

反应挤出制备尼龙 6 工艺研究

杨小燕¹ 杨 涛² 周云港³ 叶红梅³ 关 琦¹

(1. 南京化工职业技术学院, 南京 210048; 2. 上海日之升新技术发展有限公司, 上海 201109;

3. 南化集团研究院, 南京 210048)

摘要 采用反应挤出方法制备了高性能尼龙 6 材料。考察了不同催化剂、加工工艺和原料配比对反应挤出尼龙 6 性能的影响。结果表明, 选用 Cat. A 作为催化剂, 配合适当的加工工艺, 可显著提高尼龙 6 的相对分子质量和力学性能。

关键词 反应挤出 尼龙 6 力学性能

反应挤出是以单螺杆或双螺杆挤出机的机筒作为化学反应器进行单体聚合或对聚合物改性的一种新型工艺技术, 它和反应注射成型一起构成了反应性聚合物加工的主要内容, 反应挤出和反应注射成型已成为聚合物合成与加工的研究热点^[1]。

反应挤出类型可分为本体聚合、接枝反应、链接共聚物形成反应、偶联/交联反应、可控降解反应及功能化改性等 6 类, 它可使粘度为 $10 \sim 10\,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的物料在挤出机中完成聚合反应, 其特性为易于喂料, 且使物料具有极好的分散、分布性能; 温度、停留时间分布可控; 反应可在压力下进行; 可连续加工; 易于脱除未反应单体和低分子副产物^[2-8]。

笔者主要就催化剂的选择、脱水时间和温度、配方的优化及反应挤出工艺进行了深入研究, 制备了具有较好力学性能的尼龙 6 材料。

1 基本原理

尼龙 6 反应挤出技术原理为: 在催化剂(促使产生己内酰胺阴离子)及助催化剂(促进生成聚合反应增长中心)存在下, 使己内酰胺的阴离子聚合反应可在几分钟内以 90% ~95% 的转化率生成相对分子质量较高的尼龙 6, 这与反应时间长达 10 h 的水解聚合过程形成鲜明对比^[9]。

首先使己内酰胺与碱反应生成己内酰胺阴离子, 己内酰胺又与异氰酸酯生成己内酰胺异氰酸酯, 随后己内酰胺阴离子进攻己内酰胺异氰酸酯, 并发生开环反应, 生成另一个活性阴离子, 己内酰胺与活性阴离子反应生成活性己内酰胺异氰酸酯, 以实现链增长, 接着又被己内酰胺阴离子进攻而开环, 这样不断循环, 最终得到所需相对分子质量的聚合物。

在己内酰胺与碱反应生成己内酰胺阴离子的同时有水生成, 必须脱除这部分水, 否则聚合反应难以进行。由己内酰胺转化为尼龙 6 的反应是一个放热

反应, 聚合热焓约为 125 kJ/kg 。

2 工艺流程

尼龙 6 的反应挤出工艺流程为: 己内酰胺熔化后, 加入一定量的碱进行脱水, 然后与催化剂一起进入双螺杆挤出机进行反应挤出, 经拉条、水冷、风冷、切粒、萃取、干燥得到成品。

本实验前处理系统主要设备包括反应釜、缓冲罐、真空泵、主计量泵、辅计量泵、导热油循环泵、混合槽、高位槽等, 见图 1。

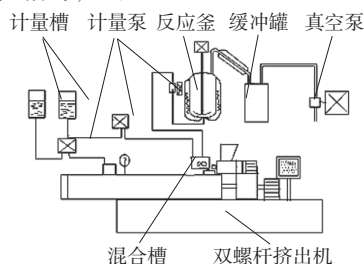


图 1 尼龙 6 的反应挤出系统示意图

结合本工艺流程特点, 对前处理系统进行了自动控制设计。具体控制过程及原理如下: 反应釜的热量由反应釜夹套导热油供给, 采用加热功率为 8 kW 的电加热棒加热, 并由两个控制热电偶进行控温, 控温范围为 $150 \sim 180^\circ\text{C}$, 误差 2°C 左右, 反应釜中的温度维持在 140°C 。另外还对真空管路和物料管路进行温度控制, 采用电加热带加热, 维持在 150°C 。另设有 6 个测温点, 主要分布在反应釜内、反应釜夹套内、真空管内、物料管等部位, 对全流程、全过程进行监测。此控制系统既可进行现场控制, 又可进行远程控制, 操作较为方便。

3 实验部分

3.1 原材料

己内酰胺: 南京东方公司;

碱(NaOH):南京化学试剂厂;
催化剂:自制。

3.2 仪器、设备

微机控制万能电子拉力机: CMT4504 型, 深圳新三思计量技术有限公司;
简支梁冲击试验机: XJJ - 50 型, 承德市金建检测仪器有限公司;
注塑机: LY100 型, 利源机械有限公司;
乌氏粘度计: 1836 型, 泰兴市新泰实验仪器厂;
同向双螺杆挤出成套设备: SHJ(N) - SC - 25 型, 南京信立塑料机械厂;
50 L 带搅拌不锈钢真空反应釜: 自制;
柱塞式计量泵: GB 型, 上海中成泵业制造有限公司;
平流泵: Model 500 型, 杭州扬诚科技有限公司。

3.3 试样制备

称取一定量的己内酰胺加入脱水反应釜, 待己内酰胺熔化后, 按物料配比加入碱液进行真空脱水操作, 当脱水操作达到要求后, 用 1 台计量泵将脱水后的物料加入双螺杆挤出机, 同时用另 1 台计量泵加入催化剂, 两股物料在双螺杆挤出机完成聚合反应。反应产物经拉条、水冷、风冷、切粒、萃取、干燥得到尼龙 6 粒料, 利用注塑机将所得的尼龙 6 粒料注射成型为标准试样。

3.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试。

4 结果与讨论

4.1 催化剂的筛选

催化剂的选择是本项目的关键, 根据实验方案, 选用 *N*-乙酰基己内酰胺、六亚甲基异氰酸酯(HDI) 及 Cat. A(自制) 为催化剂进行比较试验。选定催化剂后再确定脱水及挤出工艺条件。

(1) *N*-乙酰基己内酰胺对聚合的影响

首先进行 *N*-乙酰基己内酰胺的合成, 步骤为: 称取 50 g 己内酰胺置于 250 mL 圆底烧瓶内, 再加入配比量的乙酐, 并放入少许沸石, 加热回流 3 ~ 5 h, 得到 *N*-乙酰基己内酰胺、乙酸及未参与反应的过量乙酐的混合物。然后将混合物进行减压蒸馏, 第一馏分是乙酸, 第二馏分是乙酐, 第三馏分是 *N*-乙酰基己内酰胺, 其馏程在 1.33 kPa 下为 120 ~ 140℃。

实验表明, 用 *N*-乙酰基己内酰胺作催化剂时, 所需的聚合时间长(15 min), 加入量大(为 Cat. A 的 5 倍), 难以成型, 无法进行切粒, 因而得不到可靠的力学性能数据。经分析, 主要原因是用 *N*-乙酰基己内酰胺作催化剂时, 物料在挤出机中停留时间不够, 聚合物的相对分子质量较小, 从而造成成型困难。

(2) HDI 对聚合的影响

用 HDI 作催化剂时的主要工艺参数设置为: 脱水温度 140℃, 脱水时间 3 h, 真空度控制在 -0.1 MPa, 己内酰胺 : 碱 : HDI = 1 000 : 5 : 4(物质的量之比), 主机转速 350 r/min, 主泵流量 5 L/h, 辅泵流量 3 mL/h, 主机电流 10 A, 切粒机转速 150 r/min, 熔体压力 0.2 MPa, 料温 241℃, 各加工段温度控制范围为 225 ~ 250℃。

实验发现, 当双螺杆挤出机反应段温度较高时, 聚合反应进行得较快, 且易控制; 所得尼龙 6 的色泽较淡, 相对粘度较高, 最高达到 5.75。HDI 在使用过程中易蒸发, 对人体的伤害很大, 且所得尼龙 6 成型较困难。

(3) Cat. A 对聚合的影响

用 Cat. A 作催化剂时的主要工艺参数设置为: 脱水温度为 140℃, 脱水时间 3 h, 真空度控制在 -0.1 MPa, 己内酰胺 : 碱 : Cat. A = 1 000 : 5 : 4(物质的量之比), 主机转速 300 r/min, 主泵流量 5 L/h, 辅泵流量 3 mL/h, 主机电流 11 A, 切粒机转速 150 r/min, 熔体压力 0.3 MPa, 料温 242℃, 各加工段温度控制范围 225 ~ 250℃。表 1 列出所得不同相对粘度的尼龙 6 的力学性能。从表 1 可以看出, 随着尼龙 6 相对粘度的增加, 拉伸强度明显下降, 断裂伸长率显著提高, 弯曲强度和弯曲弹性模量有所下降, 但缺口冲击强度呈明显上升趋势。

实验发现, 选用 Cat. A 作催化剂时, 聚合反应能正常进行, 所得尼龙 6 的力学性能稳定。综上所述, 用 *N*-乙酰基己内酰胺作催化剂时, 无法挤出; 用 HDI 作催化剂时, 所得尼龙 6 成型困难, 且 HDI 有很大毒性, 相比而言, 选用 Cat. A 作催化剂较合适。

表 1 相对粘度对尼龙 6 力学性能的影响

相对粘度	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /MPa	缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²
4.22	82.3	62.3	137.4	1 571	22.8
4.75	78.6	125.8	131.7	1 535	24.6
5.11	76.1	161.2	128.2	1 468	27.6

4.2 脱水温度对尼龙 6 性能的影响

在反应挤出制备尼龙 6 的操作过程中, 脱水是

重要的操作工艺过程, 主要控制工艺参数有脱水温度、脱水时间、物料配比和真空度等。

选用 Cat. A 作为催化剂进行了脱水温度对尼龙 6 性能的影响实验, 结果见表 2。

表 2 脱水温度对尼龙 6 相对粘度及力学性能的影响						
脱水温度 /℃	相对粘度	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /MPa	缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²
120	3.34	86.4	79.2	138.6	1838	18.7
130	3.81	84.3	90.3	128.4	1645	19.5
140	4.58	80.8	98.6	122.3	1522	25.6
150	4.83	78.6	121.4	119.8	1504	27.4

从表 2 可知, 随着脱水温度的提高, 所得尼龙 6 的相对粘度增大, 断裂伸长率、缺口冲击强度均有明显提高。但随着脱水温度的提高, 物料损失也随之增大。在真空度 -0.1 MPa、脱水温度超过 140℃ 时, 己内酰胺处于沸腾状态, 如果脱水温度继续提高, 物料损耗较大, 故选择脱水温度为 135 ~140℃。

4.3 脱水时间对尼龙 6 性能的影响

图 2 示出脱水时间对尼龙 6 相对粘度的影响。由图 2 可以看出, 在脱水温度 135 ~140℃ 下, 随着脱水时间的延长, 尼龙 6 的相对粘度增大, 但物料损失也随之增大。脱水时间在 3 h 时, 所得尼龙 6 的相对粘度已达 4.5, 综合力学性能良好。

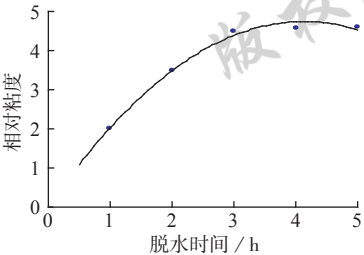


图 2 脱水时间与尼龙 6 相对粘度的关系

4.4 原料配比对尼龙 6 性能的影响

(1) 碱用量对尼龙 6 相对粘度的影响

图 3 示出碱用量对尼龙 6 相对粘度的影响。

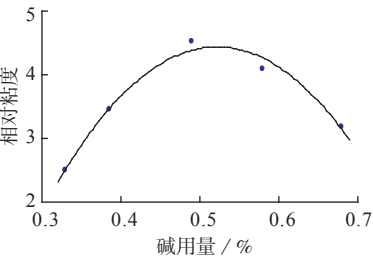


图 3 碱用量对尼龙 6 相对粘度的影响

由图 3 可知, 尼龙 6 的相对粘度随碱用量的增加呈先增大后减小趋势。碱用量太少或太多都不能使聚合反应正常进行, 且碱用量较多时, 所得尼龙 6

的颜色变深, 挤出操作难度加大。最适合的碱用量为己内酰胺用量的 0.5%。

(2) 催化剂用量对尼龙 6 相对粘度的影响

图 4 示出催化剂用量对尼龙 6 相对粘度的影响。由图 4 可知, 尼龙 6 的相对粘度随催化剂用量的增加呈先增大后减小趋势, 当催化剂用量为己内酰胺用量的 0.4% 时, 所得尼龙 6 的相对粘度最高。

实验表明, 前处理物料的含水量与 Cat. A 的用量密切相关, 当进入双螺杆挤出机物料的含水量较大时, Cat. A 的用量明显加大, 所得尼龙 6 的相对粘度明显下降, 颜色变深。

因此, 可以得到 3 种原料的配比为己内酰胺 : 碱 : Cat. A = 1 000 : 5 : 4 (物质的量之比)。

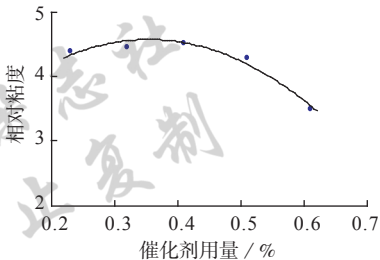


图 4 催化剂用量对尼龙 6 相对粘度的影响

4.5 反应挤出工艺条件的确定

在反应挤出中, 当两股物料按配比进入双螺杆挤出机进行反应时, 可调节物料配比及流量、反应挤出机的温度和螺杆转速等来控制挤出机的电流和挤出压力, 从而控制聚合物的相对分子质量, 最终得到符合要求的尼龙 6 产品。物料在双螺杆挤出机中要完成从单体到聚合物的转变过程, 需要一定的停留时间, 停留时间一般由双螺杆挤出机的长径比、螺纹块的组合、螺杆的转速、机筒的温度及助剂加入量等因素决定。本实验选用的挤出机的长径比为 48, 在螺纹块的组合方面增加了反螺纹块及捏合块, 可使物料在双螺杆挤出机中有足够的停留时间, 确保聚合反应的完成。

(1) 双螺杆挤出机各段温度的确定

实验用双螺杆挤出机由预热段、聚合段、成型段组成, 共 12 段。各段设置温度及实测温度见表 3。

温度 /℃	预热段			聚合段					成型段			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
实测值	222	236	241	248	254	253	244	254	255	253	245	230
设置值	235	235	235	230	230	230	235	240	245	240	240	235

从表 3 可以看出, 从第 3 段开始已经有明显的温升, 说明聚合反应已经开始进行。在实验中发现,

当双螺杆挤出机聚合段温度较高时,聚合反应进行得较快,且易控制。但机筒温度过高,也会引起尼龙6的分解。因此双螺杆挤出机的各段温度应控制在230~245℃。

(2) 双螺杆挤出机螺杆转速的确定

双螺杆挤出机螺杆转速与物料的聚合时间、尼龙6的相对分子质量直接相关,螺杆转速大则聚合时间短,同时尼龙6的相对分子质量相应下降。图5示出螺杆转速与尼龙6相对粘度的关系曲线。

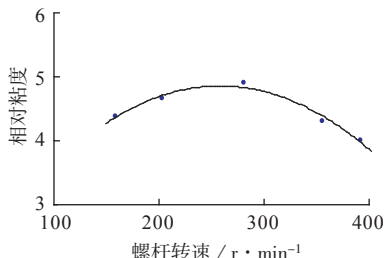


图5 尼龙6的相对粘度与螺杆转速的关系曲线

由图5可知,当螺杆转速在250~300 r/min时,所得尼龙6的相对粘度为4.5左右,且能正常操作,聚合反应能顺利进行。

5 结论

(1) 经比较实验,根据挤出操作情况,尼龙6质量情况和催化剂的毒性,最终选择Cat. A作催化剂。

(2) 前处理工艺条件为:脱水时间为3 h,脱水温度为135~140℃,反应釜的真空度为-0.1 MPa。

(3) 原料配比为:己内酰胺:碱 Cat. A = 1 000:5:4(物质的量之比)。

(4) 挤出温度范围为230~245℃,螺杆转速为250~300 r/min。

参考文献

- [1] 周甫萍,唐文忠.双螺杆反应挤出[J].塑料加工,1999(1):48-50.
- [2] 马里诺·赞索斯.反应挤出——原理与实践[M].瞿金平,李光吉,周南桥,等译.北京:化学工业出版社,1999.
- [3] Bartilla T, Kirch D, Nordmeier J, et al. Extrusion: chemical and physical change. Part 1. Continuous polymerization of nylon 6[J]. Plaste Kautschuk, 1986(3):110-118.
- [4] 程嘉祺,朱新生,程丝,等.反应挤出法及其在合成纤维工业中的应用[J].纺织学报,2001,22(4):54-56.
- [5] 陶宇,宗学军,周克刚,等.500 t·h⁻¹热塑性聚氨酯弹性体工业化的研究[J].沈阳化工学院学报,1999,13(2):105-105.
- [6] 邵佳敏,夏浙安,刘小华,等.双螺杆反应挤出尼龙6[J].塑料科技,1997(6):40-42.
- [7] Li Xingtian, Shao Jiamin. Twin-screw reactive extrusion process for nylon 6[J]. Huaxue Gongye Yu Gongcheng Jishu, 2000, 21(5):16-17.
- [8] 郭海洋,赵明.纺丝级尼龙6的反应挤出研究[J].合成纤维工业,2002,25(3):17-20.
- [9] Kye H, White J L. Continuous polymerization of caprolactam in a modular intermeshing corotating twin screw extruder integrated with continuous melt spinning of polyamide 6 fiber: Influence of screw design and process conditions[J]. Appl Polym Sci, 1994(9):1249-1262.

STUDY ON PREPARATION OF NYLON 6 BY REACTIVE EXTRUSION

Yang Xiaoyan¹, Yang Tao², Zhou Yungang³, Ye Hongmei³, Guan Qi¹

(1. Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing 210048, China;

2. Shanghai Sunny New Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201108, China;

3. Research Institute of Nanjing Chemical Industrial Group, Nanjing 210048, China)

ABSTRACT High mechanical property nylon 6 was prepared by reactive extrusion method. The effects of different catalyzer, process and ingredient were studied. The results showed that by the use of Cat. A as the catalyzer, cooperated with appropriate process, the molecular weight and mechanical property of nylon 6 were greatly improved.

KEYWORDS reactive extrusion, nylon 6, mechanism property

道恩北化推出吹塑级薄壁透明 TPE

山东道恩集团所属的道恩北化弹性体材料有限公司日前开发出薄壁透明吹塑级热塑性弹性体(TPE)。该产品具有透明性好、加工方便等特点,且成本相对低廉,可代替进口吹塑级材料,大大降低了客户的使用成本,扩大了TPE的应用范围。

TPE由于熔体强度较差等原因,较难做成吹塑级产品,薄壁吹塑级产品尤其难做。此前国内使用的进口吹塑级材料不透明、不耐温,且价格昂贵,每吨高达8万元。道恩北化

开发的这款吹塑级薄壁透明TPE,原料易购,加工简便易行。目前该产品经客户使用,反映良好。(工程塑料网)

罗门哈斯推出新型微孔聚氯乙烯加工助剂

美国塑料和添加剂生产商罗门哈斯开发出了新型加工助剂,专门用于微孔聚氯乙烯(PVC)材料。由于其质量轻且具有较高的拉伸性能,微孔PVC材料主要用于建筑领域(如外墙装饰、装饰造型、装饰拼装等)。该新型加工助剂Paraloid K-445可以通过改善表面质量和熔体均匀性,从而改善PVC发泡材料的质量和加工性能。(中聚网)