

SA 型透明聚酰胺的固相后缩聚

蒋爱云 郑 帅 王 红 陈永方

(黄河科技学院工学院, 郑州 450063)

摘要 将固相缩聚应用于 SA 型透明聚酰胺(SATPA)的后缩聚,通过改变一系列反应温度和反应时间,研究了它们对 SATPA 固相后缩聚反应的影响。结果表明,固相后缩聚可以明显提高 SATPA 的特性黏度,降低其熔体流动速率;温度恒定时,反应时间越长,SATPA 的特性黏度越大,相同的时间内,反应温度越高,其特性黏度越大,延长反应时间可使反应速率变慢,而升高反应温度可使反应速率加快;固相缩聚反应初期的总反应速率由化学反应速率控制,反应后期由缩聚反应副产物水分子的扩散速率控制。

关键词 SA 型透明聚酰胺 固相后缩聚 反应速率 熔体流动速率 特性黏度

20 世纪 60 年代德国诺贝尔炸药公司开发了世界第一透明聚酰胺后,引起了世界各国的广泛关注。透明聚酰胺以其良好的透明性,较高的力学强度,较强的耐环境开裂及表面擦伤性等优异性能,在光学仪器、计量仪表、食品包装、眼镜框架及高档体育器材等方面得到广泛应用。国内透明聚酰胺的需求量日益增加,但却一直依赖进口。郑州大学与平顶山华伦塑料公司合作研发成功 SA 型透明聚酰胺(SATPA),并在许多领域获得了应用。通过对 SATPA 的结构与性能分析发现,它与国外产品相比还存在着一些差距,如玻璃化转变温度(T_g)较低,冲击强度较差,分子量较小,有待进一步提高^[1-2]。固相缩聚已在工业中广泛应用于高相对分子质量聚酯和聚酰胺的生产^[3-6],但对于 SATPA 的固相缩聚研究还未见报道。笔者首次利用固相后缩聚工艺提高了 SATPA 的分子量,以期改善其性能,为 SATPA 的工业生产以及拓宽其应用领域提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

SATPA: XN-T101, 平顶山华伦塑料有限公司;
浓硫酸: 分析纯, 洛阳市化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

电热恒温真空干燥箱: DZ60 型, 上海医疗器械七厂;

旋片式真空泵: 2XZ-2 型, 北京中兴伟业有限公司;

乌氏黏度计: 自制;

熔体流动速率(MFR)仪: XRZ-300 型, 长春非金属材料试验机厂。

1.3 固相后缩聚 SATPA 的制备

将 SATPA 放入电热恒温真空干燥箱进行固相

后聚合。反应温度分别设定在 110、120、130、140℃, 压力 -101.193 kPa, 反应 5、10、15、20、25 h 后分别取试样。

1.4 性能测试

将固相缩聚后的 SATPA 配制成浓度为 5 mg/mL 的浓硫酸溶液, 在 25℃ 的恒温水浴中, 用稀释法测定其特性黏度($[\eta]$)。

按照 GB/T 3682-2000 利用 MFR 仪, 测定固相后缩聚 SATPA 的 MFR, 实验温度 230℃, 负荷为 1.198 kg。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 SATPA 的 MFR 和 $[\eta]$ 的影响

不同反应温度下, 固相后缩聚 SATPA 的 MFR 和 $[\eta]$ 与反应时间的关系分别如图 1 和图 2 所示。

由图 1 和图 2 可以看出, 固相缩聚后 SATPA 的 $[\eta]$ 在同一反应温度下随着反应时间的延长而逐渐升高, SATPA 的 MFR 逐渐降低。对于同一种高聚物, 分子量越大则其 $[\eta]$ 越大, MFR 越小, 由此可推测固相后缩聚 SATPA 的分子量随着反应时间的延

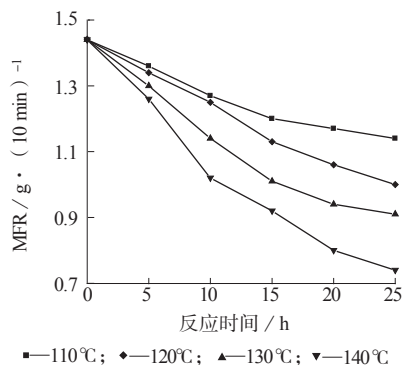


图1 不同反应温度下固相后缩聚 SATPA 的 MFR 与反应时间的关系

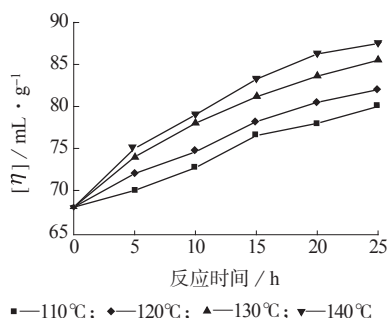
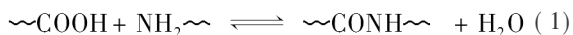


图 2 不同反应温度下固相后缩聚 SATPA 的 $[\eta]$ 与反应时间的关系
 长而增大。这是由于固相后缩聚的反应温度均在 SATPA 的 T_g 以上, 此时官能团端基—COOH 和—NH₂ 获得了足够的活性, 通过扩散互相靠近并发生了如 (1) 式的反应, 使聚合物分子量提高。



在反应中, 时间过长造成树脂变为淡黄, 可能因为反应在较高温度下进行, 长时间受热使材料发生了氧化降解, 氧化机理有待进一步研究, 因此在高分子量 SATPA 的制备中应尽可能缩短固相后缩聚的反应时间。

2.2 反应时间对 SATPA 固相后缩聚反应速率的影响

由图 1 和图 2 还可以看出, 在反应前期, $[\eta]$ 增加速度较快, 说明固相后缩聚反应速率较快; 反应过程中, 随着反应时间的延长, $[\eta]$ 的增速逐渐减慢, 当反应达到一定程度时, 分子量将逐渐趋于恒定。

其原因是 SATPA 的固相缩聚反应为可逆反应。反应初期, 体系中含有大量的端基, 端基扩散相互间发生反应, 生成的副产物即水分子通过真空被不断带出反应体系, 缩聚反应正向进行, 反应速率较快, 所以分子量迅速增大, 此时对总反应速度起主导作用的是端基之间的化学反应速度^[7]。随着反应的进行, 树脂中水分子的扩散速率小于它的产生速率, 导致反应体系中水分子浓度不断增加, 使反应速率减慢, 分子量增大速率也减慢, 此时水分子在树脂中的扩散速度对总反应速度起了主导作用, 最后 SATPA 的固相缩聚反应逐渐趋于平衡, $[\eta]$ 将不再增加, 分子量趋于恒定。

2.3 反应温度对 SATPA 固相后缩聚反应速率的影响

不同反应时间内, 固相后缩聚 SATPA 的 MFR 和 $[\eta]$ 与反应温度的关系如图 3 和图 4 所示。

由图 3、图 4 可以看出, 在相同的反应时间内, 反应温度越高, 得到的固相后缩聚 SATPA 的 MFR

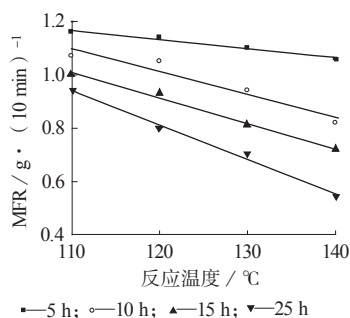


图 3 不同反应时间固相后缩聚 SATPA 的 MFR 与反应温度的关系

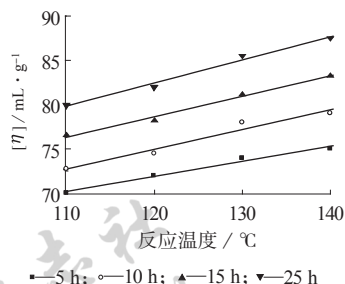


图 4 不同反应时间固相后缩聚 SATPA 的 $[\eta]$ 与反应温度的关系

越小, $[\eta]$ 越大, 说明随着反应温度的提高, 固相后缩聚的反应速率增大。原因为, 反应初期, 对总反应速度起主导作用的是一COOH 和一NH₂ 之间的化学反应速度, 随着反应温度的升高, 热诱导使两端基间的有效碰撞增加, 脱水反应较快, 同时温度升高也有利于反应小分子副产物在聚合物粒子内向表面的扩散及其从表面的脱逸, 从而使 SATPA 的分子量以较快的速度增大。

虽然在低于 SATPA 粘流温度以下, 温度越高越有利于反应的进行, 但温度越高树脂也越容易变黄和产生粘结, 甚至会发生氧化降解等不良反应。而解决此问题则需要提高真空度, 这样对设备的要求也会更严格, 会增加生产成本。

由此可见, 可以分别通过升高固相后缩聚反应的温度和延长反应时间来制备高分子量的 SATPA, 并且通过控制反应温度和反应时间来控制其分子量。但在工业生产中, 为了防止树脂发生氧化降解而影响制品质量, 并且尽量降低生产成本, 需要综合考虑两个因素, 在经济合理的反应时间下, 尽可能选择较低的反应温度。

3 结论

(1) 固相后缩聚可有效提高 SATPA 的 $[\eta]$, 降低其 MFR, 增大其分子量。随着反应时间延长或反应温度升高, 固相后缩聚 SATPA 的分子量增大。

(2) 温度恒定时, 随着反应时间延长, 固相缩聚反应速率逐渐减慢; 反应时间相同时, 随着反应温度

升高,反应速率加快。

(3) 反应时间过长或反应温度过高会引起 SAT-PA 的热氧化降解,高分子量 SATPA 的制备应在经济合理的反应时间内选择较低的反应温度。

参考文献

- [1] 曲良俊,牛明军,蒋爱云,等.SA型透明尼龙的注射成型与力学性能[J].塑料工业,2004,32(1):23-25.
- [2] 蒋爱云,李新法,曲良俊,等.SA型透明尼龙的热性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(6):146-149.
- [3] Kim T Y, Lofgren E A, Jabarin S A. Solid-state polymerization of poly(ethylene terephthalate) I. Experimental study of the reaction

kinetics and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(1):197-212.

- [4] Papaspyrides C D, Vouyiouka S N, Bletsos I V. New aspects on the mechanism of the solid state polyamidation of PA6, 6 salt[J]. Polymer, 2006, 47(4):1020-1027.
- [5] Ma Y, Agarwal U S, Sikkema D J, et al. Solid-state polymerization of PET: Influence of nitrogen sweep and high vacuum[J]. Polymer, 2003, 44(15):4085-4096.
- [6] 赵清香,杨韶辉,徐迎强,等.固相缩聚法制备高粘度尼龙 1111[J].高分子通报,2010,26(3):84-87.
- [7] 吐尔逊,张校刚.温度对固相聚合反应盐酸掺杂聚苯胺的影响[J].功能材料,2004,35(3):330-332.

THE SOLID STATE POST POLYCONDENSATION OF SA TYPE TRANSPARENT POLYAMIDE

Jiang Aiyun, Zheng Shuai, Wang Hong, Chen Yongfang

(Huanghe Sci and Tech College, Zhengzhou 450063, China)

ABSTRACT Solid state polycondensation was apply to the post polycondensation of semi-aromatic transparent polyamide (SAT-PA), by changing reaction temperature and reaction time and the effects of them on the solid state post polycondensation of SATPA were studied. The results showed that solid state post polycondensation could improve the intrinsic viscosity of SATPA and decrease its melt flow rate obviously. At constant temperature, the longer reaction time was, the higher intrinsic viscosity was; at the same time, the higher reaction temperature was, the higher intrinsic viscosity was. The reaction rate decreased with the prolonging of the reaction time and increased with rising of reaction temperature. In the beginning of polycondensation, the reaction rate was controlled by the polycondensation rate, but in the sequel the reaction rate was determined by diffusion of water, which was the outgrowth of the polycondensation.

KEYWORDS semi-aromatic transparent polyamide, solid state post polycondensation, reaction rate, melt flow rate, intrinsic viscosity

博禄为硬性包装推出超高生产率的聚丙烯

博禄推出了聚丙烯(PP)无规共聚物 RG468MO,该PP可提高刚性包装生产工业 20% 的生产率。在广州举办的 2011 国际橡塑展上,博禄将 RG468MO 正式推向市场,这象征着包装材料生产上的一大跨越。

博禄的新型 RG468MO PP 是一种高流动性树脂,可直接满足行业需求,实现更短的生产周期,并改进力学性能,同时还保留了包装价值链中需要的高透明性和良好的视觉外观。与此同时, RG468MO 的生产和应用对实现市场可持续性目标有着积极的推动作用。

高流动性 RG468MO(MFR30)采用北欧化工成核技术(BNT),使其能够在较长的生产流程和复杂的外形要求下,快速地完成薄壁包装成型。与传统的成核系统不同,BNT 可持续分散成核作用,使其效果更强,PP 也随之结晶得更快和更好。该技术的优点包括增加材料挺度,同时还更好地平衡冲击力,从而实现降低壁厚标准,节省材料和减少质量。此外,快速的结晶使得生产周期缩短 10%~20%。

在内部测试中,使用商业双腔铸模生产一次性透明杯子,证明 RG468MO 有着提高生产率潜在能力。主要结果显示,与普遍使用的其它材料相比,每年可多生产 100 多万个杯子,循环时间缩短 10% 以上,节省生产能耗高达 10%,每

年可减少二氧化碳排放约 4 t。

因此,除高流动速度、更快的生产工艺和增加产出等优势外, RG468MO PP 通过减少材料使用、能源消耗以及二氧化碳排放,将有助于在整个包装价值链中实现可持续发展。RG468MO PP 没有任何味道或气味,符合所有食品塑料的相关法规。结合其最佳挺度和冲击力平衡能力及出色的透明度, RG468MO PP 适合用于沙拉、酱汁、乳制品和方便食品的包装,以及家用产品、食物储存容器和盖子等。(中化网)

陶氏推出用于包装的新功能聚合物产品

陶氏近日推出 SEALUTION™ 剥离聚合物与 AMPLIFY™ 功能聚合物产品系列,以支持创新的包装需求。

SEALUTION™ 剥离聚合物是基于聚烯烃的单组分颗粒产品,其性能比传统的树脂及混合物配方更为卓越。适用于吹塑和流延膜应用领域,并能与聚乙烯和聚丙烯等材料相兼容,适用于广泛的剥离热封应用领域。

陶氏还推出了专为复杂的多层食品包装领域度身定制的全新聚合物产品系列——AMPLIFY™ 功能聚合物,该产品包含多种具有不同功能的层间粘结层产品,适用于广泛的阻隔包装应用领域。此类粘性卓越的粘结层能将阻隔材料与薄膜或软性包装中所使用的其它基底材料粘合在一起,并有助于改善包装的整体性能。(环球聚氨酯网)