

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.009

PACM6/PA66 透明树脂的制备及性能

田盼盼, 高永芝, 田国锋, 许恭臣, 常显涛, 丁金娜, 单倩, 刘杰

(山东东辰瑞森新材料科技有限公司, 济南 250200)

摘要: 传统尼龙因结晶性导致透光性差,限制了其在光学领域的应用。为了得到具有透光性的尼龙,以 4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)、己二酸和己二胺为单体,首先制备成 PACM6 盐和尼龙 66 (PA66)盐,采用熔融缩聚的方法,共聚成不同 PA66 质量分数的透明 PACM6/PA66 树脂。结构分析表明,环己基结构特征峰值的存在证明脂环结构连接到 PA66 分子中,透明 PACM6/PA66 树脂被成功合成;热性能分析结果表明,随着 PACM6 链段质量分数的增加,熔融温度向低温方向偏移;力学测试结果表明,该透明 PACM6/PA66 树脂在强度上高于 PA66;紫外-可见光测试结果表明,脂环结构的引入会大幅提高透明 PACM6/PA66 树脂的透光率,透光率都达到 85% 以上;吸水率测试结果表明,随着 PACM6 链段的增加,透明 PACM6/PA66 树脂的吸水率逐渐降低。

关键词: 透明尼龙;共聚;脂环结构;高透光率;吸水率

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0066-06

Preparation and properties of PACM6/PA66 transparent resin

TIAN Panpan, GAO Yongzhi, TIAN Guofeng, XU Gongchen, CHANG Xiantao, DING Jinna, SHAN Qian, LIU Jie

(Shandong Dongchen Ruisen New Material Technology Co., Ltd., Jinan 250200, China)

Abstract : Traditional nylon exhibits poor light transmission due to its crystalline nature, limiting its applications in the optical field. To obtain a transparent nylon, 4,4'-diaminodicyclohexylmethane (PACM), adipic acid, and hexamethylene diamine were used as monomers to first prepare PACM6 salt and PA66 salt. These were then copolymerized via melt polycondensation to form transparent PACM6/PA66 resin with varying mass fractions. The transparent PACM6/PA66 resin were successfully synthesized by structural analysis, which show that the presence of characteristic peaks of the cyclohexyl structure prove the linkage of the alicyclic structure into the PA66 molecule. Thermal performance analysis results indicate that as the mass fraction of n PACM6 segments increases, the melting temperature shifts toward lower temperatures. Mechanical test results indicate that the transparent PACM6/PA66 resin exhibits higher strength than PA66. In the UV-visible light test results show that the introduction of the alicyclic structure greatly improves the transmittance of transparent PACM6/PA66 resin, with high transparency, the transmittance can reach over 85%. In the water absorption test, the water absorption rate gradually decreases as the PACM6 segment content increases.

Keywords : transparent nylon ; copolymerization ; alicyclic structure ; high light transmittance ; water absorption

大多数尼龙(PA)在外观上是不透亮的,这是由于其结晶能力过高导致的;而透明 PA 的外观透亮,不会因为后续的加工过程和结晶过程等原因而失去透明性,这是因为它难以结晶或者结晶不完善^[1-3],透明 PA 因具备 PA 本身的优点,还兼具高透明性^[4-5],被广泛应用于光学设备、工业仪器、食品包装膜、透明电子设备等领域^[6-8]。

传统的半芳香透明 PA 由己二胺、对苯二甲酸和

间苯二甲酸单体组成,除了保持半芳香 PA 具备的性能外,还具备一定的透光性能^[9];透明 PA6T/6I 通过影响分子链之间的排列从而降低其结晶能力,使外观透明^[10-11]。4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)基尼龙具有较低的结晶速率,结晶过程中晶粒不易生长,晶粒尺寸比较小,晶体也不完善,具有透明性;但是经过热处理后,PACM 缓慢结晶成微晶结构,晶粒尺寸小于可见光波长,从而也表现出很高的透明

通信作者: 田盼盼, 硕士, 研究方向为聚酰胺的合成

收稿日期: 2025-10-11

引用格式: 田盼盼, 高永芝, 田国锋, 等. PACM6/PA66 透明树脂的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 66-71.

TIAN Panpan, GAO Yongzhi, TIAN Guofeng, et al. Preparation and properties of PACM6/PA66 transparent resin[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 66-71.

性,同时也使材料具备优异的力学性能^[12]。刘含茂等^[13]和董建廷等^[14]聚合成了PACM14,与德国赢创德固赛有限公司生产的PACM12相比,透光率都能达到91%,在同等黏度上,力学性能相差无几。目前也有些文献以共聚的方法得到透明PA,比如彭中樑等^[15]通过控制PACM12和PA66的质量分数,进一步影响聚合物的结晶行为,得到了一系列具有高透明性和优异力学性能PACM12/PA66共聚物;逯维健等^[16]选择3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(MACM)和十二酸与PA66盐共聚成透明PA66/MACM12,随着MACM12链段质量分数的增加,PA66/MACM12的透光率提高,在力学性能上显示出高韧性,同时吸水率降低。

目前一些透明PA通过将结晶不完善的PACM12或MACM12和结晶完善的PA66共聚得到,而本文选择将PACM6和结晶性PA66进行共聚形成微晶的透明PA,其中不同单体配比会影响透明PA的结晶速率、结晶行为、光学性能等,故通过优选单体配比可制得在光学性能和强度上都优异的透明PA材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PACM:工业级,深圳市旭华生物科技有限公司;

己二酸(AA):工业级,山东万华化学集团股份有限公司;

己二胺(HMDA):工业级,淄博市中华化学天辰齐翔公司。

1.2 主要仪器与设备

高温高压聚合反应釜:CJ(K)-10,威海新元化工机械有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Summit,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-3,瑞士梅特勒-托利多集团;

万能试验机:MT4204,深圳市新三思计量技术有限公司;

冲击试验机:JC-25D,承德精密试验机有限公司;

紫外-可见光分光光度计:UV-2600,日本京都岛津公司;

注塑机:BL110FE,宁波双马机械工业有限公司;

1.3 试样制备

透明PACM6/PA66树脂的合成路线分为两步,如图1所示。

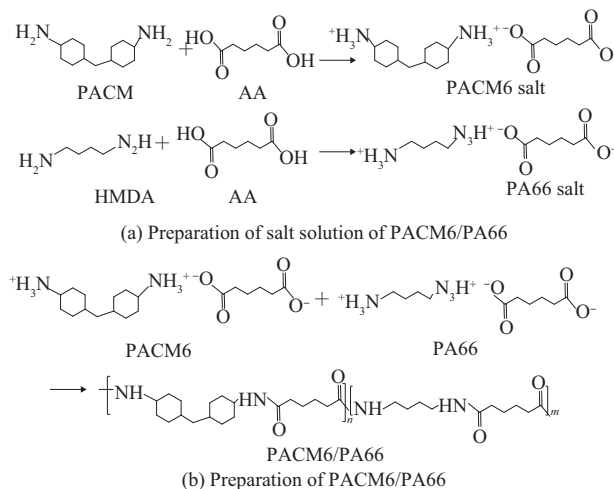


图1 透明PACM6/PA66的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of transparent PACM6/PA66

(1)透明PACM6/PA66树脂盐溶液的制备。

首先将PACM和AA在60~90℃制备成溶液浓度为50%的PACM6盐溶液;将AA和HMDA在60~90℃制备成溶液浓度为50%的PA66盐溶液;将两种溶液进行混合,慢慢搅拌至澄清为止,制备成PACM6/PA66盐溶液,取少量溶液测试,用AA调整酸度值,使盐溶液的酸度值为1.0。

(2)透明PACM6/PA66树脂的制备。

将透明PACM6/PA66树脂的盐溶液加入到高温高压反应釜内。先向釜内充入0.1~0.5 MPa的N₂,重复3~5次置换釜内空气;设定温度为285~290℃,开始加热,等压力到1.8 MPa左右时,开启搅拌,按照一定速率缓慢打开排气阀,使压力维持在1.800~1.825 MPa;当温度达到240~245℃时,打开反应釜排气阀,压力以一定的速率缓慢下降,直至釜内温度为270~275℃;向反应釜釜内通入0.5 MPa的N₂,进行出料,制得3种不同质量分数的透明PACM6/PA66树脂。按PA66链段在透明PA树脂中的质量分数10%,20%,30%,分别命名为透明PACM6/PA66-10%,透明PACM6/PA66-20%,透明PACM6/PA66-30%。透明PACM6/PA66树脂的合成配方见表1。

1.4 测试与表征

(1) FTIR分析。测试区间为4 000~500 cm⁻¹,扫描模式32次,光谱分辨率4 cm⁻¹。

(2) DSC分析。氮气流量为20 mL/min,以

表1 透明PACM6/PA66的合成配方
Tab. 1 Synthesis formula of transparent PACM6/PA66

Samples	PACM	HMDA	AA
PACM6/PA66-10%	1 858	155	1 487
PACM6/PA66-20%	1 651	310	1 537
PACM6/PA66-30%	1 445	464	1 588

10 °C/min 从 50 °C 升温至 300 °C, 等温 5 min, 消除热历史, 以 10 °C/min 从 300 °C 降温至 50 °C, 再次从 50 °C 升温至 300 °C。

(3)力学性能测试。拉伸强度参照 GB/T 1040-2006 进行测试, 其中拉伸速率为 50 mm/min, 标距为 25 mm; 弯曲强度参照 GB/T 9341-2008 进行测试, 其中跨距 64 mm, 测试速率为 2 mm/min; 缺口冲击强度参照 GB/T 1043-2008 进行测试, 先打一个角度为 45° 的缺口, 用游标卡尺测量样条剩余宽度为 7.8~8.2 mm, 在 24 h 之后再行缺口冲击强度测试。

(4)吸水率测试。按 GB/T 1034-2008 测试, 将样条在真空干燥箱中干燥 4 h, 温度 100 °C, 记录干燥后的质量和在水中浸泡 24 h 的质量, 并计算吸水率。

(5)透光率测试。参照 GB/T 2410-2008 进行测试, 借助紫外-可见分光光度计(波长范围 380~780 nm)测定材料的可见光透过率。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

通过 FTIR 仪对透明 PACM6/PA66 树脂进行结构表征, 结果如图 2 所示。由图 2 可见, 3 277 cm⁻¹ 处对应的是 N—H 键的伸缩振动峰; 3 080 cm⁻¹ 处对应的是 N—H 键弯曲振动产生的倍频峰; 1 627 cm⁻¹ 处对应的是 C=O 键的伸缩振动峰, 同时对应的是酰胺 I 谱带; 1 529 cm⁻¹ 处对应的是 C—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的组合吸收峰, 对应酰胺 II 谱带;

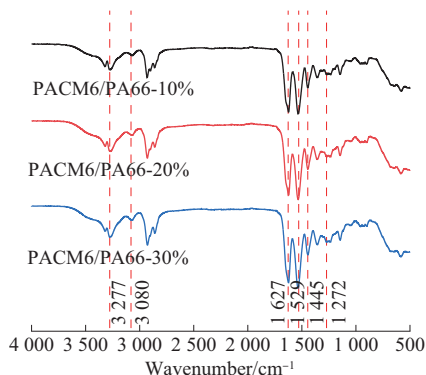


图2 透明PACM6/PA66的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of transparent PACM6/PA66

1 272 cm⁻¹ 处对应的是 C—N 伸缩振动和 C—H 弯曲振动的组合吸收峰, 对应酰胺 III 谱带。在 1 445 cm⁻¹ 处对应的是环己基结构的特征峰^[17], 证实了脂环结构被成功地连接到 PA66 分子链段中。酰胺 I, II 和 III 谱带以及环己基结构的特征峰值证明了成功合成了透明 PACM6/PA66 树脂。

2.2 热性能分析

图 3 为透明 PACM6/PA66 树脂的 DSC 曲线。由图 3 可知, PACM6/PA66-20% 的熔融峰对应的温度区间为 244.8~268.2 °C, PACM6/PA66-10% 的熔融峰对应的温度区间为 232.7~257.9 °C, 且随着 PA66 含量的降低, PACM6/PA66 熔融峰对应的温度向低温方向移动, 出现这种情况是因为单体 PACM 中的刚性环状结构, 不仅使聚合物分子链间的运动减缓、结晶受阻, 还影响了球晶的生长, 且造成球晶尺寸上有所缩小, 抑制了晶体结构的完善性, 同时当多种单体共聚时, 透明 PA 的分子链上与环状结构相连的酰胺基团之间的氢键作用减弱, 与其它的酰胺基团也呈现不对称结构, 在一定程度上影响了结晶过程。

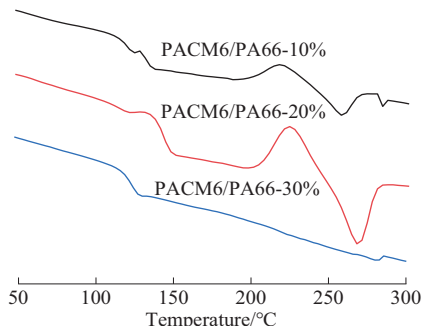


图3 透明PACM6/PA66的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of transparent PACM6/PA66

2.3 力学性能、透光率和吸水率分析

图 4 为透明 PACM6/PA66 树脂和 PA66 的力学性能测试结果, 可见与 PA66 相比, 适量 PACM6 的加入使得透明 PACM6/PA66 树脂在拉伸强度和弯曲强度方面有所增加, 出现这种现象的原因在于 PA66 是结晶性 PA, 晶体结构比较完善, 酰胺键和分子间氢键的作用, 使其具备一定的强度, 而 PACM6 具有较低的分子量和较短的分子链, 使得 PACM 单体在结晶过程中所受阻力较小, 晶粒生长的速率相对没有那么缓慢, 晶粒尺寸变小的速率减缓, 继而所形成的晶体结构相对来说比较完善。从弯曲模量和冲击强度来看, 由于分子链中重复单元碳原子数较少和单体 PACM 中的刚性环状结构等原因, 使得相

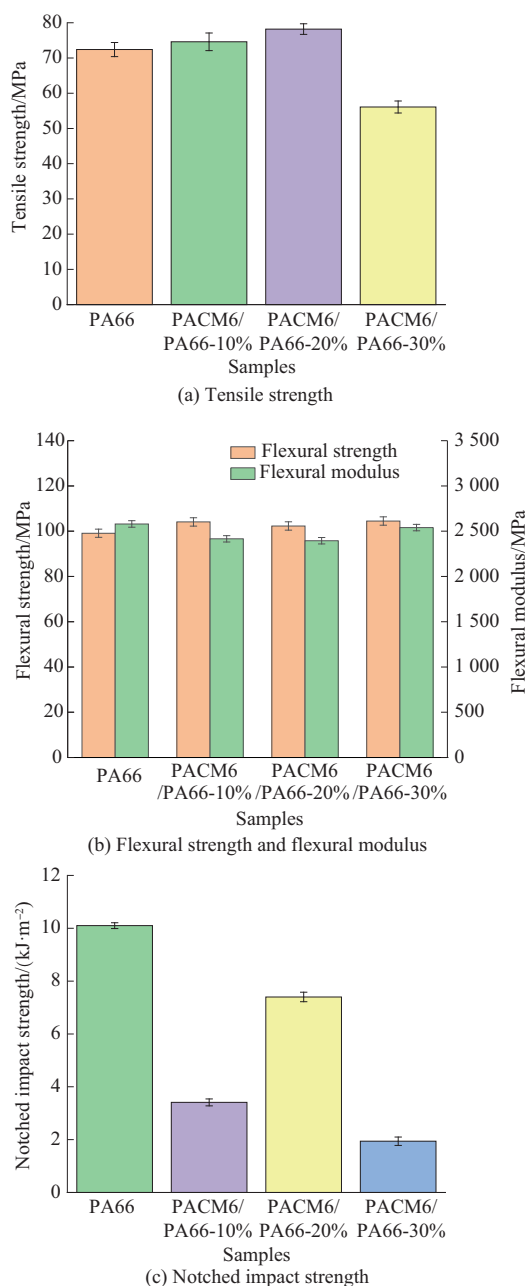


图4 透明PACM6/PA66及PA66的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of transparent PACM6/PA66 and PA66

比较PA66来说,透明PACM6/PA66的韧性降低。在不同质量分数的透明PACM6/PA66树脂中,在PA66质量分数为20%时的拉伸强度和缺口冲击强度是最优的,在弯曲强度和弯曲模量上与其它透明PACM6/PA66树脂相差不大,出现这一现象是PA66影响了单体PACM6的结晶,导致晶粒生长变缓,晶粒细化。

图5为透明PACM6/PA66树脂的透光率测试。由于PACM6较低的结晶速率,结晶过程中晶粒不易生长,晶粒尺寸比较小,小于可见光波长,使PACM6/

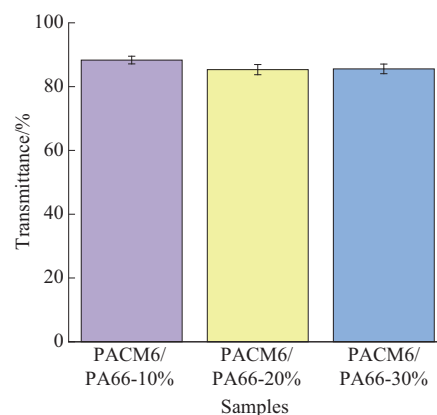


图5 透明PACM6/PA66的透光率

Fig. 5 Light transmittance of transparent PACM6/PA66

PA66在一定的可见光波长内,显示出透明性,不同PA66质量分数制得的透明PACM6/PA66树脂的透光率均大于85%。当PA66质量分数为10%时,此时PACM6/PA66中PACM6占比最多,该透明PA在结晶过程时形成的晶粒尺寸较小,晶体结构也最不完善,后续经过热处理后,形成微晶结构,显示出较高的透明性;随着PA66质量分数的提高,该PACM6/PA66的透光率呈现下降趋势。这一变化的原因在于,经热处理后,PA66含量的增加会促使材料晶粒尺寸增大,晶体结构也随之逐步规整完善,而这一过程会导致透光率的降低。

将PACM6盐和PA66盐,按照不同的质量分数共聚得到透明PACM6/PA66树脂,在力学性能和透光率上存在一定的差异,可以通过调整分子结构,影响结晶过程,降低晶粒尺寸,使聚合物的强度和透光率得到提升。

吸水率是PA成品加工和使用的一个重要参数,吸水率的大小主要取决于分子链中酰胺基的密度。图6为透明PACM6/PA66树脂的吸水率测试结果。

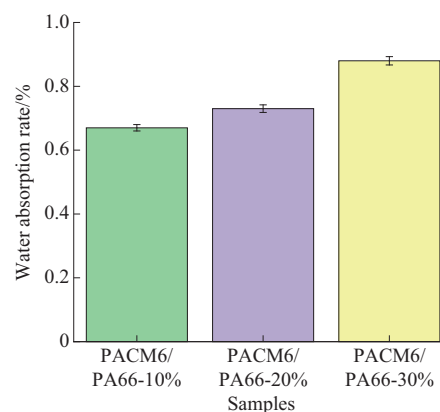


图6 透明PACM6/PA66的吸水率

Fig. 6 Water absorption of transparent PACM6/PA66

由图6可见,随着PACM6链段的增加,PA66占比逐渐减少,即酰胺基的密度在逐渐减少,吸水率也随之逐渐降低。

3 结论

(1) FTIR 测试结果证明了脂环结构共聚到PA66分子链中,即成功制备了透明PACM6/PA66树脂。

(2) DSC测试结果表明,随着PACM6质量分数的增加,熔融峰在朝低温方向偏移。

(3)在力学性能测试上,由于分子链中重复单元碳原子数较少以及PA66影响了PACM6的结晶,使透明PACM6/PA66树脂在强度上优于PA66,在韧性方面低于PA66。

(4)紫外-可见光测试结果表明,由于脂环结构的引入,使得透明PACM6/PA66树脂的透光率均大于85%;吸水率测试结果表明,随着PACM6链段含量的增加,酰胺基的密度逐渐降低,吸水率随之降低。

参考文献

- [1] 姜益波,王书娟,刘亚丽,等. PA6/1,3-BAC-6透明共聚尼龙的制备及性能[J]. 塑料工业,2022,50(12):16-20.
LOU Yibo, WANG Shumei, LIU Yali, et al. Preparation and properties of PA6/1, 3-BAC-6 transparent copolymerized nylon[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(12):16-20.
- [2] 罗隆毅,李建林,王文志. 透明尼龙的研究进展[J]. 合成纤维工业,2025,48(5):79-84.
LUO Longyi, LI Jianlin, WANG Wenzhi. Research progress of transparent nylon[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2025, 48(5):79-84.
- [3] 郭应辉,覃清钰,李艳华,等. 尼龙在汽车工业中的应用研究进展[J]. 工程塑料应用,2025,53(8):229-235.
GUO Yinghui, QIN Qingyu, LI Yanhua, et al. Research progress on application of nylon in automobile industry[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):229-235.
- [4] 付阳,何怡凡,马远远,等. 不同热处理条件对聚酰胺PACM12-PA66共聚物热性能的影响[J]. 塑料,2021,50(2):131-135.
FU Yang, HE Yifan, MA Yuanyuan, et al. Effects of different heat treatment conditions on thermal properties of copolymer PACM12-PA66[J]. Plastics, 2021, 50(2):131-135.
- [5] 金汉强,李曜,贾凤. 透明尼龙的应用研究进展与展望[J]. 化工新型材料,2023,51(增刊1):279-283.
JIN Hanqiang, LI Yao, JIA Feng. Research progress and prospect of transparent nylon application[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(Suppl 1):279-283.
- [6] 张丽. 特种尼龙发展趋势及建议[J]. 化学工业,2023,41(1):35-43.
ZHANG Li. Development tendency and suggestions of special polyamides[J]. Chemical Industry, 2023, 41(1):35-43.
- [7] 王晨曦. 含不对称脂肪环结构的透明聚酰胺的合成及构效关系研究[D]. 广州:华南理工大学,2022.
WANG Chenxi. Synthesis and structure-activity relationship study of transparent polyamides containing asymmetric fat ring structures [D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2022.
- [8] 侯海燕. 尼龙的又一创新——透明电子设备的基础材料[J]. 中国纤检,2020(8). DOI:10.14162/j.cnki.11-4772/t.2020.08.037.
HOU Haiyan. Another innovative material for nylon—Transparent electronics[J]. China Fiber Inspection, 2020(8). DOI: 10.14162/j.cnki.11-4772/t.2020.08.037.
- [9] 倪金平,路丹,郑振伟,等. 透明尼龙PA6T/6I的黄变及透明性能研究[J]. 塑料工业,2020,48(12):62-65.
NI Jinping, LU Dan, ZHENG Zhenwei, et al. Study on yellowing resistance and transparency of transparent nylon PA6T/6I[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(12):62-65.
- [10] 刘羽玲,马立群,刘冰肖,等. 半芳香族尼龙6I/6T的合成及表征[J]. 广东化工,2024,51(22):36-39.
LIU Yuling, MA Liqueun, LIU Bingxiao, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic nylon 6I/6T[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(22):36-39.
- [11] 李汶德,唐嘉怡,吴娟,等. 透明聚酰胺的研究进展[J/OL]. 上海塑料, 2025: 1-7[2025-08-26]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CJFD&dbname=CJFD&filename=SHSL20250825001>.
LI Wensui, TANG Jiayi, WU Juan, et al. Research progress of transparent polyamide[J/OL]. Shanghai Plastics, 2025: 1-7[2025-08-26]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CJFD&dbname=CJFD&filename=SHSL20250825001>.
- [12] 周臣旭,董思远,朱平,等. 线性脂环族聚酰胺化学结构对其力学和光学性能的影响[J]. 高分子学报,2021,52(3):297-303.
ZHOU Chenxu, DONG Siyuan, ZHU Ping, et al. Effects of linear alicyclic polyamide chemical structure on the mechanical and optical properties[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(3):297-303.
- [13] 刘含茂,伍威,曹凯凯,等. 尼龙PACM14的制备及表征[J]. 塑料工业,2021,49(8):128-131,138.
LIU Hanmao, WU Wei, CAO Kaikai, et al. Preparation and characterization of nylon PACM14[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(8):128-131,138.
- [14] 董建廷,胡益民,范仲勇. 4,4'-二氨基二环己基甲烷基微晶尼龙的结晶行为[J]. 复旦学报(自然科学版),2009,48(5):533-538,544.
DONG Jianting, HU Yimin, FAN Zhongyong. Crystallization behavior of poly(4, 4'-aminocyclohexyl methylene dodecanedicarboxylamide)[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2009, 48(5):533-538,544.
- [15] 彭中樑,易丹青,柯毓才,等. 聚酰胺PACM12-PA66共聚物的制备及其性能研究[J]. 高分子学报,2014,45(7):976-982.
PENG Zhongliang, YI Danqing, KE Yucai, et al. Preparation and properties of(imino-1, 4-cyclohexylenemethylene-1, 4-cyclohexyleneimino dodecanedicarboxyl)-co-(iminohexyleneimino hexanedi-

- carboxyl) copolymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014, 45(7): 976-982.
- [16] 逯维健,王春花,王文志,等. 共聚酰胺 66/MACM12的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2):134-140.
- LU Weijian, WANG Chunhua, WANG Wenzhi, et al. Preparation and performance of copolyamide 66/MACM12[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2):134-140.
- [17] 李丽丽. 透明共聚酰胺 MACM12/610的制备和性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- LI Lili. The study on preparation and performance of transparent copolyamide MACM12/610[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.

2026 CHINAPLAS×CPRJ 塑料回收循环经济论坛:4月20日上海盛大启幕

近年来,全球塑料回收与再生产业进入加速调整期,政策、技术与市场多重力量正推动行业升级。

在政策层面,联合国正推动制定《全球塑料污染条约》,以确立全球长期治理框架。在此引领下,各主要经济体积极行动:欧盟基于《欧洲绿色新政》与《循环经济行动计划》,针对包装、汽车等重点领域密集出台法规;中国依托“双碳”战略,持续完善回收体系与再生料标准认证,为循环经济提供支撑。

在市场与技术端,从再生塑料、生物塑料到可回收塑料,材料气候友好的技术路径日渐多元化,机械回收、智能分选和化学回收技术加速发展,数字化追踪系统提升回收效率。

在此背景下,由 CHINAPLAS 国际橡塑展与雅式橡塑网联合主办的第七届 CHINAPLAS×CPRJ 塑料回收再生与循环经济论坛暨展示会将于 2026 年 4 月 20 日在上海举行。

作为 CHINAPLAS 国际橡塑展的重磅同期活动,本次论坛立足全球视角,邀请来自欧盟、美国、英国、巴西、波黑、马来西亚、越南、印度、印度尼西亚以及中国的政府、企业、行业协会代表,通过出海早餐会、高峰对话、主题演讲、品牌展示及产业链解决方案展示等多维环节,全方位解读全球塑料回收与循环经济的政策趋势、技术创新及市场洞察。核心议题将包括出海投资、终端品牌可持续实践、绿色供应链管理、气候友好材料创新应用、回收工艺技术升级等等。

本次论坛不仅是一场高端产业盛会,更是一扇窗口,让企业洞悉全球循环经济发展脉动,探索塑料可持续发展的新机遇。我们诚挚邀请全球塑料产业链的每一位参与者共赴盛会,以对话凝聚共识,以创新驱动转型,共同迈向塑料循环经济的高质量未来——让可持续愿景,从交流走向实践,从共识迈向共赢。

(雅式展览服务有限公司)