

己内酰胺环状低聚物轶事——“环公主”的百变人生

郑红, 彭馨, 易春旺*

湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410000

摘要: 在己内酰胺水解开环制备聚酰胺6的过程中会产生大量环状低聚物, 其中环状二聚体易团聚, 影响工艺安全和产品性能。因此了解环状低聚物的相关特性对保证生产工艺安全和提升产品品质十分重要。本文采用拟人的手法, 生动形象地介绍了环状低聚物的特性, 科普了环状二聚体的形成机制、晶型转变行为和危害, 提出了工艺优化的方法。

关键词: 己内酰胺环状低聚物; 环状二聚体; 晶型转变; 性能; 工业影响

中图分类号: G64; O6

The Tale of Caprolactam Cyclic Oligomers: The Ever-changing Life of “Princess Cyclo”

Hong Zheng, Xin Peng, Chunwang Yi *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410000, China.

Abstract: During the hydrolysis process of caprolactam to produce polyamide 6, a considerable number of cyclic oligomers are inevitably formed. Among these, the cyclic dimer, with its propensity for aggregation, poses significant challenges to both process safety and product quality. Thus, understanding the characteristics of cyclic oligomers is crucial for ensuring process safety and enhancing product quality. This paper employs a personification approach to vividly describe the properties of cyclic oligomers, elucidating the formation mechanism of cyclic dimers, delineating the behavior of crystal phase transitions, and highlighting the detrimental effects of cyclic dimers on industrial production. Moreover, it proposes methods for process optimization.

Key Words: Caprolactam cyclic oligomer; Cyclic dimer; Crystal phase transformation; Performance; Industrial impact

己内酰胺环状低聚物家族中主要有七位成员, 分别是我——环状一聚体, 环状二聚体, 环状三聚体, 环状四聚体, 环状五聚体, 环状六聚体、环状七聚体(表1)。其中只有环状二聚体是个女娃, 性格活泼开朗, 但有时过于淘气, 与她本该稳重的长姐身份不符, 倒像极了电视剧《还珠格格》中的小燕子, 所以我们都喜欢打趣地叫她“环公主”, 对她格外宠爱。

在一个风和日丽的下午, 我们家族的小伙伴们欢聚一堂。我作为大哥率先发言: “近来我收到许多来自聚酰胺6 (PA6) 聚合企业的私信, 都说对我们既熟悉又陌生, 因为他们都知道我们的存在, 却又很少见到除我之外的其他成员, 然而江湖中却一直有我们的传说。近年来, 江湖上传闻我们家族中的小公主会‘魔法’, 所作所为让他们叫苦不迭, 因此他们都对我们特别好奇, 也希望能够更多地了解我们。今天我把大家召集在一起, 通过自我介绍的方式让外界朋友进一步了解我们, 大家

收稿: 2024-03-18; 录用: 2024-04-16; 网络发表: 2024-08-27

*通讯作者, Email: cwyi@hunnu.edu.cn

基金资助: 湖南省教改项目(HNJG-2022-0553)

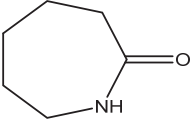
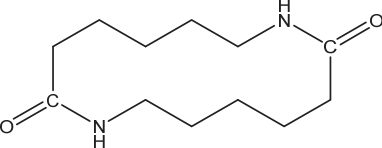
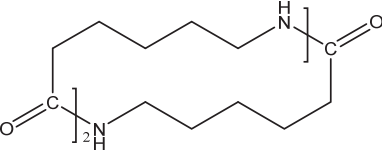
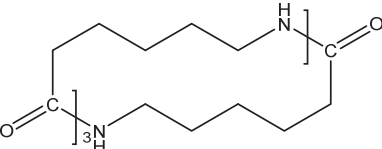
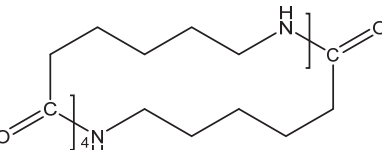
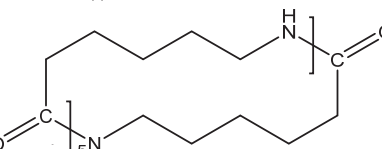
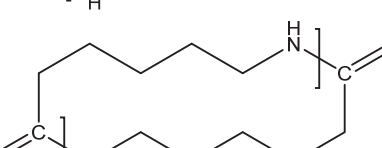
觉得如何？”

话音刚落，大家瞬间安静下来，难得看见他们如此认真的模样，就连往日爱搞怪的小公主也一本正经地做了自我介绍。等大家介绍完后，我又说道：“虽然我们每个成员都有着自己鲜明的个性，但性格最为独特的还是我们的‘环公主’环状二聚体……”

话音未落，大家突然惊呼起来：“快看！”原来电视屏幕上赫然播放着一则新闻：近来多家聚酰胺6工厂的浓缩液设备接连出现堵塞现象，工厂被迫停工数月。其间不少厂家生产的切片品质严重下降，被下游客户投诉，企业损失高达数百万。经调查发现，此次事件的罪魁祸首是生产过程中产生的环状二聚体。

大家面面相觑，有些不知所措，不明白为什么在我们眼中古灵精怪的小公主会成为他人眼中的“麻烦精”，而且闯下了不少祸。原本满面春风的小公主此刻脸上颇有些羞愧，过了好一会儿才讷讷开口向我们解释其中的缘由。

表1 己内酰胺环状低聚物的结构式

化学名称	结构式
己内酰胺	
环状二聚体	
环状三聚物	
环状四聚物	
环状五聚物	
环状六聚物	
环状七聚物	

1 家族奇幻诞生记

PA6作为一种重要的工程塑料和纤维材料，具有良好的耐磨性、耐热性，发展迅速。PA6一般通过己内酰胺水解开环反应制备，在合适的温度条件下(220–270 °C)，己内酰胺的环内酰胺键被打开，生成氨基己酸，氨基己酸迅速与己内酰胺发生加聚反应生成预聚物，随后预聚物之间相互缩聚，生成高分子量聚合物(图1)。在此过程中，不可避免地产生一定量的“环状”副产物，即环状低聚物。

环状低聚物的分子量较低，通常在一百到一千之间，主要通过两种途径生成：一是通过大分子链的酰胺交换生成，二是由分子量较低的线状低聚物脱水环化生成^[1]。线状低聚物由于缺乏线性大分子的长程有序排列，环化时面临更大的空间位阻和能量障碍，此外还受聚合物分子量和分子间相互作用力等多方面因素的影响，因此不易成环。

Fantoni等^[2]认为酰胺交换存在三种情况，即大分子链内的酰胺交换反应、大分子链间的酰胺交换反应和大分子链内酰胺基团与氨基或羧基间的交换反应。己内酰胺环状低聚物主要是通过分子内的酰胺交换——末端氨基亲核进攻分子链内酰胺键生成，也被称为“回咬”反应，如图1所示。当末端氨基“回咬”进攻的是间位酰胺键时，生成的产物就是环状二聚体^[3]，如图2所示。

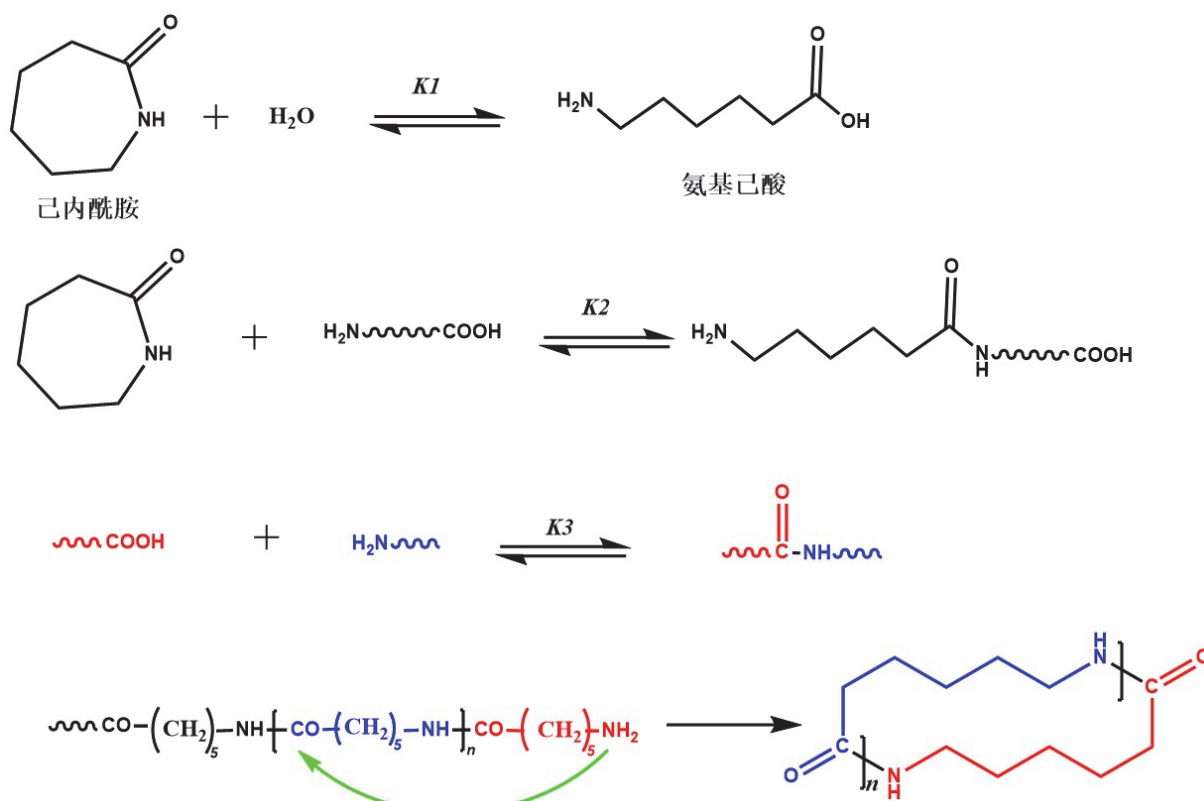


图1 环状低聚物形成原理

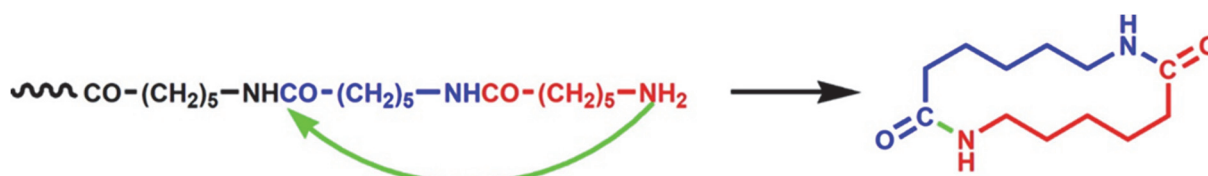


图2 环状二聚体形成原理

2 环公主的魔法秘密——晶型转变

小公主似乎天生就被赋予了神奇的魔法，古灵精怪的她常常逗得我们哈哈大笑，是我们家族的快乐源泉。有时，她是白色针状晶体(α 晶体)，手感发硬；有时，她会变成一堆白色粉末，即片状 β 晶体，熔点高达345 °C (图3)。以前有文献误认为247 °C是 α 晶型环状二聚体的熔点，其实这是环状二聚体发生晶型转变的临界温度，在此温度附近， β 晶型逐渐转变成 α 晶型^[4]。

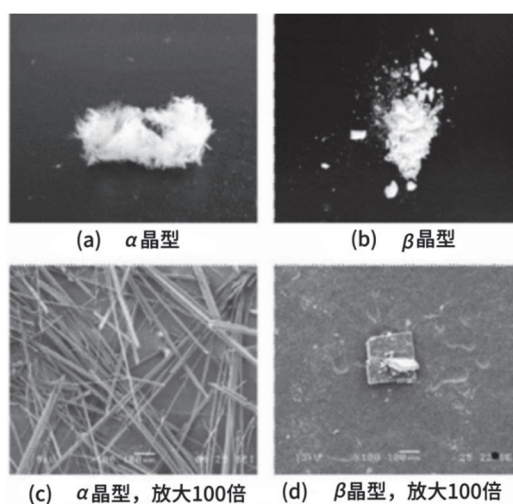


图3 环状二聚体不同晶形形貌

平日，我们最爱一起玩的游戏叫做“大变环公主”(图4)。现在回想起小公主的第一次表演，依旧回味无穷。当时，小公主以片状的 β 型晶体进入一个透明玻璃瓶中，然后将温度慢慢升高到244–252 °C，小公主竟然神奇地变成了针状的 α 型晶体。她得意洋洋地说道：“家人们快看，我是不是很厉害啊？”那副挑眉的小表情把我们都乐坏了。她为了表现自己魔法的神奇，急不可耐地催促着我们继续升温。当温度超过300 °C时，小公主突然打开隐身模式，凭空消失了。

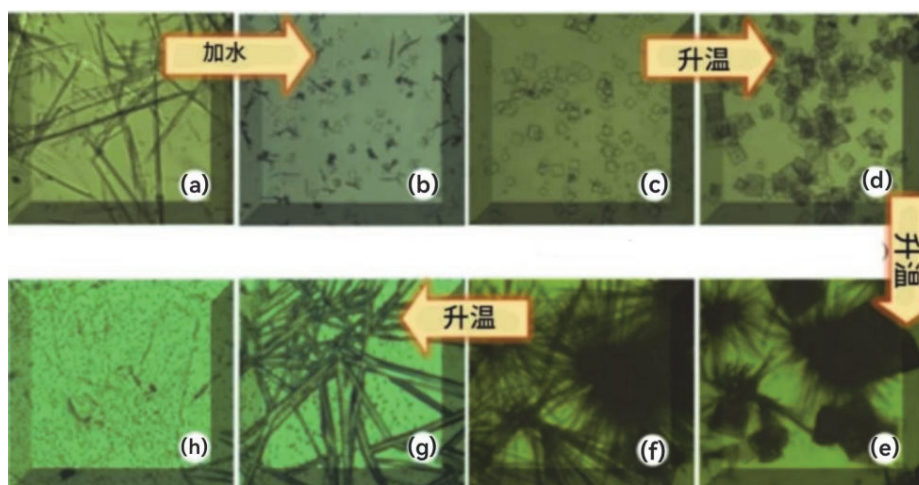


图4 环状二聚体晶型转变及形貌演变

(a) 25 °C, 针状 α 晶型; (b) 25 °C, 转变为 β 晶型; (c) 35 °C, 片状 β 晶型; (d) 80 °C, β 晶型聚集;
(e) 245 °C, 转变为 α 晶型; (f) 260 °C, 针状 α 晶型; (g) 325 °C, 升华; (h) 360 °C, 消失

顿时，我们心里咯噔了一下，惊慌失措地呼喊着“小公主”，却没有听到任何回应声。我们焦虑不安地围在玻璃瓶旁，眼睛死死地盯着瓶内，试图寻找公主的踪迹，可瓶子都快被我们盯出洞来，还是一无所获。情急之下，我们决定打开瓶盖一探究竟。

这时，瓶内传来小公主紧张的声音：“不要！不要打开瓶盖，打开瓶盖之后你们就真的再也看不见我了，会永远失去我的。”

闻言，我们紧张的心情稍有缓解，焦急地问道：“小公主，那我们要怎么做才能再见到你呢？”

“你们可以先慢慢降温，这样我就会回来啦。”我们连忙开始降温，很快瓶壁上出现了许多针状晶体。我们的环公主终于回来啦！这时我们悬着的心才完全放下来。

“再往瓶子里滴加一滴水或极性溶剂，看我再变个魔法给你们看看。”环公主玩心不改。

我们往瓶中加入一些甲醇，小公主又消失了。不过这次我们并不紧张，因为我们都知道她溶解在甲醇中了。随着甲醇的不断挥发，小公主以白色片状 β 晶体出现在我们的视野^[4]。我们都看得目瞪口呆，小公主可真是太厉害了。

小公主看着我们惊讶的表情，得意一笑：“我这神奇的魔法可大有学问在呢。在 β 晶体中，每个环状二聚体分子都通过氢键和相邻的四个环状二聚体分子连接，从而在 b 轴和 c 轴方向上形成由三斜晶胞构成的正方形二维晶格，最终组装成稳定的平面片状结构。而在高温条件下形成的 α 晶体中，环状二聚体分子按线性方式排列，分子结构更对称，氢键也沿着轴线排布，因此晶体看上去像一根根细长的针。但这种轴线排布的氢键不稳定，接触极性溶剂时会解离，易溶解于极性溶剂。当我再次从极性溶剂中析出时，就会重结晶成更加稳定的 β 晶体。”听完小公主的解释后，我们恍然大悟，难怪在萃取水、工业浓缩液(高浓度己内酰胺低聚物水溶液)以及切片中小公主都以 β 晶体存在^[5]。

3 那些年环公主闯下的祸

但令我们没想到的是，环公主的顽皮捣蛋却成了他人眼中的麻烦。科研人员在研究有关己内酰胺低分子可萃取物(主要由我们家庭的七大成员组成)时形成了共识：环状二聚体是引发低聚物团聚的重要因素。

由于反应过程中会发生酰胺交换，己内酰胺聚合达到平衡状态时，反应体系中会生成质量分数约为10%的低聚物，其中75%是己内酰胺，环状二聚体约占6%，其他环状低聚物约占19%^[6]。工业装置一般通过热水逆流萃取、蒸发浓缩等工序回收处理我们。在蒸发浓缩过程中，随着浓缩液浓度不断提高，浓缩液中的低聚物含量也在不断增加。由于 β 环状二聚体的熔点高达347 $^{\circ}\text{C}$ ，远远低于萃取和蒸发浓缩温度，容易发生团聚，严重时甚至会堵塞设备管道，如图5所示。残留在切片中的环状低聚物也会影响下游产品的加工，在用于服装面料、薄膜或医疗器械时，还会因暴露接触对人体构成潜在风险。



图5 环状二聚体堵塞设备管道示意图

3.1 浓缩液团聚的奥秘

众所周知，己内酰胺浓缩液由水、己内酰胺和环状低聚物组成。由于环状二聚体不溶于水且熔点非常高，随着浓缩液浓度的提高，环状二聚体的相对浓度也相应增加。在浓缩液中，环状二聚体会通过分子间氢键自组装成 β 晶体。当设备保温效果不佳时，环状二聚体在浓缩液中会生长成更大的片状结构^[7]，极端条件下，更多片状结构通过分子间氢键形成更大更厚的块状致密结构，很难再次溶解。此外，在这些致密结构形成的过程中，己内酰胺和其他低聚物也会通过分子间氢键结合，不可避免地参与形成共沉淀，导致严重团聚，堵塞设备，工厂被迫停工^[3,4,7]。

3.2 对纺丝的危害

目前PA6主要采用切片熔融纺丝法生产纤维，在纺丝过程中，小公主特别兴奋，不由自主地想表演她的魔法。PA6切片在螺杆中熔融时，残留在切片当中的 β 晶型环状二聚体会转变为 α 晶型，然后和熔体细流一起从喷丝板出来，这时大部分环状二聚体和己内酰胺会被真空抽吸系统抽离，少量的环状二聚体在温度相对较低的喷丝板边沿冷凝聚集，随着时间延长，喷丝板边沿聚集的白色针状物不断增加，严重影响纺丝连续性(图6)。



图6 喷丝板上聚集的环状二聚体

极少量的 β 晶型环状二聚体会残留在纤维中，在后续牵伸过程中发生聚集诱导结晶，并在纤维内部形成硬结晶点，不仅降低了纤维的力学强度，容易引发断丝、毛丝现象^[8]，对纺丝工艺造成严重破坏，还会影响纤维的条干均匀度和染色均匀性。另外，在加弹过程中，高频针刺也会使纤维局部温度急剧上升，残留的 β 晶型环状二聚体会转变成 α 晶型，并快速向纤维表面迁移，然后遇凝固阻塞针眼，导致加弹工艺中断。

3.3 对薄膜加工的危害

PA6切片一般采用热水逆流萃取其中的水溶性低分子可萃取物，因此使用之前需要干燥除水。干燥温度通常不超过130 °C^[3]，残留在切片中的环状二聚体很难通过蒸发去除。由于膜级切片对聚合物分子量要求更高，一般会通过固相增黏来进一步提高PA6的分子量。PA6的固相增黏主要通过分子链末端的氨基和羧基的缩聚来实现，此过程也会生成少量的环状低聚物。固相增黏的工艺温度一般不超过180 °C，远低于环状二聚体的晶型转变温度，因此残留在切片中环状二聚体仍以 β 晶型存在，在后续薄膜生产过程中，特别是在压延过程中也会因应力作用发生聚集，影响产品的结晶性、透明性和力学等性能。

3.4 可怕的微塑料

在所有PA6制品中，环状二聚体均以 β 晶型存在，成为潜在的迁移物^[9]。在接触极性溶剂时，环

状二聚体会从制品内部慢慢迁移到制品表面，给食品包装、婴儿服饰、医护用具等产品带来质量安全隐患。特别是包装食品中往往含有水油等极性组分，迁移到制品表面的环状二聚体更易被萃取出来，并在食用过程中进入人体内，危害人体健康。此外，含有环状二聚体的产品容易产生应力集中，受到外力时容易碎裂，形成微塑料。微塑料颗粒的直径一般小于5毫米，有的甚至只有几微米，能够漂浮于河流与海洋中，通过饮用水或被动物误食后沿着食物链进入人体，危害健康，因而对与之紧密联系的整个生态系统造成一定程度上的破坏^[10]。

4 收拾“烂摊子”——工艺的优化

我们非常感谢科研人员，他们通过大量的实验研究摸清了小公主魔法的奥秘，并通过工艺优化来收拾环小公主闯下的“烂摊子”。在PA6工厂中，控制切片和脱盐水的浴比为1:1.1左右，在萃取塔中通过逆向传热传质除去大部分环状低聚物，然后，采用连续蒸发工艺浓缩低聚物含量约10%的萃取水，将其浓度提升到60–80 wt.%^[11]。为了进一步从浓缩液中回收这些低聚物，国内外研究人员先后开发出多种技术，如利用磷酸作为催化剂将环状低聚物降解为己内酰胺^[12]，或在高温和高压下将单体和低聚物裂解成线性低聚物^[13]回用，在保证切片的品质的同时，降低单体消耗，减少环境污染。

研究表明，多效蒸发一般控制在3级为宜。采用三效蒸发工艺时，列管强制循环换热效果较好，不仅可以获得高浓度浓缩液，还可以通过优化工艺，往浓缩液中添加新鲜己内酰胺稀释环状二聚体的浓度，防止列管堵塞^[14]。

5 重生之为环公主正名——PA6成核剂

小公主虽然生性顽劣，惹了不少麻烦，但她也有很多优点，让我们为她骄傲。 β 晶型环状二聚体作为PA6的副产物，在PA6结晶过程中具有良好的成核作用，为球晶异相成核提供大量生长中心，促进PA6分子链的有序排列，提高成核效率，从而加快结晶速度，细化球晶，形成均一的晶体结构(图7)。

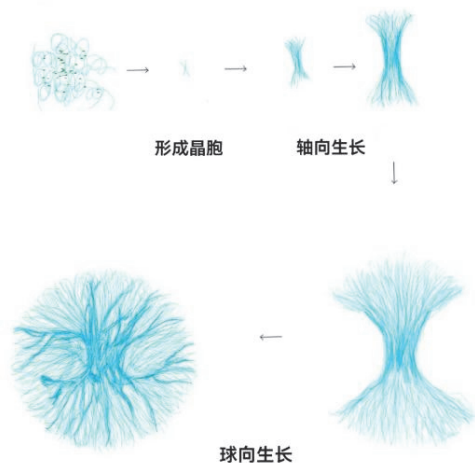


图7 球晶结晶示意图

但环状二聚体的含量会影响成核效果，并非添加量越多越好。有研究表明，当环状二聚体的含量达到0.2%时，有助于PA6树脂形成均匀的微小球晶，增强树脂的力学性能。然而，当环状二聚体

的含量过高时会发生聚集, 造成球晶颗粒尺寸不一致, 在树脂基体内形成应力集中区, 降低材料的力学性能^[15]。

6 结语

关于己内酰胺环状低聚物家族的故事和环公主的“百变”人生, 今天我就先讲到这里了, 相信大家对我们, 尤其是对我们的小公主环状二聚体肯定有了不一样的认识。虽然我们的小公主有着充满魔幻的晶型转变, 在浓缩液中团聚, 危害生产安全, 影响切片品质和下游加工工艺及产品性能, 应用于服装、食品包装膜时存在潜在的安全隐患, 甚至可能成为微塑料形成的诱因, 但她也有让人不可忽视的优点, 那就是可以作为异相成核剂帮助PA6结晶。当然, 这世界不只我们家族有一个环公主, 在合成聚己内酯(PCL)^[16]、多聚磷酸酯(PPE)等聚合物时同样也会产生环状二聚体, 不知道别家的小公主们是不是也和我们家的一样顽劣呢?

在科研人员的努力下, 我们神秘的面纱被逐渐揭开。相信未来我们还会有很多故事发生, 一切都未完待续, 但希望那些都是美好的一面。

参 考 文 献

- [1] 谢建军, 黄南熏, 唐志廉. 合成纤维工业, **1998**, No. 27, 18.
- [2] Fantoni, R. F. *Polyamide 6-Basic Chemistry of Caprolactam Polymerization*; Noyvallesina Engineering Ed.: Parre (BG), Italy, 1990; pp. 14–20.
- [3] 易春旺. 合成纤维工业, **2019**, 42 (2), 62.
- [4] Peng, L.; Li, J.; Peng, S. M.; Yi, C. W.; Jiang, F. *Roy. Soc. Open Sci.* **2018**, 5 (11), 1.
- [5] 彭舒敏, 冯炆, 颜登峰, 叶军芳, 易春旺. 合成纤维工业, **2016**, No. 39, 74.
- [6] Nuyken, O.; Pask, S. *Polymers* **2013**, 5 (2), 361.
- [7] Yi, C. W.; Yang, C.; Li, J.; Chen, J.; Zhang, S.; Sun, H. *Process Saf. Environ.* **2020**, 136, 56.
- [8] 范学松, 张圣明, 王朝生, 吉鹏. 合成纤维工业, **2020**, 43 (5), 1.
- [9] Hoppe, M.; de Voogt, P.; Franz, R. *Trends Food Sci. Tech.* **2016**, 50, 118.
- [10] 张佳男, 易春旺. 大学化学, **2023**, 38 (7), 61.
- [11] Qin, C. X.; Tang, J.; Bi, F. L.; Xi, Z. H.; Zhao, L. *Chin. J. Chem. Eng.* **2018**, 26 (5), 1022.
- [12] Chen, J. Y.; Li, Z.; Jin, L. Z.; Ni, P.; Liu, G. Y.; He, H.; Zang, J. Q.; Dong, J. P.; Ruan, R. Y. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* **2010**, 12, 321.
- [13] Qin, C. X.; Lin, C.; Tang, J.; Xi, Z. H.; Zhao, L. *Can. J. Chem. Eng.* **2017**, 96 (3), 739.
- [14] 张晓辉. 尼龙6生产中萃取水回收工艺的改进研究[硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [15] 王卉, 伍千新, 王伟. 合成纤维工业, **2023**, No. 46, 47.
- [16] Gong, C. H.; Gu, Y.; Wang, X.; Yi, C. W. *Macromolecules* **2022**, 55 (13), 5342.