

① 聚丙烯纤维, 纺丝, 成形, 晶态结构,

·继续教育·

丙纶初生纤维晶态结构及影响因素

STRUCTURE AND EFFECTIVE FACTORS OF CRYSTALLINE STATE
OF POLYPROPYLENE SA-SPUN FIBRE

42136

TQ342.62

陈志宏

1 前言

丙纶纺丝成形的结晶过程,是一种非等温过程。纺丝过程所形成的晶态结构,是大分子取向和拉伸应力诱导下非等温过程产生的。这时的熔态结晶动力学和静态相比,其动力学结晶能要大几个数量级,并影响到结晶态结构的变化。因此了解和控制影响结晶因素,对获得所需的晶态结构纤维是很重要的问题。

2 熔体的晶胞和添加物-成核剂

聚丙烯大分子由于其结构的立体规整性,很容易结晶。在高温下,结晶动力学是受核速度控制的,而应力和分子取向降低了晶核的生成、成长的自由能。熔体中的高分子量也有类似作用。流动着的链段容易在取向规整度高处砌入晶格。因此纺丝速度高时,初生纤维的结晶度高,易形成单斜晶体为主的混晶态,同时也易受溶体中晶胞或成核剂的影响。若在熔体中有任何晶胞存在,或者混入某些有机物或无机物,就可能使聚丙烯分子依附在它的表面而结晶,从而会影响其结晶速度、结晶度和结晶形态,并改变其制品的加工性能和使用性能,这类物质称为成核剂。成核剂的化学结构决定其成核效力。优良的聚丙烯成核剂,是能与聚丙烯相混溶的芳族和环族羧酸的碱金属盐或铝盐。其中以苯甲酸钠和碱性二甲苯酸铝、苯甲酸钾、 β -萘甲酸钠、苯甲酸铝、环己烷羧酸钠、环庚烷羧酸钠等最好,其次是己二酸、安息香酸钠、丁二酸钠或戊二酸钠、己酸钠、苯醋酸铝。无机物的酞菁颜料也是一种良好的成核剂,因此含有酞菁蓝、酞菁绿的初生纤维的结晶度比原色初生纤维高10%以上;碳黑、钛白、偶氮黄、偶氮红、永固紫也起到成核剂的作用。这些着色纤维的结晶度要比原色初生纤维高5%~10%,但结晶度的提高,却

导致初生纤维屈服应力的增加,后继拉伸性能下降、物理机械性能变差。有的成核剂则相反,例如在熔体中加入3%~5%为熔于熔体的某种添加物,可以使纤维的强度增加10%。耐疲劳强度几乎增加两倍。除此之外,还可根据制品加工和使用要求选用能生成所需结晶形态的成核剂,使制品生成所需的结晶状态。好的成核剂用量很少,效果显著。熔体中加入成核剂,结晶速度加快,密度增加,结晶度增加,晶块变小,弹性模量提高,屈服应变及断裂延伸下降。但成核剂在纤维方面的应用研究方面还不多见。

3 熔体温度

聚丙烯熔体的结晶过程,既然包括结晶也包含结晶被破坏在内。在挤出纺丝过程中,熔体的温度影响着初生纤维的结晶度和晶态的形成。一方面是因为熔体温度高,凝固时间和结晶时间长,所以结晶度高;而另一方面,则因熔体温度高,在丝流细化过程中,纺线上凝固位置点下移,熔体的轴向速度梯度减小,大分子热松弛取向的时间长,因而取向结晶减少。这时不仅总的结晶度减小了,而且重要的是熔体温度高,在一般纺丝条件下,生成了准晶系结构增多。除熔体温度之外,在挤出纺丝过程中,还要考虑冷却介质的种类、温度和喷丝头的预拉伸倍数。但是熔体的温度较高是必要的。正由于这个原因,为了获得易于加工的初生纤维,在丙纶的纺丝成形中,纺丝温度都是比较高的,超过理论上的需要,这是目前国内丙纶纺丝成形的特点之一。

4 丝室的温度

在许多有关丙纶文献资料中,特别强调丙纶形成时骤冷以及低值喷丝头拉伸,这样才能得到准晶

(下转第36页)

《化学工程师》1/1999(总第70期)

框,单击退出系统的图标即退出处理系统。

2.2 处理窗口

处理窗口就是对实验数据进行处理工作的窗口,因为系统包含十二个基本实验,所以就有十二个处理窗口。处理窗口界面设计美观,结构合理,照顾各方面的需要,主要有操作菜单、数据表格、图形框、处理结果(有时是数据表格的一部分)等。象一般在Windows下工作的应用程序一样,把下拉菜单列于窗口的上方,通过单击菜单名称就会拉下一个标有不同功能操作的菜单条。菜单操作具有占有系统资源较小,结构紧凑,位置固定的优点,易于实现各个处理窗口的规范一致,所以在处理窗口中一律使用菜单操作。处理窗口的下拉菜单主要有“文件”,“处理数据”,“退出”,“帮助”等项。根据不同实验项目的需要,每个菜单包含的功能操作不同。例如,“文件”这个菜单条主要包含与文件处理相关的操作,比如“新建”,“打开”,“存盘”,“打印”等项。

实验数据表大多是以对应关系编排的,处理结果一般与原始数据放在同一表格中,显得井然有序。

表格中要求输入数据的地方,背景是白色的,这样操作者就不易把数据输错地方。数据输入后,系统首先反馈给用户,如发现数据输入有错,可以移动光标进行修改,核对无误后方可进行下一步操作。屏幕和打印两种输出用户可以自选。

2.3 运行环境

硬件:486及以上微机;软件:Windows95

3 应用效果

实践表明只要原始数据可靠,程序处理的结果完全在实验允许的误差范围之内。由于软件直观易学,即使没有学习过计算机语言的同学也能应用。同学可以随时将实验测得的数据输入计算机验证结果的可靠性并得出处理结果。改变了以前全部由教师检查数据的做法。由于统一的打印输出,学生实验报告图表统一、整齐规范。该软件短小精悍,用一张1.44M的软盘即可装下,也可将软件转发给学生随时使用,具有较高的推广应用价值。

作者单位:大庆石油学院(151400)

(上接第42页)

系结构的初生纤维。超强力丙纶就是以这种理论为根据的。骤冷是采用热容量较大的冷却介质,如低于70℃的水、冰水,甚至采用冰水、丙酮和干冰的混合物,以加强冷却效果,并降低起始结晶温度。但是在普通的丙纶成形中,不但纺丝速度高,而且喷丝头的预拉伸倍数也高;因此不可能采用热容量大的冷却介质,只在空气中冷却。据资料报道,在温度70℃以下冷却,便可得到准晶系结构。

在生产实践中,一般冷却采用骤冷效果,因为在普通丙纶成形中,还要考虑到预拉伸取向结晶问题。温度低时固然骤冷效果好一些,结晶时间短一些,但温度低使纺线上凝固点上移,固化区缩短,熔体的轴向速度加大,大分子在力场下急速取向结晶并固化冻结,结果总的结晶度大,取向度也大。虽然室温温度较高,骤冷效果较差,结晶时间长一些,但由于温度高导致凝固点下移,其结晶取向和熔体温度高的情况相类似。例如,在其它条件不变的情况下,若室温温度25℃~30℃,所得初生纤维的结晶度为51.5%,双折射为 6.68×10^{-3} ;而30℃~36℃的室温,则初生纤维的结晶度为45.5%,双折射为 4.02×10^{-3} 。因此在丙纶纺丝时,丝室温度一般控制在35℃以上。

• 36 •

为此,有人采用在喷丝头下添加保温套筒甚至加热套筒。特别是对高粘度熔体和高速度纺丝条件下,这种装置几乎是不可缺少的。这种装置称为缓冷装置或徐冷装置。但是必须注意,无论采用保温套筒或加热套筒,熔体丝流在出套筒之后应尽快冷却,使其迅速通过最快结晶温度(65℃~70℃)区,这和没有套筒的情况是相反的。不然,在粗旦纤维纺丝过程中,有可能到了卷绕,还没有凝固完全,反而影响纤维的质量,而且还可能出现并丝等弊病。

5 喷丝头预拉伸倍数

喷丝头预拉伸倍数是指卷绕速度和挤出速度之比。在一般纺丝过程中,挤出速度对初生纤维的结晶和取向的影响甚微,但对初生纤维的均匀性是不可忽视的。而预拉伸倍数,不仅影响纤维的细度、取向度、起始结晶温度,而且更重要的是影响初生纤维的结晶度和晶态结构。过大的拉伸倍数能导致初生纤维生成较多的单斜晶系结构,而且结晶度也随着预拉伸倍数的加大而迅速增加。因此在生产上常常采用预拉伸倍数不大于90的工艺,但对于中、高密度值的树脂融体,为使产品伸长降低,应采用较高倍预拉伸工艺。

作者单位:佳木斯德材股份有限公司

《化学工程师》1/1999(总第70期)