

己内酰胺钠催化剂合成 MC 尼龙的研究

王玫瑰 谭寿再 张仁杰 张 宏

(广东轻工职业技术学院轻化工程系, 广州 510300)

摘要 研究了己内酰胺钠的制备及用己内酰胺钠作催化剂合成 MC 尼龙的方法,并与氢氧化钠作催化剂合成的 MC 尼龙作了性能对比。结果表明,使用己内酰胺钠催化剂合成的 MC 尼龙的转化率、吸水率、力学性能基本保持不变,但加入己内酰胺钠后可不抽真空,因此可以大批量生产,提高生产效率。

关键词 己内酰胺钠 催化剂 浇铸尼龙

单体浇铸尼龙又称 MC 尼龙,以其合成工艺简单、力学性能优异等特性被广泛应用于机械、纺织、石油化工及国防工业等领域。目前 MC 尼龙工业化生产大都采用间歇法,操作步骤大同小异,且基本上都采用固体氢氧化钠(NaOH)作为催化剂。但采用 NaOH 作催化剂存在以下缺点:①己内酰胺熔融后抽真空,待 NaOH 与己内酰胺反应形成己内酰胺钠时,有水脱出,因此还必需抽真空,只能间歇式生产。②NaOH 颗粒与熔融的己内酰胺之间的反应是固-液相反应,由于是非均相反应,直接影响反应速度及反应程度,从而制约了生产效率的提高(一般需反应 20 min)。③反应条件波动,如体系反应时间过长,己内酰胺分解为胺类化合物等会引起不聚合现象。这样一来,已加入 NaOH 后脱水的物料存放时间稍长则不聚合^[1~3]。这同样也制约生产效率。

笔者采用己内酰胺钠代替 NaOH 作催化剂,解决了校办厂只能采用间歇式、小批量、多批次生产的困难。现用 500 kg 的反应釜,将己内酰胺熔融抽一次真空后可连续浇铸几十个形状各异的制品,够一整天的生产量,大大提高了生产效率,减少了生产步骤。

1 实验部分

1.1 原料

己内酰胺:工业级,市售;

NaOH:工业级,市售;

甲苯二异氰酸酯(TDI):工业级,市售。

1.2 设备

己内酰胺真空脱水装置:自制;

阻尼分析天平: TG5288 型,上海天平仪器厂;

鼓风电热恒温干燥箱: GF-2 型,广州东方红医疗器械厂;

万能制样机: ZHY-W 型,河北省承德市试验机厂;

万用电炉:广州东方红医疗器械厂;

旋片式真空泵:广东真空设备厂;

电动塑料洛氏硬度计: XHRD-150 型,山东莱州市试验机总厂;

微机控制电子万能试验机: CMT 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

液晶式塑料摆锤冲击试验机: ZBC 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

(1) 己内酰胺钠的制备

将一定量的己内酰胺加入反应器中,加热熔融,抽真空(温度约 130℃)约 10 min,加入 NaOH,抽真空脱水,温度控制在(140 ±2)℃,时间约 10 min。反应完毕后倒入器皿内,边冷却边搅拌,放入干燥箱内贮存待用。

(2) MC 尼龙试样的制备

将一定量的己内酰胺加入反应釜中,加热熔融,待熔体温度达 130℃时开启真空泵减压(-0.1 MPa)蒸馏 10 min,停止抽真空,并将料温控制在 140℃左右贮存。再根据试样所需料量取部分加入己内酰胺钠和 TDI 后搅匀,浇铸到已预热至 160℃的模具中,在 160~170℃恒温干燥箱中聚合 5~30 min,冷却后脱模,即得 MC 尼龙试样。

1.4 性能测试

(1) 单体转化率

将 MC 尼龙碎片样品在 150℃恒温干燥至恒重(G_0)后,置于索式抽提器中,以蒸馏水为溶剂抽提 9 h,取出样品再在 150℃恒温干燥至恒重(G),计算转化率:

$$\text{转化率} = G_1/G_0 \times 100\%$$

(2) 物理力学性能

吸水率按 GB/T 1034 - 1998 测试;
拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;
压缩强度按 GB/T 1041 - 1992 测试;
洛氏硬度按 GB/T 9342 - 2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 两种催化剂制备 MC 尼龙工艺流程的比较

(1) 用己内酰胺钠

首先制备己内酰胺钠,其工艺流程见图 1。

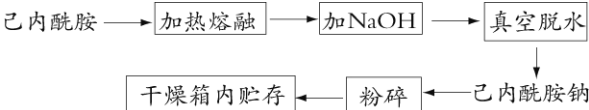


图 1 己内酰胺钠的制备工艺流程图

制备己内酰胺钠时 NaOH 用量试验结果见表 1。

1。

表 1 NaOH 不同用量制备己内酰胺钠的反应情况 份

序号	己内酰胺	NaOH	反应情况
1	1	0.5	剩有少量固体
2	1	0.4	剩有少量固体
3	1	0.3	反应完全
4	1	0.2	剩有少量固体

从表 1 看出,当己内酰胺与 NaOH 配比为 1 0.3 时,反应完全,因此 NaOH 用量为 1 0.3 时最合适。

用己内酰胺钠合成 MC 尼龙时,其用量试验结果见表 2。

表 2 己内酰胺钠不同用量合成的 MC 尼龙的情况

序号	己内酰胺 /份	己内酰胺钠 /份	聚合时间 /min
1	100	1.5	>30
2	100	2.0	27
3	100	2.5	14
4	100	3.0	12
5	100	3.5	4

一般 MC 尼龙聚合时间控制在 10 ~15 min 其反应速度比较合适,因此,从表 2 看出,己内酰胺钠用量为 2.5 ~3.0 份比较合适。

用己内酰胺钠为催化剂的 MC 尼龙合成工艺流程见图 2。

(2) 用 NaOH

用 NaOH 为催化剂的 MC 尼龙的合成工艺流程见图 3。

从两种催化剂制备 MC 尼龙的工艺流程比较可看出,用 NaOH 为催化剂合成 MC 尼龙时,经真空脱水的单体加入催化剂 NaOH 后还需再次脱水,而用己内酰胺钠为催化剂合成 MC 尼龙时,经真空脱水

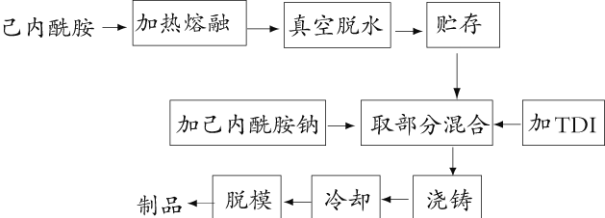


图 2 用己内酰胺钠为催化剂的 MC 尼龙合成工艺流程图

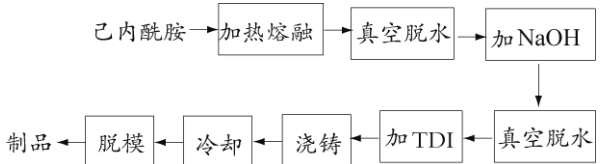


图 3 用 NaOH 为催化剂的 MC 尼龙合成工艺流程图

的单体加入催化剂己内酰胺钠后则不需再次脱水,因此,用己内酰胺钠为催化剂合成 MC 尼龙时,可用大反应釜一次熔融大量的己内酰胺单体,再根据客户需要分批加入催化剂、助催化剂浇铸成型制品,从而提高生产效率。

2.2 两种催化剂制备的 MC 尼龙试样性能比较

两种催化剂制备的 MC 尼龙试样性能见表 3。

表 3 两种催化剂制备的 MC 尼龙的性能比较

项 目	NaOH	己内酰胺钠
吸水率 /%	1.2	1.45
单体转化率 /%	98.2	97.8
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	10.54	11.32
拉伸强度 /MPa	84.5	80.4
压缩强度 /MPa	98	95
弯曲强度 /MPa	125	130
洛氏硬度 (HRR)	90.04	88.06
产品颜色	黄	白

从表 3 看出,对于分别用 NaOH、己内酰胺钠催化剂合成的 MC 尼龙的性能,从宏观的角度看,其吸水率、单体转化率及力学性能(缺口冲击强度、拉伸强度、压缩强度、弯曲强度、洛氏硬度)基本保持不变。但从微观的角度看,用己内酰胺钠催化剂合成的 MC 尼龙的单体转化率略低,吸水率略高,下一步要研究如何改善熔融单体及己内酰胺钠的贮存方法,尽量避免与空气接触,从而提高单体转化率,降低制品吸水率。

从表 3 还可看出,用 NaOH 催化剂合成的 MC 尼龙为黄色,而用己内酰胺钠催化剂合成的 MC 尼龙为白色,其外观更理想。

3 结论

(1) 用 NaOH 为催化剂合成的 MC 尼龙和用己内酰胺钠为催化剂合成的 MC 尼龙其物理力学性能基本保持不变。

(2) 用己内酰胺钠为催化剂合成 MC 尼龙,加入催化剂后不需再抽真空,因此,可用大反应釜一次熔融大量的己内酰胺单体,再根据客户需要分批浇铸成型制品,从而提高生产效率。

(3) 根据实际生产经验,己内酰胺钠用量为 2.5 ~3.0 份的范围比较合适,聚合时间控制在 10 ~15 min 其反应速度比较合适。

(4) 用己内酰胺钠催化剂合成的 MC 尼龙制品的颜色为白色,外观更理想。

参考文献

- 1 孙向东. 甲醇钠催化制取 MC 尼龙. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 24
- 2 王有槐. 铸型尼龙实用技术. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- 3 张吉林. MC 尼龙改性研究进展. 工程塑料应用, 1998, 26(1): 28

STUDY ON CATALYTIC SYNTHESIS OF MC NYLON WITH SODIUM CAPROLACTAM

Wang Meigui, Tan Shouzai, Zhang RenJie, Zhang Hong

(Chemical Engineering Department, Guangdong Light Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT The synthetic method of sodium caprolactam is presented. The technological process of catalytic synthesis of MC nylon with sodium caprolactam instead of the conventionally used catalyst sodium hydroxide is researched. The properties of sodium caprolactam catalyzed MC nylon are compared to that of sodium hydroxide catalyzed MC nylon. Results show that the conversion rate, the water absorption rate and the mechanical properties of the MC nylon are close to the sodium hydroxide catalyzed MC nylon. In the catalytic synthesis of MC nylon with sodium caprolactam, vacuum pumping is not necessary after adding catalyzer. The productivity can be raised and mass production is available.

KEYWORDS sodium caprolactam, catalyst, MC nylon

德国研究人员研制出像废纸一样可回收新型塑料

德国研究人员研制出像废纸一样可以回收的新型塑料。这种新型塑料以苯乙烯和丙烯酸盐单体的聚合物为基础,加入羧基基团令分子链静电键合,使其成为可以回收的材料。据报道,新型塑料可被轻易分解。把用这种塑料制成的购物包装袋洗净,用1%的氢氧化钠溶液使其中的聚合链分解,把羧基基团转化为聚合盐,塑料就可溶解。多次过滤提纯之后,该材料就能符合与食品直接接触的要求。如果加入一种弱酸,该材料还可以重新加工成包装袋。(新华网)

降解塑料国家标准将于 2007 年 1 月 1 日开始实施

《降解塑料的定义、分类、标识和降解性能要求》国家标

准已获国家标准化管理委员会和国家质量监督检验检疫总局批准,标准号为 GB/T 20197-2006,将于 2007 年 1 月 1 日实施。据介绍,该标准规定了降解塑料的术语和定义、分类和标识、降解性能要求、试验方法、标志、包装、运输和贮存,适用于以下各类降解材料:天然或合成聚合物、共聚物或它们的混合物;含有增塑剂、颜料或其它化合物等添加剂的塑料材料;水溶性聚合物;用各类降解塑料材料加工而成的制品。该标准的技术指标参考了国际通用标准,并得到欧洲、美国和日本等国互认。专家认为,该标准的出台,将对中国降解塑料产业发展起到推动和规范作用,同时对中国降解塑料产品出口国际市场起到积极作用。(中塑行业网)

《工程塑料应用》协办单位邀请函

《工程塑料应用》是经国家科委、国家新闻出版署批准出版的全国性塑料专业科技期刊。中国兵器工业集团第五三研究所、中国工程塑料工业协会等单位主办。是中国工程塑料工业协会会刊。1973 年创刊,月刊,国内外公开发行。是中文核心期刊,美国《化学文摘》(CA)(千种表)收录期刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖,是塑料行业获奖数量最多,获奖等级最高的精品科技期刊。在行业内具有极高的权威性和广泛的影响力。

多年来,在行业内各单位支持协助下,期刊得以快速发展,并建立了专业门户网站——“工程塑料网”(www.epa1973.com, www.中国工程塑料.com)为推广我国工程塑料科研成果和先进技术,交流经济技术信息,推动行业发展

做出了突出贡献。

为改革管理体制、创新经营机制,强化与行业内精英企事业单位的联系与合作,并为杂志社的进一步发展创造条件,特邀请贵单位协办《工程塑料应用》期刊和“工程塑料网站”。共享多元化科技传播媒体所带来的信息通达渠道。我们将在贵单位投资基础上,回报以更高的 VIP 服务和期刊、网站高效广告宣传。以实现共赢。有关协办单位的权利和义务详见“实施细则”。请您尽快与我们联系。

通讯地址:济南市 108 信箱 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278

传真:0531-85947355 85878224

E-mail: epa@epa1973.com

网址: www.epa1973.com