



⑤

聚丙烯纤维的纺丝与产品开发

30-35, 23

陈念 (上海市合成纤维研究所)

TQ342.62

摘要

A 聚丙烯(PP)纤维因其自身的特性及聚合和纺丝加工技术的进步,近年来发展异常迅速。本文简要介绍了聚丙烯纤维国内外发展概况、熔体特性和纺丝方法的改进以及聚丙烯高强丝、烯烃混合系聚丙烯纤维、多孔性微孔聚丙烯纤维和可分解聚丙烯纤维等新产品的开发。

一 国内外发展概况

聚丙烯(PP)纤维可称为合成纤维的后起之秀,虽晚至六十年代才实现工业化生产,但由于其自身的特性和聚合及纺丝加工技术的进步,发展却异常迅速。

聚丙烯纤维以其成本低,重量轻及高性能而引人注目。其功能特性包括高抗张强度、高抗起球性、耐磨性、不起皱、耐化学品及抗霉抗蛀性。其摩擦系数高于其它任何纤维,能与化学或天然纤维混纺。由于其低热传导性,聚丙烯在要求保暖性优良的服用纤维领域中胜过羊毛。聚丙烯细旦丝手感好,有芯吸效应,导湿透气,是高级运动衣及内衣的理想原料。聚丙烯在与火焰接触时有自灭性,这对装饰织物来说是至关重要的。基于上述特性,聚丙烯纤维在各个领域,尤其是产业和装饰织物领域得到了越来越广泛的应用。

目前世界上聚丙烯纤维的产量(包括膜裂纤维、单丝及纺粘产品)已达300万吨/年,近年来平均年增长率约达10%(表1),超过合成纤维4.5%的平均年增长率,在合成纤维总产量中占有的百分数已接近聚丙烯腈,理所当然地成为第四大合纤产品。

在聚丙烯纤维的增长中,增幅最大的是

表1 历年世界聚丙烯纤维产量及平均年增长率^{*}

年份	产量(万吨)	占合纤总量的%	平均年增长率%
1965	≈8	3.9	
1970	33.8	6.7	33.4
1975	71.6	8.8	16.2
1980	104.8	9.0	7.9
1985	151.8	10.7	7.7
1990	222.7	12.7	7.97
1993	296.0	13.1	9.95

* 包括膜裂纤维

西欧和美国,1992年西欧聚丙烯纤维总产量110万吨,美国89.4万吨,分别占当年世界产量的37%和29%,主要用作地毯和纺粘非织布。1993年欧洲的纺织工业使用了130万吨聚丙烯,其中短纤维、纺粘及熔喷非织布就耗用了56万吨。

我国社会主义市场经济的迅猛发展为化纤工业提供了前所未有的机遇,化纤产量由1980年的45万吨提高到1990年的164.8万吨,平均年增长率达到13.9%。预计1995年化纤产量将达260万吨,“八五”期间平均年增长率为8.79%。我国聚丙烯纤维的发展也十分迅猛,近十年来的增长幅度大大高于我国合纤的平均增长幅度,至1993年生产能力达到19.5万吨,在化纤中可占比重约为6.8%,但由于受到原料的制约,实际产量仅12.3万吨(见表2)。

品种和市场开发是任何一产品生产和发

展的关键,对于聚丙烯纤维来说,应根据其本身的特点积极开拓装饰和产业用纺织品,如汽车内装饰布,一次性用品以及加固工程建筑的土工布。

表2 历年我国聚丙烯纤维产量及平均年增长率

年份	产量(万吨)	占合纤总产量的%	平均年增长率%
1970	/	/	/
1980	0.33	1.05	
1990	7.5	5.24	36.7
1992	10.9	5.85	20.5
1993	12.3	6.40	12.8
2000*	21~25	7.8~7.9	9.35

* 预测值

世界发达国家衣着、装饰及产业用纺织品的比例为 90 : 30 : 30, 据 1991 年的统计, 我国纺织品的这三大用途比例为 75 : 17 : 8, 期望在 2000 年能达到 60 : 25 : 15。因此对特别适用于装饰及产业用纺织品领域的聚丙烯纤维来说, 在今后的若干年中是大有发展前途的。关键在于抓好技术进步、产品开发、市场导向以及投资方向等方面的问题, 改变聚丙烯纤维生产厂技术装备落后、产品档次低的局面, 做到从切片到产品一条龙开发, 促使该行业健康蓬勃地发展。

二 熔体特性与纺丝

聚丙烯在纺织方面取得巨大进展是由于开发了各种适合于特殊用途的树脂。在熔体粘度、分子量及等规度等聚丙烯树脂的性能指标中, 以熔融指数来表示的熔体粘度是主要的评定因素。聚丙烯熔体形态及流动性的变化与其分子量及分子量分布有着密切的关系, 全熔融指数与分子之间没有确定的数学关系, 熔融指数是以熔体粘度的测定为基础的。因此, 不同熔融指数的聚丙烯因其性能差异应采用不同的加工方法, 其最终产品用途也因此而异。表 3 列出了常用聚丙烯的熔融指数(MFI)、加工方法及产品用途。

在聚丙烯的生产和加工中, 通过 3 种方法可以获得特别的 MFI。其一是采用相应的分子量催化剂催化, 如 Himont 公司生产的纤维级聚丙烯树脂就是采用高效催化氢调法生产的; 其二是在聚合过程中测定 MFI 而直接得到(图 1 曲线 A 或 B); 三是根据曲线 A 制得聚合物后再对其进行降解而取得所需要的分

表3 常用聚丙烯的性能、MFI、加工方法及用途

MFI (230/2)	分子量分布 U(GPC)= Mw/Mn-1	10 ⁴ × 平均分子量	性能					加工工艺	产品用途	
			常规	耐气体	退色	耐日光	抗老化			抽提稳定
35	2.9	180		+					卷绕, POY FOY	卫生或农用非织布, 特殊用途纺织长丝
25	3.4	180		+					卷绕, POY FOY	卫生或农用非织布, 特殊用途纺织长丝
20	6	220	+			+			BCF, 短程 纺	细旦或卫生用非织 布, 地毯针刺毡
18	4.5	190		+		+	+		短程纺纤维 3.3dtex BCF FOY	地毯、产业及纺织用 丝
12	6.5	240	+	+		+	+		短程纺纤维 3.3dtex	产业用纺织品、高强
		220	+						低速纺	卫生用非织布
12	2.6	220						+	POY FOY 纺粘	农用非织布、产业用 纺织品
8	4.2	260						+	短程纺	高强复丝过滤织物

子量,即间接化学降解法。第三种方法是最常用的,因为可以大规模地稳定生产聚丙烯,而某个工艺所需的特定分子量可以在造粒时确定。将聚丙烯切片与化学降解改性剂均匀混合造粒,可制得可控流变聚丙烯(CRPP)。常用的改性剂为过氧化物,如过氧化特丁基己烷、蒽烷过氧化氢等,因其带活性自由基的短分子链,具较高的流动性和较低的分子量。

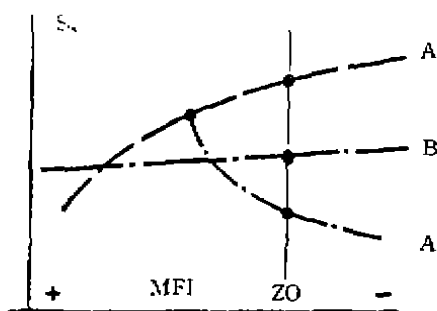


图1 聚丙烯生产和/或加工中三种可能获得特定 MFI 的方法

一般来说,高效催化法可以制得熔融指数为 6~35 的纤维级聚丙烯,其分子量分布宽度 Q 值在 1.6~1.9,分子量分布指数 α 值在 5~6,而 CRPP 的 Q 为 1.1~1.15, α 多为 3~4.8。为此,欲通过高速纺和普通纺制得细旦、微细旦聚丙烯纤维均应采用 CRPP。

由于熔体性能,如熔体的抗张强度的贡献,没有其它任何一种聚合物能象聚丙烯一样,可以用如此多种的方法纺丝。表 4 列出了一些聚丙烯的纺丝方法和相应的最终产品纤维度范围以及拉伸倍数。

聚丙烯不含极性基团,也没有化学活性基团,因此染色极困难;另一缺点是耐光性差,在受到 $400\text{kJ}/\text{m}^2$ 能量辐射时就会失强,因此,将聚丙烯和某些添加剂混合在一起挤压纺丝,就可以提高其染色性,提高其耐热性、抗氧化性及紫外辐射下的降解性。表 5 列出了一些添加剂及其用途。

作为产业用纺织品的聚丙烯纤维,其最终产品必须耐紫外光,在纺丝时添加光稳定剂就显得尤为重要。混合稳定剂 Irganox B510W 能有效提高聚丙烯纤维的加工性、保色性和耐气体退色性,当与位阻胺稳定剂 (HAS)Chimassorb 联用时,可赋予聚丙烯长期热稳定性。

三 产品开发与应用

1. 聚丙烯高强丝

聚丙烯高强丝的高抗张强度和抗冲击强

表 4 聚丙烯的某些纺丝工艺

纺丝工艺		成品单丝纤度或平均范围	可能的剩余拉伸	喷头拉伸
常规	LOY ⁽¹⁾	1~40dtex	3~7	500~1300
常规	POY	1~10dtex	1.5~2.3	3000~4000
极慢向下纺丝 用空气冷却 ⁽²⁾		3~150dtex	3~7	20~120
向下纺丝 用水冷却 ⁽²⁾		25~300dtex	3~7	20~50
向下纺 水冷却向上纺		$\phi=0.06\sim4\text{mm}$ 3~300dtex	4~7 3~7	20~50 20~50
用空气冷却喷射纤维		0.01~10dtex	/	6000
纺粘		2~15dtex	/	5000~10000
自由落体纺丝向上		0.3~1.2mm ϕ	/	0.7~2
静电薄膜	平膜	10~200dtex 900~3500dtex		
	吹膜	<50000dtex	5~9	20~200
向上纺,通过金属筛网用空气冷却		3~70dtex	1~2	10~30

(1) 包括直接拉伸,BCF 和产业用及高强丝;(2) 也包括产业用和高强丝

表 5 添加剂及其用途

用途	添加剂	优缺点	常用浓度 (%)	添加	制造商
热稳定	抗氧剂				
防光剂 (抗光氧化剂)	含硫代烷基的苯酚 可能带 Ni(如 H)的空间位阻胺 也受颜料影响	用于酸性、金属铬散合或分散染料	0.02~0.1 0.25~0.5		巴斯夫 拜耳
染色影响剂	聚乙烯吡啶聚酰胺或亚胺 有机金属铬合物(主要为 Ni 铬合物)	用于有选择的分散染料		vp	汽巴嘉基 赫斯特 杜邦
光学增白剂	有机金属化合物(主要为 Ni 铬合物) 聚乙烯吡啶 聚酰胺或亚胺	用于有选择的分散染料		vp	
		用于酸性、金属铬合或分散染料		vp	

度使其成为产业用纤维领域中具极大竞争潜力的产品之一。与其它合纤高强丝相比,聚丙烯高强丝除了有优良的力学性能和耐化学品性,设备投资低、原料价格便宜、消耗能量最少,也使其具有明显的技术经济优势。国外聚丙烯高强丝的售价约为同规格聚酰胺纤维的一半,特别是 6.2~7.1cN/dtex 的年销量不断递增。

聚丙烯高强丝可以用作各种工业吊带、建筑业、汽车及运动的安全带,船用缆绳;冶金、化工、食品及污水处理等行业的过滤织物用纤维;加固堤坝、水库、铁路、高速公路等工程的土工布;汽车和旅游业用的蓬苫布,以及高压水管和工业缝纫线等,几乎遍及各个产业领域。

近年来,聚丙烯高强丝是开发的热点。国外一些化纤设备制造厂及工程公司相继开发了聚丙烯高强丝专用纺丝设备及工艺技术。产品的强力保证值都在 6.6~7.3cN/dtex 之间,伸长率在 15~25% 之间。其工艺路线有两步法和一步法两种。两步法中第一步先将聚丙烯熔融纺丝卷绕成初生丝,第二步则将卷绕丝拉伸成成品丝。本工艺成熟,但生产成本较高。两步法又可分为卧式和立式两种,国外多用卧式,即水平集束拉伸。立式是单锭拉伸,其优点是纺拉速度快、原料价廉易得,可用扁丝级聚丙烯为原料。一步法又可分为短程纺和 FDY 两种生产线,本工艺先进,设备少,产量高,省劳力,在普强和中强丝的生产

中被广泛应用。

研究表明,拉伸聚丙烯纤维的最高强度取决于未拉伸纤维的取向度的形态,因此,就纺制高强丝来说,近晶(层列)型聚丙烯切片是基础,这种切片是完全无定形、未取向的,且为反构象分子链状态。在纺丝时,保持熔体流动的剪切梯度尽可能小,这样挤出的丝条就能最大程度地维持近晶状态。这一工艺既可以在靠近喷丝板下用水冷却使丝条固化,也可以用缓慢的空气冷却,冷却要尽可能的均匀。这样的丝条经拉伸后能得到更高的强力,约 9cN/dtex(图 2)。

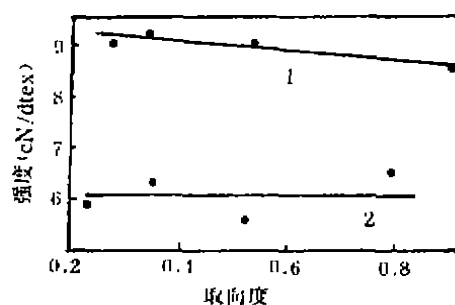


图 2 拉伸聚丙烯纤维的最高强度取决于未拉伸纤维的取向和形态

a-近晶纤维;b-结晶度为 50%~60% 的纤维

图 3 所示的是用水冷却的高强聚丙烯纺丝工艺流程。初生丝束在进入水中冷却前先通过一后加热区。丝束最终速度 < 200m/min。相应用空气冷却的体系见图 4,喷丝板下亦有一后加热区。采用现代冷却甬道技术,能使冷却空气不均匀吹出,从而使单组分的

丝条获得双组份的特征,虽然这一特征相当微弱,但仍能改善纤维的膨松性和弹性。用空气冷却所得丝束的强力稍低于用水冷却的丝束。

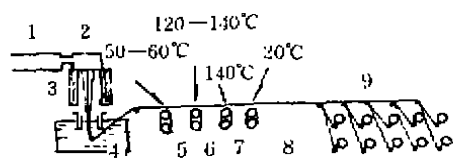


图3 用水冷却的高强聚丙烯纺丝流程

1-纺丝挤出机;2-纺丝头;3-后加热区;

4-水冷却浴;5-拉伸区;7-松弛区;8-上油;9-卷绕头

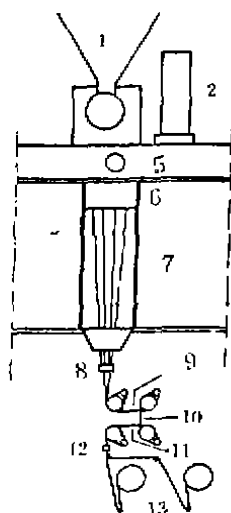


图4 用空气冷却的高强聚丙烯纺丝流程

1-切片贮罐及纺丝挤出机;2-测定及控制单元;5-纺丝头及泵;6-后加热区;7-冷却甬道;8-上油;9、10-拉伸区;11-松弛区;12-止动;13-卷绕头

2. 烯烃混合系聚丙烯纤维

近年来不少聚烯烃生产厂商对用聚烯烃混合物、PP/PES 以及乙烯、丙烯和二烯类三元共聚物,制造纤维和薄膜进行了广泛的研究。烯烃有相类似的物理化学性能,通过共聚或共混得到的烯烃混合体系仍具良好的可纺性,采用烯烃混合体系纺丝的方法能达到改善单种烯烃纤维性能的目的,使不同 MFI 的聚丙烯或聚丙烯与不同烯烃(较常用的为乙烯)混合,能得到各种特色的聚丙烯纤维。

由日本窒素株式会社首创的 ES 纤维即

是一种聚乙烯和聚丙烯复合纤维。利用这两种高聚物熔点的差异,可用作尿布、妇女卫生巾、医用手术衣等所需热轧非织布的粘结纤维。目前该纤维已有 ES、EA、PP 和特殊纤维系列产品。EA 为变性聚乙烯和聚丙烯的复合纤维,PP 系列为聚丙烯单一型纤维;EPC 为 PP 与变性 PP 的复合型,特殊的 EKC 为低温加工型;NP 则适合染色,具有高比重和亲水性。大量向欧洲非织布市场供聚丙烯短纤维的 Danaklon 公司也有高性能双组分纤维生产。

Hercules 公司开发的粘结型纤维是由不同熔融指数的聚丙烯组成的,如 MFI 为 0.5~30.0 的 PP 为一组份,其它组份中至少有一种 MFI 为 60~100,还有 MFI 的组份在纤维中约各占 10%。该纤维强度为 2.81cN/dtex,长丝则为 5.62cN/detx,伸长为 250%。

用熔点为 130~145℃ 的乙烯丙烯共聚物或用 70~100% 的上述共聚物与熔点为 130~145℃ 的 1-丁烯/乙烯/丙烯共聚物及 0~20% 的聚丙烯共混物熔纺可以得到手感柔软的膨体纱用纤维。

再如用 MFI 为 13 的丙烯聚合物为主链,接枝聚苯乙烯共聚物,混以稳定剂纺丝,所得改性聚丙烯具有比未改性聚丙烯高的弯曲强度回复性及模量。

3. 多孔性微孔聚丙烯纤维

利用聚丙烯的耐酸碱、抗腐蚀、对化学品稳定、无毒性、不发霉等优点,可作多种行业的过滤材料。多孔性聚丙烯纤维的孔隙高、孔径小,进一步拓宽了其应用领域,提高过滤功能。

多孔聚丙烯纤维的制造方法是将聚丙烯与流动石蜡混合,熔融纺丝,拉伸热处理后浸渍在己烷中溶去流动石蜡,聚丙烯的 MFI 越小,其与流动石蜡的相容性就越好。日本宇部日东化成用这种工艺制成的多孔性微孔聚丙烯纤维性能见表 6,表面形态电镜照片见图 5。这种纤维由孔隙率高,表面积大,能瞬时吸

收、吸附各种物质,主要用于清除液体中的不溶性物质和物质中的臭气。如果在本工艺中添加结晶核剂,能使孔径变得更小而均匀,纺成聚丙烯多孔质中空丝膜,可以用作人工肺,无气孔,不漏血浆。

表6 聚丙烯多孔纤维的性能

重量旦数(dtex)	2.2~7.2
孔隙率(%)	<25
孔径(长轴×短轴)(μm)	0.1×0.1以下
强度(cN/dtex)	>1.7
伸长(%)	500

孔隙率 $=\frac{A-B}{A} \times 100$ A为从直径计算的旦数,B为重量旦数



图5 聚丙烯多孔纤维

日本三菱粘胶研制成功的多孔聚丙烯中空纤维是采用特定条件下的拉伸工艺,使其孔隙率高达80%以上,而无需流动石蜡。该纤维是用作空气微细过滤材料。此工艺用MFI为0.3~8的聚丙烯熔纺,熔体温度高于其熔点20~50℃,纺丝板可用一般纺中空纤维用板,但最好采用一种套管式纺丝板,能得均匀的马蹄形截面。纤维在拉伸前先于130~155℃下热处理30分钟,形成一种较完善的晶体结构,然后将经受5~5000倍的拉伸。首先在高速下冷拉伸,每秒至少达到40%的形变,以此有效地破坏未松弛的纤维结晶结构,均匀地产生一种微细裂纹。然后纤维在120~165℃下热拉伸,热拉伸的形变率不应超过每秒10%。热拉伸可以使纤维具有稳定的形状,而无需再热定形以固定其多孔结构。最后再经冷拉伸5~150%,得到一种有相互堆砌的微孔和大直径矩形孔、且内外孔相互贯通的多孔中空聚丙烯纤维,其透气

性大于 $4 \times 10^{-1} \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot 0.5 \text{ atm}$

4. 可分解聚丙烯纤维

与大多数高聚物一样,聚丙烯不会受细菌和霉菌一类微生物的破坏,泥土中的化学物质以及由集聚剂造成的碱性环境也不会引起其水解。这些性能有利于其用作土工布及过滤材料,但随着聚丙烯纤维生产技术和非织布制造技术的发展,越来越多的废弃的聚丙烯产品给环境造成极大的污染。因此从产品的设计到用毕的废弃都必须从生态学的观点加以考虑。一是在制造中减少废料;二是制造能够回收重新生产的产品;三是制造在一定条件降解后能完全腐烂的产品。

在聚丙烯纤维的生产中,除了将聚合物废料重新造粒外,加入硬脂酸酯可以改善其力学性能和耐热性,使生产间歇时间减少,导至少产生废料。

而对于大量用即弃的聚丙烯非织布卫生用品应该用可分解聚丙烯制造。因为采用真空热解等方法虽可以将其变成可沉淀的气体,但废品收集也不容易,而可分解聚丙烯的制造还要考虑生产成本。

汽巴嘉基公司开发了一种方便易行的生产可堆积腐烂的聚丙烯纤维的方法。本方法是在纤维生产过程中将烷链羧酸的过渡金属盐加入到常规的聚丙烯纤维稳定化装置中,用常规设备将该混合物造粒和挤压成纤维。这种过渡金属盐可以为硬脂酸铜或铁。将这种方法生产的纤维在约60℃的模拟堆积条件下存放14周,测定在这一时间内纤维抗张强度的变化。结果表明,过渡金属盐的加入能极大地降低聚丙烯纤维的长期热稳定性,从而使废弃的聚丙烯纤维产品在堆积一定时间后能够腐烂而不造成环境污染。

四 结 束 语

聚丙烯纤维在化纤总产量中所占的比例

(下转第23页)