聚酰胺
1937	IG	P. Schlack 发明己内酰胺的聚合
1938	杜邦	“聚酰胺(纤维)”发表
1939	杜邦	聚酰胺 66(尼龙 66)开始工业生产
1942	IG	聚酰胺 6(德国商品名 Perlon)开始生产
1955	Organico	聚酰胺 11 商品化
1961	上海赛璐珞厂	聚酰胺 1010 工业化
1966	Hüls, Emser	聚酰胺 12 商品化
1969	Dynamit Nobel	透明聚酰胺商品化
1970	杜邦	聚酰胺 612 工业化
1972	杜邦	加入填料的聚酰胺商品化
1976	杜邦	高抗冲聚酰胺商品化
1980	Hüls, Emser	聚酰胺弹性体商品化
1983	三菱瓦斯化学	聚酰胺 MXD6 商品化
1985	GE	高分子合金工业化
1985	杜邦	非晶性聚酰胺体系高分子合金工业化
1990	DSM	聚酰胺 46 工业化

用作工程塑料的主要品种有:聚酰胺 6,聚酰胺 66,

聚酰胺 610,聚酰胺 1010,聚酰胺 11,聚酰胺 12 及其改性品种,80 年代以来开发的有聚酰胺 MXD6、聚酰胺 46、聚酰胺 RIM 及聚酰胺弹性体等。

聚酰胺的开发历史见表 1。

1. 定义和命名

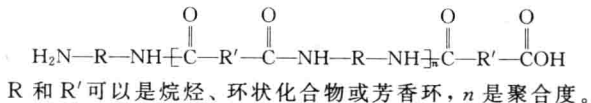
聚酰胺是以重复的酰胺结构单元(—RCONH—)作为聚合物主链的缩聚物。其中由芳香族骨架组成的聚酰胺称为芳香族聚酰胺。

聚酰胺的命名法主要有以下几种类型。

(1) AB 型聚合物 单体是 ω -氨基酸或内酰胺所得的聚合物, A 代表氨基, B 代表羰基。其结构式为:



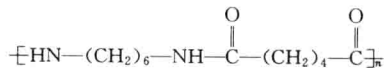
(2) AABB 型聚合物 由二元胺和二元酸缩聚而成的聚合物,其结构式为:



聚合时可以将二酸、二胺和氨基酸几种并用,所得共聚合物同时具备两种或更多的二酸、二胺和氨基酸的特性。

常用简写式来表示脂肪族聚酰胺,如 AB 型聚合物中,用一个数表示被氮原子分开的碳原子数,如

$\left[\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$ 即可称之为聚酰胺 6; AABB 型聚合物中用两个数字表示,两个数字分别表示二胺和二酸中直链碳原子数的个数,如



即可称之为聚酰胺 66。

(3) 含环的单体 通常用简单的字母或字母的结合表示环的结构。如间苯二甲酸和对苯二甲酸分别用 I 和 T 表示。这样,用己二胺和对苯二甲酸合成的聚合物即称为聚酰胺 6T。

在共聚合物的命名中,主要成分写在前,依据减弱的程度依次排列其他成分,重量百分比写在括号中。例如,己二胺、己二酸和癸二酸共聚,所得的聚酰胺 66 和聚酰胺 610 在共聚物中以 95:5 的比例存在,则所得产物可称为聚酰胺 66/610 (95:5),该聚合物有很高的分子量和聚合度,所制得的纤维是超强聚酰胺纤维。

2. 物理性质^[1~3]

表 2 汇集了聚酰胺树脂的主要性质。

2.1. 熔点、玻璃化转变温度

聚酰胺的熔点 (T_m) 通常随着亚甲基数的增加(即

表 2 聚酰胺树脂的性质

项 目	试验方法	聚酰胺 6	聚酰胺 66	聚酰胺 11	聚酰胺 12	聚酰胺 610	MXD6	聚酰胺 46	聚酰胺 1010
CAS 登录号		[25038-54-4]	[9011-55-6]	[25035-04-5]	[24937-16-4]	[9008-66-6]		[24936-71-8]	
熔点,℃		220	260	187	176	215	243	290	200~205
玻璃化转变温度,℃ (50%相对温度)	DSC 法	20	35				75	78	
熔融潜热,J/g		188.3							
结晶热,J/g		-46.9	-54.4						
相对密度		1.14	1.14	1.04	1.02	1.08	1.22	1.18	1.04
比热容,10 ³ J/(kg·K)(20℃)		1.67							
吸水率,%(24h)	D-570	1.8	1.3	0.23	0.21	0.30	5.8	1.2	0.5
拉伸强度,MPa	D638	72.5	78.4	53.9	49	56.8		102	45
拉伸弹性模量,MPa	D638						4800		
断裂伸长,%	D638	200	60	330	350	>200		80	200
弯曲强度,MPa	D790	122.5	127.4	67.6	72.5	93.1		146	75
弯曲弹性模量,MPa	D790	254.8	2940	980	1078	1960	4600	3200	15000
冲击强度,J/m	D256	54.9	39.2	39.2	39.2~58.8	49~58.8	20	9	20
布氏硬度	D785	R114	R118	R108	R105	R116			
洛氏硬度(M 标度)	D785						108	123	
折射率									
光平行		1.575~1.580	1.580~1.582	1.55		1.57			
光垂直		1.52~1.525	1.519~1.52	1.51		1.52			
热变形温度,℃ (1.86MPa)	D648	63	70	50~60	50~60	60	96	≥150	45
线膨胀系数,10 ⁵ ℃ ⁻¹	D696	8.5	8.5	9.1	12	12	5.1		
UL 长期耐热温度, ℃		105	105	90					
燃烧性(UL94)		V-2	V-2	V-2	V-2	HB ^①	HB	V-2	
体积电阻率,Ω·cm	D257	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹⁴			1.16	>10 ¹⁴
介电常数(10 ¹³ Hz) (60MHz)								4.6	3.55

① 添加阻燃剂可达 V-0。

酰氨基密度的降低)而下降,然而由于重复单元中的亚甲基数是奇数抑或是偶数所引起的结构上的差异也使熔点的变化倾向有所不同。图 1 表示熔点的变化。

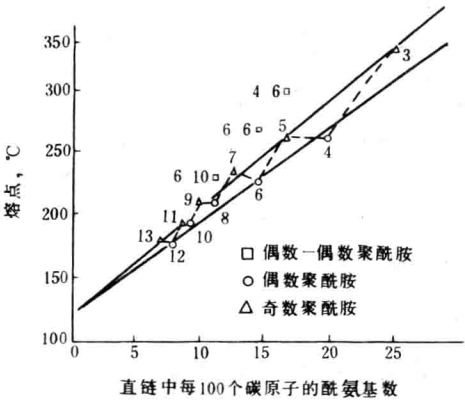


图 1 酰氨基浓度与熔点

表 3 聚酰胺的熔点(℃)与测定方法

测定方法	聚酰胺 6	聚酰胺 66	聚酰胺 610	聚酰胺 11
Fisher-Johns 法	220	260	219	191
毛细管法	219	259	217	190
X 射线法	226	267	227	192
DTA 法(峰值)	224	264	224	192
热板法	221	261	220	191

高分子的熔点随测试方法的不同而显示不同的数值。这是由于测定熔点时加热状况的不同引起结晶状态变化所致。各种测定方法对应的聚酰胺熔点汇集于表 3。

玻璃化转变温度(T_g)是表示非晶部分高分子链运动状况的量。在绝对干燥状态下,各种聚酰胺的玻璃化转变温度变化不大。结晶性高聚物的玻璃化转变温度(T_g)与熔点(T_m)之间有如下的经验式:

$$\frac{T_g, K}{T_m, K} = 0.6 \sim 0.7$$

吸湿使聚酰胺的玻璃化转变温度降低。测定方法在很多场合采用振动法。

2.2. 结晶、结晶度

具有代表性的聚酰胺树脂,如聚酰胺6和聚酰胺66是结晶性高分子,结晶度、结晶度分布、结晶集合体的球晶大小及其分布,对聚酰胺树脂成型品的物性、相对密度和尺寸稳定性等影响甚大,稳定聚酰胺树脂成型品的结晶化状态是至关重要的。聚酰胺树脂成型品的结晶度通常为30%左右,结晶度随着树脂的改性、成核剂的有无、模具温度等成型条件及成型后的后处理或是否吸湿而变化。各种树脂的结晶部分和非晶部分的密度、普通成型品的密度示于表4。

通常,结晶度越高,拉伸屈服强度就越大,弹性模量

也越高。另外,球晶越小越均匀,则拉伸屈服强度就越高。结晶度对冲击强度的影响特别大,结晶度大到某种程度以上时,材料就变脆。随着结晶度的增加,硬度明显增大,线膨胀系数减小,吸水率降低。

表4 各种聚酰胺的密度, g/cm³

聚酰胺的种类	结晶部分的密度	非晶部分的密度	普通成型品的密度
6	1.23	1.10	1.12~1.16
66	1.24	1.09	1.12~1.16
610	1.17	1.04	1.06~1.09
11	1.12	1.01	1.03~1.05
12	1.11	0.99	1.01~1.04

聚酰胺之所以结晶化是因为在酰胺基之间有分子间氢键存在。聚酰胺66和聚酰胺6的结晶结构如图2所示。聚酰胺的大分子链由于分子间氢键引起结晶化,生

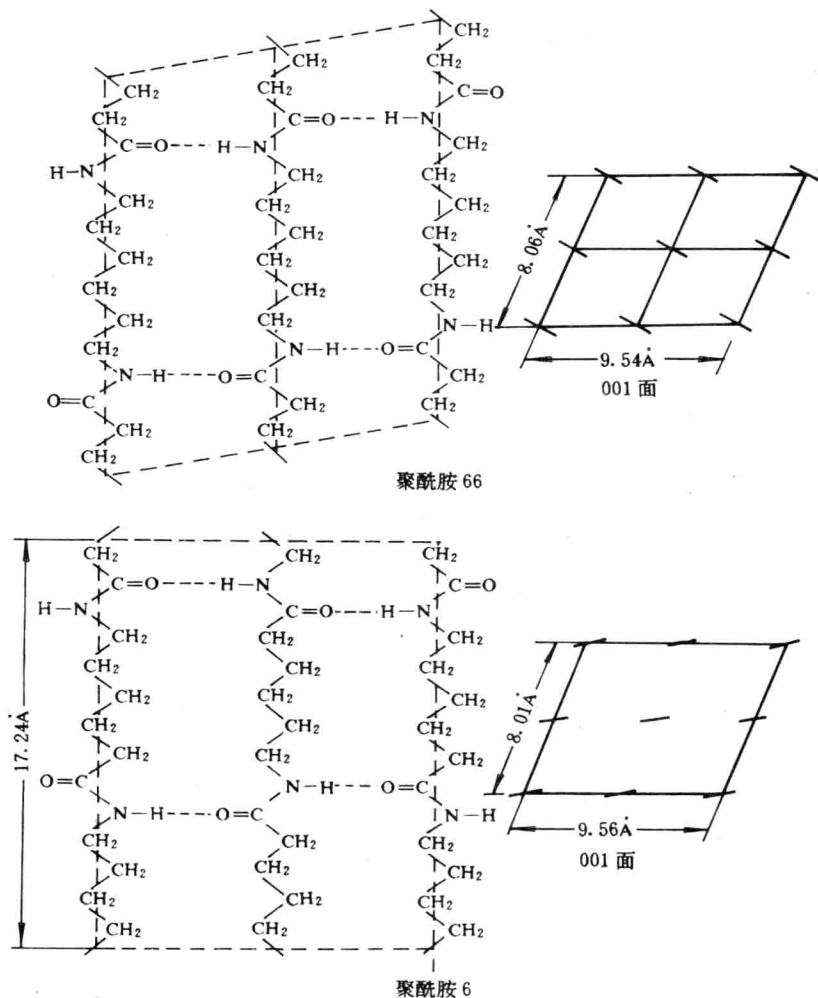


图2 聚酰胺的结晶构造(虚线内为晶胞)

成约在 100 Å 处折叠的片状单晶, 这种单晶聚集起来的状态就是球晶。这种球晶在聚酰胺从熔融状态冷却固化时产生, 即从透明状态变为带乳白色的不透明状态。若用偏光显微镜观察这种不透明状态可以看到, 球晶的大小在 1~100 μm 之间。球晶的大小和分布对聚酰胺树脂成型品的物性特别是破坏行为的影响很大, 必须予以充分考虑。

聚酰胺 6 的晶态结构随处理条件而变化。Illers 等人指出, 熔融的聚酰胺 6 经骤冷后, 在 130℃ 以下进行热处理时只形成 γ 型结晶, 高于此温度进行热处理时, γ 型和 α 型结晶共生, 在 210℃ 以上时只形成 α 结晶。Bill 指出, 聚酰胺 66 的晶体有 α 和 β 两种形态, 在常温下为三斜晶型, 在 165℃ 以上变为六方晶型。

结晶化有两种形式, 熔融聚合物冷却时发生的结晶化与处于无定形状态的聚合物结晶化。结晶化温度的测定大多采用示差扫描量热计 (DSC)。

结晶速度是晶核的生长速度与球晶成长速度的加合。在高温下晶核的生长加快, 在低温时球晶的成长加快。因此, 结晶速度在某个温度下具有极大值。聚酰胺的结晶速度与温度、分子量和吸水状态有关。图 3 表示了聚酰胺 6 球晶的增长速度, 由图可知, 分子量越大, 球晶的增长速度越慢, 聚酰胺在同一条件下熔融成型时, 分子量高的聚酰胺结晶性差, 透明性好。在玻璃化温度以下的温度范围内结晶速度实际上为零。吸水时聚酰胺的玻璃化温度降低, 由于分子链的流动性增大, 球晶的增长速度加快。

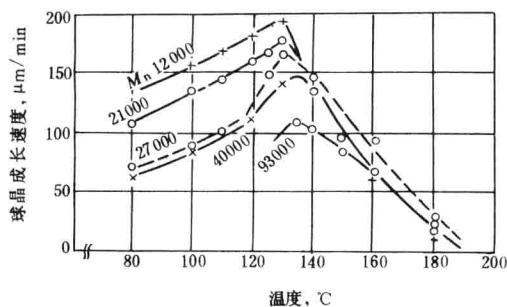


图 3 聚酰胺 6 球晶的增长速度

对注射成型品结晶度影响最大的是模具温度, 若模具温度低, 成型品迅速冷却, 结晶度变化。反之, 若模具温度高, 成型品缓慢冷却, 结晶度变高, 故在成型时模具温度的调整和管理至关重要。用拉伸法使大分子取向, 或在 150~200℃ 下进行热处理, 可提高聚酰胺的结晶度。

2.3. 溶解度

聚酰胺不溶于大多数非极性溶剂——如碳氢化合物、酯类、碳氢化合物的氯衍生物等, 只溶于强极性溶剂。脂肪族聚酰胺在室温下通常溶于苯酚、甲醛、水合三氯乙

醛、无机酸及其同类物质中。在较高温度下, 脂肪族聚酰胺常常溶于醇-卤代烃混合物、不饱和醇、硝基醇、氯化钙-甲醇溶液中; 甲醇及浓硫酸均能引起聚酰胺的裂解。无水的低级醇不能很好地溶解聚酰胺。但是在添加水后加热时, 它能很好地溶解低分子聚酰胺 (分子量在 4000 以下)。某些共聚物如聚酰胺 66/610 (40:60) 溶于甲醇-氯仿中, 而对应的均聚物则不溶。

脂肪-芳香族聚酰胺与脂肪族聚酰胺相比溶剂极少, 它仅溶于三氟乙酸和硫酸中。而芳香族聚酰胺只溶于碱性溶剂中, 如 *N,N*-二甲基乙酰胺。有时加入一些盐如 LiCl 或 CaCl₂ 能加速溶解。

2.4. 吸水 (湿) 性

聚酰胺树脂具有特征的性质是吸水 (湿) 性。由于吸水, 强度和弹性模量下降, 成型品的尺寸发生变化, 但另一方面, 使结构稳定化, 获得强韧性。为了消除成型品的形变, 使结晶结构稳定化, 有时需对成型品作热水处理。在设计成型品前, 必须预先充分了解吸水 (湿) 的影响。

聚酰胺树脂吸水源于非晶部分的酰氨基, 酰氨基浓度越低则吸水率亦越低。各种聚酰胺在既定条件下的吸水率示于表 5。聚酰胺树脂成型品由于吸水而引起的对物性的影响汇于表 6。

表 5 各种聚酰胺的吸水率, % (重量)

聚酰胺的种类	ASTM D570 (水中, 24h)	水中饱和	大气中平衡 (50%RH)
6	1.6	9.5	2.7
66	1.5	8.0	2.5
610	0.4	3.5	1.5
612	0.4	3.0	1.3
11	0.25	1.9~2.9	0.8
12	0.25	1.4~2.5	0.7

水分子与聚酰胺无定形部分的酰氨基配位, 每 2 个酰氨基配位 3 个水分子, 其中, 1 个分子以强的氢键结合, 另 2 个分子处于松散的结合状态。聚酰胺的平衡吸湿率随着相对湿度的增大而增加, 将聚酰胺置于大气中, 其吸湿率随着放置时间的延长而增加。聚酰胺 6 的吸水率明显大于聚酰胺 66、11、12 等, 这是因为聚酰胺 6 的酰氨基浓度较大所致。

若改变温度测定聚酰胺的弹性模量, 则在 0℃ 以下的低温范围内吸水状态的聚酰胺高于干燥状态的聚酰胺弹性模量。这是由于在聚酰胺中所吸的水不冻结, 与酰氨基配位的水分子在低温下与酰氨基形成桥形结构, 使无定形部分聚酰胺分子链的运动受到束缚, 从而使弹性模量升高。吸水状态的聚酰胺在 0℃ 以下的温度范围发生所谓逆增塑现象。即使在饱和吸水状态下, 聚酰胺中

表 6 聚酰胺在干燥和吸湿时的特性

性 质	试验法 ASTM	聚酰胺 6		聚酰胺 66	
		成形原状	含水率 3.5%	成形原状	含水率 2.5%
拉伸屈服强度, MPa	D638	72.5	29.4	76.4	51.9
拉伸断裂强度, MPa	D638	67.6	51.0	58.8	53.9
断裂伸长, %	D638	200	250	60	200
纵向弹性模数, MPa	D638	2549.7	813.9	3138.1	1372.9
弯曲强度, MPa	D790	122.5	37.7	127.5	63.7
弯曲弹性模量, MPa	D790	2353.6	519.8	2942	1176.8
1%压缩变形应力, MPa	D689	25.0	5.4	27.5	8.8
压缩屈服强度, MPa	D659	82.4		89.2	
剪切强度, MPa	D732	57.9	42.2	66.2	58.8
洛氏硬度 (HR)	D785	114	85	118	100
悬臂梁冲击强度, J/m	D256	60	>500	40	140
Taber 磨损, mg/1000 转	CS-17 轮 1000g		6		8
吸水率, % 23℃, 24h	D570	1.9		1.5	
100℃, 24h	D570	4.4			
23℃, 饱和	D570	10.7		8.4	

也不存在冻结的游离水分子。

3. 材料性质

3.1. 力学性质

3.1.1. 拉伸屈服强度和弯曲弹性模量

聚酰胺的拉伸屈服强度随温度降低和吸水率增加而降低。它还受结晶度、应变速度和球晶大小的影响,随着应变速度增加,拉伸屈服强度变大,断裂伸长变小,聚酰胺 6 的泊松比为 0.44。

弯曲弹性模量随温度的升高明显降低,随吸水率的增加而降低,随着应变速度增加,弹性模量也会变大。

3.1.2. 剪切强度和冲击强度

随着温度升高,吸水率增加,冲击强度显著增大。若球晶变大,则冲击强度降低。如果结晶度相同,即使微晶大小不同,其冲击强度几乎不变,但微晶大小即使相同,若球晶大小发生变化,则冲击强度有明显变化。

聚酰胺 6 (1/2 带缺口) 悬臂梁的冲击强度为 49~58.8J/m, 抗张冲击强度为 147~254.8kJ/m (S 型试片) 和 588~1078kJ/m (L 型试片)。

聚酰胺 6 的剪切强度为 58.8~70.6MPa, 30% 玻璃纤维增强的聚酰胺 6 剪切强度为 71.5~87.2MPa。

3.1.3. 蠕变和疲劳特性

在一定荷重下,应变随时间增加的现象称为蠕变,聚

酰胺的蠕变变形随时间的延长而增加,当达到一定的变形量时,则不会随时间的延长而继续增长。由于聚酰胺 6 易吸湿,其蠕变变形比聚酰胺 66 大,在常温常湿下,聚酰胺 66 全变形量的 75% 在 24h 内发生,大部分变形在 100h 内发生。

长时间处于变动载荷下的材料会产生疲劳破坏。用作机能部件的聚酰胺疲劳特性是重要的。塑料材料的疲劳强度可用长时间往复 (通常为 10⁶ 或 10⁷ 次) 施以荷载而不破坏的最大应力来表示,通常为拉伸强度的 30% 左右。

聚合度越大,疲劳强度越高。吸水率增加,疲劳强度则下降,有缺口存在时,由于应力集中使疲劳强度降低。

3.1.4. 表面特性

聚酰胺的洛氏和邵氏表面硬度见表 7,硬度随温度升高和吸水率增加而降低。

表 7 聚酰胺的表面硬度 (干燥时)

品 种	洛氏硬度			邵氏硬度
	R 刻度	L 刻度	M 刻度	D 刻度
聚酰胺 6	114	96	75	62
聚酰胺 66	118	98	86	63
聚酰胺 610	113	91	65	59
玻璃增强聚酰胺 6 (GF30%)	120	107	94	67

注:试样维持注塑成型原状。

为了改善摩擦磨损性能,通常添加 MoS₂、石墨等无机物或聚乙烯、聚四氟乙烯的粉末和纤维。添加剂的加入

在滑动面起一种固体润滑剂的作用，不仅改善了材料的耐磨耗性，且这些添加剂成为晶核，使聚酰胺成为细微的结晶构造，刚性和硬度提高，线膨胀系数变小，成型收缩率也变小。

聚酰胺 6 的 Taber 磨损量为 3~5mg/1000 转 (CS-17 轮，载荷 1000g 时)，极限 PV 值为 560kg/(cm²·m·min)，加入 MoS₂ 后极限 PV 值为 610kg/(cm²·m·min)，聚酰胺 66 在无润滑时摩擦系数 μ 只有 0.1~0.2，油润滑时则在 0.04 以下。水润滑时，由于水使摩擦面冷却，阻止由于微观熔融导致的自润滑，摩擦系数比无润滑时增大。

3.2. 耐热性和耐候性

聚酰胺的热性质和长期耐热温度见表 8、表 9。

表 8 聚酰胺的热性质

项 目	聚酰胺 6	聚酰胺 66	聚酰胺 610	聚酰胺 612	聚酰胺 11	聚酰胺 12
热变形温度,℃						
1.82MPa	60~70	70~80	60~70	60~70	50~60	50~60
0.45MPa	170~180	210~220	170~175	170~175	150~160	145~155
维卡软化温度,℃	200~210	220~230	160~180			140
马丁软化温度,℃	45~55	50~60	50			
球压软化温度,℃	205	245		200		165

聚酰胺的热变形温度对负荷的依赖性大，在高温空

气中长期放置时，会氧化、发黄、变脆，其程度随温度、时间和试样厚度的不同而异。聚酰胺 66 在聚酰胺品种中，耐候性最佳，实用上仅需添加抗氧剂即可达到满意效果。

表 9 聚酰胺的长期耐热温度

项 目	聚酰胺 6	聚酰胺 66	聚酰胺 6+30% 玻璃纤维	聚酰胺 66 +30% 玻璃纤维
UL ^① 长期耐热 温度,℃	105	105	115	125
可连续使用温 度,℃	65	70	115	125

① UL 为 underwriters Laboratories Ins.，即美国保险业者研究所。

影响聚酰胺阳光照射老化的 4 个主要因素是紫外线、热、氧和水分，结果是颜色变化、光泽消失和材料变脆，拉伸强度和弹性系数降低。

抗氧剂有 Mn、Cu、Cr 盐和单宁，也可以用 Mn 或 Cu 盐水溶液、苯酚水溶液、含铜盐的丁基三聚氰胺树脂处理，更好的方法是避光。添加颜料有利于耐候性提高，添加微细分散炭黑的聚酰胺 66 耐候性极好。

3.3. 电性能

聚酰胺的电性能汇集于表 10。

绝缘击穿强度受试样厚度、吸水率、温度的影响。试样厚度的增加，吸水率的提高和温度上升均使绝缘击穿强度下降。

体积比电阻也随水分增加和温度升高而明显下降。

表 10 聚酰胺的电性能

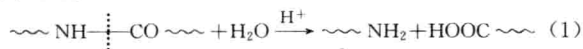
性 质	ASTM	条件	聚酰胺 6	聚酰胺 610	聚酰胺 66	聚酰胺 共聚物
绝缘击穿强度, kV/mm	D149-55T	短时间	31.0	28.5	15.4	16.8
体积比电阻, Ω·cm	D257-57T		7×10 ¹⁴	4×10 ¹⁴	4.5×10 ¹³	5×10 ¹³
介电常数, F/m	D150-54T	60Hz	4.1	3.9	4.0	4.9
		10 ³ Hz		3.6	3.9	4.6
		10 ⁶ Hz	3.4	3.1	3.3	
介质损耗角正切	D150-54T	60Hz		0.04		0.19
		10 ³ Hz	0.06	0.04	0.02	0.18
		10 ⁶ Hz	0.02	0.02	0.02	0.14

4. 化学性质^[4~7]

聚酰胺的特点是对烃系溶剂特别是汽油和润滑油等具有强的抵抗性,但溶解于浓无机酸、甲酸、酚类、特定的金属盐溶液(例如氯化钙的甲醇溶液等)、热的苯甲醇、氟乙醇和氟乙酸等。在碱性条件下几乎不水解,但在酸性条件下水解。

4.1. 水解

通常,大多数聚酰胺塑料在碱溶液中是稳定的,在室温或在沸水中也不发生变化。然而,在较高温度下,特别是温度高到使聚酰胺熔融时,则发生水解或降解。聚酰胺经水解后,产生 —NH_2 及 —COOH 端基,其反应简式如式(1):



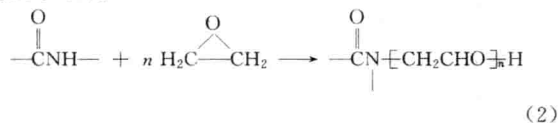
如将聚酰胺 66 在 10%NaOH 溶液中 85℃下反应 16h 后,聚酰胺 66 没有产生任何变化,而在酸溶液中聚酰胺 66 则迅速分解。聚酰胺 610 在酸溶液中的水解比聚酰胺 66、聚酰胺 6 缓慢。

4.2. 酸解和胺解

聚酰胺在高温,尤其在熔点温度下,用一价酸或胺可使其迅速酸解和胺解,引起酰胺键的断裂,最终生成单体。在制备聚酰胺时,常用过量胺或酸的方法,使之发生胺解或酸解作用来控制聚酰胺的分子量。

4.3. 酰胺氢的取代

由于酰胺氮上的氢很活泼,易被环氧化物、醛等所取代,生成弹性体。如有环氧乙烷的压力釜中加热聚酰胺生成了羟乙基化的聚酰胺,它是一种嵌段共聚物,反应简式如式(2):

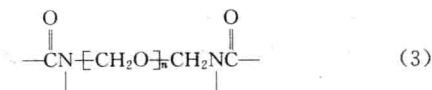
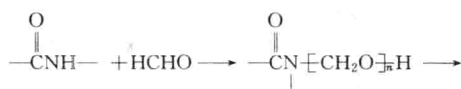


这种物质弹性极好,透气性优良。

聚酰胺 66 在酸性催化剂存在下与甲醛或甲醇反应可以制得 *N*-甲氧甲基化的聚酰胺,这种材料弹性极好,聚合物的熔融温度随 *N*-取代基的增加迅速降低。

聚酰胺与碳酸亚乙酯反应生成嵌段共聚物,反应不仅在端胺基和端羧基上进行,而且也在酰胺氮上发生。当聚酰胺 66 和聚酰胺 6 与碳酸亚乙酯反应时,生成一种水溶性产物。

聚酰胺与甲醛在固态或甲酸溶液中反应生成一种热固性的 *N*-羟甲基衍生物。



4.4. 用不饱和酸接枝

聚酰胺在辐射作用下,在分子链上形成自由基,用这个活性中心可以引发乙烯型单体进行接枝。

聚酰胺 66 和聚酰胺 6 与丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸酯反应可以制得接枝共聚物。

聚酰胺经辐照后,自由基主要源于与酰胺氮相邻的碳上的不成对电子。当聚酰胺与乙烯型单体进行接枝共聚时,随所用单体的不同,所需的辐照剂量有差别。聚酰胺 66 与丙烯酸或马来酸反应可制得亲水性的接枝物。用单体浸渍聚酰胺 66 纤维并用 2MeV 电子进行辐射产生接枝,当接枝 10% 丙烯酸时只需约 10Gy 的辐照剂量,而接枝等量的马来酸时则需约 200~400Gy 的辐照剂量。1Gy 的能量约使聚酰胺产生 6 个游离基,由于接枝仅在无定形区发生,聚酰胺中约有 50% 是无定形的,所以,无定形聚合物中总的游离基浓度是 $3.0 \times 10^{-7} \text{mol}/(\text{g} \cdot \text{Gy})$ 。

在聚酰胺纤维上接枝的丙烯酸和马来酸用碳酸钠或乙酸钙处理时,极易转变成相应的钠盐或钙盐。从测得聚合物的回潮率、导电率和抗静电性的结果可知,接枝的钠盐亲水性很强。丙烯酸接枝的钙盐使纤维的溶解温度从 240℃ 升高到 >400℃,这是由于钙盐产生了离子交联所致,而钠盐则不产生这种交联,所以钠盐不会使纤维的溶解温度如此大幅度升高。在这些接枝聚合物中,当温度升至聚酰胺的熔点温度 260℃ 时,其结晶部分即熔融,而无定形区的无机-有机网状结构则仍然不熔。

4.5. 热降解

聚酰胺 66 在 N_2 保护下,于 305℃ 长期加热后发生很大变化,在加热 6h 后聚合物已降解为不能全溶于甲酸的凝胶化物质。降解过程中析出大量 CO_2 、 H_2O 及挥发碱(其中主要是 NH_3 ,还有少量的环六次甲基四胺、正庚胺、正己胺等),凝胶化的聚合物中含有明显量的双(ω -羧基)己胺,经红外分析加热后(44 或 100h)的聚合物发现:聚合物变为无定形,氨基浓度减少,以及出现氨基和异氰基的特征吸收。

聚酰胺 6 亦在相似条件下加热,如在 281℃,经 12 天后降解成凝胶,同样在降解过程中析出大量 H_2O 、 CO_2 、挥发胺,同时不断生成低分子量的聚合物,凝胶化聚合物的水解产物中含有多种物质,如挥发酸(乙酸、戊酸、己酸)、氨基己酸、双(ω -羧基)戊胺、挥发碱、不挥发胺(1,1-二胺十二烷)等。

聚酰胺在无空气条件下的分解与 C—N 键的均裂形成双键和氰基有关,其中许多分解产物是由二次分解反

应产生的(如水解副产物等)。

聚酰胺的热稳定性与胺的 α 位上是否有氢原子关系很大。当聚酰胺中胺的 α 位无氢原子时,该聚酰胺的热稳定性更好。如 α , α -二甲基聚酰胺3比 β , β -二甲基聚酰胺3有更好的热稳定性。

在有空气氧存在的情况下,加热聚酰胺时,伴随着热降解的还有氧化降解产生。聚酰胺66在250℃处理2h或70℃放置2年后会变脆。降解主要是由氧、自由基链反应引起的。实用上为了抑制这种热氧化降解,常加入抗氧化剂,常用的无机抗氧化剂有铜盐(如CuI),也使用有机抗氧化剂[如N,N'-二(β -萘基)亚苯基二胺]等。

芳香族聚酰胺的热稳定性主要取决于聚合物结构和酰胺单元环的取向,结构愈稳定,其对应的热稳定性亦愈好。

4.6. 光降解

聚合物在紫外线照射下会发生老化,是因为紫外线的能量足以引起聚合物产生化学变化,即所谓的光化学反应。只有当构成物质的分子和原子吸收了光能,才能使分子和原子处于激发态,从而进行化学反应。聚酰胺中含有羰基,能吸收日光波长在300~400nm(3000~4000Å)的近紫外线,使聚合物链断裂和交联。在无氧条件下,聚酰胺6和聚酰胺66分解成氢、一氧化碳和烃。

为了提高聚酰胺的光稳定性,通常使用紫外吸收剂(吸收至少400nm的强光)或无机抗氧化剂(如Mn²⁺盐或Cu²⁺加上碘化物)。聚酰胺的结构不同对光的稳定性也不同,在酰胺氮的 α 碳原子上用烷基取代的聚酰胺结构对光是最稳定的。在二甲基聚酰胺3的两种异构体中, β , β 型比 α , α 型对光的稳定性更好而对热的稳定性却相反。芳香族聚酰胺暴露于光中颜色很快加深,且强度迅速下降。

4.7. 高能辐射降解

在高能辐射作用下,高聚物的结构因受到辐照后发生电离或激发作用而导致离子化作用和游离基产生,使高聚物主链断裂,侧基脱落,或互相交联成网状,对其物理状态及机械性能均有很大影响。

聚酰胺在受到辐照后主要通过电离作用产生交联,同时也发生激发作用产生游离基。氧的存在与否产生不同的辐射效果,压力影响氧的扩散速率和由辐照产生的游离基的连续反应。

5. 结构与性能的关系^[4,5]

聚酰胺具有高强度、高熔点、对化学试剂(除强酸外)稳定、溶解性差、吸水性差等特点。它本身无臭、无味、无毒、不会霉烂,具有一定的耐热性(可在100℃以下使用)等。上述性质都与其分子结构及聚集态结构

有关。

5.1. 极性键及其浓度的影响

聚酰胺大分子链是由亚甲基和酰胺键所组成的。酰胺键是一个极性键,它们之间有较强的内聚能(690kJ/mol,而CH₂之间只有4.14kJ/mol),由于分子链间能形成氢键,使分子排列较规整,因而使聚合物具有较高的结晶性。亚甲基是非极性的,它的存在使得分子链结较柔顺,因此聚酰胺的各种性质取决于其分子链中酰氨基数与亚甲基数的比例,即极性键的浓度。极性键的类型及其间距直接影响聚合物的熔融温度,熔融温度 T_m 用式(4)表示:

$$T_m = \Delta H_u / \Delta S_u \quad (4)$$

式中 ΔH_u 和 ΔS_u 分别是100%的结晶聚合物中每摩尔重复单元的熔融热和熵。焓是链间吸引力的度量。熔融焓如式(5)所示,由两部分组成:

$$S_u = S_{exp} + (S_c)_v \quad (5)$$

式中 ΔS_{exp} 表示随着体积的增加(如膨胀)熵值的变化,而 $(\Delta S_c)_v$ 表示一个大分子由固态到液态的变化过程中随着构象数的增加引起的熵值变化。当聚合物链的柔韧性减小时, ΔS 也减少。

除了极性键的性质外,对聚合物熔融温度影响最大的因素是极性基团间的距离。随着聚酰胺含亚甲基数目的增加,即酰氨基浓度减少,聚酰胺的熔点随之降低。这是由于氢键的浓度减少了,分子间的吸力随之减弱的缘故。如果画出聚酰胺的熔融温度对酰氨基浓度的曲线,那么有偶数碳原子的AABB型聚酰胺是一条平滑的曲线,而有奇数碳原子的分布范围则很宽。前者是高度结晶的,而后者常常是无定形的,且测得的往往是软化点而非结晶熔融温度。在AB型聚酰胺中,不管含有奇数或偶数碳原子,所得曲线都是平滑的。具有偶数碳原子的聚酰胺的熔点要比与其相邻的两个具有奇数碳原子的熔点为高。

随着聚酰胺中酰氨基浓度的增加,聚酰胺的吸水率增加,这是由于酰胺基浓度愈大,则分子的极性愈强所致。例如,在相对湿度为68%时,聚酰胺4的吸水率为7%,而聚酰胺6的吸水率为3.6%。在现有聚酰胺品种中吸水率最小的是聚酰胺12,因为它的酰氨基浓度最小。

5.2. 侧向取代的影响

在聚酰胺的主链上引入烷基侧链后,迫使链分离,引起侧向紊乱且影响原有极性基团的分子间内聚力,从而降低聚酰胺的结晶性和熔点,增大溶解度等。当不同大小的烷基取代了聚酰胺66中二元酸上的 α -碳原子时,熔融温度随着烷基大小的增加而降低,同时吸水率增加。因此,一个甲基的影响比一个乙基和较大基团的影响要小。对每一个 α -碳原子而言,两个甲基的影响与一个较大烷

基的影响是相等的,然而4个 α -甲基却未使熔点进一步降低,这可能是由于链的强化和 ΔS_0 降低的缘故。

在聚酰胺6中侧向取代使熔点降低的幅度没有聚酰胺66那么大,并且 α -甲基比 β -或 δ -甲基的影响要小。

酰胺链上氮原子侧向取代的影响也十分显著。由于破坏了氢键,不仅减少了极性,而且导致了侧向的不规则。在聚酰胺66中一个甲基与一个 α -甲基的影响是相似的,但较大的基团(如异丁基)和甲基的 N -取代及 N' -取代的影响却十分显著,聚合物的熔点和模量随着 N -取代基的增加而明显降低。在常用的有机溶剂中, N -取代的聚酰胺也比未取代的溶解性能更好。

5.3. 聚酰胺链中环的影响

当聚酰胺链中的脂肪族部分由带环的链段取代时,由于熵函数 ΔS 减小,使聚酰胺链的柔性降低、熔融温度升高、吸水性降低。当用一个对位芳香族基团作为取代单元时,对聚酰胺的熔融温度会产生十分明显的影响。如用对苯二甲酸取代己二酸链段,熔融温度比对应的聚酰胺约升高100~170℃。当取代环与酰胺羰基不共轭时,熔融温度约升高50~70℃。当酰胺羰基与芳香环直接相连时,聚酰胺的柔韧性增加。当脂肪链完全用芳香环取代时,就得到了全芳香族聚酰胺。

环在聚合物中的对称性也影响含环聚酰胺的熔融温度。例如,用间位环取代对位环,聚酰胺的熔融温度会大幅度降低。与对应的脂肪族聚酰胺相比,具有对位异构体的聚酰胺在任何情况下都有较高的熔融温度,而具有间位异构体的聚酰胺其熔融温度却没有明显升高。

5.4. 共聚合

在无规共聚合中,由于共聚合物中的两种链节交错或无序的排列,降低了链段间的规整性和结晶度,因而共聚合物的软化点、熔点、溶解度、物理机械性能和耐老化性能等都随之而变。图4表示聚酰胺610与聚酰胺66共

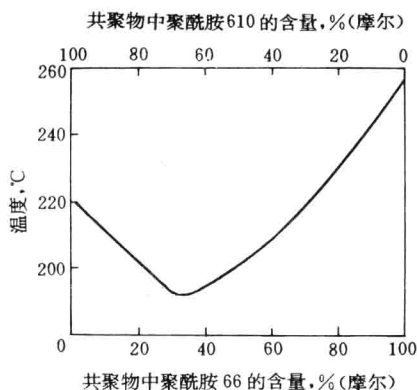


图4 聚酰胺610与聚酰胺66共聚合物组成对熔融温度的影响

聚合物的熔融温度与共聚合物组成的关系。当聚酰胺610与聚酰胺66之比约为70:30时,共聚合物的熔点最低(190℃),这是由于达到此比值时,共聚合物中氢键减少, ΔH 值降低所致。当聚酰胺66与聚酰胺6在熔融状态下均匀混合时,形成的共聚合物也会产生类似的结果。

5.5. 芳香族聚酰胺

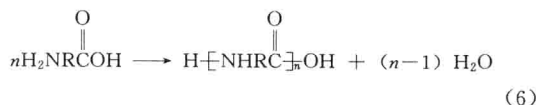
在聚酰胺主链上具有芳香族基团的聚合物称为芳香族聚酰胺,许多芳香族聚酰胺在熔融前(约400℃)就分解,因此,要确定结构对熔融温度的影响是困难的。

一般来说,对位聚合物具有最高的熔融温度,用间位取代邻位或用对位取代间位,聚合物的熔融温度约升高50℃。芳香族聚酰胺比脂肪族聚酰胺的热稳定性更好,因而前者适于在高温下使用。芳香族聚酰胺可溶于碱性溶剂中。对称的芳香族聚酰胺有高的结晶度,即使以间位排列也是如此。

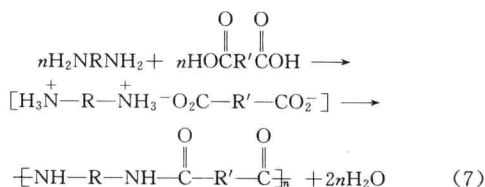
6. 合成方法^[4,8]

6.1. 直接酰胺化

胺与羧酸发生直接酰胺化反应是制备聚酰胺最常用的方法。这些基团可以在单个分子内(如氨基酸)如式(6)所示:



也可以由不同分子来获得,如二胺与二羧酸反应见式(7):

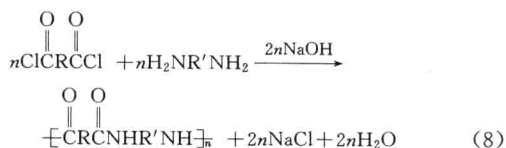


这两种工艺都能用所用酸的衍生物来加以改进。

二胺的酰基衍生物也能与二羧酸反应,通过酸解生成聚酰胺。

6.2. 酰氯化反应

由二元胺和二元酸双酰氯反应可以制得聚酰胺,如式(8)所示:

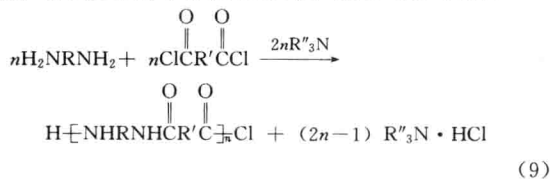


在低温下缩聚可生成高熔点的聚酰胺,如芳香族聚酰胺,若在高温下熔融,则会引起分解或交联。二胺和二元酸双

酰氯的缩聚可用下列两种方法来完成。

一是界面缩聚,该法是将两种单体分别溶解在适当的溶剂中,而这两种溶剂却互不相溶,反应时将两种单体溶液倒在一起,反应即发生在两相的界面处。因此,制备聚酰胺时,是将二元酸双酰氯溶于与水不混溶的溶剂中,然后再加入二胺、无机碱和表面活性剂的混合水溶液中,缩聚反应即在界面的有机层进行。

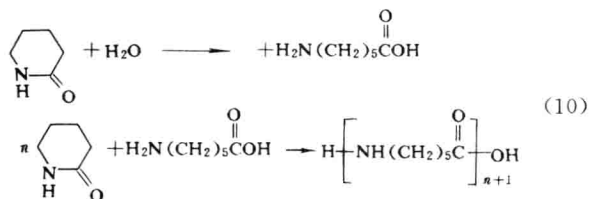
二是溶液缩聚,该法只存在一相,所用的溶剂必须有利于反应过程中生成的低分子产物迅速和完全地排除,能使反应系统迅速混合和均匀化,稀释或吸收反应热,以及加大增长反应的速度。在聚酰胺的制备中用有机碱作溶剂,它也是低分子酸的接受体,如式(9)所示。



6.3. 开环聚合

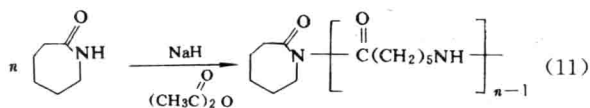
开环聚合对于制备高分子量聚合物来说是一种有效的和重要的工业用制备方法。 ϵ -己内酰胺的聚合有以下几种方法。

(1) 水解聚合 在水、氨基酸、氨基酸盐(如聚酰胺66盐)等引发剂的作用下, ϵ -己内酰胺进行开环聚合,如式(10)所示。



(2) 低温阴离子聚合 内酰胺在无水苛性碱、金属钠、甲醇钠、无水苏打和许多其他苛性碱的作用下,比用水引发的聚合快得多,如果外加醋酸酐、乙烯酮、异氰酸

酯或乙酰基己内酰胺则聚合速度还要继续提高,如式(11)所示。



7. 聚己内酰胺(聚酰胺6)^[9~17]

聚酰胺6是最常用的聚酰胺树脂,美国商品名尼龙6,中国商品名锦纶6,但世界各国多以尼龙6为常用名。此品种在亚洲国家和意大利、俄罗斯等国生产较多,它的原料是 ϵ -己内酰胺或6-氨基己酸,工业上常用 ϵ -己内酰胺通过缩聚反应制得。 ϵ -己内酰胺的合成方法参见己内酰胺。

7.1. 制法

聚酰胺6的生产在工业上可根据需要制成熔体或切片。生产熔体的工艺比切片工艺简单。把熔融的聚酰胺6直接送入纺丝机,可节省设备费和公用工程,但生产熔体的装置必须紧靠纺丝装置。而切片可作为商品销售,可以把各种添加剂混配到切片中,以灵活地更换产品牌号。两种工艺的设计能力推荐为25kt/a,这是世界聚酰胺6生产厂的典型规模。

图5为连续生产聚酰胺6熔体的流程图,完整的流程应包括己内酰胺的聚合以及从齐聚物和聚酰胺6碎屑回收己内酰胺,图5仅给出聚合部分。表11列出了典型的工艺参数。

己内酰胺的聚合分3个阶段进行。在混合器中配制催化剂水溶液,把该溶液移至进料器,再在静态混合器中与70℃的己内酰胺连续混合。混合料在预热器中被预热至100℃,送入预聚合器的顶部。预聚合器是一个六段塔式反应器,操作压力80kPa(600mmHg),反应混合物在段与段之间作活塞式流动,反应温度通过两个夹套的加热或冷却来控制。将反应混合物加热至210℃,以促进己内酰胺的水解。聚合反应进行过程中,用夹套中的冷却

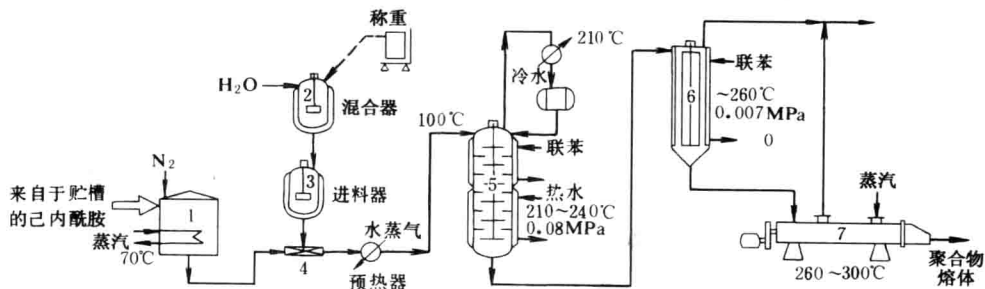


图5 连续生产聚酰胺6熔体工艺流程

1—己内酰胺罐；2—混合器；3—进料器；4—静态混合器；5—预聚合器；6—聚合器；7—后聚合反应器

表 11 连续生产聚酰胺 6 熔体工艺参数

工 艺	预聚合	聚 合	后聚合
聚酰胺 6 生产			
反应条件			
温度,℃	210~240	240~260	260~300
压力,kPa(mmHg)	80(600)	6.67(50)	6.67(50)
停留时间,h	3.2	≥10	1.5
己内酰胺转化率,%	88	90	90
选择性,%			
预聚物	95.7		
聚合物		95.8	95.8
齐聚物	4.3	4.2	4.2
齐聚物和聚酰胺 6 碎屑			
解聚			
反应条件			
温度,℃		37.3(280)	
压力,kPa(mmHg)		15	
每批时间,h		7	
转化率,%			
齐聚物		95	
聚酰胺 6 碎屑		95	
总收率,%		98.4	

水控制温度。

预聚合器中停留时间为 3.2h,己内酰胺转化率为 88%,预聚物分子量 7000。预聚物进入聚合反应器,使己内酰胺的总转化率达到 90%,聚合反应器是一个薄膜反应器,具有大的表面与体积比,易于真空脱除剩余的水,一些水可萃取的齐聚物和大部分未反应的己内酰胺。聚合反应在 6.67kPa (50mmHg) 下进行,温度范围为顶部 240℃,底部 260℃,停留时间最少为 10h。从聚合反应器底部,熔融的聚合物流入后聚合反应器,在 260℃和 6.67kPa (50mmHg) 进行反应,停留时间 1.5h。后聚合反应器亦具有大的表面积与体积比,以加速除去挥发物。

由于此阶段的聚合物粘度高,采用排气螺杆挤压机。从后聚合反应器排出的熔融聚酰胺 6 直接送至纺丝机。

生产 25kt/a 聚酰胺 6 切片的流程图示于图 6。工艺参数归纳于表 12。

表 12 聚酰胺 6 切片连续生产工艺参数

工 艺	数 值
聚酰胺 6 生产	
反应条件	
温度,℃	270~280
压力,MPa	0.126
停留时间, h	18
己内酰胺转化率,%	90
选择性,%	
聚合物	97.91
齐聚物	2.09
聚酰胺 6 切片水萃取	
水温,℃	100
切片停留时间, h	20
干燥塔	
氮气温度,℃	190
切片停留时间, h	12
齐聚物和聚酰胺 6 碎屑解聚	
反应条件	
温度,℃	280
压力, kPa (mmHg)	2 (15)
每批时间, h	7
转化率,%	95
总收率,%	98.8

聚合在一个垂直夹套反应器中进行,反应器由两个反应区组成,上部为带机械搅拌的返混反应区,下部为活塞流反应区。

在混合器中配制醋酸水溶液,转移至进料器,连续

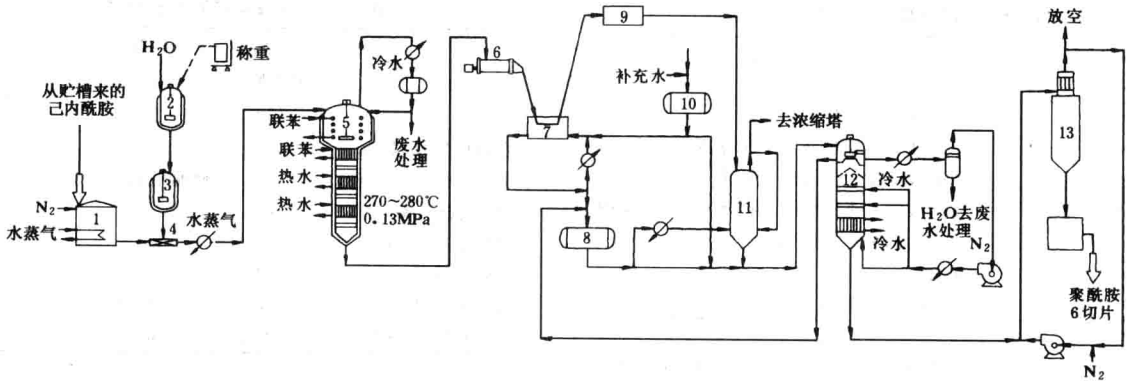


图 6 连续生产聚酰胺 6 切片流程

1—己内酰胺罐; 2—混合器; 3—进料器; 4—静态混合器; 5—聚合反应器; 6—挤压机; 7—骤冷器; 8—循环液槽; 9—切粒机; 10—水缓冲器; 11—萃取塔; 12—干燥塔; 13—聚酰胺 6 贮仓