



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105002578 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201510254189. 1

(22) 申请日 2015. 05. 19

(71) 申请人 上海化工研究院

地址 200062 上海市普陀区云岭东路 345 号

(72) 发明人 王新威 张玉梅 孙勇飞 杨潇

王萍 巩明方 侯秀红

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限

公司 31225

代理人 陈亮

(51) Int. Cl.

D01D 5/092(2006. 01)

D01F 6/04(2006. 01)

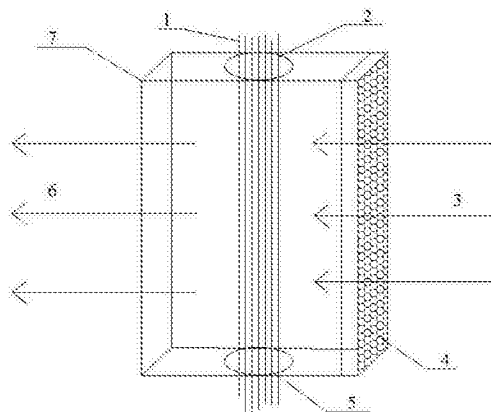
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法

(57) 摘要

本发明涉及超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,含有纺丝溶液的超高分子量聚乙烯纤维经喷丝头挤出后,通过气体从侧面吹扫流出喷丝头的纺丝溶液,使其中的溶剂气化,达到超高分子量聚乙烯树脂与溶剂的两相分离。与现有技术相比,本发明可快速分离流出喷丝头的纺丝溶液中的易挥发溶剂,并实现对挥发过程的控制。



1. 超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,含有纺丝溶液的超高分子量聚乙烯纤维经喷丝头挤出后,通过气体从侧面吹扫流出喷丝头的纺丝溶液,使其中的溶剂气化,达到超高分子量聚乙烯树脂与溶剂的两相分离,分离后纤维原丝中溶剂残留量的质量浓度小于 10wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,流出喷丝头的纺丝溶液与侧吹风气体之间的角度范围为 $>0^{\circ}$ 且 $<360^{\circ}$,接触时间不大于 50min,侧吹风温度为 $-10 \sim 190^{\circ}\text{C}$,侧吹风的流量不大于 300Nm^3 。

3. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,侧吹风的气体与流出喷丝头的纺丝溶液呈 90° 角接触,侧吹风温度为 $90 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,

侧面吹扫时采用具有进丝口、出丝口、进风口、出风口的密封箱式侧吹风装置,侧吹风装置不设可视窗口或者一面或多面设置可视窗口;

所述的出丝口及进丝口为喇叭形或圆形口,进丝口对接喷丝头与侧吹风装置中间的一段缓冷区或直接对接喷丝头,出丝口对接后续的加热甬道或干法纺丝工艺中的其它原丝固化成型、溶剂脱除或卷绕装置;

所述的进风口为多层网格状结构分配吹入气体,出风口对接通向废气收集或溶剂回收处理的管道。

5. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,侧吹风的气体为氮气、二氧化碳、空气中的一种或多种,空气不是惰性气体。

6. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,超高分子量聚乙烯的黏均分子量为 100 万~1000 万;纺丝溶液的质量百分比浓度为 2%~40%。

7. 根据权利要求 6 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,超高分子量聚乙烯的黏均分子量为 250 万~650 万;纺丝溶液的质量百分比浓度为 5%~20%。

8. 根据权利要求 1 或 6 或 7 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,所述的纺丝溶液中还添加有辅料,该辅料包括但不限于粉状高密度聚乙烯、粉状低密度聚乙烯、亲水剂、致孔剂、活化剂、抗氧剂等材料中的一种或多种。

9. 根据权利要求 1 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,纺丝溶液采用在一定温度下溶胀、溶解超高分子量聚乙烯树脂的溶剂。

10. 根据权利要求 9 所述的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其特征在于,所述的溶剂包括但不限于十氢萘、四氢萘、二甲苯、二氯苯或石油醚中的一种或多种。

超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料制备技术领域,尤其是涉及一种超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法。

背景技术

[0002] 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维,是继碳纤维和芳纶之后出现的第三代高性能纤维,它以相对分子量在100万以上的聚乙烯为原料,经冻胶纺丝—超倍拉伸的方法制备而成。是目前已工业化纤维材料中比强度和防弹性能最高的纤维,在同等重量的情况下,其强度相当于优质钢丝的15倍。UHMWPE纤维还具有优异的耐化学性和耐侯性、高能量吸收性、低导电性、可透过x-射线及一定的防水性等特性。出色的性能,使其在军事、航天航海工程和高性能、轻质复合材料及运动器械等领域有着广阔的应用前景。如用作防护材料的防弹衣、防弹头盔、雷达防护罩、导弹罩、防弹装甲、防刺服及防切割手套等;用作高强绳索的大型船舶缆绳、降落伞绳、布雷绳、登山绳等;制作复合材料应用于坦克内附壁缓冲材料、雷达天线罩、大型储藏罐等;用作运动器械的弓弦、帆布、雪橇等,作为光缆补强材料、钓鱼线及渔网等。

[0003] UHMWPE纤维制备技术分两种不同的生产工艺路线:一种是使用高挥发性溶剂(十氢萘等)干法冻胶纺丝工艺路线(简称干法纺丝);另一种是使用低挥发性溶剂(矿物油、煤油、白油等)的湿法冻胶纺丝工艺路线(简称湿法纺丝)。其中,干法纺丝过程首先在溶胀釜内将UHMWPE进行适度的溶胀,并形成纺丝原液,纺丝原液在双螺杆挤出机内完成溶解过程后经计量泵等一系列工序,自喷丝板挤出后用惰性气体侧吹风使溶剂气化逸出,出侧吹风箱体的半干态凝胶原丝,再经过甬道干燥以及初步拉伸等工序,形成纤维原丝,将原丝进行连续高倍拉伸及热定型得到高性能UHMWPE纤维。在纺丝工艺中对惰性气体带走的溶剂须经压缩、冷凝液化等过程进行回收处理。干法纺丝技术难度大,但与湿法纺丝相比,具有工艺流程短,纺丝速度快,产品质量好,溶剂可直接回收,经济环保等优越性。

[0004] 国际市场上UHMWPE纤维的产品主要有美国Honeywell公司的Spectra系列,荷兰DSM公司以及日本Toyobo和荷兰DSM建立联合公司的Dyneema系列,日本Mitsui公司的Tekmilon系列。其中美国、日本的公司纤维产品主要国内自用,而荷兰DSM公司年产量大约7000吨,占到全球产量的35%,产品主要用于出口。该公司采用干法纺丝制备UHMWPE纤维,无论是纤维产量还是性能方面,均有明显的优势。我国是世界上第四个具有自主知识产权生产UHMWPE纤维的国家,于1985年已开始UHMWPE纤维纺丝的基础研究工作,2000年实现湿法纺丝制备UHMWPE纤维的产业化;2011年又实现干法纺丝的规模化生产。公司主要有中纺投资、宁波大成和湖南中泰等,最近几年纤维生产发展迅速,新型发展起来的企业有:北京威亚、山东爱地(DSM公司收购)、江苏仪征化纤等近20家企业。其中仪征化纤采用干法纺丝技术进行UHMWPE纤维生产,其余企业均采用湿法纺丝技术。

[0005] 在已有的国内外干法纺丝技术的专利中,还未曾发现与本发明完全相同的干法纺丝过程中固相与溶剂的分离方法:其中,日本专利特开平7-238416公开了一种在干法纺丝

过程中积极挥发溶剂以制备高性能聚乙烯纤维的方法：质量分数为 5 ~ 50% 的超高分子量聚乙烯与质量分数为 50 ~ 95% 的挥发性溶剂混合溶解，加热挤出后进入纺丝筒，纺丝筒内通入热气流使 40% 以上的溶剂挥发，剩余溶剂在热拉伸的过程中去除；

[0006] 中国专利 CN1590608A 公开了一种高强聚乙烯纤维的制造方法：以碳氢化合物为溶剂，质量分数为 4 ~ 20% 的超高分子量聚乙烯溶液从喷丝板挤出后经过长度为 10 ~ 40cm 的第一控温区的纵向拉伸流变解除部分大分子缠结点，然后进入长度为 1 ~ 6m 温度逐渐降低的第二控温区使溶剂挥发并冷却，得到残留溶剂低于 5% 的原丝；中国专利 CN101137777A 公开了带有挥发性纺丝溶剂回收和循环的超高分子量聚（烯烃）的溶液纺丝：以挥发性溶剂为纺丝溶剂，质量分数为 1 ~ 15% 的超高分子量聚乙烯溶液挤出喷丝板后，进入通有惰性气体流的纺丝甬道冷却至溶液胶凝温度以下，再通过具有一个或多个温度区的炉子，炉子内有一个或多个高温循环气流，丝条被干燥、牵伸、部分取向；中国专利 CN104032402A 公开了一种制备超高分子量聚乙烯纤维的方法及纤维：以十氢萘为溶剂的超高分子量聚乙烯溶液从喷丝板挤出后进入温度为 20 ~ 220℃ 的混合气体的气相段，然后进入形成为 800 ~ 5000mm 的液相段。以上专利均未涉及本发明专利的核心关键部分。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种可快速分离流出喷丝头纺丝溶液中的易挥发溶剂，并实现对挥发过程控制的超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

[0009] 超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法，含有纺丝溶液的超高分子量聚乙烯纤维经喷丝头挤出后，通过气体从侧面吹扫流出喷丝头的纺丝溶液，使其中的溶剂气化，达到超高分子量聚乙烯树脂与溶剂的两相分离，分离后纤维原丝中溶剂残留量的质量浓度小于 10wt%，最低可小于 1%。

[0010] 流出喷丝头的纺丝溶液与侧吹风气体之间的角度范围为 $>0^\circ$ 且 $<360^\circ$ ，接触时间不大于 50min，侧吹风温度为 $-10 \sim 190^\circ\text{C}$ ，侧吹风的流量不大于 300Nm^3 。

[0011] 侧吹风的气体与流出喷丝头的纺丝溶液呈 90° 角接触，侧吹风温度为 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0012] 侧面吹扫时采用具有进丝口、出丝口、进风口、出风口的密封箱式侧吹风装置，侧吹风装置不设可视窗口或者一面或多面设置可视窗口；

[0013] 所述的出丝口及进丝口为喇叭形或圆形口，进丝口对接喷丝头与侧吹风装置中间的一段缓冷区或直接对接喷丝头，出丝口对接后续的加热甬道或干法纺丝工艺中的其它原丝固化成型、溶剂脱除或卷绕装置；

[0014] 所述的进风口为多层网格状结构分配吹入气体，使气体在箱式侧吹风装置中实现均匀气流或具有一定流量梯度的气流，出风口对接通向废气收集或溶剂回收处理的管道。

[0015] 侧吹风的气体为氮气、二氧化碳、空气中的一种或多种。

[0016] 超高分子量聚乙烯的黏均分子量为 100 万 ~ 1000 万；纺丝溶液的质量百分比浓度为 2% ~ 40%。

[0017] 超高分子量聚乙烯的黏均分子量为 250 万 ~ 650 万；纺丝溶液的质量百分比浓度

为 5%~20%。

[0018] 所述的纺丝溶液中还添加有辅料,该辅料包括但不限于粉状高密度聚乙烯、粉状低密度聚乙烯、亲水剂、致孔剂、活化剂、抗氧化剂等材料中的一种或多种。

[0019] 纺丝溶液采用在一定温度下溶胀、溶解超高分子量聚乙烯树脂的溶剂。

[0020] 所述的溶剂包括但不限于十氢萘、四氢萘、二甲苯、二氯苯或石油醚中的一种或多种。

[0021] 与现有技术相比,本发明中侧吹风与流出喷丝头的纺丝溶液充分接触,可快速分离纺丝溶液中的易挥发溶剂,而且可通过纺丝溶液与侧吹风的接触时间、侧吹风温度与流量等参数的调节,实现对分离效果的控制。

附图说明

[0022] 图 1 为侧吹风工艺流程图。

[0023] 图中,1-超高分子量聚乙烯纤维、2-进丝口、3-进风口、4-网格分配板、5-出丝口、6-出风口、7-侧吹风箱体。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0025] 超高分子量聚乙烯干法纺丝中固相与溶剂分离的方法,其工艺如图 1 所示,含有纺丝溶液的超高分子量聚乙烯纤维 1 经喷丝头挤出后,经进丝口 2 进入到侧吹风箱体 7 内,气体从进风口 3 进入,从侧面吹扫流出喷丝头的纺丝溶液,进风口 3 处还设有具有多层网格状结构的网格分配板 4 分配吹入气体,使气体在箱式侧吹风装置中实现均匀气流或具有一定流量梯度的气流,出风口 6 对接通向废气收集或溶剂回收处理的管道,超高分子量聚乙烯纤维 1 处理完成后从下方的出丝口 5 挤出。

[0026] 出丝口 5 及进丝口 2 为喇叭形或圆形,进丝口 2 可以对接喷丝头与侧吹风装置中间的一段缓冷区或直接对接喷丝头,出丝口 5 可以对接后续的加热甬道或干法纺丝工艺中的其它原丝固化成型、溶剂脱除或卷绕装置。

[0027] 侧吹风的气体为氮气、二氧化碳、空气中的一种或多种,流出喷丝头的纺丝溶液与侧吹风气体之间的角度范围为 $>0^{\circ}$ 且 $<360^{\circ}$,接触时间不大于 50min,侧吹风温度为 $-10\sim 190^{\circ}\text{C}$,侧吹风的流量不大于 300Nm^3 。

[0028] 超高分子量聚乙烯的黏均分子量为 100 万~1000 万;纺丝溶液的质量百分比浓度为 2%~40%。纺丝溶液中还添加有辅料,例如粉状高密度聚乙烯、粉状低密度聚乙烯、亲水剂、致孔剂、活化剂、抗氧化剂等材料中的一种或多种。纺丝溶液采用在一定温度下溶胀、溶解超高分子量聚乙烯树脂的溶剂,可以是于十氢萘、四氢萘、二甲苯、二氯苯或石油醚中的一种或多种,以下是具体的实施案例。

[0029] 实施例 1

[0030] 十氢萘为溶剂,质量百分比浓度为 8%的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 90° 角接触,接触时间为 30sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 120°C ,流量为 50Nm^3 ,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 wt.3%。

[0031] 实施例 2

[0032] 十氢萘为溶剂,质量百分比浓度为 8% 的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 90° 角接触,接触时间为 25sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 140℃,流量为 50Nm³,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 1.3wt%。

[0033] 实施例 3

[0034] 十氢萘为溶剂,质量百分比浓度为 8% 的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 90° 角接触,接触时间为 18sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 145℃,流量为 60Nm³,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 1.5wt%。

[0035] 实施例 4

[0036] 十氢萘为溶剂,质量百分比浓度为 10% 的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 90° 角接触,接触时间为 18sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 145℃,流量为 60Nm³,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 1.3wt%。

[0037] 实施例 5

[0038] 十氢萘为溶剂,质量百分比浓度为 10% 的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 90° 角接触,接触时间为 18sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 150℃,流量为 70Nm³,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 1.1wt%。

[0039] 实施例 6

[0040] 十氢萘为溶剂,质量百分比浓度为 16% 的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 90° 角接触,接触时间为 22sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 150℃,流量为 70Nm³,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 0.9wt%。

[0041] 实施例 7

[0042] 十氢萘为溶剂,质量百分比浓度为 16% 的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 120° 角接触,接触时间为 22sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 150℃,流量为 70Nm³,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 0.9wt%。

[0043] 实施例 8

[0044] 二甲苯为溶剂,质量百分比浓度为 6% 的超高分子量聚乙烯纺丝溶液经喷丝头挤出后进入侧吹风装置,与氮气呈 90° 角接触,接触时间为 18sec;氮气均匀吹扫纺丝溶液,温度为 140℃,流量为 60Nm³,纺丝溶液从侧吹风装置的出丝口流出后已形成原丝,原丝中的溶剂残留量为 3.1wt%。

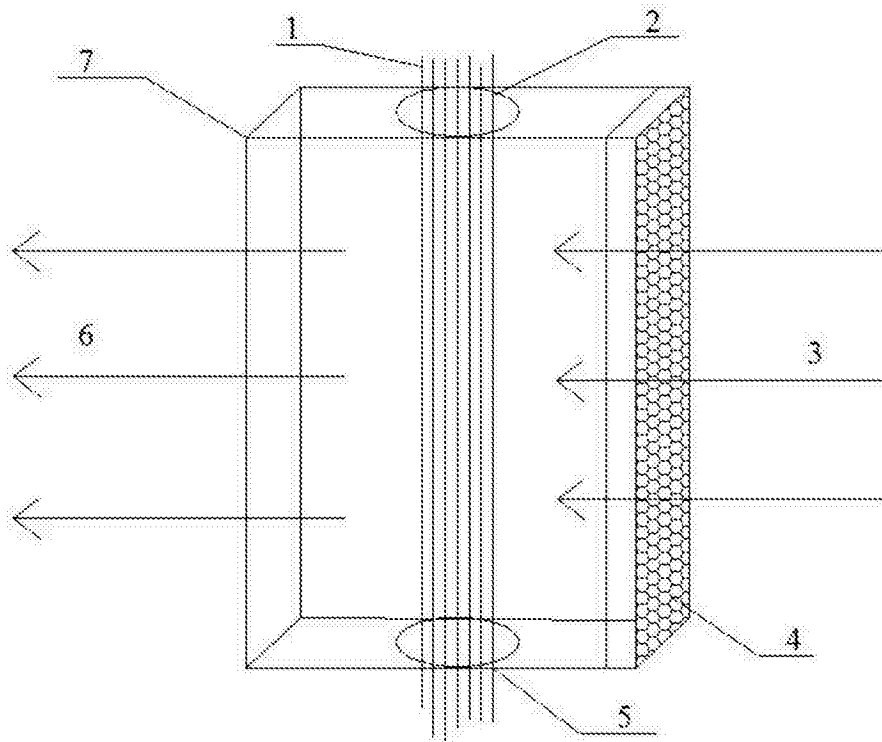


图 1