

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.016

## 溶剂法制备粒径分布集中的 PA12 球形微粉

袁宗伟<sup>1</sup>,王旭华<sup>2</sup>

(1. 上海可孚化工有限公司, 上海 201800; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要:** 研究了尼龙 (PA)12 在乙醇中形成球形微粉的条件,通过对不同降温速率下得到的微粉形状的观察,得出了 PA12 在乙醇中形成球状结晶的必要条件是降温速率不能超过  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。进一步的实验表明,在成核阶段的保温使获得微粉的粒径分布更为集中,且通过延长保温时间,获得了  $30\sim 60\ \mu\text{m}$  左右的不同粒径大小的球形微粉。还对比了 PA12 在乙醇与二甲基甲酰胺 (DMF) 两种不同溶剂中获得微粉颗粒的异同,结果表明,在 DMF 中更易获得更细的球形微粉。

**关键词:** 尼龙 12; 球形微粉; 粒径; 溶剂法

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0075-04

### Preparation of Spherical PA12 Power with Narrow-Dispersed Size Distribution by Solvent Method

Yuan Zongwei<sup>1</sup>, Wang Xuhua<sup>2</sup>

(1. Shanghai Cobil Chemical Company Ltd., Shanghai 201800, China;

2. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

**Abstract :** The conditions for the formation of spherical micropowders of polyamide (PA) 12 in ethanol were studied. By observing the shape of the micropowders obtained at different cooling rates, it was concluded that the necessary condition for the formation of spherical crystals of PA12 in ethanol is that the cooling rate cannot exceed  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Further the experiments show that the heat preservation during the nucleation stage makes the particle size distribution of the obtained fine powder more concentrated, and with the extension of the holding time, spherical fine powders of different particle sizes of about  $30\sim 60\ \mu\text{m}$  are obtained. The similarities and differences between PA12 powders obtained in ethanol and DMF are compared, and the results show that finer spherical fine powders are more easily obtained in DMF.

**Keywords:** polyamide 12; spherical micropowder; particle size; solvent method

人们通常把两个酰胺基团之间碳链长度在 10 以上的尼龙 (PA) 称为长碳链 PA,其中代表性的品种有 PA11, PA12, PA1010 和 PA1212 等。与 PA6 等传统 PA 相比,这些长碳链 PA 具有尺寸稳定性好、柔韧性好、耐磨损和电气性能优异的特点。由长碳链 PA 添加助剂后制成的 PA 粉末综合性能优异,具有广泛的应用,例如作为特种的热塑性粉末涂料应用在汽车、电子电气、机械、军用设备等领域<sup>[1-2]</sup>。近年来,随着溶剂法制粉工艺的发展,具有球形外观的 PA 微粉在化妆品、3D 打印和激光烧结领域得到了广泛的应用<sup>[3]</sup>。

传统的深冷粉碎工艺获得的是形状不规则、粒径分布宽、流动性差的粉末,而上述领域中所需 PA 粉末的要求为粒径分布窄、颗粒形状规则,流动性能好,因此随着 3D 打印和激光烧结等领域的发展,人们研究了长碳链 PA 制成球形微粉的工艺及设备<sup>[4-6]</sup>。

球形的 PA 微粉大多采用溶剂沉淀法制备,即将 PA 树脂溶解于合适的溶剂中,加热到一定温度并保温一段时间使物料充分溶解,然后在特定的条件下冷却沉淀析出。为了获得球形度更好,粒径分布更为集中的 PA 粉末,专利 CN1077582C<sup>[7]</sup> 提到在

通讯作者: 袁宗伟, 硕士, 工程师, 主要研究聚烯烃功能化材料和高分子粉体材料 E-mail: yzway@163.com

收稿日期: 2018-04-08

引用格式: 袁宗伟, 王旭华. 溶剂法制备粒径分布集中的 PA12 球形微粉 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6): 75-78.

Yuan Zongwei, Wang Xuhua. Preparation of spherical PA12 power with narrow-dispersed size distribution by solvent method[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6): 75-78.

高于尼龙沉淀温度  $2\sim 20^{\circ}\text{C}$  时进行成核步骤,然后等温沉淀可得到窄粒径分布和低孔隙度的 PA 粉末;专利 CN102399371<sup>[8]</sup> 提到了一种通过两个阶段的降温方法来获得粒径分布集中的 PA 沉淀粉末,其第一阶段降温至高于析出温度  $5\sim 25^{\circ}\text{C}$ ,第二阶段再降温至沉淀温度。这些方法都能得到球形度高和窄粒径分布的 PA 粉末。

溶解 PA 使用的溶剂包括甲醇、乙醇、硝基乙醇、二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砷 (DMSO),其中以乙醇<sup>[9]</sup> 和 DMF<sup>[10]</sup> 研究使用最多。

笔者以乙醇为主要溶剂,研究了长碳链 PA12 在乙醇中的结晶行为,考察了降温速度、保温条件等对 PA12 结晶行为的影响,用显微镜、粒度检测仪对获得的 PA 微粉形状、粒径大小和分布进行了表征。以 DMF 为溶剂与乙醇中形成的颗粒进行了对比,用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了两种溶剂中形成的颗粒。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原材料

PA12: 熔体流动速率为  $25\text{ g}/10\text{ min}$  ( $230^{\circ}\text{C}$ ,

2.16 kg), 赢创工业集团;

乙醇: 含量 95%, 上海化学试剂总厂;

DMF: 分析纯, 上海化学试剂总厂。

### 1.2 仪器和设备

显微镜: BX5 型, 奥林巴斯公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S800 FE-SEM 型, 泰思肯贸易 (上海) 有限公司;

粒度测试仪: BT9300 型, 丹东百特仪器有限公司。

### 1.3 PA 微粉的制备

将 PA12 和乙醇按照一定的比例加入到高压反应釜中, 封闭反应釜, 在一定搅拌速度下加热至  $160^{\circ}\text{C}$  (釜内压力约  $1.5\text{ MPa}$ ), 维持  $160^{\circ}\text{C}$  保温 5 h, 使釜内的 PA12 充分溶解。溶解完毕后向反应釜的内盘管内通水降温, 控制通入的水量用以控制降温速率, 使釜内物料按照一定速率慢慢降至  $70^{\circ}\text{C}$  以下。打开放料口, 将物料用布氏漏斗过滤, 用乙醇洗涤, 在  $80^{\circ}\text{C}$  下干燥 1 h 后取样进行检测。

### 1.4 PA 微粉的检测及表征

取少量干燥后的样品置于载玻片上, 使颗粒摊开成薄薄的一层, 放入显微镜下在 100 倍下观察形状。

取  $0.5\text{ g}$  左右的样品于小烧杯中, 加入  $50\text{ mL}$

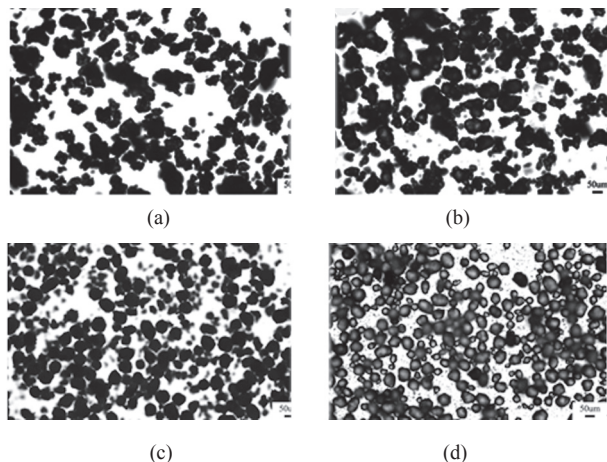
乙醇, 超声分散后加入到粒度分析仪中进行粒度及分布检测。

取  $0.5\text{ g}$  左右的样品放入小样品管中, 加入  $10\text{ mL}$  乙醇, 超声 30 min 后取出, 用注射器吸取少量的超声分散溶液, 滴在  $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  硅片上, 经真空镀金后, 在 SEM 下观察 PA12 微球的形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 PA12 析出过程中降温速率对微粉形状的影响

图 1 是 PA12 与乙醇质量比为  $1/4$ , 搅拌转速为  $120\text{ r/min}$  的条件下, 改变降温速率得到的 PA12 微粉的显微镜下的图像。由图 1a 可见, 降温速率为  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 得到的颗粒基本是无规则形状的, 颗粒棱角分明, 与机械粉碎的效果类似; 由图 1b 可见, 降温速率放慢至  $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 形成了部分球形颗粒, 虽然有些球形被粘连着不规则的部分, 但整体来讲, 颗粒具有明显成球形的趋势; 图 1c 中降温速率进一步放慢至  $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 整个微粉中已经大部分是球形的颗粒, 只有少部分较细的形状不规则; 图 1d 中再次放慢降温速率至  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 这时形成的颗粒基本都是球形或类球形的, 试验证明进一步降低降温速率, 如  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 得到的同样是球形或类球形的颗粒。降温速率逐渐放慢, 使得 PA12 结晶由不规则形状逐渐向球形过渡, 最终降温速率低于或等于  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时获得基本是球形的规则颗粒, 即在这个条件下获得球形颗粒的合适的降温速率低于或等于  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。



降温速率: a— $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; b— $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; c— $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; d— $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

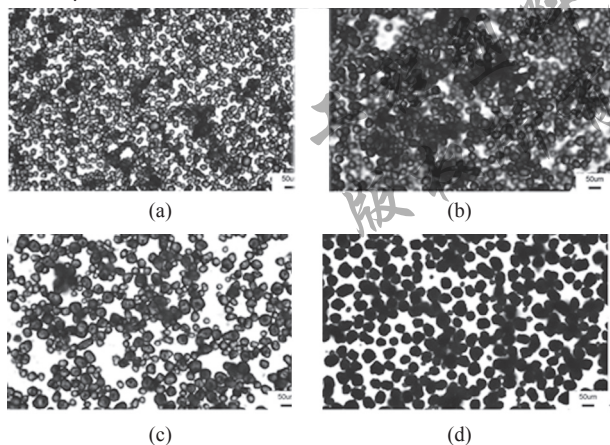
图 1 不同降温速率获得的 PA12 微粉的显微镜照片

### 2.2 结晶过程中成核阶段恒温时间对颗粒大小及分布的影响

PA 从溶剂中析出形成颗粒的大小与溶剂种类、

配比、搅拌转速、降温速率、晶核形成阶段的保温时间等多种因素有关,从图 1 看出,在其它条件相同的前提下,降温速率对颗粒大小的影响表现在两个方面。降温速率快时,一方面是形成的晶核多,从而形成的颗粒多,颗粒粒径小,另一方面是成核阶段的时间短,形成的晶核少,从而形成的颗粒少,颗粒粒径大。降温速率慢时的两个方面则反之。这两个方面相互影响,导致单纯从降温速率来看,最终形成的微粉颗粒大小并无明显的规律(图 1)。

在以上几个影响最终颗粒大小的因素当中,以晶核形成阶段的保温时间影响最为明显<sup>[7]</sup>。图 2 是成核阶段不同保温时间下获得的颗粒图片。在降温析出过程中,保持降温速率为  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,转速为  $120\text{ r}/\text{min}$ ,当温度降至接近成核温度段时,调节冷却水的通入量,使温度稳定在成核阶段,分别保温 20, 15, 10 min 和 5 min,然后继续通水按照  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率降温,经过滤洗剂烘干后分别得到微粉样品 e, f, g, h, 颗粒粒径大小分别为 60, 50, 40  $\mu\text{m}$  和 30  $\mu\text{m}$  左右其显微镜照片如图 2 所示



不同样品: a—样品 e; b—样品 f; c—样品 g; d—样品 h

图 2 成核阶段不同保温时间下获得的颗粒图片

在表征粉体特征的数据中,有  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ ,  $D_{97}$  等表示颗粒大小的数据,以  $D_{50}$  为例,它表示样品中颗粒的累积粒度分布达到 50% 时所对应的粒径,它的物理意义是粒径大于它的颗粒占 50%,小于它的颗粒也占 50%,因此  $D_{50}$  也叫中位径或中值粒径,其反映的是平均粒径,最为重要和常用。同样  $D_{10}$ ,  $D_{90}$ ,  $D_{97}$  分别是累积粒度分布达到 10%, 90% 和 97% 时所对应的粒径,其中  $D_{10}$  主要反映样品细端的指标,  $D_{90}$  和  $D_{97}$  则反映的是样品粗端的指标。跨度 [跨度 =  $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ ] 则是表示颗粒粒径分布情况的数据,反映的是颗粒粒径的

均匀性。在粉体的应用中,不但颗粒大小对粉体性能有影响,颗粒的均匀性更为重要,因此跨度尤其受到关注。对比图 1d 和图 2,虽然颗粒形状相差无几,但图 1d 中明显有些较小的颗粒,即颗粒的均匀性差。表 1 中的粒度分析很好地表明了这一点。

| 样品号 | $D_{10}$ | $D_{50}$ | $D_{90}$ | $D_{97}$ | SPAN 跨度 |
|-----|----------|----------|----------|----------|---------|
| d   | 23.55    | 65.12    | 108.05   | 120.3    | 1.300   |
| e   | 19.88    | 30.38    | 42.94    | 48.71    | 0.758   |
| f   | 26.74    | 40.32    | 58.81    | 67.80    | 0.795   |
| g   | 31.04    | 52.07    | 74.61    | 86.25    | 0.836   |
| h   | 35.40    | 61.38    | 84.04    | 97.17    | 0.792   |
| i   | 25.43    | 38.47    | 57.29    | 67.12    | 0.828   |
| j   | 7.49     | 12.21    | 16.68    | 19.42    | 0.753   |

注: 样品 d 为降温速率为  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 未保温得到 PA12 微粉; 样品 i 是以 DMF 为溶剂, 以  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率降温, 成核阶段保温 5 min 条件下得到 PA12 微粉; 样品 j 是在样品 i 制备工艺基础上增加成核阶段保温时间至 20 min 得到的 PA12 微粉。

对比表 1 中样品 d 和样品 h 的颗粒粒径, 可以发现, 虽然两者的平均粒径  $D_{50}$  相差不大, 分别为 65.12, 61.38  $\mu\text{m}$ , 但两者的跨度分别为 1.3 和 0.792, 样品 d 的跨度明显大于样品 h, 表明样品 d 的颗粒粒径的范围更大, 即样品 d 中有着一些更粗和更细的颗粒, 而样品 h 中的颗粒粒径的分布更集中, 反应粒径分布细端数据的  $D_{10}$  和粗端数据的  $D_{97}$  也反映了这一点, 由表 1 可见, 两者的  $D_{10}$  分别是 23.55, 35.4  $\mu\text{m}$ ,  $D_{97}$  分别为 120.3, 97.17  $\mu\text{m}$ 。

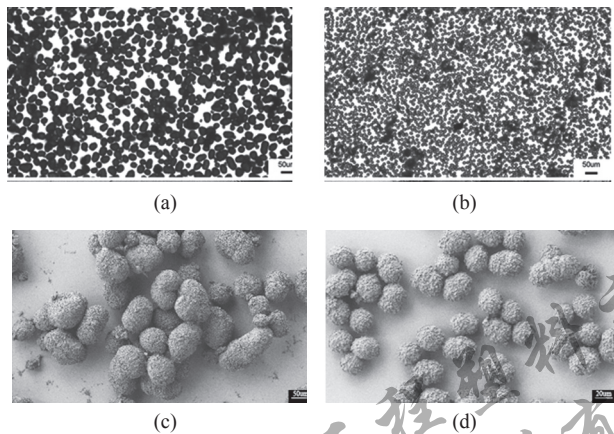
由于样品 h 的获得是在样品 d 的基础上在成核阶段保温 5 min, 因此说明成核阶段的保温可以形成更加均匀的颗粒。不但如此, 随成核阶段保温时间的延长, 得到了更细的及分布集中的颗粒。由表 1 中样品 h, g, f, e 可见, 随保温时间由 5 min 延长至 20 min, 平均粒径  $D_{50}$  由 61.38  $\mu\text{m}$  减小至 38  $\mu\text{m}$ , 跨度则由 0.836 减小至 0.753。由以上分析可知, 成核阶段的保温可以获得更细的和粒径分布更为集中的颗粒。

### 2.3 PA12 在 DMF 中结晶颗粒与在乙醇中结晶颗粒的对比

在其它条件不变的基础上, 仅以 DMF 代替乙醇, 同样可以获得颗粒形状规则和粒径分布窄的 PA12 微粉。图 3 是 PA12 在 DMF 中的结晶颗粒的显微镜照片及与乙醇中结晶颗粒对比的 SEM 照片。相比于样品 h, 仅仅由于溶剂不同, 样品 i 的平均粒径  $D_{50}$  分别是便由 61.38  $\mu\text{m}$  降至 38.47  $\mu\text{m}$ 。由此可见, 在其它试验条件相同的条件下, DMF 中获得颗粒粒径小于乙醇中获得颗粒粒径。进一步增加成

核阶段保温时间至 20 min,获得了如图 3 中样品 j,其粒径检测数据见表 1,平均粒径只有 12.21  $\mu\text{m}$ ,而同等条件下乙醇为溶剂时获得颗粒的  $D_{50}$  为 30.38  $\mu\text{m}$ ,这进一步证明了 DMF 中可获得粒径更小的球形微粉。

虽然在显微镜下,样品 h 和样品 i 都是类似的球状颗粒,但进一步用 SEM 观察样品 h 和样品 i 时,却发现两者的球形晶体的表面是不同的。由图 3 可见样品 h 的颗粒表面较平滑,而样品 i 的颗粒表面比较粗糙,笔者认为可能是由于 PA12 在两种溶剂中的结晶速度不同或是形成了不同的晶型造成的。



a—样品 i 的显微照片; b—样品 j 的显微照片;

c—样品 h 的 SEM 照片; d—样品 i 的 SEM 照片

图 3 PA12 在 DMF 中的结晶颗粒的显微照片及与乙醇中结晶颗粒对比的 SEM 照片

### 3 结论

PA12 在乙醇中形成球状结晶的必要条件是降温速度不能超过 0.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,在成核阶段的保温使获得微粉粒径分布更为集中,并且通过延长保温时间,获得了 30~60  $\mu\text{m}$  左右的不同粒径大小的球形微粉。还对比了 PA12 在乙醇与 DMF 两种不同溶剂中获得微粉颗粒的异同,结果表明,在 DMF 中更易获得更细的球形微粉。

#### 参考文献

- [1] 李馥梅. 长碳链尼龙的研究开发与应用[J]. 化工新型材料, 2006, 36(12):6-9.
- [2] Zhang Xikui, Yang Guisheng, Lin Jiaping. Crystallization behavior of nylon 11 / montmorillonite nanocomposites under annealing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6):5 483-5 489.
- [3] Beal V E, Paggi R A, Salmoria G V, et al. Statistical evaluation of laser energy density effect on mechanical properties of polyamide parts manufactured by selective laser sintering[J]. Applied Polymer Science, 2009, 113:2 910-2 919.
- [4] 许小曙, 谭锐, 范小寒, 等. 一种激光烧结用聚酰胺粉末及其制备方法:CN104385608A[P]. 2015-03-04.  
Xu Xiaojun, Tan Rui, Fan Xiaohan et al. A kind of polyamide powder for laser sintering and its preparation method:CN104385608A[P]. 2015-03-04.
- [5] Baumann F E, Monsheimer S, Grebk M, et al. Laser-sintered powder with titanium dioxide particle, its preparation method and moulded parts produced by the laser sintered powder:US2004138363(A)[P]. 2004-07-15.
- [6] 闫春泽, 陈鹏, 史玉升, 等. 一种 SLS 用尼龙粉末的蒸馏冷却装置及降温方法:CN106671416A[P]. 2017-05-17.  
Yan Chunze, Chen Peng, Shi Yusheng, et al. Distillation cooling device and method for nylon powder for SLS:CN106671416A[P]. 2017-05-17.
- [7] Baumann F E, Wilczok N. Preparation of precipitated polyamide powders with a narrow grain size distribution and low porosity:EP0863174 (A)[P]. 1998-09-09.
- [8] 许小曙, 边宏, 范小寒, 等. 一种用于选择性激光烧结聚酰胺粉末制备方法:CN102399371A [P]. 2012-04-04.  
Xu Xiaoshu, Bian Hong, Fan Xiaohan, et al. Preparation method for selective laser sintering of polyamide powder:CN102399371A [P]. 2012-04-04.
- [9] 张建斌, 张全福, 徐春艳, 等. 溶剂法制备尼龙 1212 粉末工艺研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(1):22-24.  
Zhang Jianbin, Zhang Quanfu, Xu Chunyan, et al. Technological research of nylon 1212 powder with solvent method[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(1):22-24.
- [10] 李中原, 何素芹, 刘文涛, 等. 用 DMF 制备尼龙粉末的工艺研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(10):8-10.  
Li Zhongyuan, He Suqin, Liu Wentao, et al. Research on preparation process of nylon powder with DMF[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(10):8-10.
- [11] long glass fiber reinforced nylon 66 composites[J]. China Plastics Industry, 2012(5):87-90, 105.
- [16] 杨涛, 郭建鹏, 孟成铭. 连续长铝纤维增强高温尼龙复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(8):40-42.  
Yang Tao, Guo Jianpeng, Meng Chengming. Mechanical properties of continuous long aluminum fiber reinforced high-temperature nylon composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):40-42.

(上接第 44 页)

Xu Yuanyuan. Study on the toughening modification of fiberglass reinforced unsaturated polyester and the luminescence of rare earth / unsaturated polyester[D]. Shanghai:Shanghai Jiaotong University, 2012.

- [15] 孙红玲, 牛景新, 刘文涛. 长玻纤增强尼龙 66 复合材料性能的研究[J]. 塑料工业, 2012(5):87-90, 105.

Sun Hongling, Niu Jingxin, Liu Wentao. Study on the properties of