

涤纶工业丝成形过程中的结构控制

李鑫

(中国纺织科学研究院,北京 100025)

摘要 基于聚酯纤维的结构、性能、工艺的一般关系,对专利文献中的关键工艺和设备研究进展,从聚合物结构控制角度进行了综述。重点阐述了对原料的特性粘数、未拉伸纤维的均匀性(包括条干均匀性、丝束中单根丝均匀性以及每一根丝的截面均匀性)、未拉伸纤维和拉伸工艺中的取向结晶的控制方法和原理。

关键词 涤纶;工业丝;结构;成形过程

中图分类号:TQ 342.29 文献标识码:A 文章编号:0253-9721(2005)01-0116-04

Structure control of polyester industrial yarn during the formation processes

LI Xin

(China Textile Academy, Beijing 100025, China)

Abstract The key progresses in processing and apparatus of polyester industrial yarn production were reviewed in the light of structure controlling during the formation processes according to the relationships of structure-properties-processing. The controlling on intrinsic viscosity of raw material, the irregularities of undrawn yarn, the orientation and crystalline structure of the undrawn and the yarn during the drawing process was illustrated in detail. The irregularity of yarn was characterized by three means at least, which include the mass variations of yarn, the filament diameter variations of the cross-section of yarn, and the orientation and crystallinity variations of each filament cross-section.

Key words polyester; industrial yarn; structure; formation process

当前合纤工业发展的特点之一是产业用纤维产量不断增长。涤纶工业丝今后几年将有一个较大的增长,主要表现在尺寸稳定型(DSP),也称高模量低收缩型(HMLS)等特殊品种和高质量产品的增长上^[1]。自20世纪60年代初美国Goodyear公司开发出涤纶帘子线以来,国外涤纶工业丝的研究开发不断深入,产品性能显著提高,其研究成果见诸于有关专利。目前,我国的涤纶工业丝技术含量和档次相对较低,一些品种已经呈现供过于求的情况,高端产品生产设备和技術仍未实现国产化,对该领域的应用基础研究较为薄弱。

本文以聚酯的结构、性能与工艺的关系为依据,从控制聚合物结构的角度,对涤纶工业丝成形过程中的关键工艺和设备进行了综述。

1 原料

涤纶工业丝用切片比纺织纤维级用切片需要更高的摩尔质量,称为高粘度切片。采用高摩尔质量

切片是涤纶工业丝获得良好物理机械性能的基础,实际应用中用特性粘数表征,通常要求大于1.00 dL/g(苯酚-四氯化碳体系,质量比1:1,25℃)。熔体剪切粘度随摩尔质量的增大按指数增加,因此,高粘度切片在熔融挤出过程中,剪切生热增大,容易造成PET的降解,特性粘数下降值甚至可能超过0.1 dL/g。纺织过程中出现的降解将使材料的强度和抗疲劳性变差^[2]。在实际生产中,除了可以加入一些抗氧化剂(如2,2-二(2-噁唑啉))外,还可以加入一些增塑剂,如2%的二苯氧基乙烷^[3];或在分子链中引入一些起到内增塑作用的共聚单体,最主要的是1,4-双羟乙氧基苯,含量一般为0.5%~1.0%^[4],以保证涤纶工业丝成品的特性粘数至少高于0.85 dL/g。

用作橡胶骨架材料时,为了使帘子线具有抗水解能力,要求端羧基含量应尽量降低,应小于25 mol/t,目前国产切片可以达到小于15 mol/t。二甘醇含量增加将降低PET熔点,即晶区结构的完善

程度下降,这将降低纤维的尺寸稳定性。此外,二甘醇还对成品丝的耐氧化、耐热等性能有不利的影响,通常将其含量控制在 1.2% 以下。

2 纺丝过程中的结构控制

2.1 均匀性控制

涤纶工业丝的均匀性包括:1) 纤维的线密度、断裂伸长等的差异,即通常的条干不匀率;2) 单根丝不匀率,指丝束中每一根丝的直径、双折射或断裂伸长的差异^[5];3) 单根丝径向不匀率,指一根丝自截面中心(芯层)至外缘(皮层或鞘层)的径向上在特性粘数、聚集态结构(结晶和取向)上的差异。

在涤纶工业丝成形过程中,为使分子链充分取向并结晶,以获得高强度高模量,需要尽可能增大拉伸比,制备 DSP 型工业丝时采用的拉伸比达到丝束被完全拉伸时的 97%^[4]。此时,若条干不匀率过大,丝束会断裂;若单根丝不匀率过大,则部分丝会断裂,产生通常所说的“毛丝”;在早期的工业丝生产中^[6],由于设备和工艺的原因,未拉伸丝皮层的取向和结晶较高,一方面限制了拉伸比的提高,最终导致力学性能较差。同时,由于力学性能主要是皮层的贡献,在帘子线加工前后,性能有较大的降低。因此,涤纶工业丝的均匀性成为工业化生产中一个至关重要的问题。

随着摩尔质量的增加,分子链缠结增强,熔体粘度成指数增加,一定程度地抑制了纺程上分子链的解取向,应变诱导结晶更容易发生,表现在未拉伸丝出现结晶的纺速值降低。例如,使 POY 结晶度达到 10%,由低粘度时的大于 4 km/min 纺速降低至高粘度切片时的约 2.5 km/min^[7,8]。这就是微小工艺波动造成较大涤纶工业丝不匀率的结构本质。

普通切片纺丝时,丝的径向温度分布差异很大,这种不均匀性在距离喷丝板越远的地方越明显,在 25 cm 处温差大于 60 °C,在 40 cm 处温差约为 20 °C。涤纶工业丝线密度 83.3 ~ 222 tex,明显高于 5.5 ~ 55.6 tex 的纺织纤维;其未拉伸丝的单丝线密度高于 1 tex,这使来自喷丝板中心部分与边缘部分的丝之间,同一根丝的内部和外部温度差异更大。一旦喷丝板边缘的丝或单根丝的皮层产生取向和结晶,将承受主要的纺程张力,这将降低中心部分或单根丝芯层的取向结晶。因此,这种温度差异将显著影响单根丝不匀率和单根丝径向不匀率。

为此,在涤纶工业丝的生产过程中普遍采用缓冷装置,也称为后加热装置,是指与喷丝板相接的加热器,用以对出喷丝板后的丝束进行加热。缓冷效

果由温度和加热长度综合决定,通常保证气氛温度约为 300 °C 或更高一些。由于丝条温度随距喷丝板的距离增加近似成指数降低,因此缓冷装置长度与纺速有关,通常为 10 ~ 60 cm^[9,10]。提高吹风的温度或不吹风来延长固化时间,也可以降低皮芯差异,这样得到的丝束在同样的双折射下具有更高的最大拉伸比。另一种改善径向不匀率的方法是降低未拉伸丝皮层的特性粘数,如在纺程上增加 3 m 长的热套,温度从 340 °C 逐渐降低至 210 °C,并在加热套下部喷 180 °C 过热水蒸汽,使纤维皮层的 PET 降解,使芯层的特性粘数和双折射高于皮层。芯层和皮层的特性粘数比不低于 1.05,双折射比为 1 ~ 1.15,可以制备出高强度(大于 8.1 cN/dtex)、低收缩(150 °C 时小于 3%)的工业丝^[11]。还可以利用复合纺丝技术得到特有皮芯结构的丝,调节在挤出机和纺丝箱体中的停留时间,使芯层的特性粘数高于皮层,差异为 0.04 ~ 0.003 dL/g,皮层所占的比例为 25% ~ 40%^[12]。

冷却条件涉及到传热和丝束扰动两个方面的作用,它将明显地影响纺丝线上的温度和张力,从而影响纤维的结构和均匀性^[7]。采用环吹风方式可以使丝束均匀冷却。对于采用侧吹风的设备,可以通过喷丝板孔径分布设计,使离出风口近的丝束具有更大的孔径,相邻行的平均孔径之差约为 1%,以降低单根丝不匀率^[13]。为了降低条干不匀率,集束装置的位置要在固化点以下 20 ~ 100 cm 处,过近则容易绕丝,过远则不匀率增加^[2]。

2.2 聚集态结构控制

未拉伸丝的聚集态结构直接影响了随后的拉伸工艺和最终产品的性能。其中,最重要的是要求未拉伸丝中非晶分子链已具有较高的大尺度取向,即分子链具有更高的伸展程度。在接下来的拉伸工艺转变为结晶后,每一根分子链贯穿更多的晶区,晶区作为稳定的物理交联点,使其在较高收缩应力时仍能保持较高的取向,从而得到尺寸稳定型工业丝^[14]。分子链的大尺度取向随纺程张力的提高而增大,表现在 DSC 测定的熔融峰的峰顶温比淬火样品的熔点有所升高,最高可达 16 °C^[8,15]。一般而言,在相同的测试条件下,熔点的差异反映了片晶厚度的差异。对于淬火样品,在 DSC 升温扫描过程中产生的结晶主要是折叠链片晶所组成的球晶,而高应力纺丝条件下样品中存在大量的大尺度取向非晶态,DSC 升温过程中发生结晶转变时形成较厚的片晶。

随着纺程张力的提高,纤维的取向度增加,有利

于制备力学性能优良的工业丝,但纺程张力提高也容易造成径向不匀率,使后续工艺产生毛丝。为此,可以通过在纺程上增加液体浴和高于常压的蒸汽来提高丝的摩擦力,此时可以提高取向而不增加纺程张力^[16,17]。但应控制丝条进入液体浴的方式,避免由于突然进入产生的过大摩擦力,这将使丝条性能变差,主要是使强度和断裂伸长较低而收缩较高。

未拉伸丝的结晶度主要随纺速的增加而增大,在3 km/min 纺速时,密度法结晶度为10%~30%都有报道,4 km/min 纺速时为25%~36%^[9,15]。同时,结晶度也随纺程参数的不同而有所变化,如将缓冷长度降低至原来的1/3时,4 km/min 时结晶度约提高30%,但其经过拉伸工艺后,丝束的强度和热收缩降低,帘子线加工前后的强度保持率由58%降至48%^[15]。此外,还可以通过在纺程上增加热管来调节丝束的性能^[18],其实质是纤维固化后的拉伸。热管温度通常设定为130℃,考虑到空气流动和热传递,丝束的温度与普通拉伸工艺中一道拉伸的温度设定相当。改变热管温度和纺程张力,对丝束结构和性能的影响与拉伸工艺中的规律一致。

3 拉伸过程中的结构控制

拉伸工艺的目的是进一步提高未拉伸丝的取向和结晶,从而赋予成品丝所需的物理机械性能。根据温度场、应力场和初始聚集态结构不同,在拉伸过程中,将会发生分子链的取向、解取向、结晶和不完善晶粒的熔融再结晶等物理过程。

在长度为2 mm的加热区中低速(不高于10 m/min)拉伸和定型时发现,拉伸后分子链大尺度高度取向,热定型时转变为高度取向的伸直链结晶,非晶分子链与晶区构成类似樱状胶束结构。纤维具有优良的物理机械性能,强度大于8 cN/dtex,初始模量大于100 cN/dtex,200℃热收缩小于4%,而且几乎不发生蠕变^[19,20]。在热定型温度下,取向PET以毫秒级尺度转变为结晶,并伴随着一定程度的解取向,减小加热区使温度梯度增大,将其快速加热至结晶温度,将会降低解取向。这种能使丝束快速升温的高梯度的温度场也可以通过红外、激光方式获得,得到的纤维具有更高的韧性或更高的强度^[21,22]。在工业化生产中利用蒸汽喷嘴来实现,采用温度高于300℃的非凝结蒸汽,可制备出尺寸稳定型工业丝,同时避免了强度损失,增加了断裂伸长^[23-25]。

在喂入辊和拉伸辊之间,纤维形变可以在离开喂入辊之前的一两圈开始,同样地,在到达拉伸辊一两圈后停止。显然,拉伸张力一定时,形变的开始和

结束由纤维与辊子的摩擦因数决定,可以通过改变辊子的表面粗糙度来改变形变时间^[26]。形变过程中分子链的运动是应力、温度和应变速率的函数,在较高张力下,适当延长取向时间,将增加分子链粘性形变,降低弹性回复,有利于取向,特别是大尺度取向,从而增强拉伸效果。辊子的表面粗糙度可以用表面凸起的峰顶与峰谷差值来表征。拉伸过程中的不同工艺阶段,对粗糙度的要求也不同。喂入辊、拉伸辊和定型辊的值分别为0.05~0.20 μm,0.89~1.35 μm和1.60~1.96 μm^[25]。降低镀铬辊的中间主要部分的粗糙度后,发现强度降低了0.13 cN/dtex^[27]。

取向时间随纤维的运行速度增加而降低,当喂入辊速度大于3 km/min时,上述方法的效果变得不明显。为了能较大程度的延长取向时间,在喂入辊与拉伸辊之间增加一对换向辊,从而增加拉伸取向的有效时间(长度)^[26,28]。辊子表面的凹凸值为2.5~3.5 μm,换向辊速度为:

$$v_3 = v_1 + (v_2 - v_1) \cdot F$$

其中, v 为辊子的速度;角标1,2和3分别代表喂入、拉伸和换向辊; F 在0.5~1之间调节。早期采用从动式换向辊时,由于摩擦生热造成了丝束缺陷增加,并容易发生丝束断裂。将换向辊改为主动辊后可以有效地解决上述问题。

增加热定型时间可以提高结晶的完善程度,降低纤维的内应力,从而改善纤维的尺寸稳定性。在不降低速度的前提下,可以在定型辊所处热箱中,在两辊之间增加与丝条平行的热板,热辊和热箱的温度高于200℃,延长纤维的热定型时间^[27]。

4 结束语

为了控制涤纶工业丝的结构,需要设计开发新的设备和优化工艺。这既需要深入理解结构与性能的关系,更需要针对工业化生产的实际条件,对一些关键问题,如特定温度场和应力场中分子的运动规律,进行深入的研究。从而为开发出拥有自主知识产权的生产技术和高质量产品奠定基础。

参考文献:

- [1] 周松亮,周维.涤纶工业丝生产与应用[M].北京:中国纺织出版社,1998,14.
- [2] Kazuyuki Y, Yohji K, Mitsuo I, et al. Polyester fiber ...the production thereof [P].美国专利,US 4827999,1989-03-09.
- [3] William A C, Alberto E M. High strength polyethylene terephthalate yarn [P].美国专利,US 3216187,1963-11-09.
- [4] Richard M O, John E H, Donald L B, et al. Process for manufacturing

- polyethylene terephthalate industrial yarn [P]. 美国专利 , US 5102603 ,1992 - 04 - 07 .
- [5] 孙琳 .涤纶丝束不匀对牵伸的影响[J]. 纺织标准与质量 ,2001 (5) :25 - 26 .
- [6] Herbert L D , Michael L J , Herman L L , et al . Polyester yarn of high strength possessing an unusually stable internal structure[P]. 美国专利 , US 4101525 ,1978 - 01 - 18 .
- [7] 高绪珊 , 吴大诚等 . 纤维应用物理学[M]. 北京 : 中国纺织出版社 ,2001 .257 .
- [8] Charles J N , Jayendra H B , Peter B Rim , et al . Process of making dimensionally stable polyester yarn for high tenacity treated cords[P]. 美国专利 , US 5630976 ,1997 - 03 - 20 .
- [9] 长尾正康 , 长栋惠士 , 熊川四郎 . 热尺寸稳定性优异的聚酯纤维制造法[P]. 日本专利 , 特开平 6 - 313211 ,1994 - 11 - 08 .
- [10] Isoo S , Kotaro F , Hajime A , et al . Polyester multifilament yarn and process for producing thereof[P]. 美国专利 , US 4491657 ,1985 - 01 - 01 .
- [11] 小川 达也 , 牧野 彦 行 . 高强度低收缩率聚酯纤维[P]. 日本专利 , 特开平 5 - 311513 ,1992 - 05 - 01 .
- [12] Henricus H W F , Karl A W . Process for the manufacture of polyester industrial yarn[P]. 美国专利 , US 4867925 ,1989 - 09 - 19 .
- [13] Gibbon J D , Porter H K . Improved process for high stress spinning of polyester industrial yarn[P]. 欧洲专利 , EP 0581238 ,1993 - 07 - 28 .
- [14] 李鑫 . 轮胎用聚酯工业丝的性能研究[J]. 橡胶工业 ,2004 ,51 (9) :537 - 540 .
- [15] Shiro K , Kazuyuki Y . Polyester fiber[P]. 美国专利 , US 4690866 ,1987 - 09 - 01 .
- [16] Kunihiko U , Katsumi H , Nobuyuki K . Method for producing thermoplastic synthetic yarn[P]. 美国专利 , US 5019316 ,1991 - 05 - 28 .
- [17] Wu G , Zhou Q , Chen J Y , et al . The effect of a liquid isothermal bath in the thread line on the structure and properties of poly(ethylene terephthalate) fibers[J]. J Appl Polym Sci ,1995 ,55 :1275 - 1289 .
- [18] 钱明球 , 韩玉平 , 张黎 , 等 . 热管纺高模低缩涤纶工业丝的研究[J]. 合成技术及应用 ,1999 ,14(4) :10 - 13 .
- [19] Kunugi T , Suzuki A , Hashimoto M . Preparation of high modulus and high strength poly(ethylene terephthalate) fiber by zone annealing[J]. J Appl Polym Sci ,1981 ,26 :213 - 221 .
- [20] Suzuki A , Nakamura Y , Kunugi T . Microstructure and mechanical properties of hot air drawn poly(ethylene terephthalate) fibers[J]. J Polym Sci Polym Phys ,1999 ,37 :1703 - 1713 .
- [21] William N R , James I B , Ian C T . Process for preparing high strength polyamide and polyester filamentary yarn[P]. 美国专利 , US 4113821 ,1978 - 09 - 12 .
- [22] 李元杰 , 李鑫 , 崔宁 , 等 . 二氧化碳激光辐照拉伸纤维形变机理研究进展[J]. 合成纤维工业 ,2003 ,26(3) :27 - 30 .
- [23] Maxwell C H . Continuous spin-draw polyester process[P]. 美国专利 , US 4251481 ,1981 - 02 - 17 .
- [24] Johannes P M . Manufacture of unique polyethylene terephthalate fiber[P]. 美国专利 , US 3966867 ,1976 - 06 - 29 .
- [25] Hugh H R , James G N . Process for high speed , multi-end polyester high performance tire and industrial yarn [P]. 美国专利 , US 4851172 ,1989 - 01 - 25 .
- [26] Hans L . Process and device for producing industrial polyester yarn [P]. 美国专利 , US 6115893 ,1997 - 12 - 12 .
- [27] James G N . Production of high tenacity , low shrink polyester fiber [P]. 美国专利 , US 5277858 ,1994 - 01 - 11 .
- [28] Gunter K , Dietmar W , Ludger T . Process for spin-stretching of high strength technical yarns[P]. 美国专利 , US 4461740 ,1984 - 01 - 24 .