

丙纶高速纺树脂的研制

王学力 杨永然

(辽阳石油化纤公司化工三厂)

研究了采用化学降解法生产的丙纶高速纺树脂的质量特性和可纺性。命名为70835树脂的熔融指数为35g/10min, 粘均分子量仅有 13×10^4 。分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)为2—3, 较国外同类产品分布窄, 而比原聚合法生产的同类产品低2倍。该树脂纺丝熔体温度为235—245℃, 在POY和FDY上纺丝速度可达2—3km/min, 第一、第二导丝盘毋需超喂, 卷绕丝无后收缩现象。

常规丙纶树脂一般由聚合反应一次生成, 分子量较高, 分布较宽(分布指数5以上), 流动性能差, 纺丝温度高(熔体温度达290—310℃), 纺丝速度低(600—800m/min), 不能直接用在丙纶中速和高速纺丝设备上纺丝。

我国已引进丙纶中速和高速纺POY-DTY和FDY设备。纺速可达2km/min, 甚至达3km/min以上, 有力地推动了我国丙纶工业的技术进步, 同时也对丙纶树脂的质量提出更高的要求。

辽阳石油化纤公司化工三厂对聚丙烯装置进行技术改造, 采用化学方法降低聚丙烯分子量, 研制出丙纶高速纺树脂——70835树脂。

(一) 树脂的生产与质量

1. 树脂的生产

采用TAC-184型催化剂, 己烷为溶剂, 以氢为分子量调节剂, 在给定的工艺参数下进行丙烯聚合反应。聚合物浆液经精制、离心分离和干燥处理后, 得到平均熔融指数为3g/10min, 灰分80ppm, 挥发度0.08%, 黄度2.5%, 松密度0.43g/mL的聚丙烯粉末。再加入添加剂和分子量降解剂, 充分混合后, 经挤压造粒、干燥、筛分、掺合, 然后包装出厂。

2. 树脂的质量

(1) 熔融指数高, 粘均分子量小。化学降解丙纶树脂熔融指数与粘均分子量和流变性有直接对应关系。熔融指数高, 粘均分子量小, 树脂流动性能好。此类丙纶树脂称为CRPP树脂。70835牌号丙纶高速纺树脂就是这种树脂(见表1)。

表1 降解丙纶树脂熔融指数与粘均分子量

树脂牌号	MI(g/10min)	$\overline{M}_n(\times 10^4)$
70226-841134	25.3	15.3
70226-860643	22.6	15.1
PC966-71336	21.0	16.7
PC966-71356	20.4	16.0
PC961-73151	35.8	13.1
70835-870854	35.5	13.0

70835牌号丙纶树脂比美国PC966丙纶树脂熔融指数高, 与PC961树脂相当, 达到35g/10min, 而粘均分子量70835树脂最小, $\overline{M}_n=13 \times 10^4$, 更接近卷绕无油丝的粘均分子量 $\overline{M}_n=11 \times 10^4$ 。

(2) 等规指数高, 强度因素好。从常规物理测试性能上比较, 70835树脂最突出的优点是等规指数高。以己烷和庚烷为抽提剂时, 等规指数如表2。

本文于1989年9月7日收到。

表2 等规指数比较(%)

树脂牌号	70835	PC961	U23s	SOLTEX 3907	PC965
己烷抽提率	1.7	2.6	3.7	4.1	3.7
等规指数 C_0^0	98.3	97.4	96.3	95.9	96.3
等规指数 C_0^1	97.7	96.8	95.7	95.3	95.7

生产纺织用丙纶树脂的等规指数(C_0^0)一般要求高于95%，而高速纺用的丙纶树脂等规指数(C_0^1)要求大于97%，树脂的等规指数过低，无规物过多，纺丝过程中产生的

困难就愈多。等规指数过低的树脂，熔体细流强度降低，特别不利于高速纺丝，纤维软化点降低，膨化性、耐候性及纤维强度因素等也受影响，而且丙纶织品的服用性差，易吸尘污染。

70835树脂的等规指数高于进口树脂。与树脂的等规指数有关的强度因素，如抗拉强度、挠曲模数，3%变化的挠曲模数、冲击强度、结节强度等，70835树脂都超过其它牌号树脂(见表3)。

表3 国内外同类丙纶树脂质量比较

	70835	PC961	SOLTEX3907	PC965	U23s
熔融指数(g/10min)	36.7	34.1	36.3	21.3	17
污染度(斑点数/25g)	0	2	0	0	0
黄色指数(级)	A	A	A	A	A
密度(g/cm ³)	0.878	0.889	0.874	0.887	0.887
挥发度(%)	0.13	0.08	0.14	0.14	0.13
抗拉强度(MN/m ²)	35	33	32	30	30
屈服延伸率(%)	10.1	11.4	10.2	13.1	14.0
低温脆点(°C)	38	35	31	26	20
挠曲模数(MN/cm ²)	1352.4	1117.3	1136.8	921.2	1156.4
悬臂梁冲击强度(mJ/mm)	24.5	21.6	19.6	30.4	27.4
纤维抗拉强度(cN/dtex)	3.97	3.80	3.62	3.44	3.71
纤维伸长率(%)	28	36.3	32	27.7	31
鱼眼(级)	6	8	8	7	7
3%挠曲强度(MN/m ²)	32.24	27.83	29.4	29.42	24.70
己烷抽提率(%)	1.7	2.6	4.1	3.7	3.7
结节强度(cN/dtex)	3.94	3.42	3.73	3.42	3.63
钛含量(ppm)	17	18	28	3	1
灰分(ppm)	200	170	410	110	260
体积电阻系数 $\times 10^{16}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.2	1.0	1.2	7.1	1.8

(3) 过滤性能好。在生产70835树脂时，采取特别的工艺措施，可使树脂具有良好的纺丝过滤性能，在表4所列的3种牌号树脂中其过滤系数最小，纺丝组件使用周期最长。

表4 过滤性能比较

树脂牌号	过滤系数(10^5Pa/kg)
辽化70218	10
美国PC961	9.5
辽化70835	3.5

(4) 凝胶粒子含量低。凝胶粒子是丙烯在聚合过程中，因停留时间、温度分布不均匀等原因而造成的超高聚合物粒子。凝胶粒子的存在，破坏了熔体的均匀性，使熔体的拉伸性能大大降低，严重时造成断头，无法纺丝。初生纤维内包含的凝胶粒子在后拉伸中会造成斑点及毛丝，使成品的质量下降。熔融指数相同的切片，其可纺性在很大程度上取决于凝胶粒子的含量。凝胶粒子含量高的切片，即使可纺，纺丝组件的过滤负荷也将大大加重。纺丝时，组件压力升高很

快, 更换周期短。采用美国阿莫柯方法对丙纶树脂薄膜斑点(鱼眼)与一套标准膜进行了比较评级, 表明70835牌号丙纶高速纺树脂与同类树脂相比, 所测的鱼眼值最低, 一般为5—6级, 而国外料一般为7—8级。

(5) 分子量分布窄。以GPC-200型凝胶色谱仪测量几种树脂的分子量分布, 数据列于表5。由表5可知, 70835树脂分子量分布最窄, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.3$, 接近聚酯和尼龙的分子量分布。

表5 几种树脂的分子量分布

树脂及牌号	\bar{M}_w/\bar{M}_n
辽化丙纶树脂5028S ₂	6.85
辽化丙纶树脂70218	3.98
美国SOLTEX3907	4.1
美国丙纶树脂PC961	3.2
辽化丙纶树脂70835	2.3
聚酯	1.5—2
尼龙66	1.85
尼龙6	2

(6) 耐老化性能好。①热稳定性好。树脂的热分解温度也是树脂热稳定性的一个表征。用TGA分析方法对70835, PC961, PC966, S702树脂的热失重分析, 70835树脂比美国PC961, PC966树脂的热分解温度略高(见表6)。②耐候性能好。

表6 几种树脂的热分解温度

树脂牌号	热分解温度(°C)
日本S702	261.7
美国PC966	265.0
美国PC961	266.2
辽化70835	267.6

耐候性能70835丙纶高速纺树脂优于S702, 5028 S₂、5028 SP 牌号树脂。广州老化所采用大气老化试验方法, 把树脂的本白长丝进行大气老化试验。4种树脂纤维试样的断裂强度保持率及断裂强度下降至30%时的全日射量见表7, 8。

表7 本色丝大气老化试验断裂强度保持率(%)

树脂牌号	试验时间(月)									
	0	2	3	4	5	6	7	8	9	
70835	100	84.3	58.7	—	48.6	49.8	40.7	33.1	29.8	
S702	100	90.4	74.2	40.2	31.4	—	—	—	—	
5028S ₂	100	76.3	53.6	48.1	40.1	29.9	—	—	—	
5028SP	100	82.1	62.4	60.2	47.3	41.3	28.4	—	—	

表8 本色丝大气老化试验断裂强度降至30%的全日射量

树脂牌号	70835	S702	5028S ₂	5028SP
全日射量(kLY)	88	51	59	70

(二) 树脂纺丝和丝的质量

1. 纺丝温度低

70835树脂纺丝温度低。常规丙纶树脂纺丝熔体温度高于聚酯和尼龙, 而70835树脂远低于聚酯和尼龙(见表9)。

表9 树脂的纺丝温度(°C)

树脂及牌号	纺丝熔体温度
日本丙纶树脂S702	300—310
辽化丙纶树脂5028S ₂	295—300
美国丙纶树脂PC961	240—250
辽化丙纶树脂70835	235—245
聚酯	280
尼龙66	290

(2) 纺丝速度高

70835树脂纺丝速度高, 达到涤纶POY和FDY的纺丝速度(见表10)。

2. 卷绕丝无后收缩现象

70835树脂从树脂内在质量上解决了丙纶卷绕时的后收缩现象。我国大量进口的美国PC961丙纶高速纺树脂与70835树脂在相同的工艺条件下, 70835树脂纺丝第一、第二导丝盘毋需超喂, 卷绕丝无后收缩现象, 而PC961树脂纺丝要靠导丝盘超喂解决卷绕丝后收缩现象。而且70835树脂所纺丝的质量

表10 纺丝速度比较

树脂及牌号	纺丝速度(m/min)	纺丝设备	纺丝单位
日本丙纶树脂S702	600—800	VC406	兰州纺科所 兰州纺科所 纺科院合纤所 纺科院合纤所 吉林东丰化纤厂 吉林东丰化纤厂 上虞化纤厂 上虞化纤厂 广东新会合纤纺织厂 辽化纤维三厂
辽化丙纶树脂5028S ₂	600—800	VC406	
美国丙纶树脂PC961	2500	POY	
辽化丙纶树脂70835	2500	POY	
美国丙纶树脂PC961	3000	POY	
辽化丙纶树脂70835	3000	POY	
意大利丙纶树脂U23S	1900	FDY	
辽化丙纶树脂70835	2500	FDY	
美国丙纶树脂SOLTEX3907	2000	FDY	
辽化丙纶树脂70835	2000	FDY	
辽化丙纶树脂70835	3000	FDY	
聚酯	3200	POY	

表11 PC961与70835树脂纺丝情况比较

树脂牌号		PC961	70835
第一导丝盘速度(m/min)		2530	2500
第二导丝盘速度(m/min)		2511	2500
卷绕速度(m/min)		2500	2500
卷绕情况		满卷	满卷
POY 质量	纤度(dtex)	161	162
	强力(cN/dtex)	2.75	2.97
	断裂伸长(%)	135	123
	双折射($\times 10^{-3}$)	25.98	26.80
	密度(g/cm ³)	0.8964	0.8953
DTY 质量	纤度(dtex)	91.8	111
	强力(cN/dtex)	3.39	3.91
	断裂伸长(%)	41.6	40.7

各项技术数据均好于PC961树脂(见表11)。

3. 丝的质量好, 树脂消耗低

纺科院合纤所在联邦德国纽马格-英国斯拉格设备上以3km/min的纺速纺制的POY-DTY成品丝的质量见表12。

从表12看到, 辽化70835树脂的POY-DTY成品丝的主要质量(强度及断裂伸长率

表12 PC961与70835丝质量比较表

项 目	美国PC961	辽化70835
纤度(dtex)	115	114
断裂强度(N/dtex)	3.89	4.11
断裂伸长(%)	41.20	34.10
沸水收缩率(%)	2.6	2.5
卷曲率(%)	18.7	19.9
卷曲模量(%)	9.6	10.8
卷曲稳定性(%)	90.1	92.0

等)实测值好于PC961树脂成品丝的质量。

由广东省新会县纤维纺织厂以纺速3 km/min, 纺70835得FDY成品丝的质量(联邦德国纽马格设备)见表13。

由表13可见, 70835树脂的FDY成品丝各项质量数据是好的。特别是丝的强度达到4.85 cN/dtex, 丝的质量达到优级品标准, 并达到联邦德国吉玛公司规定的A等品标准。

浙江上虞化纤厂纺制的不同牌号树脂FDY异形复丝(纺速2km/min)质量和消耗(美国HILL公司设备)见表14。

表13 70835FDY成品丝质量表

品 种 (dtex/f)	纤 度		强 度		伸 度		条 干 不 匀 率 (CV%)	成 品 含 油 (%)	沸 水 收 缩 率 (%)	切 片 单 耗 t/t 丝	等 级 (级)
	(dtex)	CV%	cN/dtex	CV%	%	CV%					
100/24	100.5	0.44	4.85	1.61	56.3	6.48	1.33	0.52	1.7	1.09	优

表14 不同树脂FDY异形复丝性能比较

树脂牌号	品种(颜色 dtex/E)	纤不匀 (%)	强度 (cN/dtex)	强不匀 (%)	伸度 (%)	伸不匀 (%)	一等品率 (%)	合格率 (%)	滴卷率 (%)	切片单耗 (t/t丝)
辽化70835	翠绿333/72	2.34	3.72	5.85	64.5	11.9	82.2	97.6	91.4	1.10
美国 SOLTEX3907	翠绿333/72	2.45	3.62	6.11	71.8	12.2	83.4	95.5	90.2	1.10
美国PC961	本白333/72	2.3	4.10	6.9	35	27.8	95.5	100	95.4	1.09
辽化70835	本白333/72	3.0	4.40	4.3	29	18.8	98.4	100	97.1	1.04

从上列各项数据看出, 70835树脂的实测数据、一等品率、合格率及切片消耗好于同类美国SOLTEX3907和PC961树脂。

(三) 结论

(1) 采用化学降解法生产的高速纺用丙纶树脂——70835树脂纺丝性能好, 在POY和FDY设备上纺速均达到3km/min, 纺丝温度低, 从而可降低能耗, 减少助剂流失, 改善了劳动环境。

(2) 长丝耐候性能好。比S702和5028S₂有所提高, 其耐大气老化性能接近棉和涤纶的水平, 延长了最终产品的使用寿命。

(3) 过滤性能好。过滤系数只有3.5 × 10⁵Pa/kg, 其纺丝组件使用周期长。

(4) 其分子量分布比国外同类产品PC961, SOLTEX3907树脂窄, POY导丝盘毋需超喂。卷绕丝无后收缩现象, 因而成品丝强度等数据均好于国外同类产品。

PREPARATION OF PP RESIN FOR HIGH-SPEED SPINNING

Wang Xieli and Yang Rongran

(No. 3 Chemistry Plant of Liaoyang Petrochemical Fiber Co., Liaoning)

ABSTRACT

The quality characteristics and fiber forming property of PP resin for high-speed spinning obtained by chemical degradation method have been studied. The melt flow index of this resin namely 70835 is 35g/10min, viscosity average molecular weight 13×10^4 , its molecular weight distribution ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) is 2-3, which is more narrow than that of the same kind of product made in foreign countries and twice more narrow than that of product produced by original polymerization method. The melt spinning temperature of this kind of resin is 235—245°C, the spinning speed at POY and FDY machines can reach 2000—3000 m/min. No after-contraction phenomenon occurs on yarn bobbins and overfeed of godets is not need.