

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.013

民用丝级尼龙 66 树脂相对黏度的影响因素分析

赵勋,李亚情,赵光池,吴世鹏

(平顶山神马工程塑料有限责任公司,河南平顶山 467000)

摘要: 分析了辅助添加剂、反应时间、反应温度和真空度对民用丝级尼龙 66 树脂相对黏度的影响。结果表明,辅助添加剂、反应时间和真空度是影响民用丝级尼龙 66 树脂相对黏度的主要因素,而反应温度的影响不大。确定了生产民用丝级尼龙 66 树脂的最佳条件:加入辅助添加剂乙酸的质量分数为 0.2%,反应时间为 240 min,反应温度为 280℃,真空度为 60 kPa,此条件下,生产的民用丝级尼龙 66 树脂的相对黏度为 (2.53 ± 0.03) ,分子量为 $(15\,260 \pm 300)$,满足生产要求。

关键词: 民用丝级;尼龙 66 树脂;相对黏度;反应时间;真空度

中图分类号: TQ316.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0060-03

Analysis of Effect Factors on Relative Viscosity of Nylon 66 Resin in Civil Yarn

Zhao Xun, Li Yaqing, Zhao Guangchi, Wu Shipeng

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

Abstract : The effects of auxiliary additive, reaction time, reaction temperature and vacuum degree on relative viscosity of nylon 66 resin in civil yarn were analyzed. The results show auxiliary additive, reaction time and vacuum degree are main factors that affect relative viscosity of nylon66 resin, the reaction temperature has little effect. The optimum conditions for production of nylon 66 resin in civil yarn were determined. When the mass fraction of auxiliary additive acetic acid is 0.2%, the reaction time is 240 min, the reaction temperature is 280℃, the vacuum degree is 60 kPa, the relative viscosity of nylon 66 resin in civil yarn is (2.53 ± 0.03) , the molecular weight is (15260 ± 300) . The production requirements are met.

Keywords : civil yarn ; nylon 66 resin ; relative viscosity ; reaction time ; vacuum degree

尼龙 66 树脂作为成纤高聚物,具有相当高的分子量,熔融后的熔体具有一定黏度,可进行纺丝。但尼龙 66 树脂分子量低时,熔体的相对黏度小,纺丝组件易出现泛浆、漏头,纺出的毛丝和断头多,同时牵伸丝断裂强度不高。随着尼龙 66 树脂分子量的增大,由于分子链的缠结作用会使熔体的黏度急剧增加^[2],流动阻力增大,纺丝组件的压力升高,纺出的丝发僵、发硬、牵伸困难,造成毛丝、断头,影响丝的质量。因此,尼龙 66 树脂分子量的有效控制是决定其能否作为民用丝树脂的关键因素。根据 Mark Houwink 方程^[3]可知,分子量的大小可通过相对黏度得到直观体现,因此,在生产过程中,相对黏度是尼龙 66 树脂作为民用丝原料的首要指标。民用丝级尼龙 66 树脂分子量的使用范围为 $(15\,260 \pm 300)$,对应的相对粘度为 (2.53 ± 0.03) 。笔者对民用丝级尼龙 66 树脂相对黏度的影响因素进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尼龙 66 盐:工业级,平顶山神马工程塑料有限

责任公司;

浓硫酸:98%,分析纯,中国医药上海化学试剂公司;

乙酸:工业级,常州市弘裕化工有限公司;

己二酸:工业级,平顶山神马尼龙 66 盐有限责任公司。

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。

1.3 试样制备

将尼龙 66 盐的水溶液和适量乙酸加入到浓缩釜中,在加压条件下,加热至 150℃左右,使尼龙 66 盐浓缩至 80% 左右,再将浓缩液和适量乙酸加入到聚合釜中,加热至 220~250℃,压力达到 1.5~1.8 MPa,保持 90 min,进行初步缩聚。然后逐步减压,在 60 min 左右,使压力下降至接近常压,而温度

联系人:赵勋,从事工程塑料生产工作

收稿日期:2013-05-16

则逐步上升至 270~280℃。接着抽真空,使真空度逐步提高,经 40 min 左右,使真空度达 60 kPa,在该真空度下,保持 30 min,进行聚合。最后经冷却,铸带头切粒,得到试样。

1.4 性能测试

取一定量的试样,加入 10 mL 浓硫酸,使之完全溶解,5 min 后,测定三组平行数据,使偏差不超过 0.2 s。

2 结果与讨论

2.1 辅助添加剂的影响

尼龙 66 树脂由己二酸和己二胺缩聚而成,由于胺类活性高,且该反应平衡常数为 400^[4],胺化时一般不需要加入催化剂,聚合后,相对黏度能保持在 2.6~2.8 之间,分子量在 16 000~20 000 之间,超出民用丝原料使用范围。因此,在民用丝级尼龙 66 树脂生产过程中,需采取适当措施,使反应达到一定的程度,保持相对黏度为 (2.53±0.03)。

尼龙 66 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,但不能用作控制分子量的手段,因为缩聚物的分子两端仍保留着可继续反应的官能团,一般采取端基封锁的办法进行调控。

当添加少量乙酸进行封端控制尼龙 66 树脂的相对黏度时,乙酸用量对尼龙 66 树脂相对黏度的影响如图 1 所示。随着乙酸用量的增加,尼龙 66 树脂的相对黏度出现下降趋势。当乙酸质量分数为 0.2%~0.3% 时,相对黏度为 2.51~2.55,达到纺丝要求,选择乙酸的质量分数为 0.2%。

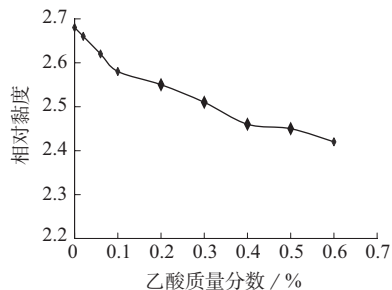


图1 乙酸用量对尼龙 66 树脂相对黏度的影响

当采用己二酸过量控制民用丝级尼龙 66 树脂的相对黏度时,己二酸过量对尼龙 66 树脂相对黏度的影响如图 2 所示,己二酸过量质量分数为 0.002%~0.003% 时,可满足相对黏度要求。

在实际操作中,当采用己二酸过量时,己二酸在反应初期一次性加入,该方法简单、易操作,但制

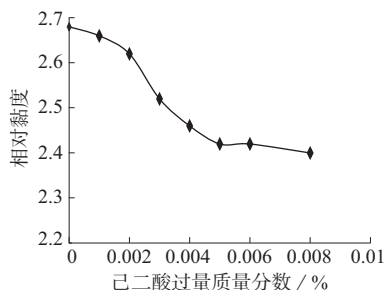


图2 己二酸过量对尼龙 66 树脂相对黏度的影响

备的尼龙 66 树脂的分子量分布较宽;当添加少量乙酸时,在反应前和反应过程中分别按照一定比例加入,能够很好地调节尼龙 66 树脂的相对黏度和控制分子量分布。因此,在生产过程中,一般采取添加乙酸的方法来调控相对黏度。

2.2 反应时间的影响

根据线性缩聚动力学原理可知,缩聚物聚合度的平方与反应时间成正比关系,即对应的相对黏度随停留时间的延长而增大,但较缓慢。对尼龙 66 树脂反应来说,单分子参与反应的几率仅仅是它在聚合反应器内停留时间的函数^[5]。因此,尼龙 66 树脂分子量的大小可通过调整反应时间进行控制。反应时间对尼龙 66 树脂相对黏度的影响如图 3 所示。

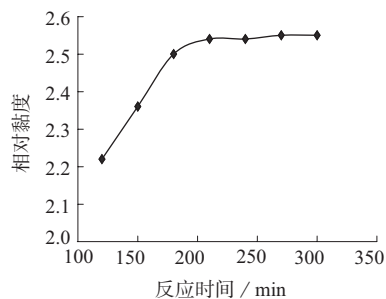


图3 反应时间对尼龙 66 树脂相对黏度的影响

由图 3 可以看出,当反应时间大于 120 min 后,尼龙 66 树脂的相对黏度随时间的延长而增大,当大于 240 min 后,相对黏度保持平稳趋势。在民用丝级尼龙 66 树脂实际生产中,参考尼龙的高温裂解及过程控制,选择停留时间为 240 min。

2.3 反应温度的影响

尼龙 66 树脂的缩聚反应为放热反应,平衡常数是温度的函数。从平衡理论来看,低温有利于尼龙 66 树脂的聚合反应向正方向进行,但是,聚合反应要在熔融状态下进行,在生产过程中,初始反应温度应保持在 220℃ 以上;在反应后期,为了去除副产物水,促使反应向正方向进行并保持熔体良好的流动性,温度要控制在熔点以上。根据实际经验,一般控

制在 280℃,在整个反应过程中,反应温度变化对相对黏度的影响不大。

2.4 真空度的影响

尼龙 66 树脂的聚合反应在较高温度下进行,除发生环化反应外,还可能发生官能团的消去反应及二元胺分子内或分子间的脱胺反应,进一步导致支链或交联,以及尼龙酸解或水解,同时尼龙 66 树脂在反应过程会产生一定量的副产物水。因此,去除小分子水等副产物,促使可逆反应向正方向进行是提高民用丝级尼龙 66 树脂分子量的一个关键因素。小分子水的去除方法一般采用压力排气法和负压抽真空法,而负压抽真空法对提高相对黏度极其有效。真空度对尼龙 66 树脂相对黏度的影响如图 4 所示。

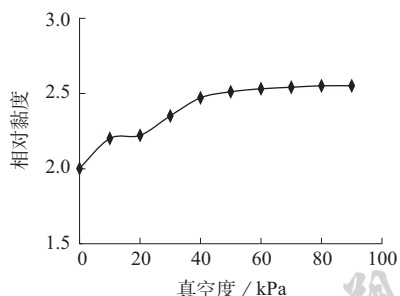


图 4 真空度对尼龙 66 树脂相对黏度的影响

由图 4 可以看出,尼龙 66 树脂的相对黏度随真空度的增加而增大,当真空度达到 50 kPa 后,相对黏度在一定程度上趋于稳定。在实际生产中,一般

选择真空度为 60 kPa。

3 结语

在生产民用丝级尼龙 66 树脂时,通过加入添加剂,调整反应时间、反应温度和真空度调控尼龙 66 树脂的相对黏度,达到调控分子量的目的。反应时间、真空度对相对黏度的影响较大,而反应温度对相对黏度的影响较小。生产民用丝级尼龙 66 树脂的最佳条件是:相对黏度为 (2.53 ± 0.03) ,辅助添加剂乙酸的质量分数为 0.2%,反应时间为 240 min,反应温度为 280℃,真空度为 60 kPa。

参考文献

- [1] 董纪震,孙桐,古大治.合成纤维生产工艺学[M].北京:纺织工业出版社,1984.
Dong Jizhen, Sun Tong, Gu Dazhi. The production technology of synthetic fibers[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1984.
- [2] 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.
- [3] 潘祖仁.高分子化学[M].第5版.北京:化学工业出版社,2011.
Pan Zuren. Polymer chemistry [M]. 5th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [4] 史子瑾.聚合反应工程基础[M].北京:化学工业出版社,1991.
Shi Zijin. Polymerization reaction engineering base [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991.

上海日之升开发新型抗菌 PP 材料

公共场所中使用的塑料制品成了细菌传播的重要途径,如坐便器、汽车门把手、方向盘、空调等表面会滋生大量的细菌,为疾病的传播提供了可能。近年来,随着智能马桶等卫具的不断发展。人们除了追求良好的抗菌功能,对光泽度、阻燃及耐磨擦性能提出越来越高的要求。而阻燃、抗菌、高光泽、耐刮擦聚丙烯(PP)在国内技术领域几乎是空白。

上海日之升新技术发展有限公司依托 17 年的改性技术积累及强大的研发团队的支撑,创新性地开发出用于智能洁具的阻燃、抗菌、耐刮擦、高光泽 PP 新材料。这种广谱抗菌 PP 材料有较强的抗大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和霉菌功能,抗菌率达 99.9%,阻燃性能达到 UL94 V-0 级,具有良好的价格优势,光泽度高,防火性能好,耐磨擦性能良好,耐热性优异,可以很好地解决家用卫具久用发黄的现象。

(工程塑料网)

宁波双马高速 PET 注塑机受大型饮料包装巨头青睐

在 2013 中国国际橡塑展上,宁波双马公司介绍了公司主要展出的两款十分具有竞争力的产品:伯乐模内贴标注塑机和伯乐高速 PET 注塑机。

据介绍,伯乐高速 PET 注塑机在塑料行业中的技术含量较高,公司首次涉足这一领域,并取得成功。高速 PET 注塑机的优势主要体现在稳定性强,目前已经有客户准备订购该款产品。

据了解,公司为了研制成功伯乐高速 PET 注塑机,首先高薪聘请了德国名牌注塑机企业的专家,给公司带来了先进过硬的技术;其次,整套设备由很多部件配合组成,比如注塑机、机械手及相关辅机,很多公司是通过从许多不同企业采购机械手、辅机等部件,然后组装成整套系统,而双马公司的注塑机以及机械手等核心部件都是自己公司生产,相对于其它公司而言,双马公司的这些部件之间具有很好的配合性,故障率大大下降,使产品具有很好的稳定性。另外,相对于其它公司的产品,高速 PET 注塑机具有很高的工作效率。

双马公司的这款伯乐高速 PET 注塑机的使用客户大都是大型的饮料、化妆品包装企业,像可口可乐、农夫山泉等,之前,双马公司在这一领域也进行了相关的市场调研和拓展,同时,公司在海外市场也同步推出,由于像饮料瓶、矿泉水瓶、化妆品瓶的需求量很大,这款伯乐牌高速 PET 注塑机的市场前景非常好。

(工程塑料网)