

第五节 聚酰胺 (PA)

5.1 聚酰胺的定义与合成

<一> 定义

聚酰胺 (俗称尼龙) 是指分子主链上含有酰胺基团 (-NHCO-) 的高分子化合物。英文为 polyamide, 缩写为 PA。

聚酰胺的前 30 年是作为合成纤维材料, 尼龙 (Nylon) 的俗称就是来自于此。尼龙的最早发明商—美国杜邦公司曾宣传: 尼龙比蜘蛛丝还细、比钢铁还强。

1960 年左右, 聚酰胺开始被用于“工程塑料”。

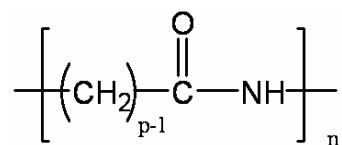
<二> PA 的分类

5.2 脂肪族聚酰胺的结构

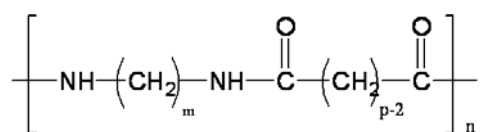
<一> 链结构

脂肪族聚酰胺是线形高分子材料, 由亚甲基链段和极性基团 (酰胺基) 有规律交替链接而成。

p 型脂肪族聚酰胺:



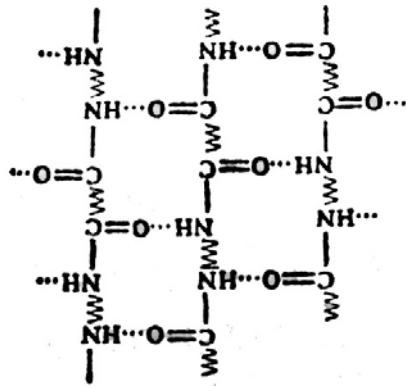
mp 型脂肪族聚酰胺:



〈二〉 聚集态结构

1. 聚酰胺中的氢键

聚酰胺中的氢键结构对其最终的性能起到了很大的作用。



2. PA 聚集态的特征

氢键的形成使得聚酰胺的结构易发生结晶化，PA 中的酰胺和亚甲基链段有规律交替排布——链较规整，酰胺基团间的氢键强作用——PA 分子间作用力较强，PA 分子上交替出现的亚甲基链段提供了较大的分子活动能力，脂肪族聚酰胺是结晶度较高的高分子材料。

PA 的上酰胺基团的吸水性对其 T_g 有重要的影响。在绝对干燥的条件下，不同 PA 的 T_g 相差不明显，但由于吸水率的不同，在潮湿环境下， T_g 相差很显著。

5.3 脂肪族聚酰胺的性能（重点）

1、基本性能

聚酰胺树脂的外观为白色至淡黄色的颗粒，其制品坚硬，表面有光泽。由于分子主链中重复出现的酰氨基团是一个带极性的基团，这个基团上的氢能与另一个酰氨基团上的羰基结

合成牢固的氢键，使聚酰胺的结构发生结晶化，从而使其具有良好的力学性能、耐油性、耐溶剂性等。聚酰胺的吸水率比较大，酰胺键的比例越大，吸水率也越高，所以吸水率为聚酰胺 6 > 聚酰胺 66 > 聚酰胺 610 > 聚酰胺 1010 > 聚酰胺 11 > 聚酰胺 12 。

2、力学性能

聚酰胺具有优良的力学性能。其拉伸强度、压缩强度、冲击强度、刚性及耐磨性都比较好。但是聚酰胺的力学性能会受到温度以及湿度的影响。它的拉伸强度、弯曲强度和压缩强度随温度与湿度的增加而减小。

聚酰胺的冲击性能很好，而且温度及吸水率对聚酰胺的冲击强度有很大的影响。聚酰胺的冲击强度是随温度与含水率的增加而上升的。聚酰胺的硬度是随含水率的增加而直线下降的。

3、热性能

由于聚酰胺分子链之间会形成氢键，因此聚酰胺的熔融温度比较高，而且熔融温度范围比较窄，有明显的熔点。聚酰胺的热变形温度不高，一般为 80℃ 以下，但用玻璃纤维增强后，其热变形温度可达到 200℃ 。聚酰胺的热导率很低，约为 $0.18\sim 0.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，相当于金属的几百分之一。因此在用聚酰胺做齿轮和轴承这一类的机械零件时，厚度应尽量减小。聚酰胺的线胀系数比较大，约为金属的 5~7 倍，

而且会随温度的升高而增加。

4、电性能

由于聚酰胺分子链中含有极性的酰氨基团，就会影响到它的电绝缘性。聚酰胺在低温和干燥的条件下具有良好的电绝缘性，但在潮湿的条件下，体积电阻率和介电强度均会降低，介电常数和介质损耗也会明显增大。温度上升，电性能也会下降。

5、耐化学药品性能

聚酰胺具有良好的化学稳定性，由于具有高的内聚能和结晶性，所以聚酰胺不溶于普通溶剂（如醇、酯、酮和烃类），能耐许多化学药品，它不受弱碱、弱酸、醇、酯、酮、润滑油、油脂、汽油及清洁剂等的影响。对盐水、细菌和霉菌都很稳定。

在常温下，聚酰胺溶解于强极性溶剂（如酚类、硫酸、甲酸）以及某些盐的溶液，如氯化钙饱和的甲醇溶液、硫氰酸钾等。在高温下，聚酰胺溶解于乙二醇、冰醋酸、氯乙醇、丙二醇和氯化锌的甲醇溶液。

6、其它性能

聚酰胺的耐候性能一般，如果长时间暴露在大气环境中，会变脆，力学性能明显下降。如果在聚酰胺中加入了炭黑和稳定剂后，可以明显地改善它的耐候性。常用的稳定剂有无机碱金属的溴盐和碘盐、铜和铜化合物以及亚磷酸酯类。

聚酰胺无臭、无味、无毒，多数具有自熄性，即使燃烧也很缓慢，且火焰传播速度很慢，离火后会慢慢熄灭。

7、加工性能

聚酰胺是热塑性塑料，可以采用一般热塑性塑料的成型方法，如注射、挤压、模压、吹塑、浇注等。也可以采用特殊工艺方法，如烧结成型、单体聚合成型等。还可以喷涂于金属表面作为耐磨涂层及修复用。其中，最常用的加工方法是注射成型。

聚酰胺成型加工上有下列特点。

(1) 原料吸水性大，高温时易氧化变色，因此粒料在加工前必须干燥，最好采用真空干燥以防止氧化。干燥温度为 $80\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，时间为 $10\sim 12\text{h}$ ，含水率 $<0.1\%$ 。

(2) 融化物黏度低，流动性大，因此必须采用自锁式喷嘴，以免漏料，模具应精确加工以防止溢边。因为融化温度范围狭窄，约在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，所以喷嘴必须进行加热以免堵塞。

(3) 收缩率大，制造精密尺寸零件时，必须经过几次试加工，测量试制品尺寸，进行修模。在冷却时间上也需给予保证。

(4) 热稳定性较差，易热分解而降低制品性能，特别是明显的外观性能，因此应避免采用过高的熔体温度，且不易过长。

(5) 由于聚酰胺为一种结晶型聚合物，成型收缩率较大，

且成型工艺条件对制品的结晶度、收缩率及性能的影响比较大。所以，合理控制成型条件可获得高质量的制品。

(6) 从模中取出的聚酰胺塑料零件，如果吸收少量水分以后，其坚韧性、冲击强度和拉伸强度都会有所提高。如果制品需要提高这些性能，必须在使用之前进行调湿处理。调湿处理是将制件放于一定温度的水、熔化石蜡、矿物油、聚乙二醇中进行处理，使其达到吸湿平衡，这样的制件不但性能较好，其尺寸稳定不变。调湿温度高于使用温度 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 即可。

5.4 聚酰胺的应用与改性

由于聚酰胺具有优良的力学强度和耐磨性、较高的使用温度、自润滑性以及较好的耐腐蚀等性能，因此广泛地用作机械、化学及电气零件，例如：轴承、齿轮、凸轮、滚子、轴、泵叶轮、风扇叶轮、涡轮、螺钉、螺帽、垫圈、高压密封圈、阀座、输油管、贮油容等；聚酰胺粉末还可喷涂于各种零件表面，以提高摩擦、磨损性能和密封性能。

例如，用玻璃纤维增强的聚酰胺 6 和聚酰胺 66，可用于汽车发动机部件，进气管、空气过滤器、冷却风扇等；阻燃聚酰胺可用于空调、彩电、复印机、程控交换机等。此外，聚酰胺薄膜可以很好地隔氧，并具有耐穿刺、耐低温、可印刷等特性，所以可于食品冷藏、保鲜等。

近些年来，在汽车工业、交通运输业、机械工业、电子电气

工业、包装业、体育器材以及家具制造业上也越来越广泛地使用聚酰胺塑料。

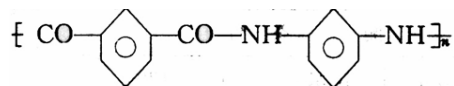
但是，由于聚酰胺的耐热性不高，往往使用玻璃纤维增强以提高其耐热性、抗蠕变性，玻纤增强 PA 被用于制造汽车发动机零部件。

5.5 芳香族聚酰胺

1. 定义

分子骨架上含有芳环的聚酰胺称为芳香族聚酰胺。目前工业化的有两大类：

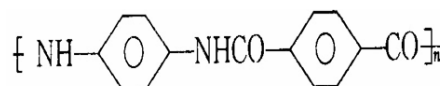
聚间苯二甲酰间苯二胺 (Nomex)



全对位聚芳酰胺，其中又包括聚对苯二甲酰对苯二胺芳纶-1414 (Kevlax) 和聚对苯二甲酰胺

芳纶-14 (B 纤维)

聚对苯二甲酰对苯二胺芳纶-1414 (Kevlax):



聚对苯二甲酰胺芳纶-14 (B 纤维)



2. 结构特征

苯环与酰胺基团交替排列，苯环自身具有刚性，另外苯环与酰胺基团共扼作用，同时酰胺基团间的氢键作用，这些因素使得聚酰胺分子链呈刚性。

3. 性能特点

芳香族聚酰胺具有很高的热稳定性和优良的物理、力学及电绝缘性，尽管品种可以很特别是在高温下仍能保持这些优良的性能，而且还有很好的耐辐射、耐火焰性能，但是不能热塑性加工。

4. 应用

聚对苯酰胺纤维是近年来开发最决的一种纤维。它具有超高强度、超高模量、耐高温、耐腐蚀、阻燃、耐疲劳、线胀系数低、尺寸稳定性好等一系列优异的性能。主要用来制作高强度、耐高温的有机纤维，还可用来制作薄膜增强材料。