

29-32 聚丙烯纤维, 生产, 性能, 应用

TR342.62

聚丙烯纤维的生产、性能与应用(一)

Fournier, F. 黄汉生 译
F. Fournier 杨庆 校

从1957年前 Natta 将 Ziegler 聚合法应用于丙烯, 用丙烯合成了聚丙烯。在四种有规立构特性聚丙烯中, 仅熔点范围为 162~170℃ 的等规聚丙烯适于纺丝和拉伸。因此, 意大利的 Montecatini 公司 1959 年曾试图在市场上推出聚丙烯, 并宣布有一种价格较低廉、适用性广的新型纤维可供纺织工业使用, 然而这在当初并未成为事实。嗣后, 一家引进该技术的日本公司开始工业生产并列型双组分结构的聚丙烯化 (PP-BCF) 长丝, 并兴建了一座主要生产供制女用内衣的 PP 变形复丝工厂, 但是因为产品不适合需要, 这家工厂几年后也关门停产。后经过 1970 年和 1975 年大量研究开发工作, 才生产出质量较好、为市场所接受的 PP 长丝和短

纤维。自此之后, PP 纤维的生产和应用不断扩大, 时至今日, 人们已知其适用领域并且只将它们应用于这些用途, 在这种情况下, PP 丝和纤维已居有同 PA、PET 和 PAL 三种较老的纤维平齐平坐的地位。此外, 还有切割或裂解 PP 薄膜制造的 PP 丝和纤维, 在这方面三种其他聚合物是不能与之竞争的。1990 年世界 PP 纤维 (包括切膜纤维) 产量已占合成纤维总产量的 12.7% (表 1), 即达到与 PAN 产量份额 (13.4%) 相近的水平。在四种纤维原料中 PP 价格最低, 这是促使 PP 纤维如此迅速发展的主要因素。但是, 因为生产过程复杂, 用户不得从 PP 粒料出发制造 PP 纤维。

表 1 世界聚丙烯长丝与纤维 (包括用薄膜制造的产品) 的产量

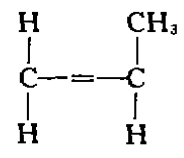
年 份	PP 产量 (1000t)	在合成纤维总产量中所占份额 (%)	平均年增长率 (%)
1965	≈80	3.9	
1970	338	6.7	16.2
1975	716	8.8	7.9
1980	1048	9.0	7.7
1985	1518	10.7	7.7
1990	2227	12.7	

聚丙烯的生产

丙烯是石油炼厂生产的一种可液化烃气, 其沸点为 -47℃, 可用两种方法制得: ①石油馏分和天然气馏分高温裂解生产乙烯和高级烃的副产物; ②高级烃水解裂化生产汽油的副产物; 后一种方法目前是生产丙烯的主要方法。

供进一步加工成可纺丝的 PP 的丙烯必须

具有 ≥99.5% 的纯度, 93% 纯度的丙烯只能满足生产聚丙烯塑料的要求。丙烯的化学结构如下:



因此, 丙烯可聚合成四种不同结构, 其中仅等规型聚丙烯 (图 1) 适用于纺丝。借助 Ziegler-Natta 催化剂可合成等规聚丙烯, 第一代

Ziegler-Natta 催化剂是 $\delta\text{-TiCl}_3$ 和 $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 与 $\alpha\text{-TiCl}_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 前者的催化效率大于后者。现在使用第三代催化剂具有较高的等规 PP 选择性, 并且产品收率也较高。它既可用于悬浮聚合法也可用于日益广泛的气相聚合法。

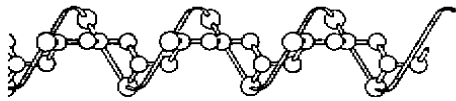


图 1 等规的聚丙烯的结构

悬浮聚合在悬浮介质如己烷或正庚烷中进行。因为等规 PP 不溶于正庚烷, 真正的悬浮聚合是在正庚烷中低于 100°C 的温度下进行的。在制造过程中, 未反应的丙烯蒸发, 悬浮液离心分离, 用甲醇洗涤和干燥。

BASF 公司开发成功一种气相聚合物, 但此法迄今生产的聚丙烯只适用作塑料的原料, 而不适用于纺丝。与此同时, 用较新的一些气相聚合法也生产出 PP, 这种 PP 适用于纺丝。

在某些极少数的场合直接加工 PP 粉末。但是通常是在大型双螺杆挤出机中混料, 同时将分子量降低到所需的水平, 转变成粒料。热熔体切分然后立即用水冷却得到小扁豆形的粒料。很少用水浸挤出法生产圆筒形粒料。

可以用三种不同方法达到所需要的分子量(图 2): ①使用适当的催化剂可以在聚合中直接达到所需分子量, 主要是按熔体流动指数(MFI)测定的分子量(曲线 A 或 B); ②先按曲线 A 生产出聚合物, 然后按曲线 A 热分解达到所需分子量。此法最常用, 因为可制得全部 PP 分子量均一的产品, 并且各个生产过程所需要的分子量可在造粒中调整。

采用上述达到需分子量的聚合法和调定法已制成六种不同 PP, 虽然, 差别很小, 但使用者必须特别注意不同粒料的性质。

此外, 由于使用稳定剂、添加剂等成分, PP 粒料的性质还有多种变化的可能性, 这在后文

中将加以论述。

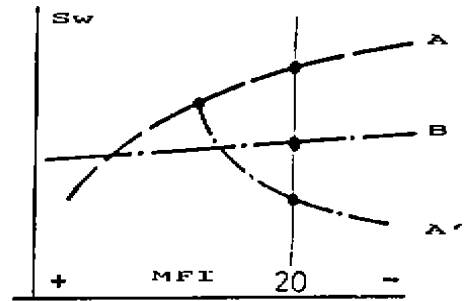


图 2 在聚丙烯生产和/或加工中达到特定 MFI 值的三种可能性

粒料的性质

一用高压毛细管粘度计测定的不同分子量等规 PP 的流动曲线(图 3); 速度梯度随 η 和切应力上的增大。

一宜用 PP 在萘烷中 0.2g/dl 浓度的 135°C 溶液测定相对溶液粘度 η_{rel} , 由此值利用 Huggins 常数 $K=0.29$ 可以计算特性粘度 $IV = [\eta]$ 。

一分子量与根据熔体粘度测定值确定的熔体指数 MFI 没有准确的关系。因此, 图 4 只能代表实验测定的内推曲线, 它同时也显示与熔体粘度 η (泊) 的实验测定的关系。

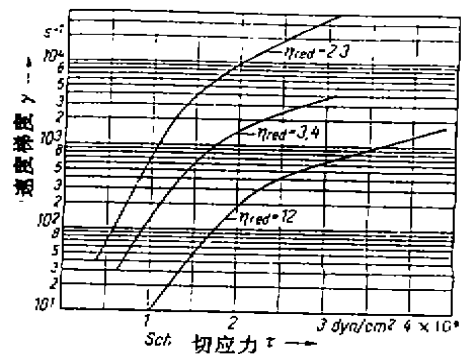


图 3 利用高压毛细管粘度计测定的不同分子量等规 PP 的流动曲线

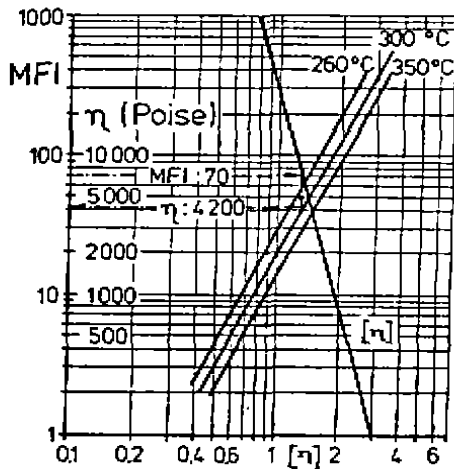


图4 实验测定的不同温度 MFI(230/2), 极限粘度 $[\eta]$ 与熔体粘度 η 间的近似关系

—用 Mark-Houwink 方程由特性粘度可计算出分子量:

$$[\eta] = k \cdot M^a$$

其中 k 等于 $(0.8 \sim 1.1) \times 10^{-4}$, 视溶剂与温度而定, $a \approx 0.8$ 。常用的聚丙烯 MFI 值见表 3。

特性粘度与熔体指数在计算上的关系表示如下:

$$\log [\eta] = A + B \cdot \log \text{MFI}$$

式中的 A 和 B 视分子量及分子量分布而定。在有限度的 MFI 范围, B 几乎恒定不变。A 在这种情况下给出分子量分布的近似值。在分子量分布较宽时, $A \approx 0.50, B \approx 0.197$ 。有关的文献中列有不同 PP 的这些值实验测得的关系。

—分子量分布通过测定摩尔分数计算(图 5)。

—平均分子量 M_n : 可供纺丝用的 PP 的 M_n 主要在 ≥ 100000 与 300000 间的范围。

—对于准确的 Gaussche 分布 M_w/M_n 指数 = 2, 平均分子量 $M_w > W_n$; 对于商品 PP, M_w/M_n 在 3 与 10 之间大多在 4 与 5 之间。

— $M_w > M_n$, 一般 $M_w \approx 1.2 \times M_n, M_n =$ 粘

度分子量。

熔体指数 MFI 的测定

为了测定对于加工者至为重要的粒料特性值, 可使用自动测定仪。图 6 说明测定仪的原理。被测试样装入圆筒(a), 密闭后加热至所要求的温度, 然后试样用加有一定砝码负载的活塞挤出计量喷嘴, 测定在选定的砝码重量的负载下 10min 挤出的试样数量(g)。表 4 列出此测定法的标准负载和相关的温度。

—PP 的含水率

PP 无吸湿性, 其粒料表面上只有极微量的大气水分。含水率 $< 0.05\%$ 。一般纺丝时, 粒料不必加热, 可经敞开的容器加入纺丝挤出机, 但容器必须注意防尘。

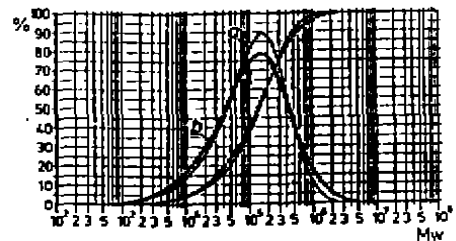


图5 纺丝和拉伸性能良好的两种 PP 粒料的典型分子量分布: (a)P2000CK 牌号 PP 主要用于纺粘法, (b)PX4439 牌号 PP 主要用于通常的纺丝拉伸法

—图 7 显示不同分子量 PP 的应力—应变曲线。

—一小扁豆形 PP 粒料的通常尺寸为 $4\text{mm} \varnothing \times$ 约 2.5mm 厚。

表2 相对溶液粘度 η_{rel} 与极限粘度 $[\eta] = IV$ (特性粘度) 的关系

$[\eta]$	η_{rel}
0	1
0.81	2
1	2.29
1.5	3.15
2	4.16
3	6.61
4	9.64

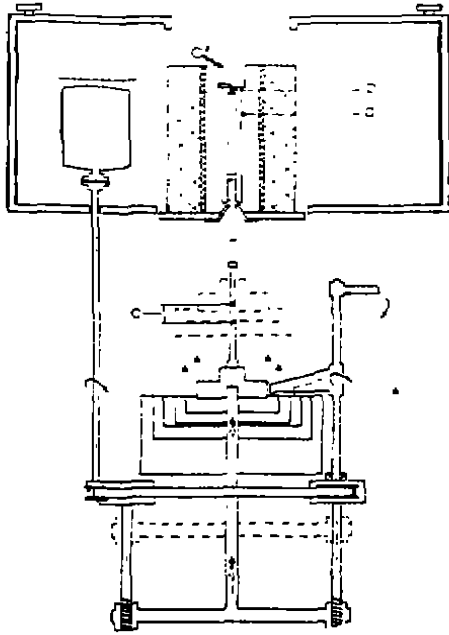


图 6 MFI 测定仪,用微机调整和计值,(a)加热圆筒,(b)挤出喷嘴

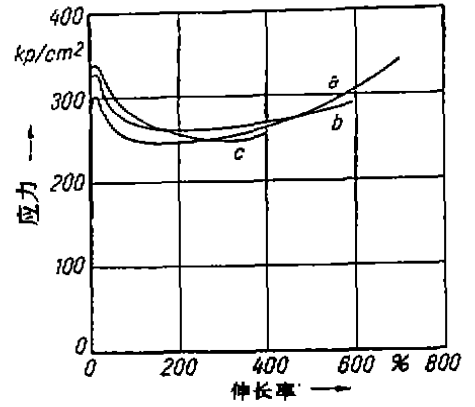


图 7 20°C下不同分子量等规聚丙烯的应力伸长曲线:(a) $i_s=2.1, d=0.905$, (b) $i_s=6d, d=0.906$, (c) $i_s=35.2, d=0.907$ (i_s 按 DIN53504 在 250°C下测定,采用试样 1, 100mm/min)

表 3 推荐和使用聚丙烯的质量, MFI(230/2)值,加工方法及应用

MFI (230/2)	分子量分布 $U(GPC) = \frac{M_w}{M_n} - 1$	$10^3 \times$ 平均分子量 [mm]	性 能				加 工 方 法	应 用
			标准性能	耐烟气褪色性	耐光性	耐老化性		
35	2.9	180		+			纺粘型 POY, FOY	卫生用与农用非织造织物, 纺织用长丝
25	3.5	180		+			纺粘型, POY, FOR	卫生用与农用非织造织物, 纺织用长丝
20	6	220	+		+		BCF, 短纺型	细纤维与卫生用非织造织物, 地毯, 针刺毡
18	4.5	190		+	+	+	短纺型 纤维 $\leq 3.3dtex$ BCF, FOY	地毯, 工业用与纺织用长丝
12	6.5	240	+	+	+	+	短纺型 纤维 $\leq 3.3dtex$	工业用纺织品 高强度
12	2.6	220		+			长纺 POY, FOY	卫生用非织造织物 农用非织造织物
8	4.2	260					纺粘型 短纺型	工业用纺织品 高强度复丝滤布

资料来源: Chemiefasern, 1993, (10), 811~822