



丙纶长丝油剂配方设计与评价

卢建华 (巴陵石化公司研究院)

摘 要

本文主要论述了丙纶长丝油剂国内外的生产概况、特征要求、单体选择和配方设计。在单体选择时,认为采用两种平滑剂进行性能互补;复合乳化剂的综合效果对于丙纶长丝油剂都是有益的。在配方设计上,认为油剂的摩擦系数与粘度的调节、H.L.B值的平衡、膨润性的控制三个部分是关键。文章还简介了油剂的物性测试方法、初评和油剂的上油试验。

自五十年代末丙纶开始工业化生产以来,就以其原料来源丰富、价格低廉、性能优良一直保持着连续增长的势头。1976年世界丙纶产量为85万吨,到1986年产量增加到172.3万吨。十年间产量翻了一番^[1]。据有关专家预测,西欧丙纶1987~1992年间增长率为6.5%,总计由1987年的83.7万吨增加到1992年的115万吨^[2]。

近几年来我国的丙纶发展也非常迅速,1985年全国丙纶产量约为2万吨,到1988年底全国丙纶生产能力已达6.5万吨^[3]。

随着丙纶生产的迅速发展,丙纶纺丝油剂的研制和生产越来越受到各国的重视。西德、日本、美国已成为当今世界合成纤维油剂的主要生产国,近年来,西德和日本在开发油剂新单体方面发展较快,占有较大优越,在世界范围内,西德占有的油剂市场最大。

一 国内外丙纶长丝油剂的生产概况

当今国内外生产的丙纶长丝油剂品种繁多,性能也不尽相同。目前国内已生产的丙纶长丝油剂多达十多种(见表1)。国外的品种更多(表2)。

使用进口丙纶长丝油剂,基本上都能满

表1 国内生产的丙纶长丝油剂

油剂牌号	研制与生产单位
PP-219	北京化学纤维研究所研制大连油脂化工厂生产
JP-201	上海石油化工总厂研究院
PP ₂ Y-1	武汉纺织科学研究所
PP-651	北京市化工研究院研制,浙江上虞滨笕助剂厂集
PM-3	北京市化工研究院
SA-1211	上海市合成纤维研究所
PP-8710	江苏省江都县化工厂
PP-8711	江苏省江都县化工厂
YP-2	巴陵石化公司研究院
YP-6	巴陵石化公司研究院

表2 国外部分丙纶长丝油剂

西德希伦赛勒赫公司	日本竹本油脂公司
复丝 LIMANOL E57	复丝 LEOPOL-350
复丝 LIMANPL P70	长丝 DELION PP-596
复丝 LIMANOL SX	长丝 GELION PP-604
复丝 LIMANOL PX	长丝 DELION PP-636
BCF LIMANOL 230	BCF DELION PP-643A
BCF LIMANOL LB24	美国大祥美华有限公司
BCF LIMANOL G28	..NOPCOSIAT 2152-P
BCF LIMANOL G281T	DACOSPIN FT-702
西德亨格尔公司	日本松本油脂公司
复丝 PP-77L	TERON PP-100

足纺丝、拉伸、加弹工艺要求。但由于外汇紧张,价格较高、运输困难等原因,目前已基本上被国产油剂所取代。

使用国产丙纶长丝油剂,在不同程度上存在卷绕筒子成型不好,有塌边现象,丝的

光泽差,泛黄发散,抱合力差,毛丝较多,一等品率低等问题^[4]。

目前国产丙纶长丝油剂牌号较多,每种油剂在使用过程中所产生问题的程度、侧重各不相同。

二 丙纶长丝油剂的特性要求

1. 平滑性能好

丙纶对金属、陶瓷等具有较高的摩擦系数(见表3)。要求油剂具有良好的平滑性和较高的油膜强度。

表3 几种日本油剂上油丝的摩擦系数

油剂牌号	纤维	纤维与纤维			纤维与金属		
		μS	0.9m/ min μd	18m/ min μd	μS	100m/ min μd	300m/ min μd
PP-596	长丝	0.479	0.348	0.344	—	—	0.392
PP-100	长丝	0.473	0.396	—	0.347	—	0.410
PP-601	长丝	0.352	0.313	0.329	—	—	0.392
PP-643A	BCF	0.28	0.24	0.47	—	0.37	0.41

2. 抗静电性强

聚丙烯分子中没有极性基团,因此吸湿性和导电性都很差,要求油剂具有良好的抗静电性(见表4)。

表4 几种常用油剂上油丝的比电阻

油剂牌号	上油量	比电阻(Ω)
日本 PP-100	1.8 %	8.1×10^7
西德 PP-77L	0.92 %	1.15×10^8
国产 PP-219	2.2 %	3.8×10^8
空白丝	0	$>10^{10}$

3. 表面张力低

聚丙烯的临界表面张力低,约为24mN/m(聚酯为43mN/m,聚酰胺为46mN/m)。为了获得良好的润湿性能,使油剂能在纤维表面迅速、均匀附着,要求油剂的表面张力能接近纤维的表面张力。因此丙纶油剂应是低表面张力的油剂(见表5)。

4. 集束性要求高

表5 几种进口油剂乳液的表面张力

10%油剂乳液 表面张力(mN/m)	PP-596	PP-100	PP-77L
	34.8	32.71	36.18

丙纶的手感硬,纤维刚性大,对油剂的集束性要求高,粘度相对应比较大(见表6)。

表6 日本油剂乳液粘度

油剂种类	PP-596 乳剂浓度			PP-601乳剂浓度		
	10%	15%	20%	10%	15%	20%
粘度 $\times 10^{-3}$ Pa.S	1.4	1.9	2.8	1.7	3.0	4.2

5. 对抗氧剂无溶出作用

丙纶不耐氧化,切片中必须加入抗氧剂等防老化剂。要求油剂对这些助剂没有溶出作用。

三 丙纶长丝油剂配方设计

1. 常用单体的主要性能

(1) 烷基磷酸酯盐和烷基聚氧乙烯醚磷酸酯盐类(合称磷酸酯)

磷酸酯类一般具有良好的抗静电性和平滑性。磷酸酯的耐热性和防锈性较好。用它配制的油剂,能提高油膜强度,减少磨损。磷酸酯的熔点较高,用于短纤维油剂中可改善梳棉状态,减少粘缠现象。但磷酸酯的集束性稍差,对温湿度比较敏感。

(2) 烷基硫酸酯和烷基聚氧乙烯醚硫酸酯

硫酸酯具有较好的平滑性。在烷基链中有环氧乙烷基团时,能表现出抗静电性。它与其它表面活性剂的相容性较好,水溶性好,吸湿性较大,因此在低湿情况下仍具有较好的抗静电性。这一点比磷酸酯优越,但因其吸湿性大,用作丙纶短纤维油剂时,用量不宜过多,否则纺丝时易粘着、缠罗拉。

(3) 阳离子型季铵盐类

由于阳离子型季铵盐类表面活性剂带正电荷,易与大多数纤维所带的负电荷中和,因此抗静电效果比阴离子型、非离子型优越,同时它对纤维有较好的平滑性和柔软性,也常作为合成纤维的柔软剂。但由于阳离子型表面活性剂对设备腐蚀性大,价格较贵,以及对染色有不良影响等原因,故使用范围受到较大的限制。

(4) 脂肪醇聚氧乙烯醚类

这类非离子表面活性剂品种多、产量大、应用广。市场上的乳化剂 D、平平加、匀染剂 O 等均属此类产品。它对硬脂酸、石蜡、矿物油等具有独特的乳化性能。常作为乳化剂的主要组分。同时还具有一定的平滑性、抗静电性和优异的助染性。

(5) 脂肪酸聚氧乙烯酯类

脂肪酸聚氧乙烯酯具有良好的乳化性和相溶性,集束性较好,热稳定性比脂肪醇聚氧乙烯醚好,但它不耐碱,易水解。脂肪酸聚氧乙烯酯的单酯和双酯在性能上有较大的差别,单酯的水溶性、乳化性、抗静电性匀较好,双酯的平滑性好。

(6) 环氧乙烷与环氧丙烷共聚物(聚醚类)

聚醚类非离子表面活性剂具有许多种型号。它可根据不同需要,通过改变起始剂、变换疏水基和亲水基的位置、调节分子量的大小来达到改变聚醚性能的目的。它具有良好的润滑性、粘湿性、耐热性、亲和性和可洗性等优点,是合成纤维常规纺,尤其是高速纺油剂中一类较好的新型油剂单体。但该产品目前国内品种少,价格较高,而且质量波动大,在油剂中的应用受到局限。

2. 单体选择的基本要点

(1) 平滑剂的选择

丙纶有三个特点:①临界表面张力低,②摩擦系数大,③刚性大,手感硬。针对这些特点,在选择丙纶长丝油剂的平滑剂时应考虑到:第一,平滑剂的润湿性能要好,其

表面张力要低;第二,平滑剂的 $\mu d(F/M)$ 要小,以降低纤维磨损;第三,平滑剂的粘度不能太低,以保证油剂的抱合力,改善丙纶的手感。

在丙纶长丝油剂配方中,平滑剂选用酯类较多,如日本的 PP-596 油剂,西德的 PP-77L 油剂和国产的 PP-219 油剂等。有的用两种平滑剂来进行性能弥补和调节,以提高油剂的纺丝性能,如日本的 PP-100 油剂和国产 PM-3 油剂等。

(2) 抗静电剂

由于聚丙烯分子中无亲水性基团,它的回潮率几乎为零,加上纤维的电阻大,静电非常严重(见表 7),如不提高油剂的抗静电能力,将会对纺丝和后加工带来许多困难。

表 7 几种未上油纤维的回潮率和比电阻

纤维名称	纤维比电阻 (Ω/cm)	回潮率(%)
锦纶	$10^{11}-10^{12}$	4—5
腈纶	$10^{11}-10^{12}$	1—2
涤纶	$10^{12}-10^{13}$	0.4—0.5
丙纶	$>10^{16}$	0

当丙纶与金属摩擦时,在纤维表面会带上许多负电荷。单从抗静电作用来看,无疑应选用阳离子型抗静电剂,对纤维的吸附力最强,抗静电的效果最佳。但由于阳离子型抗静电剂价格高,对设备腐蚀性大,影响纤维染色,所以在丙纶油剂中一般不选用阳离子型抗静电剂。另外,两性型抗静电剂因价格昂贵,非离子型抗静电剂因抗静电效果欠佳,它们的应用都受到一定的限制。阴离子型抗静电剂(如烷基磷酸酯盐和聚氧乙烯烷基磷酸酯盐)在吸附于纤维之后,疏水基朝向纤维一侧,亲水基朝向空气一侧,并与大气中水分子缔合,显示出良好的抗静电性,所以丙纶油剂中阴离子型抗静电剂使用比较多。

(3) 乳化剂

在考虑选择乳化剂时,首先要参考 H.

L.B 值(表面活性剂的亲水、亲油平衡值)理论。即:所有平滑剂(包括被乳化物)的H.L.B. 值的总和与所有乳化剂(包括抗静电剂、集束剂)的H.L.B值的总和基本相吻和时,能得到较为理想的乳化效果。同时还要借鉴实践工作中积累的经验进行选择,这些经验主要有:

① 选择与平滑剂分子结构相似的乳化剂,这样对获得稳定的乳液是有利的。

② 乳化剂中含有离子型表面活性剂,也有助于获得稳定的乳液。

③ 当所有乳化剂在平滑剂中达到刚好能溶解,而又保持最大亲水性时,乳化效果最好。

④ 复合乳化剂要比单一乳化剂的效果好。在复合乳化剂中,选用由同一疏水基原料制得的不同亲水程度的同系乳化剂,更有利于乳液的稳定。

3. 油剂单体的物化性能测定

油剂单体的物化性能测定,是确保油剂质量的重要前提,是进行油剂配方设计的基础。油剂单体物化性能测定的主要项目及标准见表8。

表8 油剂单体物化性能测定主要项目及标准

项 目	分析方法与仪器	方法标准等级
粘 度	N×S-11旋转式粘度计	JJG 215-81
闪 点	SYP-100 开口闪点计	GB 1671-81
凝固点	茹可夫瓶法	GB 1663-82
表面张力	K8600E表面张力仪	GB 5549-85
润 湿 力	帆布沉降法	GB 5557-85
酸 值	中和滴定法	GB 6365-86
羟 值	中和滴定法	GB 7384-87
浊 点	ZO-1 浊谱仪	GB 5559-85
比 重	PZ-A-5型液体比重天平	
皂 化 值	中和法	

4. 配方设计的综合平衡

丙纶长丝油剂的配方设计,其关键是要了解和掌握油剂配方中各种单体之间的相互影响,平衡好几对相互矛盾的关系。

(1) 平滑性与集束性的平衡

油剂的平滑性与集束性的平衡,主要表现为油剂的摩擦系数 $\mu_d(F/M)$ 与粘度之间的平衡。因为集束性好的油剂一般粘度高,油剂粘度高势必造成动摩擦系数增大,平滑性差。在油剂配方设计中,人们总是通过控制油剂的总体粘度来调节纤维的摩擦系数和集束性。油剂的粘度过低,抱合力差,会引起丝束松散,拉伸不均等弊病,粘度过高,又会使摩擦系数增大,给纺丝和后加工带来困难。

从摩擦系数上看,当纤维与金属的摩擦系数较小时,说明纤维受的磨损较小,表现为油剂的平滑性能较好;当纤维与纤维的摩擦系数较大时,则表现为纤维之间的抱合性能较好。

(2) H. L. B 值的平衡

丙纶的临界表面张力非常低,要想油剂在纤维表面均匀附着,关键要使油剂的表面张力与聚丙烯的临界表面张力比较接近,油剂才能表现出良好的润湿效果,达到均匀上油的目的。油剂的表面张力与油剂单体的H. L. B 值有着十分密切的关系。一般表现为H. L. B 值愈大,表面张力愈大。实验结果表明^[5]: ①同种不同规格的非离子型表面活性剂的H. L. B 值越大,其表面张力越大。②相同H. L. B 值的非离子型表面活性剂,饱和链的比不饱和链的表面张力低。③疏水基烃链短的比烃链长的润湿性好,疏水基烃链上带支链的比不带支链的润湿性好。

油剂总的H. L. B 值主要是用来考虑油剂乳液稳定的重要数据。所以只有在保证油剂乳液稳定的前提下,尽量降低H. L. B 值,以减小油剂的表面张力。

(3) 膨润能力的控制

丙纶为长烃链结构,使用结构相似的矿物油作为油剂单体时,对纤维具有相溶性,产生膨润作用。这种膨润作用对纺丝过程中的卷绕成形和拉伸所产生的影响是完全不同的。卷绕时,膨润作用对成型不利;拉伸时,

一定的膨润作用对拉伸有利。日本竹本公司通过测试提出,不得用超过24%的矿物油作为平滑剂^[6]。

日本松本油脂公司认为:把矿物油使用到聚丙烯的膨润界限,油剂的附着均匀性好,对金属的摩擦较低。可见控制好丙纶长丝油剂的膨润性,对油剂的纺丝效果有直接的影响。

四 油剂的评价

1. 油剂物性测试与初评价

对一种新油剂配方,需要及时测试其主要物性,以便对油剂配方作出一个初步的评价与判断。由于各种油剂作用的对象和目的不同,所以对油剂测试的重点与要求也不完全一致。丙纶长丝油剂评价的主要项目见表9。

表9 丙纶长丝油剂评价的主要项目

项 目	指标范围
状态 颜色	液体 无色或浅灰色
pH值	6~7
闪 点	>200℃
凝固点	<0℃
粘度(20%乳液)	$(3\sim5) \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{S}$
摩擦系数	$\mu\text{S}(\text{F}/\text{F}): 0.35\sim0.48; \mu\text{d}, (\text{F}/\text{M})0.39\sim0.42$
乳液表面张力(10%)	<35mN/m
比电阻(丝上含油2%)	<10 ⁶ Ω
润湿性(帆布沉降法)	60~300S

2. 油剂纺丝效果的考核

在对油剂配方进行初评之后,就应该进一步通过上油纺丝试验来考核油剂性能。每种新油剂的开发,都必须在进行谨慎的小样上油试验、扩大中试上油试验之后,才能逐步投入工业化应用。在上油试验过程中,一般采用对比方法,即在相同的工艺条件下,用新油剂与进口同类油剂或国产较好的同类

油剂同时纺丝,进行对比。纺丝中主要考核:①卷绕工序(含油率、满筒率、油剂单耗、断头率、成型情况);②拉伸工序(含油率、三不均率、断头率、毛丝率、一等品率等)。

3. 上油试验纺丝厂家的选择

在新油剂进行上油试验之前,需要对纺丝厂家统一考虑,合理选择,力求通过几个厂家的上油试验,尽可能全面地考察新油剂在不同状况、条件下的纺丝性能。选择纺丝厂家主要从以下几个方面来考虑:

① 选择纺丝厂家离油剂研制单位较近,便于油剂的运送和及时协调处理有关问题。

② 各纺丝厂家的纺丝、加工设备尽可能不同,以便考核新油剂在各种型号的设备(包括国产、进口)上的性能。

③ 各纺丝厂家所纺丝的规格、颜色及卷绕速度、拉伸温度等都应有较大的差异。

④ 纺丝厂家的厂址最好能比较分散,便于考核油剂受地区变化的影响。

结 束 语

目前,国内外对于新型油剂的测试与评价,由于使用的测试仪器和采用的手段不同,所以分析的项目和内容也不完全一致。油剂研制工作者应按照纺丝工艺生产的要求,不断地完善油剂的评价工作,以适应化纤工业迅速发展的需要。

参 考 文 献

- [1] 陆采,《化工科技动态》,1988,(7),8
- [2] 《海外速报》,1988,(118),7
- [3] 《合成纤维工业》,1990,(1),30
- [4] 周肖静,《合成纤维工业》,1983,(4),19
- [5] 任华明《实用化学纤维油剂》,纺织工业出版社,北京,1987。
- [6] 日本竹本油脂公司,化纤油剂技术交流汇编,1979。
- [7] Harry, R. B,《Fiber Producer》1984,(3) 24-28

DESIGN AND APPRAISAL OF THE FINISHES COMPOSITION FOR PP FILAMENTS

Lu Jianhua

(Research Institute of Baling Petrochemical Co.)

Abstract

Domestic and overseas production situation of PP filament finishes as well as their features of requirements, choice of components and composition design are described, it is considered that mutual compensation in properties of two smoothing agents and the overall effect of composite emulsifying agents are beneficial to the PP filament finishes. With regards to the prescription of finishes the adjustment of friction coefficient and viscosity, balancing of HLB value and control of swelling are the key points. The Properties analysis, preliminary evaluation and the finishing test of finishes are also briefly introduced.

(上接第15页)

DISCUSSION ABOUT INFLUENTIAL FACTORS ON M RATIO IN DYEING OF POLYESTER DTY

PART I: INFLUENCE OF FIBERS AND PROCESSING CONDITION

Wang Xianlou

(Shanghai Synthetic Fiber Research Institute)

Xia Jinghang, Zhou Zhongxiong, Chen Kequan and Ding Zhengfeng

(The Vinyon Factory, Shanghai Petrochemical Complex)

Abstract

In this paper, the influences of properties of polyester chips and feed yarn, the materials of friction disks and their combination, the tension and its variation in false-twisting and the unevenness of DTY on M ratio in dyeing are discussed. Various factors which effect the M ratio in dyeing of DTY are summarized.



新型纤维双折射仪通过鉴定

中纺大研制的新型纤维双折射仪已于 1991 年 1 月 12 日在上海高教局主持下通过鉴定。参加鉴定会的有纺织部化纤测试中心, 上海台纤所等 15 个单位的有关专家。与会代表参观了样机的操作。经过认真讨论, 一致认为该仪器在国内同类仪器中属先进水平。晶片组合补偿器的设计及该补偿法的使用属

国内首创。该仪器具有结构简单、造价低、操作方便、测试速度快等优点。与小型计算机联用能同时打印出 Δn 、D 及 CV 值等六个数据可作为化纤厂测定双折射的常规检测设备, 建议尽快组织生产, 以满足工厂测试工作的需要。

(上海合成纤维研究 王杏珍供稿)