

熔体直纺在线添加制备差别化聚酯纤维研究进展

姜兆辉^{1,2}, 金 剑^{2*}, 肖长发¹

(1. 天津工业大学改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300160;

2. 中国纺织科学研究院生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025)

摘要: 首先肯定了聚酯纤维的广阔发展前景, 明确了熔体直纺成为生产聚酯纤维的关键技术, 指出了我国现有聚酯纤维品种存在的突出矛盾。依据混合装置中混合器的特征, 将熔体直纺在线添加分为四种类型。分别介绍了各种类型在线添加装置的特点, 并结合具体实例, 阐述了各自生产差别化聚酯纤维的工艺流程。重点介绍了国际先进的用于高粘流体的动态混合器的结构及混合原理。最后, 提出熔体直纺在线添加技术将成为生产差别化、功能化聚酯纤维的主要技术。

关键词: 聚酯; 差别化纤维; 熔体直纺; 在线添加

引言

聚酯纤维是目前生产量和消费量最大的纺织纤维, 可作为服用、装饰用和产业用的理想原料, 具有极大的应用前景^[1]。我国聚酯纤维产量居世界首位, 但高档、差别化、功能性聚酯与国际先进技术尚有很大差距, 主要表现为: 品种同构性矛盾突出; 各种功能化特性的纤维比重小(国际 60%, 我国 40%); 差别化品种品质较差, 这些极大地影响纺织品市场占有率和附加值。聚酯装置正向大型化、直接纺方向发展。自 2001 年浙江赐富化纤集团第一条熔体直纺生产线投产以来, 我国浙江和江苏省的许多化纤企业相继引进了国外设备及技术如巴马格、吉玛、杜邦、日本 TMT 等。我国的中国纺织工业设计院、大连合成纤维研究所、中国纺织科学院等科研院所已相继开发了适应大规模生产的熔体直纺成套技术。

目前我国采用熔体直纺生产的聚酯纤维已占聚酯产能的 70% 左右, 并出现了一批产能达 20 万吨/年以上的聚酯生产企业。由于这类装置生产成本低、产品质量优异, 具有相当大的竞争优势, 但又存在产品结构相似, 互相竞争的局面。能否在这类大型装置上开发高附加值、功能性品种是亟待解决的问题。以往通常在酯化和缩聚工序上添加附件, 使改性剂可在酯化或缩聚工序加入, 实现对聚酯的物理或化学改性, 达到生产差别化、功能化聚酯的目的。如韩国 Yang 等^[2]将阻燃剂加入聚合釜中生产阻燃聚酯, 并直接用于纺丝, 实现了工业化生产; 中国纺织科学研究院已实现规模化生产的年产 6 万吨阳离子可染聚酯连续聚合直接纺丝技术。但是采用该法存在生产品种少、改变品种不灵活、中间过渡料较多, 生产成本相对较高的问题。而在熔体直接纺丝管道上增加辅助设备直接添加改性剂, 通过聚酯与改性剂共混纺丝生产多种差别化功能化纤维, 可以很好地解决以上问题。采用这种方式生产差别化纤维具有极大的市场竞争力, 将显著提高我国大容量、直接纺聚酯的技术水平。

本文将对采用在线添加技术生产差别化纤维以及与之配套的相关工艺及设备加以综述。

1 熔体直纺在线添加技术

随着人们生活水平的提高, 人们对服用面料需求也越来越高, 已发展到不仅要求生理的舒适感(轻薄、保暖、凉爽), 而且要具备心理感觉的舒适(视觉色调光泽、触觉手感、柔软性、膨松性、悬垂性), 也需要一定的特殊功能性(抗菌、抗静电、阻燃、防紫外线、防电磁辐射)。目前, 随着聚酯纺丝由切片纺向熔体直

基金项目: 科技部国家科技支撑计划(2009BAE75B01);

作者简介: 姜兆辉, 男, 博士研究生。主要研究方向为功能纤维结构与性能;

*通讯联系人: E-mail: jinjian@cta.com.cn.

纺发展,熔体直纺在线添加技术将成为实现纤维差别化、功能化的主要途径。目前研究较多的功能化聚酯纤维如抗菌除臭纤维^[3]、抗紫外线纤维^[4]、抗静电导电纤维^[5~8]、远红外纤维^[9,10]、负氧离子纤维^[11]、阻燃纤维^[12]等均可采用熔体直纺在线添加技术生产。然而,该技术的实施需解决以下技术难点:

(1) 添加点选择:熔体直纺装置的熔体通过熔体输送管道分送至纺丝线,聚酯熔体在熔体管道中处于高温、高压状态,对添加系统要求很高,要求添加点合理,不能对熔体的压力、温度造成较大影响;

(2) 添加剂动态控制和高效分散技术:聚酯熔体由于粘度高、易降解,决定了添加剂难以在熔体中均匀分散,采用动态及静态的熔体混合器,保证添加剂能够高效分散,从而保证产品质量。同时要求计量控制精准,能够动态调节,从而保证添加剂的比例始终不变,与熔体的输出量保持一致。

1.1 基于喷丝板(无混合器)的熔体直纺在线添加技术

该技术主要用于生产复合纤维,依靠喷丝板的分配来实现不同组分在纤维截面上的分布。目前,文献报道的 PET/PA6^[13]、PET/PP^[14]、PET/PBT^[15]、PET/PTT^[16]等复合纤维均可采用该技术生产。正如文献^[17~21]公开了一种熔体直纺生产皮芯结构功能纤维的方法,其中直纺熔体为芯层,其皮芯重量比为 2:8~6:4,其皮层料的重量百分比配方为:皮层聚合物 75%~85%,功能粉体 15%~25%,偶联剂 0.2%~4%;其芯层为 100%聚合物。值得注意的是两种复合的组分,需要通过温度的调节使它们熔融粘度之比在 1.5 以下,若超过这一比例,将严重影响纺丝过程及纤维性能^[22]。其工艺流程如图 1 所示,皮芯、裂片型复合纤维的截面形态分别如图 2、图 3 所示。

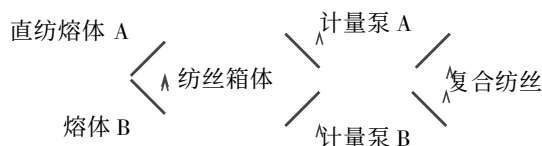


图 1 复合纺丝工艺流程

Figure 1 The process of composite spinning

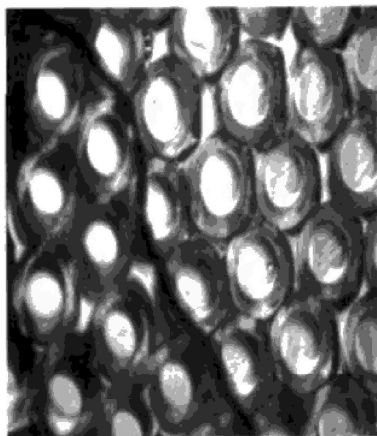


图 2 皮芯型复合纤维的截面形态^[22]

Figure 2 The cross-section morphology of skin-core composite fiber

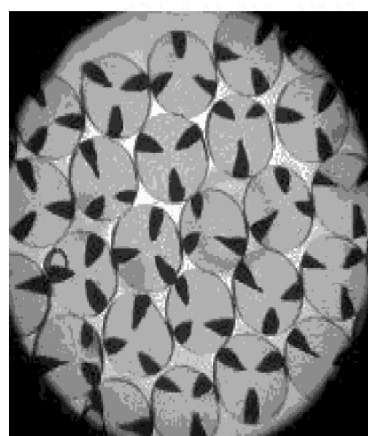


图 3 裂片型复合纤维的截面形态^[22]

Figure 3 The cross-section morphology of split-type composite fiber

聚酯复合纤维是差别化聚酯的一种,具有高附加值,特殊的性能如皮芯型复合纤维,可以充分发挥两种高聚物的优点;偏心型复合纤维,由于两种高聚物的热收缩不同,使纤维具有三维空间卷曲;复合超细纤维由于单丝纤度极细,比表面积大,使织物手感柔软,色泽自然,以及良好的吸湿、透湿性能。近年来开发的复合纤维有皮芯型、并列型、裂片型、海岛型等产品。随着聚酯熔体直纺技术的日臻完善,结合在线添加技术逐步发展,基于喷丝板的熔体直纺在线添加技术将成为生产聚酯复合纤维的重要手段。

1.2 基于静态混合器的熔体直纺在线添加技术

静态混合器借助于特殊的结构设计,得以在很宽的雷诺数范围内进行流体的混合,它结构简单,无传动元件,对高聚物熔体混合质量较高,但该混合器剪切能力较弱,且不易调节。目前已广泛应用于合成纤维、油脂、食品、橡胶、塑料等各个领域^[23]。

陈建忠等^[24]公开了一种熔体直纺在线添加技术生产有色和差别化涤纶短纤维的方法,其工艺流程为:在聚酯熔体进入纺丝箱体之前,注入经干燥、熔融、过滤、计量后的改性原料,与聚酯熔体一起经高效静态混合器充分均匀混合后,共同进入纺丝箱体进行纺丝。该方法使得母粒容易渗入纤维内部,其生产出的有色纤维和各种功能性差别化纤维产品质量高、牢度好、耐水洗、抗磨性等性能良好;工艺简单,设备投资不大,添加原料易于控制,便于实现自动化,避免污染环境等。

刘登山等^[25]设计了一套涤纶直纺色母粒添加控制系统如图4所示。色母粒和聚酯熔体的混合加入受挤出机转速信号控制。母粒添加采用失重式计量喂料,其工作原理是采用连续失重方式,通过称重单元不断的检测瞬间加料量,调节计量加料机的转速,接近设定值,达到连续计量的目的,整个混料过程采用比值控制方案。

陈建忠等^[26]公开了一种改进的熔体直纺在线添加技术生产有色和差别化涤纶短纤维的方法,其工艺流程为:在聚酯熔体进入纺丝箱体之前,注入经干燥、熔融的改性原料,与聚酯熔体一起经高效静态混合器充分均匀混合后,再过滤,然后共同进入纺丝箱体进行纺丝。该方法与前述文献^[24]的区别在于熔体混合与过滤的先后顺序。改进的方法为熔融混合均匀后再进行过滤,即由螺杆挤出机10挤出的母粒熔体与主熔体管道输送的聚酯熔体汇合后,经静态混合器19混合后再经一过滤装置。经混合器混合后的熔体流动性、过滤性能好,从而延长了过滤器和纺丝组件的切换周期,减少了母粒在过滤过程中的损失,降低了纤维生产成本。

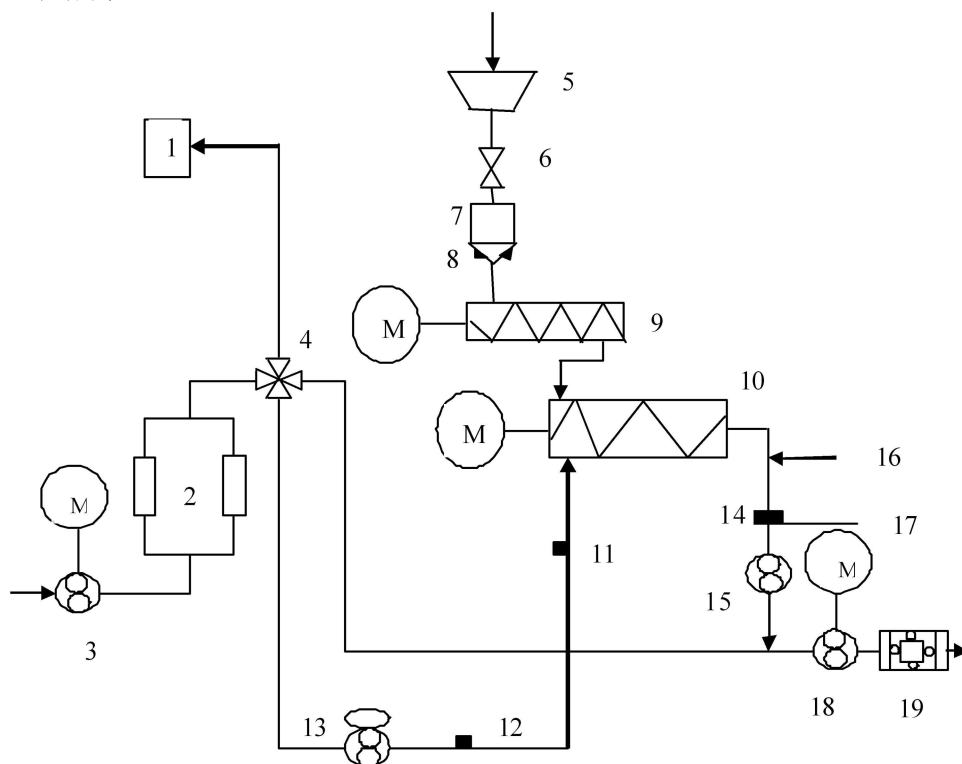


图4 涤纶直纺母粒添加系统流程图^[25]

1, 切粒机; 2, 过滤器; 3, 齿轮泵 GP-001; 4, 粘度计; 5, 加料槽; 6, 阀门; 7, 失重秤; 8, 质量传感器; 9, 计量加料机; 10, 挤出机; 11, 热电阻; 12, 压力指示报警; 13, 计量泵; 14, 压力变送器; 15, 计量泵; 16, 温度调节阀; 17, 热电阻; 18, 齿轮泵; 19, 静态混合器

Figure 4 Flow chart of masterbatch addition in PET directly spinning process

熊辉^[27]、辛婷芬等^[28]分别公开了一种熔体直纺生产有色涤纶长丝的技术和熔体直纺生产功能性涤纶长丝的技术,其技术路线等同于文献^[24]。

1.3 基于动态混合器的熔体直纺在线添加技术

动态混合器混合元件是相对运动的,对熔体的混合程度与混合元件阶数成指数关系,混合质量大大提高,国际及国内有关单位均对其进行了研究,主要有行星齿轮式、动静齿圈式、月牙槽型和球穴式动混器。用于高粘流体混合的球穴型动态高效混合器,不但对流体具有很强的剪切作用,而且有分流、剥离配位、挤压捏合等综合作用。

王清等^[29]对球穴型动态混合器的结构进行了分析和探讨。其发明的动态混合器如图5所示。动混器由混合头、混合套和机筒三部分组成。混合头与螺杆头部采用螺纹联结,动混器机筒与螺杆挤出机机筒采用法兰联结,并采用断面相接以利于对中和密封,从而使动混器与挤出机联为一体。

在混合头圆柱部分和混合套内壁上沿径向和轴向均匀分布直径为 R 的球穴,且位于混合头上的球穴与位于混合套上的相邻球穴相互错开 $R/2$,球穴半径的选择影响混合效果,一般选择 $R=0.1\sim0.25d$, d 为混合头直径。根据所选定的 R ,即可确定沿径向的球穴个数 $n=\pi d/R$ 及沿轴向的球穴个数 $N=L/R$ 。混合器混合长度 L 的选取应考虑混合质量和挤出机整体功耗两方面, L 太小混合效果差, L 过大则功耗显著增加,一般取 $L=(4\sim5)d$ 。在螺杆头部与混合头尾部之间有一过渡长度 L_1 ,其有两方面的功能:一方面,保证来自螺杆的熔体平稳输送至混合套球穴内;另一方面,侧面还开有一小孔 d_3 用于输送母粒熔体,一般取 $d_3=0.2\sim0.3d$,在此环形过渡区内的两种熔体经初步混合进入动态混合器内,因此 L_1 是必不可少的,一般取 $L_1=1.2\sim1.5d$ 。

影响球穴型动态混合器的结构参数主要有球穴直径 R 、动态混合器长度 L 及轴向和径向的球穴个数。在其它结构参数不变的条件下,较小的球穴半径比较大的球穴半径混合效果好;动态混合器长度增加,混合效果提高。

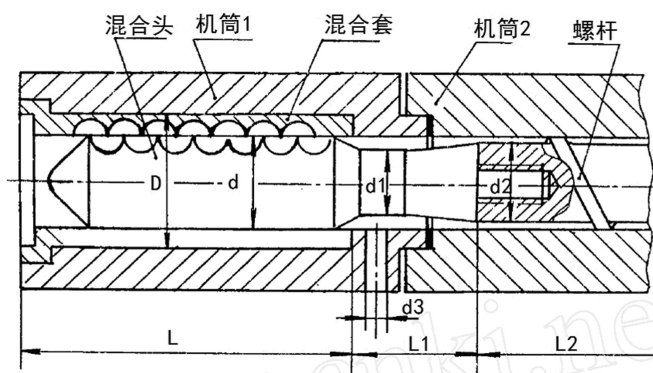


图5 球穴型高效动态混合器结构图^[29]

Figure 5 The structure diagram of high-efficiency dynamic mixer

文献报道^[30]德国巴马格公司的3DD动态混合器用于聚合物加工,取得不错效果,其结构见图6。带有球穴的螺杆与同样具有球穴结构的套筒形成的弧形腔室,伴随着螺杆的转动,能将熔体细流分割为极为细微的流动层,这些流动层能够在切线和轴向上重新分布和组合。该动态混合器的混合基于两个原理:由于高剪切作用而产生的分散混合作用和由于将流体分为无数个小单元而产生的分配混合效应。分配混合主要是改善组份的空间分布状况,而分散混合能在最小的应力和变形情况下将聚集体分散。由于混合料环的剪切能力,即使是小容量的混合或是粘度差异大的添加剂以1:100的比例加入也能够达到高度均匀的混合或分散的效果。混料机上有一段转动的螺纹区,可以产生附加的压力,因此混料机的总压降很小,甚至还可使熔体压力适度上升,与静态混合器相比有很大的优点。配合熔体定量供给系统及纺丝组件,可将母粒(添加剂)加入到聚酯长丝生产线中。其工艺流程如图7所示。

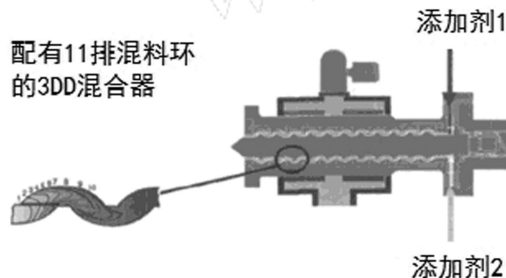


图 6 巴马格动态混合器结构简图^[30]

Figure 6 The Schematic chart of barmag dynamic mixer

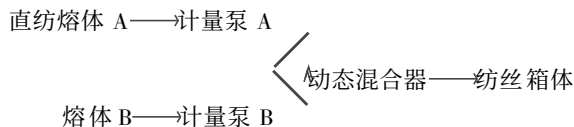


图 7 纺丝工艺流程示意图

Figure 7 The Schematic chart of spinning process

1.4 基于组合式混合器的熔体直纺在线添加技术

组合式混合器是指动态混合器与静态混合器的组合,既包括先后顺序的组合又包括各自混合器个数的调整。T·罗伊特等^[31]公开了一种用来纺造有色纤维的装置和方法,其中涉及到聚合物熔体和添加剂(色母粒)的混合。通过一熔体发生器产生未染色的聚合物熔体,通过一母粒定量供给装置向未染色的聚合物熔体加入母粒。为了使两种熔体均匀混合,设置一混合装置,然后借助于纺丝装置纺造色丝。为尽量缩短混合流程而得到高度均匀混合的聚合物熔体,母粒熔体和本色聚合物熔体通过多次顺序进行的混合过程混合。混合装置包括至少一个静态混合器和一个动态混合器组成的组合混合器。这里的静态混

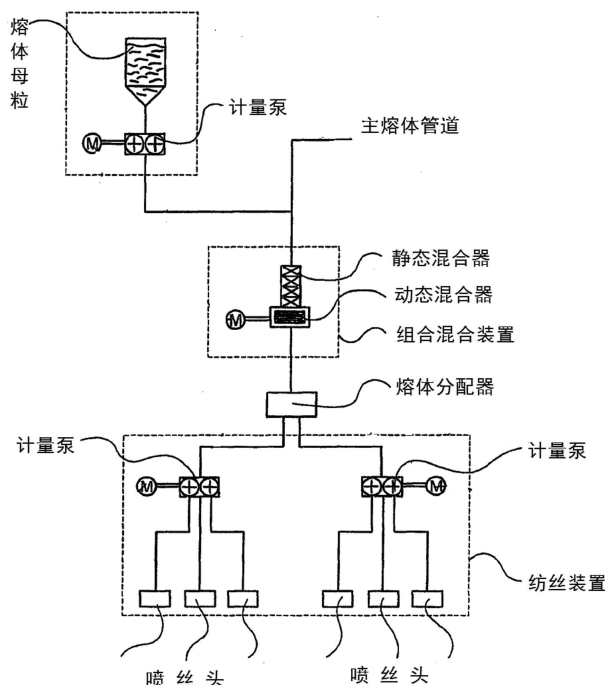


图 8 基于组合混合器的熔体直纺在线添加装置示意图^[31]

Figure 8 The Schematic chart of on-line addition based on combination mixer

合器与动态混合器有几种组合方式: (1) 静态混合器沿流动方向设置在动态混合器之前; (2) 动态混合器沿流动方向设置在静态混合器之前; (3) 静态混合器与多个动态混合器相配以及它们之间的先后顺序; (4) 动态混合器与多个静态混合器相配以及它们之间的先后顺序。图8示意性的给出了基于一静一动组合混合器的熔体直纺装置示意图。由主熔体管道输送来的聚合物主熔体与在线添加装置输出的母粒熔体汇合后, 先后流经静态混合器和动态混合器后, 被分配到纺丝箱体进行纺丝。前面提及的动静混合器的不同组合方式图本文不再一一列出。

与动态混合器相比, 组合式混合器只是增加了结构简单的静态混合器, 因此它既集成了动态混合器的剪切分散和分配混合效应, 又利用了静态混合器的流动混合效应。原则上, 能为熔体提供非常好的混合效果。

2 结束与展望

采用熔体直纺在线添加技术生产差别化、功能化纤维具有产品品质均一、牢度好、耐水洗、耐磨等性能良好特点; 生产工艺简单, 设备可在熔体直纺大容量聚酯装置的基础上加以改造, 便于实现自动化控制; 变化品种灵活, 便于生产多种差别化功能化聚酯产品; 生产成本降低, 市场竞争力提高, 聚酯生产企业易于接受, 便于大范围推广。准确计量和均匀分散是熔体直纺在线添加中的关键技术。随着该技术及其配套设施的日益完善, 采用熔体直纺在线添加技术生产差别化、功能化纤维将成为解决聚酯纤维低差别化率、低附加值的有效措施。

参考文献:

- [1] Banal V, Shambaugh R L. *Polym Eng Sci*, 1998, 38(12): 1959~1968.
- [2] Yang S C, Kim J P. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 2297~2230.
- [3] Wang S H, Hou W S, Wei L Q, Dai J M, Jia H S, Xu G, Xu B S. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 1927~1932.
- [4] Teng C Q, Yu M H. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88: 1180~1185.
- [5] Sano Y, Konda M, Lee C W, Kimura Y, Saegusa T. *Angew Makromol Chem*, 1997, 251: 181~191.
- [6] Kim D J, Seo K H, Hong K H, Kim S Y. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(3): 500~508.
- [7] Huang J C. *Adv Polym Tech*, 2002, 21(4): 299~313.
- [8] Zois H, Apekis L, Omastova M. *Macromol Symp*, 2001, 170: 249~256.
- [9] 戴莹瑛, 王琴云. 中国专利, CN 1108316A 1995-9-13.
- [10] 唐亮. 中国专利, CN 101070639A 2007-11-14.
- [11] 王国万, 王伟海, 於金魁. 中国专利, CN 1360092A 2002-7-24.
- [12] Tang H Y, Chen J Y, Guo Y H. *Mater Design*, 2010, 31: 3525~3530.
- [13] Denchev Z, R. Kricheldorf H, Fakirov S. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(4): 574~586.
- [14] Si X J, Guo L F, Wang Y M, Lou K T. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(14): 2943~2947.
- [15] Mishra S P, Deopura B L. *J Appl Polym Sci*, 2003, 33(3): 759~768.
- [16] Rwei S P, Lin Y T, Su Y Y. *Polym Eng Sci*, 2005, 45(6): 838~845.
- [17] 辛婷芬. 中国专利, CN101205638A, 2008-6-25.
- [18] 辛婷芬. 中国专利, CN101235553A, 2008-8-6.
- [19] 辛婷芬. 中国专利, CN101205640A, 2008-6-25.
- [20] 辛婷芬. 中国专利, CN101205641A, 2008-6-25.
- [21] 辛婷芬. 中国专利, CN101205639A, 2008-6-25.
- [22] 薛敏敏, 姚慧婉. 合成纤维, 2001, 30(4): 20~24.
- [23] 藉原新吾. 静态混合器. 王德诚, 马保东. 北京: 纺织工业出版社, 1985, 2~10.
- [24] 陈建中, 陈华震, 董明君, 张嵘. 中国专利, CN1944719A, 2007-4-11.
- [25] 刘登山, 刘广文, 葛培生. 合成纤维工业, 2005, 28(5): 61~62.
- [26] 陈建忠, 陈洪祥, 陈国平, 潘国辉. 中国专利, CN101348946A, 2009-1-21.
- [27] 熊辉. 中国专利, CN101173372A, 2008-5-7.
- [28] 辛婷芬. 中国专利, CN101168854A, 2008-4-30.
- [29] 王清, 杨健民, 陈重西, 丁光炯, 毛增敏. 青岛大学学报, 1995, 10(2): 51~54.

- [30] Dickmei B F. 国际纺织导报, 2007(7): 22-26.
- [31] T. 罗伊特, D. 许布纳, J. 齐尔克, 中国专利, CN1745201A, 2006-3-8.

The Progress in Preparation of Differential Polyester Fiber by Directly Melt Spinning with On-line Addition

JIANG Zhao-hui¹, JIN Jian^{2*}, XIAO Chang-fa¹

(1 *Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China*; 2 *Research Center of China Textile Academy, Beijing 100025, China*)

Abstract: In this paper, the broad development prospect of polyester fiber was confirmed. Directly melt spinning was regarded as the key technology to produce the fiber. Besides, the prominent contradictions between a variety of present polyester fibers was emphasized. The melt directly spinning with on-line addition was classified into four types according to characteristics of mixers in mixing devices. The characteristics of various on-line addition devices were introduced respectively and the processes to produce differential polyester fiber were described together with exact cases. Among other things, the international advanced dynamic mixer for high viscous fluid was investigated. Ultimately, the melt directly spinning with on-line addition was considered as main technology to produce differential and functional polyester fiber.

Key words: Polyester; Differential fiber; Melt directly spinning; On-line addition