

己内酰胺碱性催化聚合应用于纺丝*

中国科学院化学研究所聚酰胺研究小组

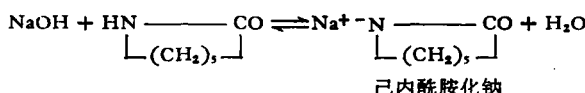
尼龙6合成纤维自1939年开始工业化以来,一直沿用己内酰胺水解聚合的方法,即在水和酸存在下的引发聚合。而在早期的研究中,亦曾发现己内酰胺在碱性物质影响下,于高温时聚合速度很快,得到分子量极高的尼龙6聚合物,被称为“快速聚合”^[1-6]。但是,这种聚合反应难以控制,聚合物分子量很不稳定,因此,长期以来未能得到应用。

对于这种快速聚合能否应用于尼龙6纺丝,历来存在着不同的看法^[6-11]。十余年来,世界各合成纤维主要生产国家对尼龙6碱性聚合制取合成纤维,曾先后进行了研究开发,发表了一些专利^[7,12-22],但至今尚未见工业化的报导。

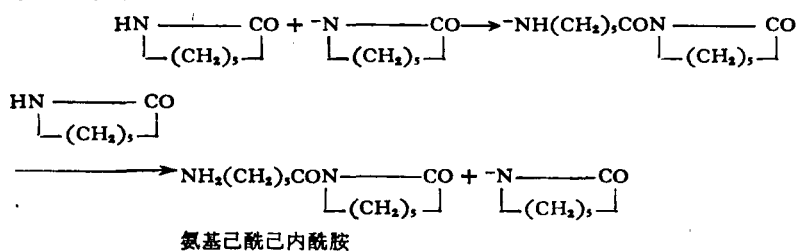
我们在研究己内酰胺碱性催化聚合制造铸型尼龙6的基础上^[23],利用快速聚合方法进行纺丝的探讨,聚酰胺熔融纺丝,要求聚合体具有适当范围的分子量,在聚合纺丝过程中,随着温度、时间等条件的变化,聚合体应保持有相对稳定的粘度和均匀性。碱聚合应用于纺丝,主要问题在于如何控制聚合反应进程,稳定聚合体的分子量。

通常制水解聚合尼龙6时所用的分子量稳定剂,主要起大分子链末端官能团的封闭作用以及解聚平衡作用。内酰胺的碱催化聚合,具有如下不同的反应机理,反应比较复杂,先生成内酰胺阴离子而后进行催化聚合^[10,24-26]。

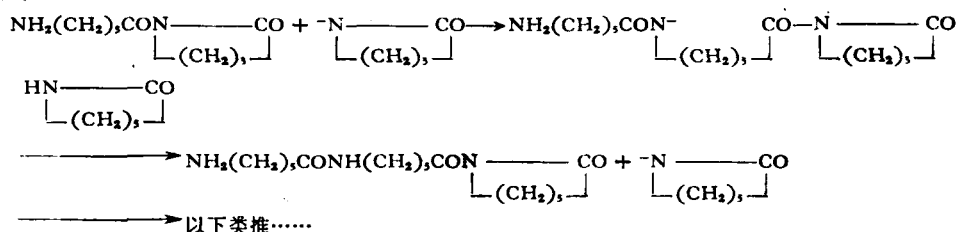
(1) 催化剂的生成(以氢氧化钠为例)



(2) 链引发开始

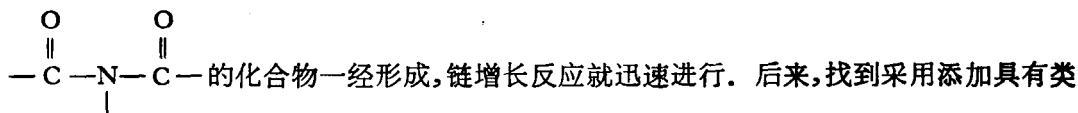


(3) 链的增长



* 1977年4月15日收到。

链的引发反应需要在较高的温度下(200℃ 以上)才能发生。这种具有酰亚胺结构



似的酰亚胺结构化合物(例如乙酰基己内酰胺)或者能与内酰胺起反应生成酰亚胺结构的化合物(例如各种酰氯、异氰酸酯等)作为反应的活化剂,就能使反应活化能大大降低,反应速度成百倍提高,即是不经过反应(2)而直接进入链的生长,从而进一步证实了这种阴离子催化聚合的反应机理。因此,在这样的碱聚合过程中添加分子量稳定剂,更要考虑到聚合的催化引发和阻聚等作用的影响。我们研究了各种酯类、酰胺类、胺类以及一些引发碱聚合反应的活化剂对聚合过程的影响,从中确定了乙酰苯胺(稳定剂 1 号)为较合适的分子量调节稳定剂。

1. 分子量稳定剂对聚合过程的影响

己内酰胺碱性聚合,在不加入任何分子量稳定剂时,开始反应后很短时间即能达到极高的分子量,随后迅速下降,经过长时间方能达到一定的平衡数值,如图 1(a) 曲线所示。图 1(b) 曲线示出当添加稳定剂 1 号后的碱性聚合过程。聚合一开始没有粘度猛增的现象,而在半小时后逐渐趋于平稳。

图 2 为在 250℃ 聚合时反应物料的升温曲线,高峰表示反应的放热效应。高峰过后

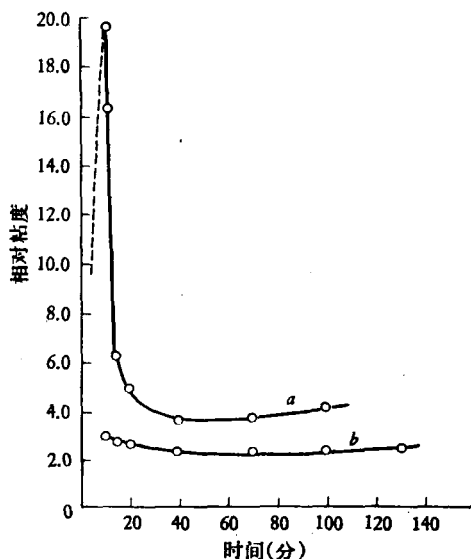


图 1 己内酰胺碱性聚合过程中粘度的变化*

(a) 未加分子量稳定剂, (b) 添加分子量稳定剂 1 号。

NaOH 用量为单体的 $\frac{1}{250}$ 克分子比例;

稳定剂用量为单体的 $\frac{1}{300}$ 克分子比例;

聚合温度 250℃。

* 相对粘度的测定为: 100 毫克准确称量的聚合体样品溶于 10 毫升 95% H_2SO_4 中, 于 20℃ 测定, 聚合体未经抽提单体。

放热基本完毕,聚合接近完成,温度上升的过程可以反映出聚合过程中单体转化的进程。

不同用量的稳定剂对聚合过程的影响见图3。当稳定剂用量较少时,开始达到高峰时聚合粘度较高,后来迅速下降,并有一弯曲过程。而当稳定剂用量增多时,聚合升温达到高峰时的粘度较低,并随时间的增加而趋于平稳。由此可见,这种稳定剂的添加对于碱聚合过程有调节控制聚合体分子量的作用。

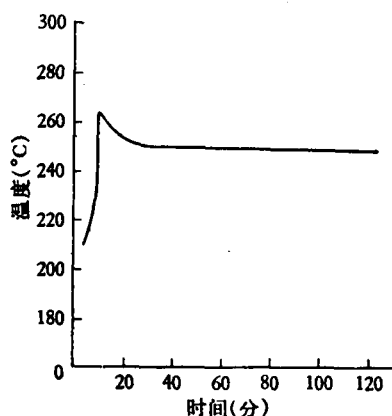


图2 己内酰胺碱性聚合过程
反应放热温度曲线
聚合温度: 250°C。

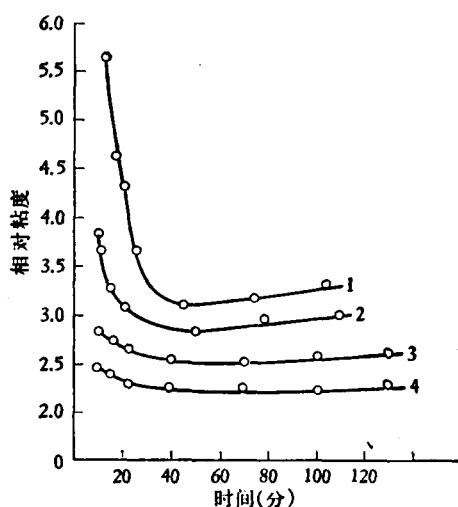


图3 不同用量稳定剂对碱聚合过程的影响

NaOH 用量: $\frac{1}{250}$ 克分子比例。聚合温度: 250°C。

稳定剂用量(克分子比例): 1. $\frac{1}{750}$, 2. $\frac{1}{500}$,
3. $\frac{1}{300}$, 4. $\frac{1}{200}$ 。

对于稳定剂的用量和催化剂制备中的碱用量对聚合物粘度的影响进行了探讨。当碱用量从 0.0025 至 0.005 克分子比例,稳定剂用量从 0.001 至 0.005 克分子比例范围内变化时,得到聚合物的相对粘度可在 2.0—3.5 范围内调节。

图4表明稳定剂用量对聚合体粘度的影响。随着稳定剂用量的增加,粘度相应地下降。曲线1和2有相似的形状,说明碱用量的增减,有对应的粘度变化。图5示出碱用量对聚合体粘度的影响,随着碱量的增加,粘度亦见减低,但在稳定剂用量较多的情况下,如曲线2则粘度的改变就比较小。因此,聚合反应时聚合体粘度可以借碱用量和稳定剂用量来调节控制,尤其是稳定剂的用量影响更为显著。

在不同的温度条件下进行碱性聚合反应时,与水解聚合一样,存在着相应的环链平衡,有一定平衡含量的己内酰胺单体和低聚体。在碱聚合的后期,尤其是在较高的温度条件下,有气泡发生,并且随着聚合时间的延长而气泡增多。当碱用量减少时,气泡的产生亦见缓和。添加1号稳定剂时气泡现象未见显著减少。气泡产生的原因,主要是反应后期发生的副反应所致,机构甚为复杂^[26]。我们在聚合纺丝过程中采取适当控制温度和聚合物料停留时间等措施,解决了气泡问题。

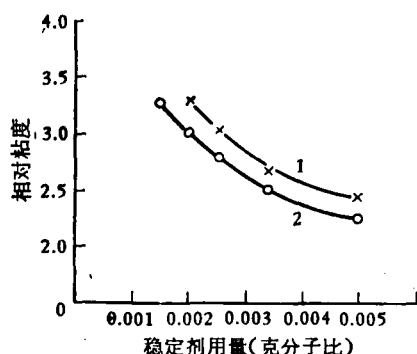


图4 稳定剂用量对聚合体粘度的影响

1. NaOH 用量: $\frac{1}{400}$ 克分子比例,2. NaOH 用量: $\frac{1}{250}$ 克分子比例,

聚合温度, 250°C.

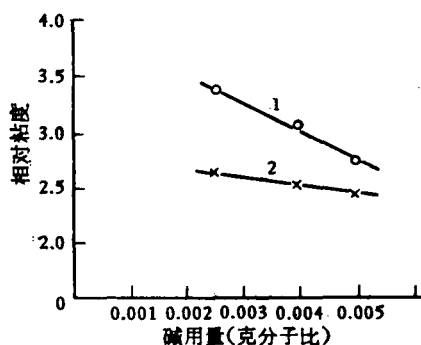


图5 碱用量对聚合体粘度的影响

1. 稳定剂用量: $\frac{1}{500}$ 克分子比例,2. 稳定剂用量: $\frac{1}{300}$ 克分子比例.

2. 聚合纺丝及成品性能

聚合纺丝的扩大试验与北京合成纤维实验厂协作进行。采用连续聚合直接纺丝的工艺, 卷绕、牵伸以后各工序按水解聚合尼龙 6 纺丝生产进行。

碱催化聚合, 首要的步骤是配制聚合活性料, 即是包含有活性催化剂如己内酰胺化钠阴离子和添加稳定剂的己内酰胺单体熔融物料^[23], 然后再由输料泵送入聚合管连续聚合。反应的关键是物料含水量的控制。

聚合管直径为 80 毫米, 长 2 米, 容量为 10 升, 分三段加热控制。通过聚合反应放热和后阶段的平衡, 可以持续地得到稳定粘度的聚合体。聚合体的相对粘度控制在 2.50—2.60 范围内。实际聚合时间为 2—2.5 小时, 而通常水解聚合方法则需要 20—30 小时以上。

经过多次长时间(10 天—45 天)的连续聚合纺丝试验, 运转稳定, 操作正常, 分别纺出 64 公支及 36 公支复丝。纺丝熔体温度为 280°C 左右, 经过热板牵伸 3.92 倍, 水煮压洗除去单体、低分子化合物, 各次试验产品丝的质量达到水解聚合同类产品一级品的指标, 部分接近特级品。以 1972 年第五次开车纺 64 支复丝为例, 成品抽测性能和分等结果, 各批总平均正品率占 53.5%, 特品率占 15.1%, 平均断裂长度为 49 千米 (5.4 克/袋), 延伸为 19.9—23%。其中强力指标较高的筒样测定结果如下:

支数 66 公支; 强力 917 克; 断裂长度 61 千米; 延伸 22.8%。

碱聚合纺丝工作后来又在天津合成纤维厂试验推广。利用现成的常压聚合小型设备进行连续聚合直接纺丝, 并同时牵伸、卷绕。长时间运转, 聚合体粘度比较稳定。得到与水解聚合方法同类产品指标的结果, 更对快速聚合体系进行了各种故障的试验, 经受了一定的考验。

通过前一阶段的试验, 已初步确立起碱性催化连续聚合直接纺丝的工艺流程和操作条件。对添加稳定剂 1 号的碱催化聚合体系进行了长时间的反复验证, 达到聚合体分子量稳定的效果, 取得正常质量指标的产品丝。

与此同时,对碱性聚合和水解聚合两种不同方法制备的尼龙6产品的一些物态和性能作了初步比较,列于表1。一般看来,平均分子量相同的样品,两者的性能大致相仿。碱聚合方法的一个主要特点是在高温熔融状态下熔体粘度会随加热时间延长而有所变化。这在稳定剂用量减少时制取高粘度聚合体时更为显著。另一现象是在碱性聚合直接纺丝时,丝样对水分更为敏感,在空气中结晶过程密度变化快。因此,卷绕丝筒不能久搁,必须及时牵伸。得到的产品由于其结晶度比水解聚合丝高,延伸一般比水解聚合丝为低。再一点是在用酸性染料浸染时,碱聚合丝样织物着色要比水解聚合丝样织物深得多。工作有待于进一步深入研究。

表1 碱性聚合和水解聚合尼龙6的部分性能比较*

物 态 性 能	碱 性 聚 合	水 解 聚 合	备 注
熔体粘度稳定性	相同分子量时两种聚合体系的熔体粘度相仿 当稳定剂用量少时 熔体保持长时间没有明显变化 高粘度试样随着时间 延长有变化,后期上升		采用落球法测定
分子量分布	两者分子量分布宽度无明显差别 低分子量部分较多 峰处分子量较高		采用超速离心沉降法
本体结晶速度 在空气中结晶过程	无显著差别 密度变化快 密度变化较慢		采用密度梯度法测定
成品丝密度	1.16	1.14	
熔 点	222℃	222℃	采用退偏光结晶速度测定仪测定,同样粘度试样
光 老 化 热 老 化	强力下降较快 保持率为47% 强力下降较慢 保持率为63% 热老化试验强力下降相仿		自然曝晒二个月 老化箱加热老化
染 色 性	对酸性染料 吸附量大 吸附量小		

* 物理性能研究及分子量分布的测定工作由本所高分子物理研究室进行。

两种聚合方法在聚合纺丝工艺上的差别则是:应用碱聚合方法,要求单体的含水量很低,在聚合前需要与碱进行反应并除去水分以配制含有催化剂的聚合活性料。这样,比水解聚合方法增加了较为复杂的设备和严密的操作管理。这正是前人对快速聚合方法的应用感到怀疑,进行指责评论的一个理由^[6]。但是,随着快速聚合技术广泛应用于铸型尼龙工业,并且出现了大型双螺杆挤压机中将己内酰胺单体直接进行连续聚合成型的新技术^[20],这项工艺技术条件的要求也就比较易于掌握控制。由于碱性聚合速度快,使得聚合设备效率提高十倍甚至更多,实现“小设备、大生产”,具有其显著的优越性。一旦应用于合成纤维工业上,将会使尼龙6的生产面貌有所改观。不仅如此,通过这种内酰胺碱性催化聚合,还将为快速制取高分子量聚酰胺化合物开辟一条捷径,更可以利用各种催化体系获得一般熔融聚合纺丝不易制取的高强力或是新型结构和具有实用性能的纤维材料。

有其广阔的前景。

致谢: 本项工作先后承北京合成纤维实验厂及天津合成纤维厂大力支持协作试验, 谨表感谢。

摘 要

对碱性催化的己内酰胺快速聚合应用于纺丝进行了研究。采用了合适的分子量稳定剂, 控制了聚合进程, 得到粘度稳定的聚合体。并且进行了连续聚合直接纺丝的扩大试验, 取得了持续稳定运转的结果, 纺出产品复丝, 其抗张强度为 5—6 克/袋, 延伸为 19—25%, 与水解聚合方法同类产品丝相仿。所需的聚合时间为 2—2.5 小时, 而通常水解聚合过程则需要 20—30 小时以上。

参 考 文 献

- [1] P. Schlack, K. Kunz, *Fasern aus Polyamiden*, "Chemische Textilfasern, Filme und Folien, Grundlagen und Technologie", herausgegeben von T. Pummerer, 1953, S. 644.
- [2] R. M. Joyce, D. M. Ritter, U.S. Pat., 2,251,519 (1941).
- [3] Leo, DAP 2719.
- [4] E. Hubert, *BIOS* Nr. 1472, D. Anm I 73389/39e; E. Hubert, A. Hamann, DAP 5067 (1942).
- [5] W. Hanford, R. Joyce, *J. Polymer Sci.*, **3**, 167 (1948).
- [6] H. Klare, "Technologie und Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden" 1954; 中文译本“聚酰胺纤维的化学与工艺学”中国工业出版社, 96 页, 1964 年。
H. Klare, E. Fritzsche, V. Gröbe, "Synthetische Fasern aus Polyamiden" 1963; 俄文译本“Синтетические Полиамидные Волокна” 1966, 241 页, 279 页。
- [7] A. Hamann, DWP 7667, DWP 8188, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **9**, (9) 351 (1958).
- [8] W. Griehl, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **6**, 260 (1955), **7**, 207 (1956).
- [9] J. Saunders, *J. Polymer Sci.*, **30**, 479 (1958).
- [10] O. Wichterle, J. Šebenda, J. Králíček, The Anionic Polymerization of Caprolactam, "Fort-schritte der Hochpolymeren Forschung" Band 2, 1961. p. 578, 592.
- [11] Polyamide Fibers, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Vol. 10, p. 356.
- [12] G. Reinisch et al., *Ger. Pat. (East)* 36943, (1965), *C. A.* **63**, 7158.
- [13] A. Steinhöfer et al., *Ger. Pat.* 1,248,857, (1967), *C. A.* **67**, 109559.
- [14] O. Wichterle et al., *U.S. Pat.*, 3,200,095 (1965).
- [15] M. Bažak, J. Vřet, *Ost. Chem. Zeit.*, **68**, (3) 89 (1967).
- [16] C. F. Fischer, *U.S. Pat.*, 3,376,369, (1968).
- [17] 井上正一, 昭和 42—2008 (1967).
- [18] *Brit. Pat.*, 1,250,389 (1971).
- [19] G. Stea, G. B. Gechele et al., *Eur. Polym. J.* **1**, 213 (1965); **4**, 695 (1968); **6**, 233 (1970).
- [20] G. Illing, *Modern Plastics* **46**, (8) 70 (1969).
- [21] H. H. Schwarz et al., *U. S. Pat.*, 3,525,719, Aug. 25, 1970; M. Sittig, "Polyamide Fiber Manufacture 1972" p. 162 转载
- [22] J. Šebenda, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **26**, (12) 614—618 (1975).
- [23] 中国科学院化学研究所《铸型尼龙》编写组, 铸型尼龙, 科学出版社, (1973).
- [24] S. Schaaf, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **10**, (5) 224, (6) 257, (7) 328 (1959).
- [25] 关口煜: "日本化学杂志", **88**, (6), 576, (1967).
- [26] J. Šebenda, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A6** (6), 1145 (1972).

THE APPLICATION OF THE ALKALINE POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM TO THE FIBER-SPINNING

Polyamide Research Group
Institute of Chemistry, Academia Sinica

ABSTRACT

The base-catalyzed rapid polymerization of caprolactam applied to the spinning of synthetic fiber was investigated. Acetanilide was used as molecular weight stabilizer, which could efficiently control the course of polymerization and to obtain the polymer with stable viscosity. The scale-up experiments on continuous polymerization and direct spinning were run smoothly. The spun multifilaments had tensile strength of 5—6 g/denier and elongation of 19—25%, comparable to the same grade nylon 6 product from the hydrolytic polymerization. The time of polymerization was two to two and half hours, while in the ordinary hydrolytic polymerization process, 20—30 hours or more was necessary.