

# 固相后缩聚法制备高粘度尼龙 1212

张建斌 宋 涛 田国峰 刘建伟

( 山东东辰工程塑料有限公司, 济南 250220)

**摘要** 研究了固相后缩聚对尼龙 1212 增粘的可行性, 讨论了时间、温度、起始粘度等因素对尼龙 1212 增粘效果的影响。试验表明, 固相后缩聚对于提高尼龙 1212 的粘度有显著作用, 是制备高粘度尼龙 1212 的有效方法之一。采用固相后缩聚方法制备熔体流动速率( MFR)  $\leq 1$  g/10 min 的尼龙 1212 时, 宜选择初始 MFR 在 10 ~15 g/10 min 的树脂, 反应时间为 8 ~14 h, 反应温度为 175℃。

**关键词** 尼龙 1212 固相后缩聚 粘度 水分

## 1 前言

尼龙 1212 系尼龙塑料中的新品种, 属长碳链尼龙系列。与常用的尼龙 6、尼龙 66 相比, 尼龙 1212 具有极好的低温柔韧性、密度小、吸水率低、在潮湿条件下能保持良好的尺寸稳定性等特点, 但其强度、耐热等性能却明显低于尼龙 6、尼龙 66。

由于尼龙 1212 具有很强的个性特征, 其应用范围相对比较集中, 主要用作各类软管和硬管。在管类制品的成型加工中, 大都需要基体树脂具有较高的粘度, 但目前受国内设备和工艺技术的限制, 一般很难直接在聚合釜中生产出符合要求的高粘度树脂, 因此后期增粘就显得非常重要。通过试验, 笔者发现固相后缩聚对于该类树脂的后期增粘具有非常重要的作用。

在树脂熔点( 或软化温度) 以下进行的缩聚反应称为固相缩聚。固相缩聚目前尚处于研究阶段, 但已显示出这种缩聚方法在理论上和实践中的重大意义。通过这种方法可制得高分子量、高纯度的聚合物。

除了固相缩聚外, 熔融缩聚是缩合聚合最常用的聚合方法, 但这种方法存在着一定的缺陷。比如, 反应温度高, 要求单体和缩聚物的热稳定性好; 而且在熔融缩聚过程中, 对单体的纯度要求很高, 体系粘度很大, 副产物不易排除。

固相后缩聚实际上就是在熔融缩聚法生成的树脂的基础上通过固相缩聚进一步提高树脂粘度的工艺过程与方法。采用固相后缩聚法可以在较缓和的条件( 温度较低) 下合成高分子量的聚合物, 可以避免许多在高温熔融缩聚反应时发生的副反应, 从而提高树脂的纯度和质量。对于那些熔点很高或在熔点以上易于分解的单体缩聚, 以及耐高温聚合物, 固相后缩聚是非常合适的聚合反应实施方法。

日本对尼龙固相后缩聚的研究较多, 如用尼龙固相后缩聚法制取具有优良耐热性的芳香族尼龙。德国 Inventa 公司已成功开发了以尼龙 6 萃取切片为原料的连续干燥-固相后缩聚工艺, 生产最大相对粘度为 4.0 的高粘度尼龙 6。目前, 国内尚没有尼龙固相后缩聚的工业生产线, 对于尼龙的固相后缩聚工艺的研究也没有考虑工业化的需要。笔者进行了尼龙 1212 固相后缩聚中试试验, 所用设备和方法均达到了工业化生产的水平。

## 2 实验部分

### 2.1 原料

尼龙 1212: 熔体流动速率( MFR) 分别为 40、20、10 g/10 min 三种规格, 自制。

### 2.2 高粘度尼龙 1212 的制备

#### (1) 增粘设备

对尼龙 1212 的增粘是在 SZG 双锥回转真空干燥机中进行的, 该设备由武进工程机械厂生产。笔者对其真空系统、热油循环系统、温控系统进行改造, 使之成为符合固相后缩聚工艺要求的专用设备。图 1 是 SZG 双锥回转真空干燥机剖视图。该设备采用自动恒温控制, 温差  $\pm 2$ ℃ 以内; 间接加热, 物料不被污染; 特别设计的安装, 充分保证了两轴的良好同心; 热媒及真空系统均采用可靠的机械密封或美国技术的旋转接头。由于增粘在高温下进行, 对真空条件要求极为苛刻。为保证物料在增粘过程中不被氧化, 与其配套的真空泵宜选择极限真空可达 0.098 MPa 的旋片式真空泵或真空机组。

#### (2) 增粘方法及工艺

将尼龙 1212 加入罐体。高温油泵将加热后的高温导热油从油罐通入密闭的夹层中, 热量经内壳

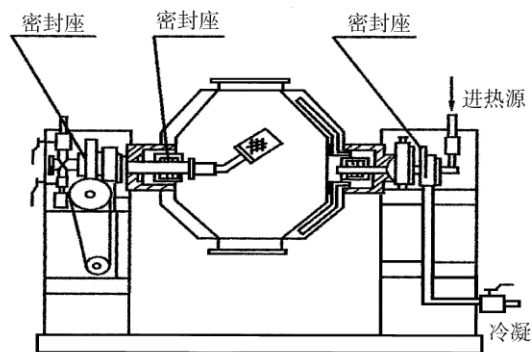


图1 SZG 双锥回转真空干燥机剖视图

传给尼龙 1212。在动力驱动下,使罐体缓慢旋转,罐内物料不断被混合,从而达到均匀传热。同时,物料处于真空状态,蒸汽压的下降使从物料中脱出的低分子挥发物(主要是  $H_2O$ ) 达到饱和状态而蒸发,并由真空泵及时抽出。物料内部反应脱出的水不断地向表面渗透、蒸发、排出,三个过程不断进行,促进后缩聚向正反应方向进行,从而达到树脂增粘目的。

### 2.3 设备及仪器

数显洛氏硬度计: HRS-150, 莱州华银实验仪器有限公司;

塑料球压痕硬度计: QYS-96, 长春市智能仪器设备研究所;

熔体流动速率仪: XWR-400, 承德试验机厂;

冲击试验机: XJJ-50, 承德试验机厂;

微机控制电子万能试验机: CMT420, 深圳市新三思计量技术有限公司;

热变形维卡温度测定仪: XWB-300D, 承德试验机厂;

注塑机: LY-80, 张家港利源机械公司;

双锥回转真空干燥机: SZG-350, 武进化工厂。

### 2.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸性能按 GB/T 1039-92 测试;

弯曲性能按 GB 9341-88 测试;

球压痕硬度按 GB 3398-89 测试;

洛氏硬度按 GB 9342-88 测试;

热变形温度按 GB 1634-89 测试;

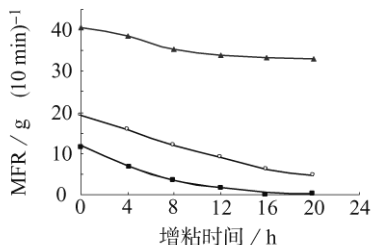
MFR 按 GB 3682-89 测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应时间对尼龙 1212 固相增粘的影响

树脂的 MFR 与粘度之间存在着负相关的关系, MFR 越小则树脂的粘度越高。因为笔者研究增粘

的主要目的是提高树脂在成型中的稳定性,因此用 MFR 作为衡量增粘效果的考核指标更加具有实际意义,所以笔者对增粘效果的描述都是以 MFR 为依据的。图 2 是真空干燥机内壁温度为  $170^{\circ}\text{C}$  时不同初始粘度的尼龙 1212 的 MFR 与增粘时间的关系。



■—初始MFR 11.90 g/10 min; ○—初始MFR 19.16 g/10 min;

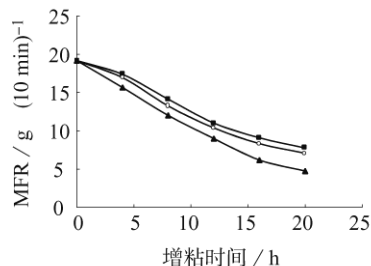
▲—初始MFR 40.56 g/10 min

图2 不同初始 MFR 的尼龙 1212 的 MFR 与增粘时间的关系

从图 2 可以看出,随着反应时间的增加,尼龙 1212 的 MFR 逐渐降低。在反应前期, MFR 下降的速率较快。当反应达到一定程度后,副产物水分子在树脂中的扩散速度对总反应速度起了主导作用,树脂反应速率趋于平衡甚至停止。而且反应是在高温下进行,时间过长将造成树脂色泽变黄。因此对于制备  $MFR \leq 1 \text{ g/10 min}$  的高粘度尼龙 1212,根据其初始粘度的不同,一般选择增粘时间 8~14 h 为宜。

### 3.2 反应温度对尼龙 1212 固相增粘的影响

图 3 是不同反应温度下尼龙 1212 的 MFR 与增粘时间的关系。



■—反应温度 $165^{\circ}\text{C}$ ; ○—反应温度 $170^{\circ}\text{C}$ ; ▲—反应温度 $175^{\circ}\text{C}$

图3 不同反应温度下尼龙 1212 的 MFR 与增粘时间的关系

固相后缩聚反应的速率在很大程度上取决于温度。在反应前期,对增粘速率起主导作用的是端基—COOH 和端基— $\text{NH}_2$  之间的化学反应速度,随着体系温度的升高,热诱导使两端基间的有效碰撞增加,脱水反应进行较快,使尼龙 1212 的 MFR 以较快速度降低。当反应进行到一定程度时,逸出的水分增多,同时端基浓度降低。此时,水分子的扩散对增粘速率起主导作用。

在试验中发现,随着反应温度的升高,总的反应速率增加。在低于尼龙 1212 熔点以下,温度越高越有利于增粘反应的进行。但在高温下进行反应时对真空度要求极为严格,否则会造成树脂变黄,甚至发生氧化降解等不良反应。因此,在经济合理的反应时间下,尽可能选择较低的反应温度,一般选择 175℃ 为佳。

3.3 尼龙 1212 起始粘度对固相增粘的影响

按一般的理论,树脂起始粘度越低,大分子端基含量越高,增粘的速率越快。但在实际增粘过程中,随着尼龙 1212 起始粘度的加大,增粘的效果越明显。笔者认为,这是由于尼龙 1212 起始粘度越小,反应所产生的水越多,这时增粘速率的控制因素是水分子从树脂颗粒内部逃逸的扩散速度。并且大量的水分子在由树脂内部向表层扩散的过程中会引起尼龙 1212 的降解,从而使树脂总的增粘速率降低。根据试验得知,制备  $MFR \leq 1\text{ g}/10\text{ min}$  的尼龙 1212,宜选择初始 MFR 为 10 ~15 g/10 min 的尼龙 1212。

3.4 增粘对尼龙 1212 物理力学性能的影响

在试验过程中发现,固相增粘不仅可提高尼龙 1212 的粘度,降低其 MFR,而且可以在一定程度上有效地提高尼龙 1212 的物理力学性能。表 1 是增粘前后尼龙 1212 的物理力学性能对比。通过固相增粘,尼龙 1212 的拉伸强度、拉伸弹性模量、硬度都有不同程度的提高,而断裂伸长率、弯曲强度和弯曲弹性模量则略微降低,综合性能更为理想。笔者认为,这是因为增粘后尼龙 1212 的分子链变长,分子

量增大,而且分子量分布变窄等所致。

表 1 增粘前后尼龙 1212 物理力学性能对比

| 检测项目                                        | 检测结果     |          |
|---------------------------------------------|----------|----------|
|                                             | 增粘前      | 增粘后      |
| 缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$    | 47.43    | 62.89    |
| 冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$      | 不断裂      | 不断裂      |
| $MFR / \text{g} \cdot (10\text{ min})^{-1}$ | 6.60     | 0.30     |
| 拉伸强度 /MPa                                   | 49.65    | 53.57    |
| 拉伸弹性模量 /MPa                                 | 1 073.97 | 1 140.70 |
| 断裂伸长率 /%                                    | 246.97   | 230.03   |
| 洛氏硬度 (HRR)                                  | 102.01   | 112.12   |
| 球压痕硬度 / $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$     | 64.6     | 67.8     |
| 弯曲强度 /MPa                                   | 40.69    | 39.55    |
| 弯曲弹性模量 /MPa                                 | 933.7    | 897.6    |
| 热变形温度 /℃                                    | 140.0    | 128.0    |
| 成型收缩率 /%                                    | 0.598    | 0.498    |

4 结论

(1) 采用固相后缩聚工艺能有效提高尼龙 1212 的粘度,是制备高粘度尼龙 1212 的有效方法之一。

(2) 制备  $MFR \leq 1\text{ g}/10\text{ min}$  的尼龙 1212,宜选择初始 MFR 为 10 ~15 g/10 min 的尼龙 1212,反应时间 8 ~14 h,反应温度 175℃。

(3) 增粘后尼龙 1212 具有更为优良的物理力学性能。

参考文献

1 谢建军,刘朋生,戴文利. 双官能团酸调节剂下尼龙 6 固相聚合模型化. 化工学报, 2002, 53(10): 1 056  
2 宇恒星,黄男薰,王朝生,等. 尼龙 6 固相缩聚工艺研究. 功能高分子学报, 2002, 15(9): 329  
3 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1996.  
4 金国珍. 工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2001.

PREPARATION OF NYLON 1212 WITH HIGH VISCOSITY BY THE SOLID STATE POST-POLYCONDENSATION

Zhang Jianbin, Song Tao, Tian Guofeng, Liu Jianwei  
(Shandong Dongchen Engineering Plastics Co. Ltd., Jinan 250220, China)

**ABSTRACT** The application of solid state post-polycondensation in Nylon 1212 was studied, including the influence of polymerization conditions, such as polymerization time, polymerization temperature and the initial viscosity on the viscosity increase of Nylon 1212. The experimental showed that the solid state post-polycondensation could remarkably improve the viscosity of Nylon 1212, and it could be use to improve the physical character of Nylon 1212. To produce Nylon 1212 with  $MFR \leq 1\text{ g}/10\text{ min}$ , the proper MFR of the resin was 10 ~15 g/10 min, the proper temperature was 175℃, the proper polymerization time was 8 ~14 h.

**KEYWORDS** Nylon 1212, solid state post-polycondensation, viscosity, water content

Bayer 公司首次推出热成型 PA6 牌号

因热成型树脂在小型汽车塑料部件的生产上有成本低的优势,且制品具有良好的外观和性能,目前正逐渐取得应用市场。Bayer 公司在美国塑料工程师协会 (SPE) 2002 年度塑料热成型展览会上第一次推出了热成型 PA6 板材,所用

原料为 15% 玻纤增强材料,牌号为 Durethan DP 2 -2140/15 ZH 2.0,应用领域为汽车工业。特别是该材料可以作为金属和其它玻纤增强塑料的替代物,用作汽车发动机护罩和部件、机罩和侧板、货车和卡车板的材料。这种新型 PA6 板长期使用温度可达 140℃,短期能耐 170℃ 的高温。(聚通)