锦纶66连续聚合与固相增粘聚合工艺的比较

吴 齐,赵晓杰

(平顶山神马帘子布发展有限公司,河南 平顶山 467000)

摘要:对比分析锦纶66连续聚合与固相增粘聚合工艺、主要生产设备和工艺管理。连续聚合工艺稳定,产品质量较易控制,但工艺路线长、生产设备多,工艺联动控制难度大,产品改性灵活性较低。固相增粘聚合工艺自动化程度高、劳动强度小、操作简单、环境友好、生产比较灵活、产品差异化程度高,但投资较大,产品均一性不佳。采用两种聚合工艺生产锦纶66过程中均要严格控制粘度、含水率等指标,并防止凝胶脱落。

关键词:锦纶66;连续聚合;固相增粘聚合;聚合工艺

中图分类号:TQ340.42;TQ340.6

文章编号:2095-5448(2023)07-0342-03

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.07.0342

OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

锦纶66是合成纤维中发展最早、性能优异的品种,由己二酸与己二胺通过缩聚反应形成一种半透明或不透明的乳白色热塑性树脂,可用于生产民用丝、工业丝、地毯丝,进而制作针织品、轮胎帘线、滤布、绳索、渔网等产品,经过加工还可制成弹力锦纶,生产民用仿真丝制品、泳衣、球拍及地毯等产品^[1-3]。锦纶66具有强度高、弹性好、耐磨、耐酸碱和尺寸稳定性好等优点,在工业制造、电子信息等领域应用前景良好^[4-5]。

20世纪60年代,我国开始生产锦纶66,经过多年发展,我国锦纶66的生产能力不断提高。1998年,锦纶66及其制品列入国家重点发展产业目录,其市场呈现良好的发展势头^[6]。锦纶66的需求处于持续增长状态,与国外相对成熟的产业相比,国内锦纶66市场竞争趋于激烈^[7]。

生产高质量的锦纶66需要粘度适宜的锦纶66聚合物,其获得途径主要有连续聚合和固相增粘聚合两种方式。本工作对比分析了锦纶66两种聚合方式的工艺流程、原理、优缺点、主要生产设备和工艺管理,可为锦纶66的生产管控提供参考。

作者简介:吴齐(1993—),女,河南周口人,平顶山神马帘子布发展有限公司工程师,硕士,主要从事骨架材料生产工艺管理工作。

E-mail:wuqi0911@163.com

1 两种聚合方式的工艺对比

1.1 连续聚合工艺

锦纶66连续聚合工艺流程如图1所示。

图1 锦纶66连续聚合工艺流程

锦纶66连续聚合基本工艺如下:将盐储槽内的锦纶66盐溶液分批送入计量槽,定量加入各种稳定剂,制成的锦纶66盐溶液混合均匀后,分批加入计量槽下方的第二中间槽中;再由输送泵将锦纶66盐溶液送入盐过滤器、盐预热器,连续供给浓缩槽;在浓缩槽内将盐溶液中的水分大量蒸发,达到聚合反应的规定浓度,然后用输送泵通过预热器,输送到三段式反应器;反应器第一、二段以脱水为主,第三段以缩聚反应为主,反应器内盐溶液

在高温、高压下发生脱水和预缩聚,可获得含水率为10%的预聚合物;将制得的预聚合物用输送泵连续供给闪蒸器,闪蒸器内的压力持续减小至接近大气压,使预聚合物中的溶解水迅速分离;接着将闪蒸器内的预聚合物连续向前聚合器输送,把从闪蒸器中分离出来的水分在大气压下除去,进一步提高预聚合物的聚合度;之后用输送泵把得到的聚合物送入后聚合器,在减压条件下除去聚合物中残留的水分和进一步聚合所产生的水,从而获得适于纺丝的高粘度聚合物。

1.2 固相增粘聚合工艺

锦纶66固相增粘聚合工艺流程如图2所示。

图2 锦纶66固相增粘聚合工艺流程

锦纶66固相增粘聚合基本工艺如下:将锦纶66湿切片通过回转阀输送机送至湿切片料仓和置换料仓,在置换料仓中切片,经过3次真空/氮气置换处理,然后经过缓冲料仓定量连续不断送入反应器。整个干燥系统使用氮气为传热介质,切片自反应器顶部进入反应器,自上向下靠自重流动,热氮气与切片呈逆流接触进行热交换。干燥后的热切片在反应器底部与冷氮气逆流接触,从而快速冷却;干切片冷却后通过回转阀输送机连续输送至成品料仓。其中,反应器内没有物料滞留时间的偏差,不会发生物料和气体的短路流动,切片在反应器中有较长的停留时间,可保证最佳的聚合质量。

锦纶66切片在熔融状态下极易水解(即使有微量水分存在,也会加速水解反应的进行),使相对分子质量和相对粘度降低,粘度太低或局部粘度不均匀都会对纺丝成形带来不利影响,同时,水在高温下极易气化,而在螺杆挤出纺丝时水蒸气的排出十分困难,这部分水蒸气与纺丝熔体混合,使纺丝成形时产生气泡,切片拉伸时容易断裂^[8]。而固相增粘干燥可以将含水率较高的湿切片经干燥后达

到预期要求。

固相增粘干燥主要包含2个同时进行的过程:一是热氮气将热量传递给湿切片,使湿切片表面的水分吸热并蒸发;二是水分从切片内部迁移至表面,再进入干燥氮气中。因此固相增粘实质上是传热和传质同时进行,干燥前期主要去除切片中的非结合水,干燥后期切片内部水与大分子结合的氢键被破坏,结合水从切片内部慢慢向表面迁移并被除去。

1.3 两种聚合工艺的优缺点

连续聚合工艺的优点为工艺稳定、产品质量易于控制。其缺点为工艺路线长、生产设备多、工艺联动控制难度大、产品改性灵活性较差。

固相增粘聚合工艺的优点为自动化程度高、劳动强度小、操作简单、环境友好、生产比较灵活、可以根据市场需求调节生产、产品差异化程度高、干燥方式先进。其缺点为投资较大,由于反应器直径大,切片径向流速差异大,产品均一性不佳。

2 两种聚合方式的生产设备

锦纶66连续聚合工艺的生产设备较多,主要设备如下:浓缩槽,为带夹套的蛇管立式圆筒搅拌槽,通过蛇管加热使盐溶液浓缩;反应器,为U型卧式异径反应器,分为3段,每段独立加热,第3段设有同心圆整流板;闪蒸器,为卧式圆槽,下部盛有不流动的联苯,联苯浸没加热循环联苯蛇管,在不流动的联苯上方为3段异径物料蛇管;前聚合器和后聚合器,其上部均为圆筒形,下部均为圆锥形立式反应器,锥体部有带式搅拌机,直接与排料螺杆相连。除主要设备外,还有联苯系统、温水系统等。

锦纶66固相增粘聚合工艺的主要设备为反应器,为一台逆流柱状塔式容器。前段为干燥或增粘工序,可除去锦纶66切片中的水分或提高切片的特性粘度。同时包含输送系统、切片冷却系统、氮气净化系统和氮气循环系统等。输送系统贯穿整个过程,其中切片从投料站至置换料仓使用压缩空气为动力,从反应器至成品料仓使用压缩氮气为动力,氮气为惰性气体,在温度较高的情况下可避免切片氧化。切片冷却系统使用冷冻水冷却氮气,冷氮气在反应器底部以逆流方式与切片接触,将热量从上部带出,从而达到冷却切片的目的。氮气净化系统采用冷冻水喷淋方式除去增粘反应中产生的

低聚合物等杂质。氮气循环系统是闭环回路,从反应器出来的含湿氮气经过除尘、除氧和洗涤等处理后重复使用,系统自动补加氮气以保持压力恒定。

与连续聚合工艺相比,固相增粘工艺生产设备少,工艺流程简单,联动控制灵活。

3 两种聚合方式的工艺管理

锦纶66连续聚合工艺管理需要关注各设备的液位、温度和压力等参数,生产过程中要保证聚合体系的粘度、含水率、胺基和羧基含量在要求范围内,通过现场定期巡查及中央控制室调控防止连续聚合中凝胶脱落、瞬间停电、真空波动、液位异常等事故的发生,从而减小生产损失,提升产品质量。

锦纶66固相增粘聚合工艺管理需要关注氮气纯度、流量、干燥时间、露点温度、系统压力、氧含量、粉尘量等参数,生产过程中也要保证粘度、含水率在要求范围内,并且要定期及时清理粉尘,避免氮气中夹杂的粉尘进入切片而影响产品质量。特别要注意系统压力波动,防止切片堵塞管路及喷淋水倒吸入物料输送系统。

值得注意的是,锦纶66是极易分解的聚合物,通过热裂解和氧化发生桥接反应会形成凝胶。正常的聚合物完全溶解于甲酸等溶剂,而凝胶既不溶解又不熔化,其进入聚合物会形成丝的失透现象,导致抽丝性能和延伸性能下降。因此无论是

连续聚合还是固相增粘聚合工艺,生产中均应防止凝胶脱落。

4 结语

我国锦纶产业正处于高速发展阶段,消费量不断增长,需要不断提高技术水平,开发高附加值产品。了解连续聚合和固相增粘两种聚合工艺的差异,有助于提高锦纶66质量,增强国内产品的市场竞争力。

参考文献:

- [1] 李伟斌,孟迎,韩艳辉.我国锦纶66的产业化现状及发展建议[J].合成纤维,2021,50(8):1-3.
- [2] 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.
- [3] 谢巧丽,薛山.一步法熔体直纺高强度尼龙66工业丝工艺研究[J].橡胶工业,2019,66(3):221-224.
- [4] 王棒棒,锦纶66盐固相聚合过程、机理及产物结晶结构研究[D].郑州:郑州大学,2019.
- [5] 陈华义,张玉忠.两种锦纶66聚合反应工艺的比较[J].化工设计通讯,2018,44(4):71.
- [6] 李春丽.尼龙66产业的历史与发展之我见[J].价值工程,2014,33(6):30-32.
- [7] 王佳臻,蒯平宇,刘慧敏,等.国内尼龙6、锦纶66产业的发展现状[J].合成纤维,2021,50(3):8-11.
- [8] 孟庆夫,胡翱翔,刘成家,等.锦纶66切片连续干燥工艺探讨[J].合成纤维,2013,42(4):38-40.

收稿日期:2023-03-17

Comparison between Continuous Polymerization and Solid State Polycondensation Process of Nylon 66

WU Qi, ZHAO Xiaojie

(Pingdingshan Shenma Cord Fabric Development Co., Ltd, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The process, production equipment and process management of continuous polymerization and solid state polycondensation process of nylon 66 were compared and analyzed. The continuous polymerization process was stable, the product quality was easy to control, but the process route was long with a lot of equipment, causing difficulties in the process linkage control and low product modification flexibility. In contrast, solid state polycondensation process had high degree of automation, low labor intensity, simple operation, flexible and environmentally friendly production, and high degree of product differentiation; but it required large investment, and the product uniformity was poor. Anyhow, in either process, the viscosity, moisture content and other indexes should be strictly controlled, and the gel should be prevented from falling off.

Key words: nylon 66; continuous polymerization; solid state polycondensation; polymerization process