

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.005

高黏尼龙 66 树脂的制备

任永德, 张志强

(平顶山神马工程塑料有限责任公司, 河南省平顶山 467000)

摘要: 采用质量分数为 50% 的尼龙 (PA) 66 盐水溶液为原料, 在连续聚合过程中考察了盐液 pH 值、物料停留时间、后聚合器真空度及催化剂用量对 PA66 相对黏度的影响, 确定了生产高黏 PA66 的工艺条件为盐液 pH 值 7.63~7.65、聚合物出料流量 1 042~1 100 kg/h、后聚合器真空度 35~40 kPa、钠盐催化剂 SP1 用量 6×10^{-5} , 在此工艺条件下, 生产的 PA66 相对黏度为 3.45~3.50, 熔体流动速率为 18~20 g/10 min, 黄点指数 ≤ -4 。该高黏 PA66 树脂力学强度高、热稳定性好, 抗冲击、耐腐蚀、耐磨损, 能够满足国内用户的使用要求。

关键词: 高黏尼龙 66; 连续聚合; 制备; 相对黏度; 盐液 pH 值; 物料停留时间; 真空度; 催化剂

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0022-04

Preparation of High Viscosity Nylon 66

Ren Yongde, Zhang Zhiqiang

(Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The high viscosity nylon 66 in continuous polymerization were synthesized with solution containing 50% nylon66 salt. The effects of pH value of nylon 66 salt solution, residence time of material, vacuum degree and catalyst dosage on high viscosity nylon 66 were studied in continuous polymerization. The optimum conditions for production of high viscosity nylon 66 are as follows: pH value of nylon 66 salt is 7.63~7.65, flow rate on polymer is 1 042~1 100 kg/h, vacuum degree is 35~40 kPa, catalyst SP1 content is 6×10^{-5} . In these conditions, the relative viscosity of produced nylon 66 is 3.45~3.50, melt flow rate is 18~20 g/10 min and yellow index is equal or less than -4. The high viscosity nylon 66 resin product has good mechanical strength, high thermal stability, impact resistance, corrosion resistance and wear resistance, and it can meet the requirements of domestic users.

Keywords: high viscosity nylon 66; continuous polymerization; preparation; relative viscosity; pH value of salt solution; residence time of material; vacuum degree; catalyst

尼龙 (PA)66 具有耐应力、开裂性好、耐磨性好、力学强度高、化学稳定性好、自润滑性好等特点, 作为金属替代品, 可广泛用于服装、轮胎、汽车、电子、电气等产业^[1-2]。目前, 国内通过聚合只能生产低黏及中黏 PA66 树脂, 但是中低黏 PA66 由于分子量偏低, 熔体流动速率 (MFR) 大, 直接用于挤出制品 (板材、管材) 时, 由于熔体黏度小易产生熔体坠落或流延现象^[3], 使 PA66 应用范围受到限制^[4], 目前国内对于直接生产黏度在 3.40~3.50 的高黏 PA66 树脂 (MFR < 25 g/10 min) 还未见报道。高黏 PA66 树脂表现在分子结构上就是聚合度相对较高,

由于聚合度高、相对黏度大, 材料本身的力学性能会更好, 并且尺寸稳定性及耐化学品性等方面要比普通 PA66 优异, 可用来纺各种规格型号的 PA 棕丝, 不易变形、不易折弯、耐腐蚀、耐磨损, 可用来制作传送带、输送带, 因此发展前景良好。

高黏 PA66 本身聚合度高、黏度大, PA66 分子运动能力降低, 流动性差, 使得传热传质均相当困难^[5-6], 较普通 PA66 聚合工艺要求严格, 技术含量高, 生产成本大, 为改变目前国内市场供应状况, 替代国外同类产品, 推动国内高黏度 PA66 树脂市场发展, 平顶山神马工程塑料有限公司依托连续聚合生产

通讯作者: 张志强, 主要从事尼龙 66 聚合生产及管理 E-mail: luoyangzhiqiang@163.com

收稿日期: 2018-09-18

引用格式: 任永德, 张志强. 高黏尼龙 66 树脂的制备 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):22-25.

Ren Yongde, Zhang Zhiqiang. Preparation of high viscosity nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):22-25.

线,通过添加适量的催化剂,调整聚合工艺参数,在线提高 PA66 树脂熔体的黏度,该产品能够满足国内用户的使用要求,填补了国内空白。

笔者在连续聚合过程中通过控制盐液 pH 值,延长物料的停留时间,提高真空度及催化剂用量等方法提高 PA66 的黏度,开发出相对黏度在 3.45 ~ 3.50 的高黏、高强度 PA66 树脂 (MFR=18 ~ 20 g/10 min)。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己二酸:工业级,中国平煤神马集团尼龙科技有限公司;

己二胺:纯度 85%~100%,英威达尼龙化工(中国)有限公司;

催化剂:SP1,自制钠盐。

1.2 主要仪器与设备

乌氏黏度计:1835 型,上海庆拓仪器设备有限公司;

熔体流动速率试验机:ZRZ1452 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

黄点仪:SP62 型,美国爱色丽有限公司。

1.3 连续聚合工艺^[7]

(1) 盐液配制。

在成盐反应器中,加入一定量的纯水和一定量的己二胺,然后缓慢投入一定量的己二酸,搅拌约 30 min 后,取样分析,盐溶液外观无色透明,浓度 50%,pH 值 7.60 ~ 7.65,即为合格的 PA66 盐水溶液。

(2) 连续聚合工艺。

PA66 连续聚合工艺流程如图 1 所示。将配置合格的 PA66 盐水溶液及适量的添加剂 SP1 加入到计量槽中,经搅拌混合后靠自重由计量槽进入中间槽。中间槽内的 PA66 盐液经输送泵连续送入浓缩槽进行浓缩除水,经过一定的停留时间后浓缩槽中的盐液达到规定浓度后经柱塞泵送入反应器,反应器中的盐液在一定的压力、温度下进行预聚合,反应器出口达到一定温度的预聚物经齿轮泵进入闪蒸器,闪蒸器内的物料快速由高压降至常压,在此期间聚合物中的水分迅速分离出来。出闪蒸器的聚合物进入前聚合器,在前聚合器中进一步除去聚合物中的水,从而提高物料的聚合度。出前聚合器的物料经齿轮泵进入处于真空状态的后聚合器中,后聚合物中残存的水分和缩聚生成的水分在真空状态下被除去,通过调节真空度从而得到不同黏度的聚合物,

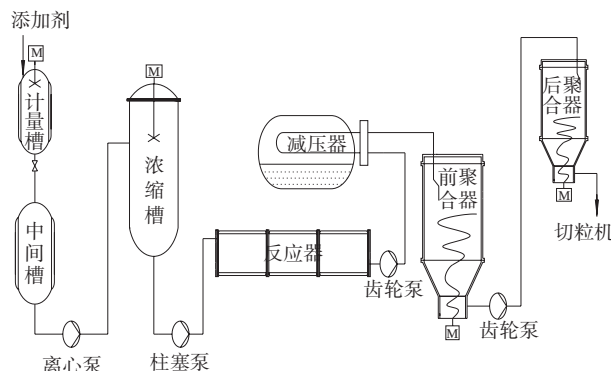


图 1 PA66 连续聚合工艺流程图

将符合黏度要求的聚合物送至切粒机进行切粒。

1.4 性能测试

相对黏度:取一定量的试样,加入 50 mL 浓硫酸,通过振荡使之完全溶解。在 30℃时,用乌氏黏度计测定溶液流经的时间与溶剂流经的时间之比,即为相对黏度。用乌氏黏度计测试三组平行数据,每组数据的时间偏差不超过 0.2 s。

MFR:按照 ISO1133,取一定量的试样,在一定压力和一定温度下,测定 10 min 内通过熔体流动速率试验机所流出的熔体的量。

黄点指数:取一定量的试样,放入分光光度仪盛样器中,每次样品测量三次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 盐液 pH 值对黏度的影响

PA66 盐水溶液的 pH 值是控制化学反应计量的简单方法。等价 pH 相当于成分的物质质量比为 1 : 1。PA66 盐液的等价 pH 值为 7.6,在实际生产操作中,加入工艺过程的盐溶液 pH 值取决于所用设备的结构类型,因为结构影响由蒸发造成的二元胺损失,由副反应和降解造成化学计量变化^[8]。通过改变盐液 pH 值,考察其对 PA66 相对黏度的影响,结果见图 2。

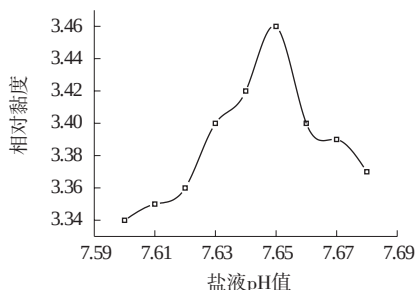


图 2 不同盐液 pH 值时 PA66 的相对黏度

由图 2 可知,PA66 的黏度随着盐液 pH 值的升高呈现先升高后下降的趋势,当盐液的 pH 值为

7.63~7.65时 PA66 的黏度较高。究其原因可能是因为聚合物黏度大小受其数均分子量 (M_n) 影响,按照定义及动力学原理,羧端基浓度和胺端基浓度有如下关系。

$$M_n = \frac{2 \times 10^6}{\sqrt{D + 4P}} \quad (1)$$

其中: D ——羧基与胺基浓度差;

P ——羧基与胺基浓度乘积。

通过式 (1) 可看出,对于动力学平衡来讲, D 愈小则 M_n 越大,相对黏度越大,即在 PA66 缩聚反应中,只有当己二胺与己二酸接近等当量时才有利于提高聚合物的分子量 (相对黏度)。但是由于己二胺在缩聚反应中极易挥发,在高温情况下势必造成己二胺的损失,因此会破坏己二胺与己二酸的等当量比。因此在一定的 pH 范围内, pH 值越高,越有利于弥补己二胺的损失,使得聚合反应中的己二胺与己二酸接近等当量比。但是当 pH 值过高时 (超过 7.65) 也会破坏其等当量比,造成 PA66 相对黏度降低。

2.2 停留时间对黏度的影响

反应物料在设备中的停留时间由流量 (产量) 决定,停留时间对反应和传质都有非常大的影响,图 3 为不同出料流量时 PA66 的相对黏度。由图 3 可看出,在其它工艺条件不变的情况下,出料流量从 1666 kg/h 降至 830 kg/h 时,熔体停留时间的大幅缩短,促使反应更充分,聚合物相对黏度提高较大,但是由于受设备设计产能的限制,产量不能太小,因此生产高黏 PA66 时产量选择 1042~1100 kg/h。

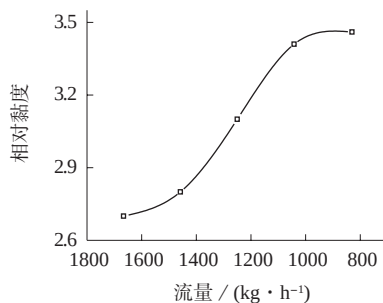


图3 不同出料流量时 PA66 的相对黏度

2.3 后聚合器压力对黏度的影响

后聚合器在真空状态下进一步除去聚合物分子间的水 (主要为缩聚生成的水分),使酰胺化继续进行,直至达到规定要求的聚合物。图 4 示出不同后聚合真空度时 PA66 的相对黏度。从图 4 可看

出,后聚合器真空度对 PA66 相对黏度影响很大,真空度从 50 kPa 降至 30 kPa 时,聚合物相对黏度从 3.25 升至 3.46。因此通过抽真空可有效提高聚合物的相对黏度,根据设备及工艺运行的情况,正常生产时真空度一般选择 35~40 kPa。

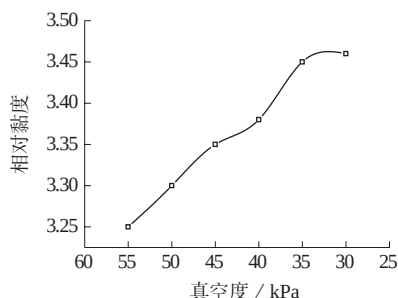


图4 不同后聚合真空度时 PA66 的相对黏度

2.4 催化剂用量对黏度的影响

图 5 示出不同催化剂用量时 PA66 的相对黏度。由图 5 可知,随着催化剂 SP1 用量的增加,聚合物黏度呈现先急剧上升后缓慢上升的趋势,当催化剂用量达到 6×10^{-5} 之后,聚合物的相对黏度在 3.50 左右已经变化不明显。PA66 树脂的聚合反应属于线性缩聚,反应程度和平衡条件是影响聚合度的重要因素。PA66 聚合反应的平衡常数为 400^[9],平衡常数较小,有小分子 (水) 副产物的生成,水的存在影响聚合的聚合度^[10]。催化剂的加入提高了聚合反应分子间的碰撞频率及聚合反应活性,聚合度随时间变化较快,使反应程度增大,尤其是反应后期,反应程度的微小增加即可导致聚合度大幅上升。

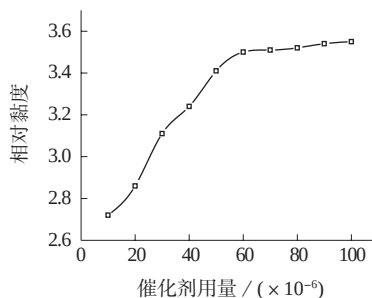


图5 不同催化剂用量时的 PA66 相对黏度

3 结论

在生产高黏 PA66 时,通过调整盐液 pH 值、物料停留时间、后聚合器真空度及催化剂用量来控制 PA66 相对黏度,确定了生产高黏 PA66 的工艺条件:盐液 pH 值控制在 7.63~7.65,聚合物出料流量 1042~1100 kg/h,后聚合器真空度为 35~40 kPa, SP1 用量为 6×10^{-5} ,在此工艺条件下,

PA66 的相对黏度为 3.45~3.50, MFR 为 18~20 g/10 min, 黄点指数 ≤ -4 。该高黏 PA66 树脂产品力学强度高, 热稳定性好, 抗冲击、耐腐蚀、耐磨损, 能够满足国内用户的使用要求, 打破了国外对技术的垄断。

参考文献

- [1] 谷新春, 颜焕敏, 王宇光. 尼龙-66 市场分析和预测[J]. 现代化工, 2013, 33(11):5-10.
Gu Xinchun, Yan Huanmin, Wang Yuguang. Marketing analysis and development prospect on PA-66[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(11):5-10.
- [2] 王正宏, 张敏, 黄宇选, 等. 尼龙 66 改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(1):121-124.
Wang Zhenghong, Zhang Min, Huang Ningxuan, et al. Research progress on modification of nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):121-124.
- [3] 刘亚庆, 董娟. 高抗冲玻纤增强尼龙 66 的研制[J]. 塑料科技, 2000(3):16-21.
Liu Yaqing, Dong Juan. Preparation of glass fiber reinforced nylon 66 with high impact strength[J]. Plastics Science and Technology, 2000(3):16-21.
- [4] 郑宏奎, 赵文聘, 黄平. 尼龙 66 增韧剂的配方研究[J]. 塑料科技, 2000(6):17-19.
Zheng Hongkui, Zhao Wenpin, Huang Ping. Study on the formula of toughened PA-66[J]. Plastics Science and Technology, 2000(6):17-19.
- [5] 王一中, 容建华, 余鼎声, 等. 高粘尼龙 66 的热行为研究[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(2):9-11.
Wang Yizhong, Rong Jianhua, Yu Dingsheng, et al. Study on the thermal behavior of high viscosity nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(2):9-11.
- [6] 吴大诚, 姜姜东, 谭敏韶, 等. 高分子物理学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1982.
Wu Dacheng, Jiang Jiangdong, Tan Minshao, et al. Polymer physics[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1982.
- [7] 辽阳石油化纤公司, 上海第九化学纤厂. 锦纶 66 生产基本知识[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1987:52-67.
Liaoyang Petroleum Chemical Fiber Company, Shanghai Ninth Chemical Fiber Factory. Basic knowledge of nylon 66 production [M]. Beijing: Textile Industry Press, 1987:52-67.
- [8] 彭治汉, 施祖培. 塑料工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001:38-39, 41.
Peng Zhihan, Shi Zupai. Plastics industry manual[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2001, 12:38-39, 41.
- [9] 史子瑾. 聚合反应工程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
Shi Zijin. Fundamentals of polymerization engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1991.
- [10] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Pan Zhuren. Polymer Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2005.

(上接第 21 页)

- [11] 肖春燕, 李建, 张义盛, 等. 玻璃纤维增强改性聚苯醚的性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(6):29-31.
Xiao Chunyan, Li Jian, Zhang Yisheng, et al. Study on the properties of glass fiber reinforced modified polyphenylene oxide[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):29-31.
- [12] 姜李龙, 何亚东, 黄英, 等. 三螺杆挤出玻纤增强 PPO 复合材料[J]. 塑料, 2017, 46(1):109-112.
Jiang Lilong, He Yadong, Huang Ying, et al. Three screw extrusion glass fiber reinforced PPO composite[J]. Plastics, 2017, 46(1):109-112.
- [13] 潘祖仁, 孙经武. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980:8-10.
Pan Zuren, Sun Jingwu. Polymer Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980:8-10.
- [14] 仲伟虹, 李芙蓉, 张佐光, 等. 先进复合材料耐热性定义与表征[J]. 纤维合金, 1998, 6(2):15-17, 29.
Zhong Weihong, Li Furong, Zhang Zuoguang, et al. Definitions and expression of heat resistance for advanced polymeric composites[J]. Fiber Composites, 1998, 6(2):15-17, 29.
- [15] 郭雪桥. 聚苯醚合金高性能化的研究及应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2009:30-34.
Guo Xueqiao. The preparation and application of high-performanced polyphenylene oxide alloy[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009:30-34.