

一步法熔体直纺高强度尼龙66工业丝工艺研究

谢巧丽, 薛 山

(神马实业股份有限公司, 河南 平顶山 467000)

摘要:研究一步法熔体直纺高强度尼龙66工业丝工艺技术。通过改进聚合工艺,使尼龙66聚合物纺丝相对粘度提高至83~85。优化纺丝工艺参数如下:纺丝箱温度 (300±1) °C,侧吹风温度 15 °C,侧吹风速度 0.9~1.1 m·s⁻¹,上油率 (1.6±0.2)%,牵伸温度 190~195 °C,牵伸比 5.85~5.95,制得的尼龙66工业丝断裂强度达到91.93 cN·tex⁻¹。

关键词:尼龙66;工业丝;高强度;熔体直纺;一步法连续聚合;高粘度聚合物

中图分类号:TQ330.38⁺9

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)03-0221-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0221

尼龙66纤维是由杜邦公司最早开发并应用于轮胎骨架材料的合成纤维,具有强度高、与橡胶粘合性强、耐磨性好和尺寸稳定性优异等特点,在工业上大量用于制造帘线、工业用布、缆绳、输送带、帐篷和渔网等^[1-2]。近年来,随着轮胎向高速化、轻量化和环保化方向发展以及在航天、军工等领域的应用不断拓展,高强度尼龙66工业丝的需求日益凸显。

尼龙66工业丝的强度与其聚合物相对分子质量(粘度)和超分子结构密切相关。开发高强度尼龙66工业丝,不仅要制备高粘度聚合物,而且需要研究相应的纺丝、牵伸等工艺技术。

本工作采用一步法连续聚合、熔体直纺尼龙66工业丝生产工艺路线,通过改进生产过程中的关键工艺点(试验过程中逐步采用前面的优化工艺条件),实现了高强度尼龙66工业丝的稳定生产。

1 实验

1.1 原材料

尼龙66盐液,神马尼龙化工公司产品,质量指标如表1所示;油剂,日本松本油脂制造株式会社

基金项目:国家重点研发计划项目(重点基础材料技术提升与产业化)(2016YFB0303003)

作者简介:谢巧丽(1979—),女,河南平顶山人,神马实业股份有限公司工程师,硕士,从事尼龙66工业丝工艺技术研究工作。

E-mail:xieqiaoli7879@163.com

表1 尼龙66盐液的主要质量指标

项 目	测试结果	企业内控指标
质量分数×10 ²	50.0	50.0±0.5
紫外分光光度计吸收峰值 ¹⁾	0.02×10 ⁻³	≤0.10×10 ⁻³
pH值 ²⁾	7.90	7.50~8.00

注:1)质量分数为0.2的水溶液;2)质量分数为0.1的水溶液。

社产品。

1.2 主要设备和仪器

五大器连续聚合设备、纺丝箱、侧吹风装置和牵伸机,日本旭化成株式会社产品;卷绕机,德国巴马格公司产品;AVL-4C型自动粘度计,日本San Denshi公司产品;YG086型测长机,常州第一纺织仪器公司产品;AG-IS型强力仪,日本岛津公司产品;RCH-IV型热收缩测定仪,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

1.3 工艺流程

高强度尼龙66工业丝一步法连续聚合纺丝生产工艺流程如下:尼龙66盐液→计量槽→浓缩槽→反应器→减压器→前后聚合器→纺丝箱→计量泵→纺丝组件→侧吹风→上油→牵伸→定型→卷绕→高强度尼龙66工业丝。

2 结果与讨论

2.1 尼龙66熔体的粘度

国外先进的高强度尼龙66工业丝纺丝相对粘度(甲酸法)普遍在80以上^[3-5],因此整体提高现有聚合工序尼龙66聚合物粘度是开发高强度尼

龙66工业丝的基础。

根据尼龙66聚合反应原理,采用提高反应器和前聚合器液位、提高反应器出口温度、降低后聚合器真空度等措施,逐级提高前、后聚合器及纺丝箱中尼龙66聚合物的相对粘度。聚合阶段的工艺参数设计如表2所示。通过工艺技术的改进,后聚合器尼龙66聚合物相对粘度可控制在75~78之间,纺丝箱中尼龙66聚合物相对粘度可稳定提高至83以上,如表3所示。由于粘度过高会导致分子链缠结作用进一步增强,大分子运动能力减弱,后续牵伸很难进行,而且对设备条件要求更为苛刻。因此,根据试验结果,确定纺制高强度尼龙66工业丝时聚合物的相对粘度控制在83~85。

表2 尼龙66连续聚合工艺参数设计

项 目	常规工艺	试验工艺
反应器液位 ¹⁾ /%	L_1	L_1+15
反应器出口温度/℃	T	$T+(7\sim13)$
前聚合器液位 ¹⁾ /%	L_2	$L_2+(9\sim12)$
后聚合器真空度/kPa	P	$P-(8\sim12)$

注:1)液体占容器的体积百分比。

表3 连续聚合阶段尼龙66聚合物的相对粘度

取样位置	常规工艺	试验工艺
后聚合器	66~68	75~78
纺丝箱	74~76	83~85

2.2 纺丝箱温度

尼龙66聚合物熔体粘度对温度变化非常敏感,研究表明,在一定温度范围内,随着温度的升高,尼龙66聚合物熔体粘度下降,熔体流动速率增大,但温度过高,聚合物会发生热裂解生成环戊酮,促使大分子链间交联,产生网状结构而凝集在管壁,形成黑色或深褐色的凝胶,并释放出二氧化碳、一氧化碳和二胺等气体^[6],纺丝时容易产生注头和飘丝;若温度过低,尼龙66聚合物流动性变差,不利于后续的喷丝及拉伸过程。

由聚合工序制得的高粘度尼龙66聚合物经过分支管道分配到各个纺丝箱的分配管内,纺丝箱温度对尼龙66聚合物粘度和质量有直接影响,为此进行不同纺丝箱温度的试验,当纺丝箱温度分别为330,320,315,310和300℃时,尼龙66聚合物纺丝相对粘度(甲酸法)分别为70,72,75,78和

83。由试验数据可以看出:纺丝箱温度为330℃时,尼龙66聚合物纺丝相对粘度只有70,低于后聚合器中尼龙66聚合物相对粘度,这可能是由于温度过高导致尼龙66聚合物发生热降解,因而体系粘度降低;随着纺丝箱温度的降低,尼龙66聚合物纺丝相对粘度逐渐增大,当纺丝箱温度降至300℃时,尼龙66聚合物纺丝相对粘度可稳定至83,且不影响熔体的流动性能。因此,确定纺丝箱的温度为 (300 ± 1) ℃。

2.3 纺丝组件滤材和滤网

一步法熔体直接高速纺丝对熔体质量要求很高,熔体中微量的杂质和凝胶都可能造成柱头和毛丝。为提高尼龙66聚合物熔体质量,减少熔体中杂质和凝胶等对纺丝的不利影响,分别对组件滤材和滤网进行改进。通过多次试验,确定使用粒径为425~850,250~425和180~250 μm的海砂,并按1:1:1的比例在砂盒中由上至下分层使用;此外,将过滤网筛孔直径由以往的50 μm减小至38 μm。试验结果显示,改进后纺丝无柱头、无飘丝出现,经在线毛丝检测仪检测丝筒零毛丝比率提高25%。

2.4 侧吹风工艺

冷却成型是熔体直纺的重要条件之一,冷却条件对纺丝成型及纤维质量有重要影响。高强度工业丝采用侧吹风冷却方式对丝条进行冷却固化。侧吹风的风速、风温和风湿度对丝束的冷却成型有较大影响,其中风速影响最大,风速过大气流紊动因素将增加丝条振荡或飘动,风速过小则不能达到对丝条的冷却效果,不利于后拉伸。

为了高粘度尼龙66聚合物熔体能顺利冷却凝固成型,研究了侧吹风工艺对丝条固化成型的影响,试验数据见表4。由表4可见:当侧吹风风速为 $0.6\sim0.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、风温分别为15和18℃时,由于风速低,丝条冷却速度慢,单丝之间粘连,不能正常落丝;当风速提高至 $0.9\sim1.1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,风温控制

表4 侧吹风条件对高强度尼龙66工业丝纺丝效果的影响

风速/ $(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	风温/℃	效果
0.6~0.8	18	单丝之间粘连,不能正常落丝
0.6~0.8	15	单丝之间部分粘连,不能正常落丝
0.9~1.1	18	单丝之间部分粘连,不能正常落丝
0.9~1.1	15	单丝无粘连,可正常落丝

在15℃,则单丝之间无粘连。因此,确定侧吹风条件如下:风速 $0.9 \sim 1.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,风温 15℃。

2.5 上油率

纺制高强度工业丝时,需要通过高倍牵伸减少聚合物分子链的折叠,提高大分子的取向度,从而提高纤维强度。在高倍牵伸之前,通过提高上油率,增大丝束之间的抱合力,同时减小丝束表面与牵伸辊和导丝器之间的摩擦力,更有利于丝束的牵伸;但上油率过高不仅会导致擦辊周期变短,增大消耗,同时丝束表层附着过多的油剂导致在牵伸辊表面打滑,起不到拉伸作用,致使工业丝强力下降。上油率对高强度尼龙66工业丝纺丝性能的影响见表5。

表5 上油率对高强度尼龙66工业丝纺丝性能的影响

上油率/%	每班/锭断丝次数	擦辊周期/h
1.2	5	16
1.6	2	15
1.8	2	10

由表5可见,上油率为1.2%时,每班断丝次数为5次,上油率增大至1.6%时断丝次数为2次,当上油率进一步增大至1.8%时,断丝次数虽未减少,但擦辊周期明显缩短,不仅增加了油剂消耗,而且增大了劳动强度。因此,根据试验结果确定上油率为 $(1.6 \pm 0.2)\%$ 。

2.6 牵伸温度

由于高粘度尼龙66聚合物相对分子质量大,分子之间缠结作用强,因此,为实现高粘度纤维的顺利拉伸,必须适当提高牵伸温度,增强纤维内部大分子运动单元的活动能力,以提高纤维在拉伸过程中的取向度和结晶度^[7],同时提高牵伸温度可消除纤维在拉伸过程中产生内应力,但牵伸温度过高,断丝次数增加。因此牵伸过程必须确定合适的温度范围。牵伸温度对干热收缩率和断丝次数的影响如图1所示。

由图1可见,随着牵伸温度的升高,工业丝干热收缩率下降,断丝次数有所增加,当温度达到200℃时,断丝次数明显增加。经过反复试验,为了实现高粘度尼龙66聚合物顺利牵伸,纺制940 dtex工业丝时,将牵伸温度控制在190~195℃。

2.7 牵伸比

通过牵伸可改善纤维的物理性能。在牵伸过

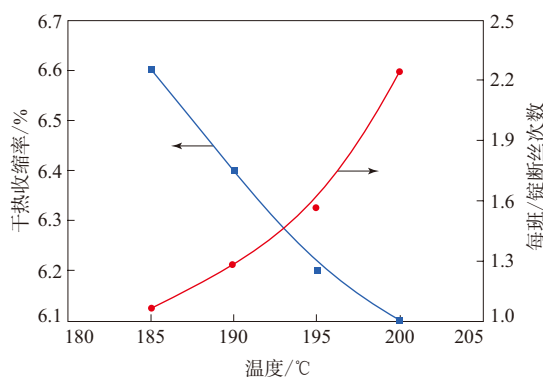


图1 牵伸温度对高强度尼龙66工业丝干热收缩率和断丝次数的影响

程中聚合物大分子或聚集态结构单元发生舒展并沿纤维轴取向排列,同时伴随着相态以及其他结构特征的变化。牵伸时更多低序区的大分子沿纤维轴向取向,纤维承受外张力的分子链数目增加,从而使纤维的断裂强度显著提高^[8]。

尼龙66聚合物纺制940 dtex工业丝时牵伸比与断裂强力之间的关系如图2所示。由图2可以看出,随着牵伸比的增大,工业丝断裂强力逐渐提高,当牵伸比达到5.9时,断裂强力(度)达到86.6 N($91.93 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$),当牵伸比进一步增大至6.0时,断裂强力(度)达到86.8 N($92.14 \text{ cN} \cdot \text{tex}^{-1}$),但此时纺丝出现断丝,可纺性差。这可能是由于纤维内部的大分子因承受不了强大的拉力而发生滑移和断裂。经反复试验,940 dtex超高强度尼龙66工业丝的牵伸比控制在5.85~5.95时,断裂强力高,可纺性好,废丝率可降至2.8%。

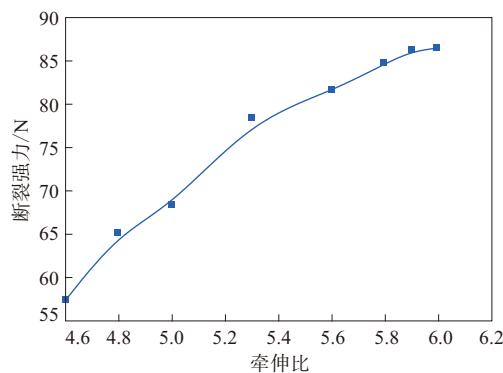


图2 尼龙66工业丝断裂强力与牵伸比之间的关系

2.8 成品性能

经过多次工艺优化,高强度940 dtex尼龙66工业丝已实现连续稳定生产,断裂强度达到91.93

$\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$, 耐热性达到95%, 产品的产率高, 经客户验证使用性能优异, 具体质量指标如下: 线密度 942 dtex, 断裂强力 86.6 N, 断裂强度 91.93 $\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$, 断裂伸长率 19.2%, 干热收缩率 6.2%, 耐热性 95%。

3 结论

(1) 通过改进聚合工艺, 逐级提高聚合物粘度, 尼龙66聚合物纺丝相对粘度提高至83~85, 为纺制高强度尼龙66工业丝提供可靠的材料基础。

(2) 试验得到适宜的纺丝工艺参数如下: 纺丝箱温度 $(300 \pm 1)^\circ\text{C}$, 侧吹风温度 15°C , 侧吹风速度 $0.9 \sim 1.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 上油率 $(1.6 \pm 0.2)\%$, 牵伸温度 $190 \sim 195^\circ\text{C}$, 牵伸比 $5.85 \sim 5.95$ 。

(3) 通过工艺技术优化, 实现了一步法连续聚合、熔体直纺高强度尼龙66工业丝的稳定化生产, 工业丝断裂强度达到91.93 $\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$, 产品性能优异。

参考文献:

- [1] 沈耿亮, 李明. 输送带用织物和骨架材料发展趋势[J]. 橡胶工业, 2016, 63(6): 376-380.
- [2] 李涛, 刘希华. 我国橡胶工业用化纤织物骨架材料的研发与应用[J]. 橡胶工业, 2016, 63(7): 440-444.
- [3] Okano Ryoji. High-strength Polyamide Fiber[P]. USA: USP 5 514 471, 1996-05-07.
- [4] Yildirim Ibrahim. A Yarn Production Method and a Super High Tenacity Acquired with this Method[P]. WO 2014/129991 A1, 2014-08-28.
- [5] Hosomi Hiroaki, Matsuo Teruhiko. High-strength Polyamide Fiber and Its Production[P]. JP: JPN 5 156 513, 1993-06-22.
- [6] 董纪震, 赵耀明. 合成纤维生产工艺学(下册)[M]. 北京: 中国纺织出版社, 1993: 208.
- [7] 柳毅琨. 拉伸热定型对PET-PA/PA6共混纤维结构与性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(3): 9-12.
- [8] 陈莉, 董知之. 不同拉伸比的形状记忆纤维的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(7): 1219-1221.

收稿日期: 2018-09-20

Study on One Step Melt Spinning Process of High Tenacity Nylon 66 Industry Yarn

XIE Qiaoli, XUE Shan

(Shenma Industrial Co., Ltd, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The one step melt spinning process of high tenacity nylon 66 industry yarn was investigated. The relative viscosity of the nylon 66 polymer increased to 83 ~ 85 by stepwise upgrading of the polymerization section. The spinning process parameters optimized were as follows: spinning box temperature $(300 \pm 1)^\circ\text{C}$, quenching air temperature 15°C , quenching air speed $0.9 \sim 1.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, oil loading rate $(1.6 \pm 0.2)\%$, draw temperature $190 \sim 195^\circ\text{C}$, and draw ratio $5.85 \sim 5.95$. The tenacity of nylon 66 industry yarn reached 91.93 $\text{cN} \cdot \text{tex}^{-1}$.

Key words: nylon 66; industry yarn; high tenacity; melt spinning process; one step continuous polymerization; high viscosity polymer

• 国内外动态 •

一种用于橡胶履带的内衬层 由镇江市胜得机械制造有限公司申请的专利(公开号 CN 107557947A, 公开日期 2018-01-09)“一种用于橡胶履带的内衬层”, 涉及的内衬层由芳纶长丝、聚乙烯长丝、涤纶长丝编织而成, 芳纶长丝、聚乙烯长丝、涤纶长丝编织的根数比为3:2:2。其制

备方法为: (1) 3根芳纶长丝、2根聚乙烯长丝、2根涤纶长丝为一组进行混编, 编织时3根芳纶长丝水平排列, 2根聚乙烯长丝、2根涤纶长丝分别相互平行的设置在2根芳纶长丝之间; (2) 将混编后的长丝机织成型即制得产品。该内衬层的韧性好, 可有效延长橡胶履带的使用寿命。

(本刊编辑部 赵 敏)