

尼龙 66 在线改性生产工艺开发及应用

谢守民 杨前华 常佩璋

(平顶山神马工程塑料有限责任公司,平顶山 467000)

摘要 针对目前最普遍采用的以原生颗粒料为原料,配以适当助剂通过螺杆进行加工的改性生产工艺,以平顶山神马工程塑料有限责任公司开发的尼龙 66 在线改性生产工艺为例,介绍了一种新的工程塑料改性加工工艺,该工艺可有效地改善产品的性能,简化生产工序,减少能耗,成本低,提高产品的稳定性。

关键词 工程塑料 在线改性生产工艺 开发 应用

尼龙 66 以其优越的力学性能、耐热性、耐磨性、自润滑、耐低温、阻燃等性能而被广泛地以纺丝、注塑、改性等方式应用于电子电气、军工、铁路、汽车、纺织、农业等领域。随着人们生活水平的不断提高,其应用领域不断拓宽,近年来对尼龙 66 切片的需求量逐年增加,尤其是工程塑料及其合金化技术对尼龙 66 切片的需求量正以年均 20% 以上的速度增长,逐渐成为以塑代木、以塑代钢、以塑代瓷的典型替代材料。

为了使工程塑料具有更优异的加工性能,通常采用的办法是对其进行改性加工。传统的工程塑料改性产品是以原生颗粒状物料为原料,通过单一调整螺杆工艺参数来生产的。因传统工程塑料改性加工技术采用分批进料,批次差异无法克服,直接导致产品质量不均匀,物性指标低;又因传统工程塑料改性加工技术的原料为颗粒状,改性生产必须经过将固态转化为熔融态的再熔融过程,能耗及生产成本相对较高,同时再熔融过程为高温降解过程,产品理化性能指标会受到影响,降低产品质量。

平顶山神马工程塑料有限责任公司专门从事尼龙 66 切片和改性工程塑料的生产与开发。为了革新尼龙 66 改性生产技术,该公司在充分利用自身成熟的连续、间歇两种聚合生产经验和螺杆改性技术资源基础上,大胆创新,锐意进取,向传统改性技术发出挑战,提出了尼龙 66 在线改性的生产方法。

1 工艺开发及应用

1.1 工艺设计

尼龙 66 切片在线改性生产工艺以连续聚合的尼龙 66 高温熔融态聚合物为原料,通过计量泵、夹套保温管和熔断阀直接进入螺杆,在螺杆不同区段加入适用的助剂,以生产出性能优良的改性尼龙 66 产品。

尼龙 66 切片在线改性生产由盐贮存工程、聚合

工程、螺杆切粒工程、输送工程、包装工程等步骤组成,其流程见图 1。

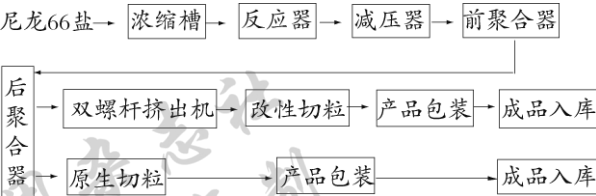


图 1 尼龙 66 切片在线改性生产流程

1.2 工艺技术特点

(1) 工艺设计灵活合理,装置运行稳定可靠,生产操作简便;

(2) 原料为熔融态,性质均匀,有效降低高温氧化降解,产品理化性能指标得到很好保持;

(3) 改性助剂可在不同时机加入,有机融合化学反应和物理改性,产品性能更加优良稳定;

(4) 不需配置上料系统和高混设备,生产工序简洁,能耗少,成本低。

1.3 技术难点

(1) 改性基料采用高温高压熔融态聚合物
传统尼龙 66 改性产品的生产采用颗粒原料,在冷态、无压状况下分批喂入螺杆,螺杆主动受料,只受到轴向力的作用,混融物料能够顺利向前推进,进入下一加工区段。在线尼龙 66 改性工艺依托连续聚合生产,经高温高压(280℃, 15 MPa)的熔融态聚合物通过计量泵连续不断地喂入螺杆,螺杆被动受料,同时会受到轴向力和径向力作用,物料有向各方向发散的趋势。

新工艺通过选择在螺杆进料段加设冷却装置,采用 MPE 螺纹组件和高品质合金铸造的齿轮部件,以独特的感应加硬处理技术增强型工艺控制系统等设计,有效抑制物料在高温下向齿轮箱方向的传递,

补偿径向力, 以确保物料稳定向前推进, 实现聚合工艺与螺杆工艺的有机衔接。

(2) 选择助剂引入时机, 优化产品特性

传统改性生产工艺中聚合单元与螺杆单元相对独立, 所需助剂在以螺杆进行加工过程中引入。而在线改性生产工艺中对助剂的添加则设计灵活, 对于不影响聚合反应的助剂, 可在聚合过程中直接添加; 而其它所需助剂经精确计量后, 由喂料系统直接喂入螺杆; 不同时机引入不同状态的改性助剂经过充分混合或剪切, 使得助剂在聚合物内分布均一, 改性产品的各项性能指标更加优异。

(3) 合理设定参数, 优化在线改性螺杆加工工艺

在线改性生产方法与传统改性生产方法的环境、条件不同, 与其匹配的螺杆加工工艺参数也不相同, 通过对比分析、反复试验, 现已摸索出一整套适合于在线改性生产的齿轮泵转速、螺杆加工温度、转速、产量等参数, 为尼龙 66 在线改性生产线承担更多新产品开发任务积累了丰富的经验, 奠定了坚实的基础。

1.4 工艺关键点控制

(1) 熔融态聚合物进料量的控制

双螺杆要求其进料量必须精确稳定可调, 经过多次技术交流, 最终选定使用具有计量功能的齿轮泵配套变频电动机, 利用电位器来调节齿轮泵转速, 以稳定控制齿轮泵出料量。

在线改性生产聚合单元与螺杆单元相互关联, 螺杆产量的变动势必影响整个连续聚合生产线, 一旦出现工艺波动, 其所需调整时间长, 质量稳定慢。因此经连续聚合反应的高温熔融态聚合物必须连续不断地向下游工序输送, 不能滞留, 多余的聚合物必须合理分流。故需要设计安装 2 台计量泵, 增加 2 台三通阀和相应跨线, 以实现同时或分别向螺杆和水下切粒机供料。

通过以上设计, 螺杆进料量处于受控状态, 可根据生产计划及时调节, 并确保连续聚合生产线稳定可靠。

计量泵转速 - 螺杆进料量 - 螺杆转速 - 螺杆产量之间紧密关联, 通过计量泵转速可以确定螺杆进料量, 通过进料量可以确定螺杆转速、助剂的计量和喂入速度, 从而确定后序切粒机的转速和最终的改性产量。经过摸索得到表 1 所列的计量泵转速 - 螺杆进料量 - 螺杆转速 - 螺杆产量关联数据。

表 1 计量泵转速与螺杆进料量、螺杆转速、螺杆产量的关系

项 目	数 据			
计量泵转速 / $r \cdot \min^{-1}$	650	750	1000	1150
螺杆进料量 / $kg \cdot h^{-1}$	600	700	900	1000
螺杆转速 / $r \cdot \min^{-1}$	220	350	400	530
螺杆产量 / $kg \cdot h^{-1}$	857	1000	1285	1428

(2) 螺杆各区段加工温度的控制

传统改性螺杆温度靠电加热和循环冷却水冷却来控制, 在线改性螺杆挤出机也采用循环冷却水进行冷却。但在线改性螺杆原料为熔融态聚合物, 其温度高, 在生产中螺杆温度控制十分困难, 经常造成温度太高, 引起连锁停车。为了降低温度, 将循环冷却水 (30℃ 左右) 改造为温度较低的冷冻水 (7℃ 左右) 进行冷却, 经改造后螺杆各段温度控制稳定, 产品不会再因温度超高而氧化发黄。

由于产品特性不同, 温度控制也不尽相同。经过反复试验, 对 2730G 产品生产过程中螺杆各加热区的温度控制如表 2 所示。

表 2 2730G 产品生产过程中螺杆各加热区的温度

项目	1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	6 区	7 区	8 区
温度 / $^{\circ}C$	270	280	270	280	275	275	280	285

(3) 助剂的计量与添加

尼龙 66 在线改性生产依托连续聚合工艺, 为生产品质优良、性能优越的产品, 在理论上要根据助剂类别性质不同, 在连续聚合生产的不同时机、不同加工阶段引入。对于不影响聚合反应的部分助剂, 可在连续聚合过程中直接添加; 对于其它所需助剂, 要视加入后是否分解、能否达到改性作用等具体情况选择不同时机加入。为了解决添加量问题, 选用了 4 台不同量程的计量秤进行试验, 需要与聚合物分散性混合的助剂在螺杆混合段喂入, 以保证助剂性能稳定; 需要剪切性混合的助剂在螺杆剪切段喂入, 以便使助剂能受到充分剪切混合, 达到改性的目的, 提高改性产品的性能指标。

(4) 螺杆开、停车控制

生产过程中因螺杆故障紧急停止时, 连续聚合生产线提供的熔融态聚合物仍会由计量泵不断地供给螺杆, 造成螺杆冒料, 清理困难, 且物料损失较大。因此要在螺杆进口管线上增设熔断阀, 并与螺杆开、停联锁。螺杆正常运转时, 熔断阀处于关闭状态, 物料可顺利进入螺杆; 当螺杆停止时, 熔断阀连锁断开, 物料被排出而不再进入螺杆。

2 工艺开发评价

该项目提出并实现了连续聚合的高温熔融态聚

合物在线改性生产工艺。该生产线有机融合了化学反应和物理改性,提高了生产不同性能产品的灵活性,增强了产品适应市场的能力。经性能考核表明,尼龙 66 在线改性生产线运行稳定,具有节约能源、产品质量稳定、减少高温降解等优点。据中国化工信息中心科技查新报告显示,该改性生产线的工艺及技术水平属国内首创,居国际先进水平。

经检测,该装置生产的产品与传统共混改性工艺相比,玻纤增强型产品的拉伸强度、弯曲弹性模量、简支梁缺口冲击强度分别提高了 11%、10%、20% 以上(见表 3),各项技术指标均符合企业质量标准。

3 结语

平顶山神马工程塑料有限责任公司的尼龙 66 在线改性生产工艺开发及应用,拓展了国内工程塑料改性生产视野,为增强国产工程塑料改性产品开辟了一种能生产均质、高性能、低能耗产品的新思路,为工程塑料产业技术进步做出了有益的尝试,

表 3 在线改性与传统改性产品的性能比较

试样 编号	拉伸强度 / MPa		弯曲弹性模量 / GPa		简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	
	传统	在线	传统	在线	传统	在线
1 [#]	170.1	189.5	5.2	6.0	17.1	20.6
2 [#]	175.6	185.6	5.6	5.9	17.0	21.0
3 [#]	165.8	191.2	5.5	6.1	16.8	19.8
4 [#]	168.6	187.9	5.4	5.8	16.9	20.4
5 [#]	170.0	190.4	5.3	5.7	17.3	20.8
6 [#]	168.8	188.6	5.6	6.2	17.6	19.9
7 [#]	175.4	189.8	5.8	5.8	16.5	20.6
8 [#]	168.8	190.8	5.2	6.0	17.8	21.2
9 [#]	165.8	187.5	5.2	6.1	16.6	20.7
10 [#]	173.6	190.6	5.6	6.3	17.3	20.5

经济效益和社会效益显著。随着国内改性工程塑料需求量的迅速递增和应用领域的进一步拓展,尼龙 66 在线改性生产线及新产品开发的前景必定灿烂辉煌。

参考文献

[1] 福本修.聚酰胺树脂手册[M].施祖培,杨维榕,唐立春,译.北京:中国石化出版社,1994.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ON-LINE MODIFYING
PRODUCTION TECHNOLOGY FOR NYLON 66

Xie Shoumin, Yang Qianhua, Chang Peizhang
(Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China)

ABSTRACT A novel modifying production technology for engineering was presented with the on-line production of modified nylon 66 in Shenma Engineering Plastics Co. Ltd. as example. This technology could improve the product property, simply the production procedure, decrease energy consumption and improve the product stability.

KEYWORDS engineering plastics, on-line modifying production technology, development, application

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

阻燃剂:十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC - 58/52(适于 PC、PBT、PC/ABS 合金,热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP - 45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂:环保 Ca - Zn 稳定剂、Ba - Zn 稳定剂、Pb - Ba 稳定剂

润滑剂:阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧剂:抗氧剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM - 6 (300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂: MBS E - 920、聚酯增韧剂 ST - 2000、尼龙增韧剂 ST - 4100A(超低温下增韧)、G - PP、G - PE、G - POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010 - 82895069 82895072
重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023 - 65250828 65258828 传真: 023 - 65258828
上海湖盟公司: 021 - 62164991 51272622 广州: 020 - 82309869 82308865