

高强度高模低收缩涤纶工业长丝的研发

王君毅

(浙江海利得新材料股份有限公司, 浙江 海宁 314419)

摘要:介绍高强度高模量低收缩(HMLS)涤纶工业长丝的生产工艺,通过调整和优化工艺,提高聚酯切片的特性粘度,改善分子结构,生产出了二代和三代 HMLS 涤纶工业长丝。研究了 HMLS 涤纶工业长丝在高温受热条件下物理性能的变化。与一代 HMLS 涤纶工业长丝相比,三代 HMLS 涤纶工业长丝的耐热性能提高,热强损失降低。

关键词:涤纶工业长丝;聚酯帘布;耐热性能;物理性能

中图分类号:TQ340.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)10-0609-06

涤纶工业长丝具有初始模量高、强度大、耐疲劳性能好、尺寸稳定性优异等性能特点,被广泛应用于制作子午线轮胎帘布、机械橡胶制品、绳、网、吊索(带)、安全带等领域。其中,用高模量低热收缩(HMLS)涤纶工业长丝生产的聚酯帘布已逐步替代锦纶帘布,成为半钢子午线轮胎的主要骨架材料。

2003 年 10 月,我公司引进了日本东丽公司年产 4 000 t 的 HMLS 涤纶工业长丝生产线并投产,是国内内资企业最早生产 HMLS 涤纶工业长丝的企业。截止 2012 年年底,我公司 HMLS 涤纶工业长丝的年产量达到了 45 000 t,并且掌握了拥有自主知识产权的 HMLS 涤纶工业长丝生产工艺。

随着我国汽车工业的迅猛发展,尤其是家用汽车的日益普及,对半钢子午线轮胎的需求量也日益提高(2010 年,我国半钢子午线轮胎的产量已经突破 2 亿条),同样对轮胎的性能和质量要求也越来越高。同时随着人们对节能、低碳排放的重视,轮胎制造商更加注重绿色环保轮胎的开发,这就对半钢子午线轮胎的骨架材料提出了更高的强度、机械稳定性和热稳定性要求,即对作为半钢子午线轮胎中的主要骨架增强材料——HMLS 聚酯帘布提出了新的要求,以此类推,HMLS 涤

纶工业长丝也面临着升级换代。

在提高纤维强力的基础上,同时保持着优异的机械稳定性和热稳定性,从而避免 HMLS 涤纶工业长丝在帘布浸胶和轮胎硫化过程中过多的热强损失,以及保持轮胎使用中良好的尺寸稳定性。本工作对 HMLS 涤纶工业长丝在高温受热条件下强度等物理性能变化方面问题进行研究。

1 HMLS 涤纶工业长丝的生产工艺流程

HMLS 涤纶工业长丝的生产工艺流程示意图 1。

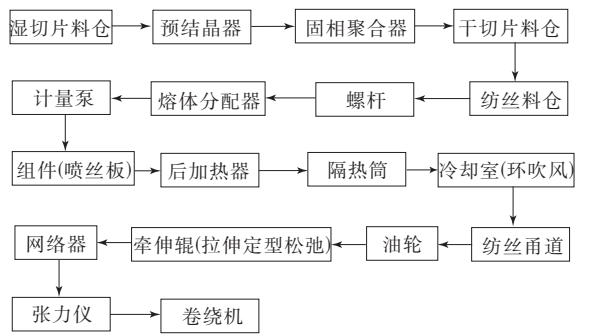


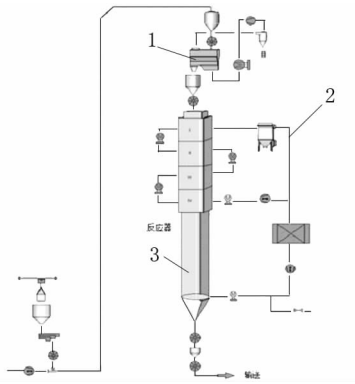
图 1 HMLS 涤纶工业长丝的生产工艺流程示意

1.1 固相聚合工艺流程

固相聚合工艺装备主要由湿切片料仓、预结晶器、固相聚合器、干切片料仓、氮气循环及净化系统组成,其一段式流程(年产 1 万~3.5 万 t)示意图 2。

湿切片通过气体输送装置输送至湿切片料

作者简介:王君毅(1983—),男,浙江海宁人,浙江海利得新材料股份有限公司工程师,主要从事涤纶工业长丝的研发与生产工作。



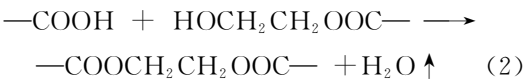
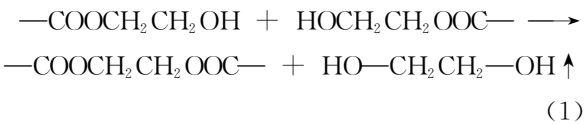
1—预结晶器；2—氮气循环和净化系统；3—固相聚合器。

图2 固相聚合工艺一段式流程示意

仓,然后再输送至预结晶器。切片在预结晶器中利用热空气结晶,然后利用旋转喂料器输送到固相聚合塔进行固相聚合。

预结晶的切片从固相聚合塔顶部移动到底部,在这一过程中,切片与从固相聚合塔底部进入的热氮气接触,进行固相聚合反应。影响聚合反应最重要的因素包括操作温度、切片在固相聚合塔中的停留时间及氮气纯度。

固相聚合主要发生的反应包括脱乙二醇和脱水,其反应方程式如下:

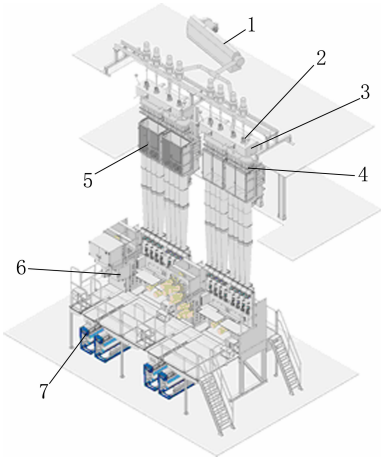


1.2 直接纺丝牵伸和卷绕工艺流程

日本东丽公司和 TMT 公司的纺丝牵伸和卷绕设备用于生产 HMLS 涤纶工业长丝,每套设备包括螺杆挤压机、计量泵、纺丝箱体、组件(喷丝板)、后加热器、隔热筒、冷却室、牵伸设备(牵伸辊)、网络器、卷绕机等零部件。纺丝设备装置如图3所示。

干切片通过自身重力作用输送到纺丝设备的螺杆挤压机中,并在挤压机中熔融。挤压机内的熔体通过熔体分配管输送到安装在纺丝箱体底座内的计量泵中。然后熔体经纺丝组件过滤,并从喷丝板的喷丝孔中挤出。

经过后加热器,在冷却室(环吹风)中被空调



1—螺杆挤压机；2—计量泵；3—纺丝箱体；4—后加热器；
5—冷却室；6—牵伸设备；7—卷绕机。

图3 纺丝设备装置

风固化并形成连续的长丝。丝束经冷却室冷却后直接经过纺丝甬道到达卷绕设备。

固化后,丝束需经上油辊上油,上油后的丝束到达卷绕设备,在卷绕设备里丝束通过特殊设计的热牵伸辊表面,多股丝束被同时牵伸为原长的几倍。热牵伸辊的温度应能精确控制。多级牵伸(包括松弛)是该工艺的特点之一。这可使丝束在牵伸过程中断裂的可能性达到最小化。牵伸辊的表面经特殊处理,以确保牵伸辊之间丝束牵伸的稳定进行。

另外,为保证纺丝的稳定进行,需安装几种特殊的空气导丝器。最后,牵伸后的丝束被卷绕机卷成需要的丝饼,卷绕机可自动切换。

2 一代与二代 HMLS 涤纶工业长丝性能比较

2.1 物理性能

一代 HMLS 涤纶工业长丝的强度偏低,热稳定性较差,已经无法满足聚酯帘布产品不断更新的发展要求。在原生产技术的基础上,对工艺进行改良。提高拉伸倍率和降低纺丝温度会产生大量的断头,从而影响生产效率。为了控制纺丝断头数量,采取降低纺丝速度、提高拉伸倍率的办法研发生产二代 HMLS 涤纶工业长丝。一代与二代 HMLS 涤纶工业长丝的物理性能对比如表1所示。

从表1可以看出,与一代HMLS涤纶工业长

表 1 一代与二代 HMLS 涤纶工业长丝的物理性能对比

项 目	一代	二代
纺丝速度/(m·min ⁻¹)	5 600	5 000
纤密度/dtex	1 160	1 160
断裂强力/N	83.1	87.8
断裂伸长率/%	14.0	12.5
强度/(cN·dtex ⁻¹)	7.16	7.57
4.0 cN·dtex ⁻¹ 定负荷伸长率/%	5.6	5.7
干热收缩率 ¹⁾ /%	3.0	3.2
尺寸稳定性指数/%	8.6	8.9

注:1)测试条件为 177℃×10 min×0.05 cN·dtex⁻¹。
丝相比,二代 HMLS 涤纶工业长丝的断裂强力较大,但尺寸稳定性较差。

2.2 耐热性能

分别对一代和二代 HMLS 涤纶工业长丝施加 0.05 cN·dtex⁻¹ 的负荷,然后分别在 200,215 和 230℃ 的烘箱内放置 1 h,取出后测试断裂强力,其对比数据如表 2 所示。

表 2 一代和二代涤纶工业长丝在 200,215 和 230℃ 的烘箱内放置 1 h 后的断裂强力 N

温 度/℃	一代	二代
常温	83.1	87.8
200	80.4	82.7
215	75.6	77.7
230	70.4	71.6

从表 2 可以看出,与一代 HMLS 涤纶工业长丝相比,二代 HMLS 涤纶工业长丝不同温度老化后的断裂强力均较大。但在 230℃ 下老化 1 h 后,一代和二代 HMLS 涤纶工业长丝的断裂强力保持率分别为 84.7% 和 81.5%,二代 HMLS 涤纶工业长丝的断裂强力损失明显,一代 HMLS 涤纶工业长丝的稳定性的比二代好。

说明单纯通过调整纺丝工艺(降低纺丝速度,提高拉伸倍率)生产的产品,其性能指标已经无法达到对新型 HMLS 涤纶工业长丝指标的要求(强度更高,尺寸稳定性和热稳定性更好)。因此,必须通过提高原料(PET 增粘切片)的相对分子质量来解决这一问题。

3 工艺调整

3.1 固相聚合切片粘度控制

固相聚合是生产高粘度、低羧基含量聚酯切

片的重要方法之一。它是将特性粘度为 0.60~0.70 dL·g⁻¹ 的聚酯切片在真空或惰性气体保护条件下加热到 200~240℃ 进行固相聚合,使聚酯切片的特性粘度提高到 1.00~1.10 dL·g⁻¹ (国标法)。

采用日本东丽公司特性粘度测试方法测出的结果为国标法测试结果的 1.15 倍。分别采用日本东丽公司和国标测试方法测得的聚酯切片特性粘度分别为 1.35 和 1.18 dL·g⁻¹。

我公司引进了屋脊式固相聚合装置,在固相聚合装置中形成自上而下的温度梯度,使切片受热更均匀充分,防止因切片反应不充分,在纺丝时形成皮形结构,从而影响拉伸效率。同时逐步改良固相聚合工艺,采用高温大风量的工艺条件,让聚酯的低分子端羟基和羧基被活化,使低分子链间逐步发生链增长反应,最终生产的切片特性粘度达到 1.18 dL·g⁻¹ 以上(国标法)。

充分反应和不充分反应切片如图 4 所示。



图 4 充分反应和不充分反应切片

从图 4 可以看出:反应充分的切片,颗粒饱满;反应不充分的切片,颗粒有凹陷。反应充分增粘切片的特性粘度高,末端羧基含量低,热稳定性能好。另外,在纺丝生产过程中,工业长丝易受热

降解,因而要求工业用长丝大分子中的羧基含量愈低愈好。表 3 所示为湿切片羧基含量与增粘切片特性粘度的关系。

表 3 湿切片羧基含量与增粘切片粘度的关系

项 目	湿切片 A	增粘切片 A	增粘切片 B
羧基含量/(mol·t ⁻¹)	25.5	13.0	9.5
特性粘度/(dL·g ⁻¹)	0.675	1.050	1.180

3.2 纺丝粘度控制

在熔体制备过程中会产生水解、热裂解和氧化降解,导致聚酯大分子链断裂,影响可纺性。降解反应随着温度的升高和熔体停留时间的延长而明显加剧。纺丝过程中可采用测定含油丝粘度差(干切片的特性粘度与上油的卷绕丝特性粘度之差)的方法来表征纺丝过程中聚酯大分子的降解反应,尽量将降解反应减少到最低程度,提高含油丝粘度。

在日常的生产中,一个产品的工艺(纺丝温度和熔体停留时间)调整范围具有一定局限性。而一味降低螺杆各区温度会影响切片的熔融状况,产生大量的毛丝和断头。因此,通过采用提高干切片粘度的方法来提高含油丝粘度,以提高丝的可纺性。

1100dtex/240f 规格涤纶工业长丝在相同的生产工艺条件下,其干切片特性粘度与含油丝特性粘度的关系如图 5 所示。

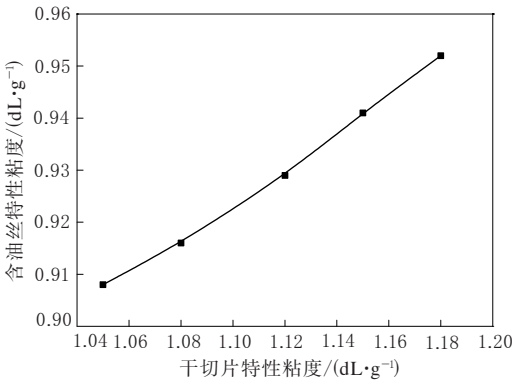


图 5 干切片特性粘度与含油丝特性粘度的关系

常规 HMLS 涤纶工业长丝的含油丝特性粘度一般控制为 0.91~0.93 dL·g⁻¹。而通过提高干切片的特性粘度至 1.18 dL·g⁻¹后,生产 HMLS 涤纶工业长丝的含油丝特性粘度可以提

高到 0.95 dL·g⁻¹以上。

4 一、二、三代 HMLS 涤纶工业长丝性能比较

4.1 物理性能

通过提高含油丝特性粘度,降低羧基含量,生产了第 3 代 HMLS 涤纶工业长丝,其物理性能与一代和二代的对比如表 4 所示。

表 4 一代、二代和三代涤纶工业长丝的
物理性能对比

项 目	一代	二代	三代
含油丝特性粘度/(dL·g ⁻¹)	0.915	0.918	0.952
含油丝羧基含量/(mol·t ⁻¹)	22.7	22.9	19.9
纺丝速度/(m·min ⁻¹)	5 600	5 000	5 900
纤密度/dtex	1 160	1 160	1 160
断裂强力/N	83.1	87.8	87.6
强度/(cN·dtex ⁻¹)	7.16	7.57	7.55
断裂伸长率/%	14.0	12.5	14.1
4.0 cN·dtex ⁻¹ 定负荷伸长率/%	5.6	5.7	5.5
干热收缩率 ¹⁾ /%	3.0	3.2	2.9
尺寸稳定性指数/%	8.6	8.9	8.4

注:同表 1。

通过提高含油丝特性粘度,三代 HMLS 涤纶工业长丝的断裂强力比一代 HMLS 涤纶工业长丝明显增大,断裂伸长率比二代 HMLS 涤纶工业长丝明显增大,而且提高纺速后,产品的尺寸稳定性较前两代更好。同时,纺丝断头也很稳定,没有明显增加的趋势。从实验室的强伸仪 S-S 曲线上也能看出明显的区别(见图 6~8)。

从图 6~8 可以看出,三代 HMLS 涤纶工业长丝的断裂强力和断裂伸长率更大,其强伸仪 S-S 曲线在断裂前的拉伸平台区更长。这是由于三

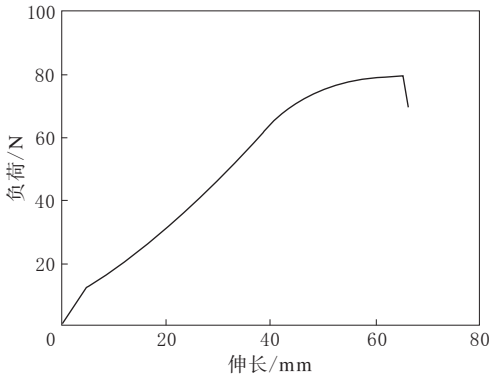


图 6 一代 HMLS 涤纶工业长丝的强伸仪 S-S 曲线

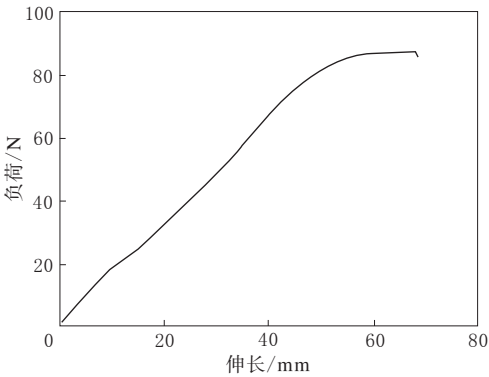


图 7 二代 HMLS 涤纶工业长丝的强伸仪 S-S 曲线

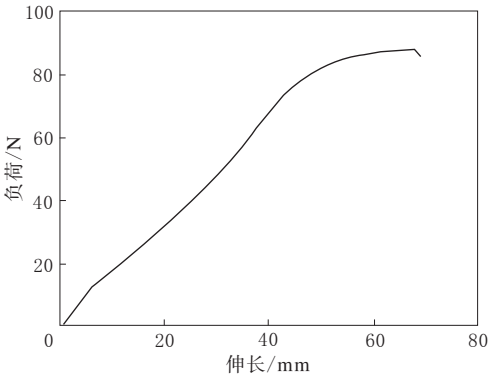


图 8 三代 HMLS 涤纶工业长丝的强伸仪 S-S 曲线

代 HMLS 涤纶工业长丝含有油丝的粘度较大和结晶度更高的原因。

4.2 耐热性能

对一代、二代和三代 HMLS 涤纶工业长丝施加 $0.05\text{ cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$ 的负荷,分别在 200,215 和 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内放置 1 h,取出后测试断裂强力,其数据比较如表 5 所示。

表 5 一代、二代和三代 HMLS 涤纶工业长丝在 200, 215 和 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内放置 1 h 后的性能

项 目	一代	二代	三代
含油丝特性粘度/ $(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	0.915	0.918	0.952
断裂强力/N			
常温	83.1	87.8	87.6
$200\text{ }^{\circ}\text{C}$	80.4	82.7	84.7
$215\text{ }^{\circ}\text{C}$	75.6	77.7	81.4
$230\text{ }^{\circ}\text{C}$	70.4	71.6	75.4

从表 5 可以看出:三代 HMLS 涤纶工业长丝的含油丝粘度较大,其 215 和 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化后的断裂强力均高于一代和二代涤纶工业长丝;在 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h 后,一代、二代和三代涤纶工业长丝

的断裂强力保持率分别为 84.7% , 81.5% 和 89.0% ,三代涤纶工业长丝的强力保持率更大,说明其耐热性能更好。

5 帘布性能

浸胶工艺控制的关键是三“T”,即温度、张力和时间,这 3 个因素是影响帘布成品质量的关键因素,且 3 个因素之间是相互影响的,在工艺参数的选择上要根据最终帘线的断裂强力、定负荷伸长率、干热收缩率、与橡胶的粘合强度等来综合平衡。

帘布的断裂强力直接影响轮胎的性能。在生产过程中,白坯布的强力会随着温度的升高而下降,特别是在浸胶机的牵伸区和定型区,温度控制在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,强力损失明显,即为热强损失。

将一代、二代、三代 HMLS 涤纶工业长丝产品织成白坯布,测试断裂强力,通过同一浸胶条件后测试帘布的断裂强力,表 6 所示为浸胶前后

表 6 一代、二代和三代涤纶工业长丝
浸胶前后的强力保持率对比

项 目	断裂强力/N		强力保持率/%
	白坯布	浸胶帘布	
一代涤纶工业长丝			
1 次	151.5	148.7	98.2
2 次	151.5	149.1	98.4
3 次	151.5	148.6	98.1
4 次	151.5	147.6	97.4
5 次	151.5	148.3	97.9
平均值	151.5	148.5	98.0
二代涤纶工业长丝			
1 次	155.0	149.8	96.6
2 次	155.0	149.1	96.4
3 次	155.0	147.5	95.2
4 次	155.0	150.5	97.1
5 次	155.0	151.9	98.0
平均值	155.0	149.8	97.1
三代涤纶工业长丝			
1 次	155.4	154.4	99.4
2 次	155.4	155.4	100.0
3 次	155.4	155.7	100.2
4 次	155.4	155.0	99.7
5 次	155.4	154.6	99.5
平均值	155.4	155.0	99.7

注:一代、二代和三代含油丝特性粘度分别为 0.915,0.918 和 $0.952\text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

HMLS 涤纶工业长丝的断裂强力数据。

从表 6 可以看出,采用含油丝特性粘度较高的三代 HMLS 涤纶工业长丝所织白坯布的耐热性能比一代和二代 HMLS 涤纶工业长丝更好,其浸胶帘布的断裂强力较大,强力保持率也较大。

6 结语

通过调整和优化工业长丝生产工艺提高聚酯切片的粘度,改善分子结构,生产出了新一代具有较大断裂强力、较好耐热性能和较小热强损失的高模低收缩涤纶工业长丝。

第 7 届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Study on Polyester Filament with High Tenacity,
High Modulus and Low Shrinkage

WANG Jun-yi
(Zhejiang Hailide New Material Co.,Ltd,Haining 314419,China)

Abstract: The production process of high tenacity,high modulus and low shrinkage (HMLS) polyester filament was introduced. Through adjusting and optimizing the process,the intrinsic viscosity of polyester chip increased,the molecular structure was improved,and the second and third generations of HMLS polyester filament were produced. The change of physical properties of HMLS polyester filament under high temperature condition was investigated. Compared with the first generation HMLS polyester filament,the heat resistance of the third generation filament was improved,and the heat stress loss decreased.

Key words: polyester filament;polyester ply;heat resistance;physical property

普利司通 2014 上半年
净收益近 14 亿美元

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 8 月 11 日报道:

普利司通公司公布,截至 2014 年 6 月 30 日,其 2014 年上半年净销售额为 1.7 万亿日元,净利润为 1 420 亿日元。其 2013 年上半年净销售额近 1.7 万亿日元,净利润为 1 170 亿日元。

基于 2014 年 6 月 30 日的汇率,2014 年上半年普利司通登记的净销售额为 172 亿美元,净利润近 14 亿美元。其收益销售比为 8.3%。

普利司通公司的营业收入同比上升了 17%,从 1 903 亿日元升至 2 231 亿日元。普利司通公司表示,由于美国消费支出的增加,其经济持续逐步复苏,且欧洲的经济也出现复苏的迹象,但总的来说,许多海外市场的经济复苏依然疲软。日本由于经济和货币政策,其经济也出现逐渐复苏的迹象。

在轮胎领域,普利司通致力于通过在全球范

围内推出具有吸引力的新产品增强销售势头,强化战略产品,提高基础竞争力,如优化规格,并对每个地区的需求波动做出快速反应。

表 1 所示为 2012 和 2013 年上半年普利司通的净销售额和营业收入。

表 1 2012 和 2013 年上半年普利司通的
净销售额和营业收入数据 亿日元

年 份	净销售额	营业收入
2013	14 690	2 020
2012	14 480	1 732

与 2013 财政年度上半年相比,普利司通公司在北美洲的轿车轮胎和轻型载重轮胎的销售量均稳步上升,载重轮胎的销售量同比大幅增长。

普利司通公司 2014 财政年度的目标净收益为 2 930 亿日元,净销售额为 3.6 万亿日元。与 2013 财政年度相比,预计分别增长 45%和 2%。预计营业收入将增长 8%,达到 4 750 亿日元。

(肖大玲摘译 吴淑华校)