

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 69/46

[12]发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95116392.2

[45]授权公告日 2000 年 9 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1056861C

[22]申请日 1995.8.26 [24]颁证日 2000.6.30

[21]申请号 95116392.2

[30]优先权

[32]1994.8.27 [33]DE [31]P4430480.3

[73]专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 W·戈茨

[56]参考文献

DE3534817 1987. 4. 2 C08G69/00

US4460762 1984. 7. 17 C08G69/30

US4537949 1985. 8. 27 C08G69/28

US5109104 1992. 4. 28 C08G69/00

US5185427 1993. 2. 9 C08G69/26

审查员 唐少华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由腈制得的高分子量聚酰胺

[57]摘要

本发明涉及由含氰基单体制取高分子量聚酰胺的改进方法,它采用以已知方法进行聚合,生成低分子量聚酰胺,随后进行热后处理以生成高分子量聚酰胺。本发明还涉及由氨基腈和/或二胺与二腈的混合物可获得的高分子量聚酰胺,涉及此新颖聚酰胺的用途,以及涉及由此获得的模制品。

ISSN 1008-4274

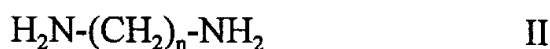
权 利 要 求 书

1. 一种由含氰或含氨基单体制备高分子量聚酰胺的方法，用已知方法进行聚合生成低分子量聚酰胺，随后进行热后处理生成高分子量聚酰胺，该方法包括：

(a)将选自由通式 I 的氨基腈



和通式 II 的二胺



与通式 III 的二腈



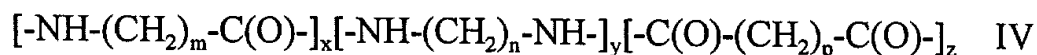
的混合物组成的单体以已知方法进行聚合，

式中 m, n 和 p 是自 2 至 12 的整数，二胺/二腈的摩尔比为 0.98:1 至 1.02:1，选择所得预聚物的相对粘度为 1.4 至 2.0(测定时的浓度是每 100ml 96%重量浓度的硫酸溶解 1g 预聚物，温度 23℃)，生成可造粒的预聚物，

(b)然后将在(a)所得的预聚物进行造粒，以及

(c)然后将在(b)所得颗粒，在至少含有 50%体积过热蒸汽的惰性气体存在下，在低于预聚物熔点 5~100℃下进行固相后缩合，以生成相对粘度为 2.3~5.0(测定时浓度为每 100ml 96%重量浓度的硫酸中溶解 1g 聚合物，温度为 23℃)的高分子量聚酰胺，由(a)阶段所得预聚物的相对粘度与由(c)阶段所得高分子量聚酰胺的相对粘度之差至少为 0.4。

2.一种高分子量聚酰胺包括通式 IV 重复单元：

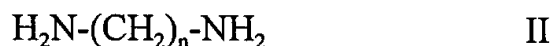


式中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ ，而 x:y:z 选择为自 1:0:0 至 0:1:1，而 y:z 选择为自 0.98:1 至 1.02:1，它是如下制得为：

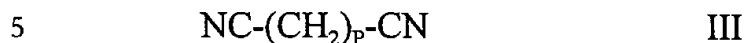
(a)将通式 I 的氨基腈



和通式 II 的二胺



与通式 III 的二腈的混合物



的混合物进行聚合以制备聚酰胺预聚物,

式中 m , n 和 p 是自 2 至 12 的整数, 二胺/二腈的摩尔比为 0.98 : 1 至 1.02 : 1, 选择所得聚合物的相对粘度为 1.4 至 2.0(测量时的浓度为每 100ml 96%重量浓度的硫酸溶解 1g 预聚物, 温度为 23℃), 以生成可造粒的产物,

(b)然后将在(a)所得的预聚物进行造粒, 以及

(c)然后将在(b)所得的颗粒, 在至少含有 50%体积过热蒸汽的惰性气体存在下, 在低于预聚物熔点 5~100℃下进行固相后缩合, 以生成相对粘度为 2.3~5.0(测定时浓度为每 100ml 96%重量浓度的硫酸溶解 1g 聚合物, 温度为 23℃)的高分子量聚酰胺, 由(a)阶段所得预聚物的相对粘度与由(c)阶段所得高分子量聚酰胺的端氨基对端羧基的比值小于 1.25.

3.一种高分子量聚酰胺, 包括通式 V 重复单元



它由下列方法制得:

(a)用已知方法通式 I 的氨基腈进行聚合制成聚酰胺预聚物



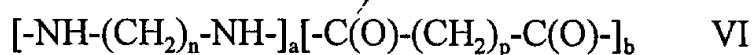
式中 m 是自 2 至 12 的整数, 选择所得聚合物的相对粘度是 1.4~2.0(测量时浓度为每 100ml 96%重量浓度的硫酸中溶解 1g 预聚物, 温度为 23℃), 以生成可成粒的产物,

(b)然后将在(a)所得的预聚物进行造粒, 以及

(c)然后将在(b)所得的颗粒, 在至少含有 50%体积过热蒸汽的惰性气体存在下, 在低于预聚物熔点 5~100℃下进行固相后缩合, 以生

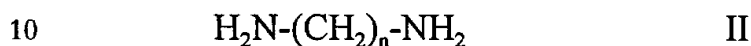
成相对粘度为 2.3~5.0(测量时的浓度为每 100ml 96%重量浓度的硫酸溶解 1g 聚合物, 温度为 23℃)的高分子量聚酰胺, 由(a)阶段所得预聚物的相对粘度与由(c)阶段所得高分子量聚酰胺的相对粘度之差至少为 0.4, 其前提条件是所得高分子量聚酰胺的端氨基对端羧基的比值小于 1.25.

4.一种高分子量聚酰胺包括通式 VI 重复单元



式中 a:b 选择为 0.98:1 至 1.02:1 的范围, 它由下列方法制得:

(a)将通式 II 的二胺



与通式 III 的二腈



的混合物进行聚合, 以制备聚酰胺预聚物,

式中 m, n 和 p 是自 2 至 12 的整数, 二胺/二腈的摩尔比为 0.98:1 至 1.02:1, 选择所得预聚物的相对粘度为 1.4 至 2.0(测定时的浓度是每 100ml 96%重量浓度的硫酸溶解 1g 预聚物, 温度 23℃), 以生成可成粒的产物,

(b)然后将在(a)所得的预聚物进行造粒, 以及

(c)然后将在(b)所得的颗粒, 在至少含有 50%体积过热蒸汽的惰性气体存在下, 在低于预聚物熔点 5~100℃下进行固相后缩合, 以生成相对粘度为 2.3~5.0(测量时的浓度为每 100ml 96%重量浓度的硫酸溶解 1g 聚合物, 温度为 23℃)的高分子量聚酰胺, 由(a)阶段所得预聚物的相对粘度与由(c)阶段所得高分子量聚酰胺的相对粘度之差至少为 0.4, 其前提条件是所得高分子量聚酰胺的端氨基对端羧基的比值小于 1.25.

5.如权利要求 2, 3 或 4 所要求的高分子量聚酰胺在生产模塑品、薄膜或纤维方面的用途。

说明书

由腈制得的高分子量聚酰胺

本发明涉及由含氰基单体制取高分子量聚酰胺的改进方法,它采用以已知方法进行聚合,生成低分子量聚酰胺,随后进行热后处理以生成高分子量聚酰胺。

本发明还涉及由氨基腈和/或二胺与二腈的混合物可获得的高分子量聚酰胺,涉及此新颖聚酰胺的用途,以及涉及由此获得的模制品。

US 2,245,129描述了线型聚酰胺的制备,在这里,在第一步,氨基腈或二腈与二胺的等当量混合物在第一步转化为低分子量聚酰胺。在随后的第二步中,低分子量聚酰胺通过在大气压或减压下除去氨和水而进行热压缩合。这一制法的缺点是,一方面后缩合的聚合速度低,这一点,从在长的后缩合时间内最终产物的相对粘度与低分子量聚酰胺的相对粘度相比,仅有微小增大,可以看得很清楚。然而,长的压缩合时间增大了使聚合物受伤害的可能性,而且导致更高的能量消耗和低的时空产率。另一方面,最终产物的端氨基对端羧基的比值(TAG/TCG)大大地大于1,这在加工过程中有害地影响熔融稳定性(分子量的恒定性)。

DE-A 3534817描述了在催化化合物存在下由 ω -氨基烷基腈和过量水分步制备线型聚酰胺的方法,在惰性气氛例如氮气中或在减压下的熔融,使可纺的聚酰胺达到了所需的更高聚合度。然后将如

此所得的聚酰胺造粒,用萃取法除去单体和低聚物,然后干燥,在这里,可达到的分子量也是低的,而且TAG/TCG比值同样是大大地大于1。

EP-A 479306描述了在水存在下和在连续加入水的情况下从 ω -氨基腈开始制备聚酰胺的方法,水蒸汽及氨均被从高于240°C的反应混合物中除去。加入一定数量的水后,停止加水,并将所得的聚合物在240~310°C进行最后的缩合,直到获得所需分子量为止。由于自发的蒸汽压力,不可能获得更高的分子量,此压力使缩聚平衡移向低分子量。此外,反应速度以及因此时空产率不足够高。

EP-A 129195 描述了高分子量聚酰胺的制备。在根据EP-A 129195的制法中,从由二胺和二羧酸组成的混合物首先制备低分子量预聚物,然后用过热蒸汽进行固相后缩合直到获得所需的分子量为止。

本发明的一个目的,是提供一种从氨基腈或二腈及二胺以及它们的混合物制备高分子量聚酰胺的改进方法,它一方面导致比过去更快的分子量增长,另一方面,与已知制法相比它在产生高分子量的后缩合期间较少可能伤害聚合物,而且具有较高的加工稳定性,具体来说,应避免生成发黄的和脱羧的产物,而且TAG/TCG的比值不应大于1.25。

此外,此缩聚反应甚至在不存在催化剂时也能以可接受的时空产率来进行,催化剂在缩聚过程中留在聚合物内因而构成杂质。

我们业已发现,采用将含氨基单体以已知方法进行聚合生成低分子量聚酰胺,然后进行热后处理,生成高分子量聚酰胺的制备高分子量聚酰胺的方法,达到了本发明的目的,此制法包括:

(a) 将选自通式I的氨基腈所组成的一组的单体



和将通式II的二胺



与通式III的二腈



的混合物,以已知方法进行聚合,式中m,n和p是从2到12的整数,二胺/二腈的摩尔比为0.98:1至1.02:1,为所得预聚物选择的相对粘度为1.4~2.0(测定时浓度为每100ml 96% 重量浓度的硫酸中溶解1克预聚物,温度为23°C)以生成可成粒的产品。

(b) 然后将在(a)所得的预聚物进行造粒,以及

(c) 然后,将在(b)所得的颗粒在低于预聚物的熔点5-100°C,在含至少50%体积过热蒸汽的惰性气体中进行固相后缩合,以生成相对粘度为2.3~5.0(测定时浓度为每100ml 96% 重量浓度的硫酸中溶解1克聚合物,温度23°C),由步骤(a)所得预聚物的相对粘度与在(c)阶段所得的高分子量聚酰胺的相对粘度之差至少为0.4。

我们也已发现,由氨基腈和/或由二胺与二腈的混合物可得的高分子量聚酰胺这种新颖高分子量聚酰胺的用途和由它们所得到的模塑物。

制备新颖聚酰胺的合适方法对于本领域技术熟练人员来说是公知的。

间歇法(分步制备法)可以被认为是优选的。在间歇法中,将单体水溶液在高压釜中在0.5至3小时的时间内加热至220-330°C,通过放去过量蒸汽以便使所获得的1.5-5MPa(15-50巴)(具体说是2.5-

5MPa(25-50 巴))非常稳定地维持至少 8 小时。然后从 0.5 至 2 小时将高压釜降至恒温,直至最后压力达到 100-500KPa(1-5 巴)。然后把聚合物熔体放出,以通常方式进行冷却和造粒。

另一优选方法是连续缩聚。

在这一制法中,将单体含量的 30-95%,优选 40-90%重量的单体水溶液,在超大气压(0.5-10MPa(5-100 巴))下加热至 220-330°C,在 10 分钟至 3 小时的期间内生成预聚物,在这期间之内,把压力降下来,将预聚物、氨和蒸汽连续地分出,把蒸汽进行精馏而把排出的二胺和二腈进行再循环。

根据本发明,选择相对粘度(测定时浓度为每 100ml 96%重量浓度的硫酸溶解 1g 预聚物,温度为 23°C)在 1.4~2.0,优选为 1.5~1.8 的范围。

由(a)阶段所得的预聚物的端氨基对端羧基的比值(TAG/TCG)通常大于 2.0,优选为 10~50。

根据本发明,单体选自通式 I 的氨基腈所组成的一组



式中,m是 2~12,优选为 5~12,例如,6-氨基-1-氰基戊烷(氨基己腈),7-氨基-1-氰基己烷,8-氨基-1-氰基庚烷,9-氨基-1-氰基辛烷,10-氨基-1-氰基壬烷,11-氨基-1-氰基癸烷或 12-氨基-1-氰基十一烷(氨基月桂腈),特别优选 6-氨基-1-氰基戊烷(氨基己腈),

以及选自通式 II 的二胺,



式中的 n 为 2~12,优选为 4~12,例如四亚甲基二胺,五亚甲基二胺,六亚甲基二胺,七亚甲基二胺,八亚甲基二胺,九亚甲基二胺,十亚

甲基二胺,十一亚甲基二胺或十二亚甲基二胺,特别优选的是六亚甲基二胺,

及与之反应的通式III的二腈的混合物,



式中的p是2~12,优选4~10,例如1,4-二氰基丁烷(己二腈),1,5-二氰基戊烷,1,6-二氰基己烷,1,7-二氰基庚烷,1,8-二氰基辛烷,1,9-二氰基壬烷或1,10-二氰基癸烷,特别优选的是1,4-二氰基丁烷(己二腈)和1,8-二氰基辛烷。

如果需要,由支化亚烷基,亚芳基或亚芳烷基衍生出来的二胺、二腈和氨基腈也可使用。

根据本发明,二胺对二腈的摩尔比选择0.98:1至1.02:1的范围,优选0.99:1至1.01:1的范围。

至此为止的观察表明,通式I的氨基腈可以以任何所需的比例,和通式II的二胺与通式III的二腈的混合物进行聚合,或者也可以单独使用通式II的二胺与通式III的二腈的混合物,但优选单独使用通式I的氨基腈,或二胺II与二腈III的混合物。

如果需要,一元羧酸类例如丙酸和苯甲酸;一元胺类例如烷基胺如甲胺,乙胺,丙胺或丁胺,一元脂类例如乙腈,丙腈,丁腈或苯甲腈,可用作链调节剂,其用量以所用单体计,为0.01~0.5%重量。

根据本发明,由(a)阶段得到的预聚物被造粒,所得的预聚物优选以熔融形态通过出料区,而同时连续除去含在熔体中的残留水份。合适的出料区例如是脱挥发份挤出机。在这一方法中,实际上不含水的熔体然后被常规挤出,而挤出物按常用方法造粒。

此新颖的粒子通常的长度为1~10mm,优选为3~8mm。

在此新颖制法的(c)阶段,形成了高分子量聚酰胺的所需相对粘度,根据本发明这是如此做到的:将(b)阶段所得的粒子,在惰性气体存在下进行连续的或间歇的固相缩合,而此惰性气体含至少50%体积的过热蒸汽,优选为纯的过热蒸汽(参见例如EP-A 284968)

对固相缩合的温度进行优化选择,选择为低于相应聚酰胺熔点5~100°C,优选低于20~50°C。在氨基己腈的场合,此温度优选为130~210°C,特别优选为140~180°C,更特别优选为150~170°C,在后缩合反应中停留时间主要取决于聚酰胺的类型,所用链调节剂的数量,所选择的温度,以及所需的相对粘度最终值。作为规律,它通常是2~48小时,优选为6~24小时,特别优选为12~18小时。

根据本发明,在过热蒸汽存在下和在由惰性气体例如氮气、二氧化碳或氩气所组成的、而且为此目的可以使用至少 50% 体积过热蒸汽的气体混合物存在下,将后缩合所需的热量导入此体系中。优选使用压力小于 200KPa(2 巴)的纯过热蒸汽,所选择的蒸汽:聚酰胺的比值,优选为每 Kg 聚酰胺每小时大于 10 升过热蒸汽。

根据本发明,调整相对粘度,使得它比得自(a)阶段的预聚物相对粘度高至少0.4,优选至少0.7单位,形成的相对粘度为2.3~5.0,优选为2.4~4.0(测量时的浓度为每100ml 96%重量浓度硫酸中溶解1g聚合物,温度为23°C)。

例如,在间歇式固相缩合中可用转鼓式干燥机,而在连续式固相缩合中可使用热管,优选使用连续式固相缩合法。

优选的新颖高分子量聚酰胺本质上由通式IV 的重复单元所组成:



式中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$, 而 $x:y:z$ 选择在 $1:0:0$ 至 $0:1:1$ 的范围, 而 $y:z$ 选择在 $0.98:1$ 至 $1.02:1$ 的范围, 它可由下面各步骤制得:

(a) 将通式I的氨基腈的混合物



以及将通式II的二胺



与通式III的二腈

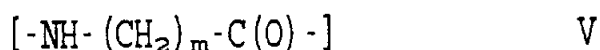


的混合物进行聚合, 制得聚酰胺的预聚物, 式中 m, n 和 p 是 $2 \sim 12$ 的整数, 二胺/二腈的摩尔比为 $0.98:1$ 至 $1.02:1$, 为所得的预聚物所选择的相对粘度为 $1.4 \sim 2.0$ (测量时浓度为每 100ml 96% 重量浓度硫酸中溶解 1g 预聚物, 温度为 23°C), 以生成可造粒的产物。

(b) 然后将在(a)生成的预聚物造粒, 以及

(c) 然后, 将在(b)所得的颗粒, 在至少含 50% 体积过热蒸汽的惰性气体存在下, 在低于预聚物熔点 $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 下, 进行固相后缩合, 生成相对粘度为 $2.3 \sim 5.0$ (测量时浓度为每 100ml 96% 重量浓度硫酸溶解 1g 聚合物, 温度为 23°C) 的高分子量聚酰胺, 由(a) 阶段所得预聚物的相对粘度与在(c) 阶段所得高分子量聚酰胺的相对粘度之差至少为 0.4 , 其前提是所得的高分子量聚酰胺的端氨基对端羧基的比值小于 1.25 。

特别优选的高分子量聚酰胺是本质上由通式V的重复单元组成的那些



它由下列各步制得:

(a) 将通式I的氨基腈按已知方法进行聚合, 制备聚酰胺预聚物:

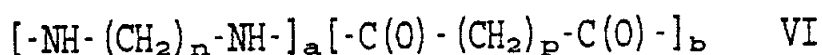


式中m是一个2~12的整数, 为所得的预聚物选择的相对粘度为1.4~2.0(测量时浓度为每100ml 96%重量浓度的硫酸溶解1g预聚物, 温度23°C), 以生成可造粒的产物,

(b) 然后将在(b)所得的预聚物造粒, 以及

(c) 然后, 将在(b)所得的颗粒在含有至少50% 体积过热蒸汽的惰性气体存在下, 在低于预聚物熔点5~100°C下进行固相后缩合, 以生成相对粘度为2.3~5.0(测量时, 浓度为每100ml 96%重量浓度硫酸溶解1g 聚合物, 温度23°C)的高分子量聚酰胺, (a)阶段所得预聚物的相对粘度与(c)阶段所得高分子量聚酰胺之差至少为0.4, 其前提是所得高分子量聚酰胺的端氨基对端羧基的比值小于1.25。

其他特别优选的高分子量聚酰胺是本质上由通式VI 重复单元组成的那些:



式中a:b选择在0.98:1至1.02:1的范围内, 它由下列各步制得:

(a) 将通式II的二胺



与通式III的二腈



的混合物进行聚合以制备聚酰胺预聚物,

式中n和p是2~12的整数, 二胺/二腈摩尔比为0.98:1至1.02:1, 为所得预聚物选择的相对粘度为1.4~2.0(测量时浓度为每100ml 96%重量浓度硫酸中溶解1g预聚物, 温度23°C), 以生成可造粒的产

物,

(b) 然后将在(a)所得的预聚物造粒, 以及

(c) 然后, 将在(b)所得的颗粒, 在含有至少50%体积过热蒸汽的惰性气体存在下, 在低于预聚物熔点5~100°C下进行固相后缩合, 以生成相对粘度为2.3~5.0 (测量时浓度为每100ml 96% 重量浓度硫酸溶解1g聚合物, 温度23°C) 的高分子量聚酰胺, (a) 阶段所得预聚物相对粘度与(c)阶段所得高分子量聚酰胺相对粘度之差至少为0.4, 其前提条件是所得的高分子量聚酰胺端氨基对端羧基的比值小于1.25。

在随后的混合物步骤中, 可往此新颖聚酰胺中加入常用的助剂和添加剂, 例如增强纤维, 矿物填料, 增韧剂, 润滑剂和脱模剂, 热稳定剂和UV稳定剂, 耐焰剂, 颜料, 染料和成核剂, 可加入到该新颖聚酰胺中的量以混合后的产物计可高达70%重量。

在连续缩聚时, 借助于出料挤出机, 可交替地将添加剂混合到新颖预聚物中, 然后进行步骤c)。

此新颖的高分子量聚酰胺还可用通常的方法再加工以制成模塑品、薄膜和纤维。

与已知的制法相比, 此新颖制法的优点是, 分子量的增大很快发生, 根据此新颖制法的高分子量聚酰胺少受或不受伤害特别是因发黄或脱羧所致的伤害, 而且其 TAG/TCG 比值不大于1.25。

实施例

用酸量滴定法(双滴定法)测定端羧基。为此目的, 首先测定空白值和因子, 然后, 用被研究的聚酰胺, 重复此测量, 并由此测定端

基含量。

为测定此空白值,将30ml蒸馏过的苄醇,往其中加入一些玻璃沸騰珠,在热板上回流15分钟,然后,在加入6滴指示剂(50mg甲酚红溶于50ml正丙醇p.a.)后,趁热用滴定液(80ml 0.5M 甲醇KOH 溶液/860ml 正丙醇,用己醇冲稀至2000ml)直到颜色改变(黄-灰色)。

为测定此因子,重复此实验,所不同的是往苄醇中加入0.015g AH盐。由AH盐的重量计算此因子:[消耗值-空白值:131.2]。

为进行样品测定,用0.5g被研究的聚酰胺重复此实验。

然后由[消耗值-空白值]×因子:样品重量]计算端羧基的含量,以mmol/kg表示。

用酸量滴定法(双滴定法)测定端氨基。为此目的,首先测定空白值和因子,然后,用被研究的聚酰胺,重复此测量,并由此测定端基含量。

为测定此空白值,使用磁搅拌器,将25ml溶剂混合物(1,000g苯酚P.a./540g甲醇P.a./1ml 0.1M甲醇KOH溶液)在150~160 °C回流25分钟,在此混合物冷却至不那么热后,往此溶剂混合物中加入2滴指示剂(0.1g苄基橙/10ml甲醇P.a.,用乙二醇稀释至100ml,加入500mg亚甲基蓝/5ml 甲醇P.a.用乙二醇稀释至50ml),并用滴定液(3.44ml 70%重量浓度高氯酸/200ml甲醇P. a. , 用乙二醇稀释至2000ml)进行滴定直至变色(绿-灰色)。

为测定此因子,用25ml因子溶液(0.16g干的AH盐溶于500ml 溶剂混合物中)而不是用纯溶剂混合物。然后由AH盐的重量计算此因子:[消耗值-空白值:131.2]。

为进行样品测定,用溶于25ml溶剂混合物中的0.5g被研究的聚

酰胺重复此实验。

然后,由[消耗值-空白值]×因子:样品重,计算端氨基的含量,以mmol/g表示。

注: p.a.为“pro analysi”之缩写,意指“用于分析目的”,即,高纯度。

1.原料的制备

实施例A

将2.5mol氨基己腈(280g;纯度>99.8%)首先与10mol H₂O (90g)和5mmol的作为催化剂的亚磷酸放入一个1升实验室高压釜中。将此高压釜反复抽空三次并充以氮气。然后在220°C加热1小时,在达到20巴后,通过放出过热蒸汽和氨使压力保持恒定。维持此温度时间为2小时,之后,在1小时内把温度升至270°C,而压力仍维持在2MPa(20巴)。然后在20分钟时间内将压力降至大气压,并把产品放出,挤出,在水中冷却和成粒。得到长度为4mm、直径为2-3mm的圆柱状粒子。

实施例B

如实施例A,但不使用催化剂。

实施例C

如实施例B,但用5mol的H₂O

2.后缩合

在170°C,将过热蒸汽在大气压下以60g/h的速度通过2.5g粒状样品(疏松床),而此样品是放在浸于170°C油浴的内径为约10mm的玻璃管中的。在比较实验中,也使用干燥氮气或利用减压(油泵,<

100Pa(1 毫巴)), 在每种情况下温度均匀为 170℃。

在另一比较实验中,将2.5g样品在一个置于250 °C油浴的50ml锥形瓶的底部予以熔化(层厚约2-3mm),并以60g/h的速度将过热蒸汽(250℃)通入所得的熔体中。

所得结果示于表中。后缩合前的样品的测得值以实验0表示。

数值表明,仅以用蒸汽进行的固态后缩合即可获得分子量的更快增大和取得高的最终分子量,用氮气或减压作为加热介质不能获得有工业用途的分子量,作为用过热蒸汽处理聚合物熔体的结果(在这种情况下,蒸汽的温度当然必须高于聚酰胺的熔点),观察到了分子量的缓慢增大,发黄和脱羧(这从与TAG相比TCG 数量的减少可检测到)。

相对粘度是于23℃在每100ml 96%重量浓度的硫酸中溶解1g聚合物的浓度下测得的。

实验	加热时间 h	加热介质	温度 ℃	相对 粘度	TAG mmol/kg	TCG mmol/kg	颜色
A-0	0	-	170	1.96	89	34	白
A-1	6	H ₂ O	170	2.06	77	65	白
A-2	12	H ₂ O	170	2.27	70	90	白
A-3	18	H ₂ O	170	2.31	52	81	白
A-4	24	H ₂ O	170	2.44	45	79	白
A-5	40	H ₂ O	170	2.80	40	66	白
A-6	6	N ₂	170	2.03	80	25	白
A-7	12	N ₂	170	2.09	75	21	白
A-8	24	N ₂	170	2.12	71	20	白
A-9	6	减压	170	2.05	79	25	白
A-10	12	减压	170	2.11	75	24	白
A-11	24	减压	170	2.16	70	17	白
A-12	6	熔融/H ₂ O	250	2.00	82	64	浅米色
A-13	12	熔融/H ₂ O	250	2.05	79	90	白
A-14	24	熔融/H ₂ O	250	2.10	74	101	白
B-0	0	H ₂ O	185	1.69	141	18	白
B-1	6	H ₂ O	185	1.89	109	102	白

实验	加热时间 h	加热介质	温度 ℃	相对 粘度	TAG mmol/kg	TCG mmol/kg	颜色
B-2	12	H ₂ O	185	2.32	75	78	白
B-3	24	H ₂ O	185	2.74	53	58	白
B-4	40	H ₂ O	185	3.66	31	40	白
B-5	6	N ₂	185	1.75	133	25	白
B-6	12	N ₂	185	1.80	120	22	白
B-7	24	N ₂	185	1.91	104	20	白
B-8	40	N ₂	185	1.93	99	17	白
C-0	0	-	185	1.44	230	12	白
C-1	6	H ₂ O	185	1.79	125	108	白
C-2	12	H ₂ O	185	2.24	78	85	白
C-3	24	H ₂ O	185	2.69	55	60	白
C-4	40	H ₂ O	185	3.54	33	43	白
C-5	6	N ₂	185	1.55	186	24	白
C-6	12	N ₂	185	1.69	145	19	白
C-7	24	N ₂	185	1.84	115	22	白
C-8	40	N ₂	185	1.88	107	17	白
C-9	24	熔融/H ₂ O	250	2.12	80	85	浅米色
C-10	40	熔融/H ₂ O	250	2.33	65	78	浅米色