

β 晶相聚丙烯纤维的纺制及其性能的研究

陈 稀 王卫平 吴宗铨 (中国纺织大学)

史观一 (中科院上海有机所)

摘 要

本文研究了纺丝冷却条件对 β 晶相聚丙烯初生纤维中 β 晶相含量的影响和拉伸工艺条件与制得纤维的结构及其性质的关系。研究表明, 纺丝冷却速率是纺制含 β 晶相聚丙烯纤维的关键工艺因素, 初生纤维中的 K 值、拉伸温度和拉伸倍数是纺制含微孔聚丙烯纤维的主要参数。用密度法、压汞法证实制得纤维具有微孔结构, 其平衡吸湿率比普通聚丙烯纤维有明显的提高。

一 前 言

等规聚丙烯可结晶成 α、β 等晶相。α 晶相是最常见而稳定的一种, β 晶相一般是在 β 成核剂的存在下, 从熔融态结晶得到。据文献报导^[1,2], β 晶相聚丙烯在拉伸时发生晶相转变、导致体积收缩, 在材料内部生成微孔, 利用此特性可制造微孔纤维。但有关其成纤性能的研究还极少见报导^[3]。本文采用唑吡啉酮系染料 E3B^[4] 作聚丙烯的 β 成核剂, 研究纺丝冷却条件对初生纤维中 β 晶相含量的影响, 试图通过 β 晶相聚丙烯纤维拉伸过程中发生的 β-α 晶相转变, 赋予纤维以微孔结构, 提高其吸湿性, 从而拓宽其应用领域, 为聚丙烯纤维的改性研究作新的探索。

二 实验部份

1. 切片制备

β 晶相聚丙烯切片系用美国 Himont 公司切片(MI=23), 添加 0.1% 的唑吡啉酮染料 E3B 作 β 晶成核剂, 经单螺杆挤出机熔融造粒制得; 采用日本 MST C-400 型纺丝卷绕机

纺丝, 并在实验室自制的拉伸机上拉伸。

2. K 值测定

初生纤维中 β 晶的相对含量以 K 值表示, 用广角 X 射线衍射后按下式算出:

$$K = \frac{H_{\beta}}{H_{\beta} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})}$$

式中 $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$, $H_{\alpha 3}$ ——三个最强的 α 晶相衍射峰(110)、(040)、(130)的高度, H_{β} ——最强的 β 晶相衍射峰(300)的高度^[5]。

3. 其他性能测定

纤维的密度在用乙醇—水溶液配制的梯度管中测得; 纤维力学性质用 Instron 1122 型材料试验机测得; 声速取向用 SOT-II 型声速取向仪测得; 平衡含湿率在标准状态下测得; 纤维微孔分布用压汞法在 PorosiMeter 2000 型仪测得。

三 结果和讨论

1. 纺丝冷却条件对 β 晶含量的影响

(1) 纺丝速度对初生纤维中 β 晶含量的影响

众所周知, 在泵供量恒定条件下, 改变纺丝速度会引起纤维的纤度和冷却速率的变

* 国家自然科学基金资助项目

** 参加本工作的还有本校化纤85届毕业生李兆宇、郭礼和等。

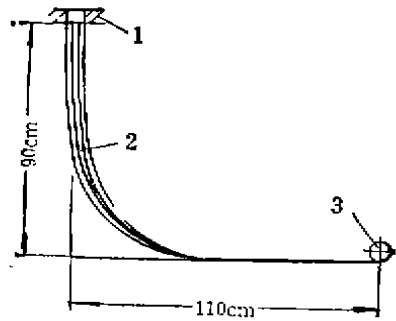


图1 纺丝冷却工艺流程示意图
1—喷丝头；2—丝束；3—卷绕筒子

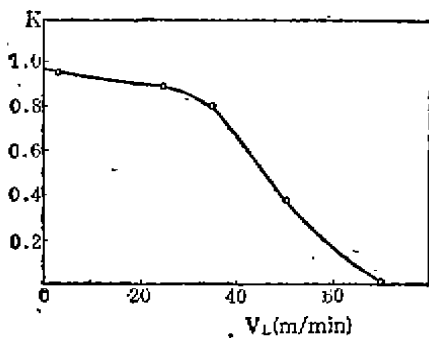


图2 纺丝速度 V_L 与 K 值的关系

化。由于 β 晶相聚丙烯的生成条件与结晶温度和冷却速率密切相关^[1,2]，故改变纺丝速度将影响初生纤维中 β 晶的含量。按图1的工艺流程纺制纤维时，纺丝速度 V_L 与 K 值的关系如图2所示。从图2可见 V_L 愈大， K 值愈小。这是由于 V_L 愈大，纤维细化和冷却速率愈快，停留在可结晶温度的时间愈短所致。当 V_L 较小时，它对冷却速率的影响较小，而当 V_L 值在 35~50m/min 区间，对冷却速率影响较大，故 V_L - K 值关系曲线呈反 S 形，这说明结晶温度和冷却速率是生成 β 晶的关键工艺因素。

(2) 纺丝冷却细化过程对初生纤维中 β 晶含量的影响

众所周知，纺丝冷却细化过程，在恒定的泵供量条件下，除了与纺丝速度有关外，还与纺丝应力、冷却过程有关。也就是说纺丝的温度场、应力场将影响速度与速度梯度

场，即影响纺丝细化冷却速率。当泵供量恒定时，不同纺速下，冷却细化过程对初生纤维 K 值的影响列于表 1。

表 1 冷却细化过程对初生纤维 K 值的影响

试验编号	纺丝速度 (m/min)	冷却工艺流程	冷却细化速率	K 值
R-3	25	图 1	缓慢	0.89
R-18	25	图 3(a)	加速	0.70
R-5	50	图 1	缓慢	0.36
R-15	50	图 3(a)	加速	0.05

从表 1 可见，当按图 3(a) 流程纺制纤维时，初生纤维的 K 值分别比相同纺丝速度下按图 1 流程纺制的纤维低 0.2~0.3 左右。这是由于所纺制纤维的纤度较大，而前者的空气冷却垂直距离比后者长，即其纤维的自身重力比后者大，且多一个固定导丝辊的摩擦阻力，这些均使前者在该段纺程上的纺丝张力增大，因而导致纤维的细化冷却过程加速， K 值下降。

(3) 带热水浴的空气冷却对初生纤维中 β 晶含量的影响

在泵供量和纺丝速度不变条件下，作者在空气冷却纺程中增加 80°C 热水浴加热，试图使纤维冷却缓慢以提高初生纤维中 β 晶的含量。

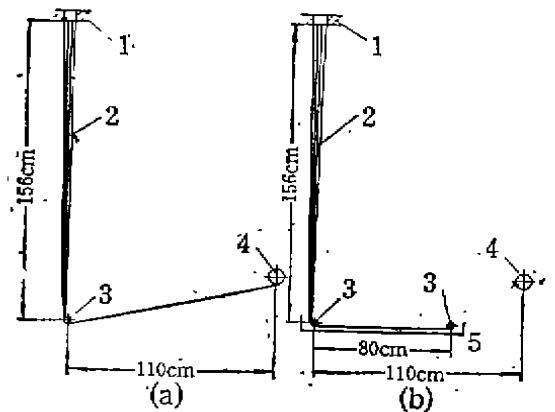


图3 纺丝工艺流程示意图

(a) —空气冷却 (b) —带热水浴的空气冷却
1—喷丝头；2—丝束；3—固定小导辊；
4—卷绕筒子；5—热水浴槽

① 按图 3 所示的冷却方式纺制纤维, 空气冷却垂直纺程为 156cm 时, 不同纺丝速度下初生纤维中的 K 值列于表 2。

表 2 冷却方式对初生纤维 K 值的影响

试验编号	纺丝速度 (m/min)	冷却工艺流程	K 值
R-13	70	图 3(a)	0.00
R-14	70	图 3(b)	0.00
R-15	50	图 3(a)	0.05
R-16	50	图 3(b)	0.07
R-17	25	图 3(b)	0.73
R-18	25	图 3(a)	0.70

从表 2 可见, 在同一纺丝速度下, 先经空气冷却后再进入 80°C 热水浴中加热, 其 K 值比单纯经空气冷却只提高了 0.02~0.03。这可能是一方面在热水浴中由于水的传热速率大, 且水和导辊的摩擦阻力使纤维的细化加速而不利于提高 K 值, 另一方面由于在热水中又延长了一段加热时间而有利于 β 晶的生成, 这两种正反效应使得 K 值提高甚微。

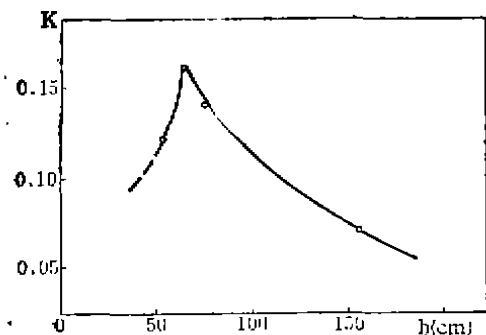


图 4 带热水浴的空气冷却垂直纺程 h 与 K 值的关系

② 按图 3 (b) 所示的工艺流程纺制纤维, V_L 为 50m/min 时, 带热水浴的空气冷却垂直纺程 h 与初生纤维中 K 值的关系如图 4 所示。从图 4 可见, 当空气冷却纺程 h 为

60~70cm 时, K 值有个峰值 ($K=0.16$)。这可能是由于 β 晶的生成有个最佳的温度区间^[1]。当 h 为 55cm 时, 纤维的温度还很高, 尚未达到充分生成 β 晶就导入热水中, 等于迅速降温, 故 K 值较小; 当 h 为 64cm 时, 纤维温度正是 β 晶结晶的最佳温度, 且结晶时间比前者长, 这时导入热水中虽然仍是降温, 但 K 值最高; 当 h 为 76cm 时, 纤维温度已降低到低于最佳的 β 晶结晶温度, 此时导入热水中虽然升温, 但结晶作用减弱, 故 K 值比峰值略有降低; 当 h 增大至 156cm 时纤维温度已远低于 β 晶的结晶温度, 此时导入热水中虽然有升温作用, 但继续结晶作用不明显。必须指出, 当 h 适当时, 虽然能获得较高的 K 值, 但采用热水浴对初生纤维中 β 晶含量的影响远不如将 β 晶聚丙烯试样在热水浴中淬火对提高 β 晶相对含量的影响大^[6]。这是由于水与纤维束的摩擦阻力大而导致细化过程加速, 且纤维直径细, 导入热水浴中能迅速降到热水的温度。 80°C 水温虽有助于 β 晶的生成, 但仍属于结晶温度的低限, 又因纺丝过程是动力学过程, 纤维停留在 80cm 浴长的热水中的时间极短, 不能达到试样淬火所需的时间。

因此, 要纺制 β 晶含量高的聚丙烯初生纤维, 最重要的是要控制缓慢的冷却过程, 使纤维能在最佳的 β 晶结晶温度下停留适当的时间以利于 β 晶相的生成。纺丝速度、冷却细化过程均是极敏感的工艺因素。由于空气的传热系数小, 通过在空气中缓冷, 注意控制纤维的冷却速率可以获得 β 晶含量较高的初生纤维。

2. 拉伸工艺条件和拉伸丝的结构性质

表 3 一级拉伸工艺与拉伸丝结构性质的关系

试验编号	纺丝速度 (m/min)	K 值	名义拉伸 (倍数)	单丝纤度 (dT)	强度 (cN/dT)	断裂伸长 (%)	吸湿率 (%)	密度 (g/cm^3)	拉伸情况
R-2	25	0.92	5.9	42.6	3.58	82	0.13	0.8720	毛丝多
R-5	35	0.80	4.5	42.4	2.44	120	0.09	0.8734	顺利
R-17	25	0.73	4.5	53.3	2.37	99	0.09	0.8722	顺利
R-15	50	0.05	6.9	15.3	4.91	38	0.08	0.8784	极顺利

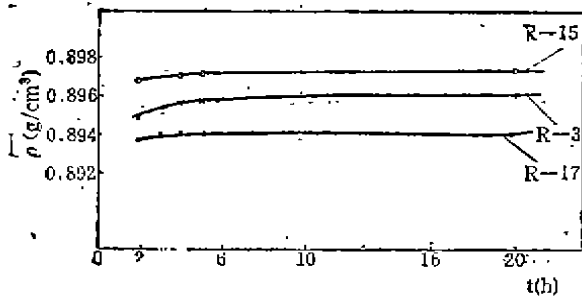


图5 初生纤维密度 ρ 与测试时间 t 的关系

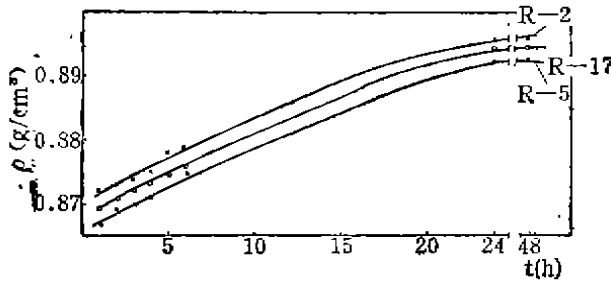


图6 拉伸丝的密度 ρ 与测试时间 t 的关系

β 晶聚丙烯初生纤维 K 值在 0.05~0.90 范围内时, 测得其密度值为 0.8980~0.8930 g/cm^3 , 从密度值算出其结晶度为 52~60%, 而普通聚丙烯初生纤维的结晶度为 33~40%^[7]。这是由于 β 聚丙烯成形时, β 成核剂的加入和冷却速率缓慢有利于 β 晶和 α 晶的生成, 使其结晶度比普通聚丙烯纤维提高约 20%, 这一特性将使 β 聚丙烯纤维后拉伸较为困难。为了改善其拉伸性能, 先将纤维在 60°C 水浴中增塑后, 再作一级拉伸, 且拉伸速度仅为 38m/min, 一级拉伸工艺和拉伸丝结构性质的关系列于表 3。试验表明, 拉伸性能随 K 值增大而下降, K 值愈小拉伸愈顺利, 如 R-2 试样的 K 值为 0.92, 最大拉伸倍数达到 5.9 倍时, 毛丝很多; 而 K 值为 0.05 的 R-15 试样、纺丝速度比 R-2 大一倍, 当拉伸倍数高达 6.9 倍时还能极顺利进行拉伸。试验还表明, 拉伸温度低于 60°C 时

表 4 二级拉伸工艺与拉伸丝的结构性质

试验编号	纺丝速度 (m/min)	K 值	拉伸倍数	原丝纤度* (dT)	强度 (cN/dT)	延伸度 (%)	密度 (g/cm^3)	取向因素 fs	声粒量 (N/Text)	吸湿率 (%)
R 34-1	35	0.51	7	24.2	3.47	22	0.8913	0.81	122.3	0.12
R 34-2	35	0.51	8	21.0	4.10	22	0.8802	0.80	120.8	0.13
R-37-1	50	0.14	7.5	14.9	4.69	21	0.8901	0.81	126.1	0.10
R-37-2	50	0.14	8	14.5	4.93	20	0.8787	0.82	129.9	0.11

* 单丝纤度用 50m 长纤维称重法测得

无法顺利拉伸, 故宜采用 60°C 热水浴作为拉伸介质。由于普通聚丙烯拉伸温度多在 100°C 以上, 故拉伸温度偏低有利于微孔的生成, 同时在 β 晶聚丙烯拉伸过程中又伴有 β - α 晶相转变而导致生成微孔, 所以拉伸丝的密度均小于初生纤维的密度。实验测定了拉伸丝和初生纤维的密度与时间的关系, 结果如图 5、图 6 所示。

从图 5、图 6 可见, 初生纤维的密度在密度梯度管中经 3~4h 后达到平衡, 而拉伸丝的表面密度须经 24h 后才达到平衡。这可能是由于梯度管中水的分子量小于乙醇的分子量, 水分子的体积比乙醇小, 在密度测试过

程中水分子会逐渐向纤维中的微孔渗透, 而水的密度比乙醇大, 故拉伸丝的密度会随测试时间的延长而缓慢增大, 而初生纤维因无微孔存在, 不存在上述的渗透过程, 故经 3h 后就可达到平衡^[8]。因此, 可通过测定纤维密度随时间变化的方法证实拉伸能赋予纤维以微孔结构。

从表 3 还可看出拉伸丝的吸湿率大大超过普通聚丙烯纤维的平衡吸湿率(0.01%^[7]), 这一现象亦可作为微孔存在的佐证。研究表明, 吸湿率的大小与拉伸倍数、纤维纤度有关, 还与初生纤维的 K 值密切相关。由于一级拉伸温度偏低, 拉伸倍数不可能提高, 从

拉伸丝的X光衍射图可知^[9]绝大部分 β 晶相已转变为 α 晶相,但尚有少量 β 晶相存在。用分峰法计算R-5拉伸丝的结晶度为59.8%^[9],比密度法计算得到的结晶度29.2%大得多,这亦可说明拉伸丝确实存在微孔。为了进一步提高拉伸倍数,采用提高拉伸温度到80°C与二级拉伸的方法,试验结果列于表4。

研究表明,随拉伸温度的提高,拉伸倍数可提高到8倍亦无毛丝出现。从表4可见,随拉伸倍数的提高,拉伸丝的纤度下降,强度有所升高,取向因素无明显变化,纤维密度比60°C下拉伸有所增大。

为了研究微孔的大小与数量,作者还采用压汞法比较了R-2和R-34-2拉伸丝的累积微孔体积与微孔半径的关系^[3]。试验表明,R-2拉伸丝的单位重量微孔体积为89.4mm³/g,比R-34-2的微孔体积110.6mm³/g小。这说明R-2拉伸丝虽然K值高,拉伸温度低,但由于拉伸倍数小所以微孔的数量较少。从孔的尺寸大小来看,两者都有极少数半径为2~3 μ m的微孔和多数半径为 $3.7 \times 10^{-2} \sim 3.7 \times 10^{-3} \mu$ m左右的微孔。

四 结 论

综上所述,采用 β 晶相成核剂纺制 β 晶相聚丙烯纤维时,冷却速率是最重要的工艺因素,含 β 晶相聚丙烯初生纤维经拉伸后发生 β - α 晶相转变,拉伸温度和拉伸倍数与拉伸丝性质密切相关。用密度法、压汞法证实制得的拉伸丝具有微孔结构,其平衡吸湿率明显高于普通聚丙烯纤维。

参 考 文 献

- [1] 史观一, β 晶型聚丙烯研究, 1987年自然科学年鉴, p248, 上海翻译出版公司。
- [2] 史观一、储凤等, *Makromol. Chem.*, 190, 907 (1989)
- [3] 陈 稀等, β 晶相聚丙烯成纤性能的研究, 中国纺织大学学报, No.2(1990)
- [4] Leugering, H. J. *Makromol. Chem* 109, 204 (1967)
- [5] Turner Jones A., et al *Makromol. Chem.*, 75 134 (1964)
- [6] 史观一等, “全国高分子学术论文报告预印集”下册, 694(1987)
- [7] 董纪震等编 “合成纤维生产工艺学”中册, 纺织工业出版社(1981)
- [8] 陈稀等编, “化学纤维实验教程”, p 176, 纺织工业出版社(1988)
- [9] 李兆宇, 中国纺织大学化学纤维专业85届毕业论文

THE MANUFACTURING AND PROPERTIES OF β CRYSTALLINE PHASE ISOTACTIC POLYPROPYLENE FIBER

Chen Xi Wang Weiping Wu Zongquan

(China Textile University)

Shi Guanyi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry)

Abstract

In this paper the influence of cooling condition in spinning on β crystal content in β crystalline phase IPP as-spun fiber and the relation of stretching condition with structure and properties of the drawn fiber are studied. The result shows that the cooling rate is a key technological factor for manufacturing β phase crystalline IPP fiber, besides the K value in the as-spun fiber, stretching temperature and draw ratio are important parameters for manufacturing microporous IPP fiber. It is confirmed by density gradient and mercury penetration methods that the drawn fiber possess microporous structure. Compared with IPP fiber, the balanced moisture absorption of the drawn fiber is obviously increased.