

低熔体指数聚丙烯用于丙纶纺丝

王 亚 非

(兰化石油化工厂)

本文探讨了用低熔体指数聚丙烯(低 MI PP)替代纤维级 PP 进行丙纶短纤维纺丝生产的可行性,根据对 PP 分子量、分子量分布、熔体指数和实际纺丝成形情况的考察,低 MI PP 用于丙纶短纤维生产的可纺性尚好,对成品纤维质量无明显影响。

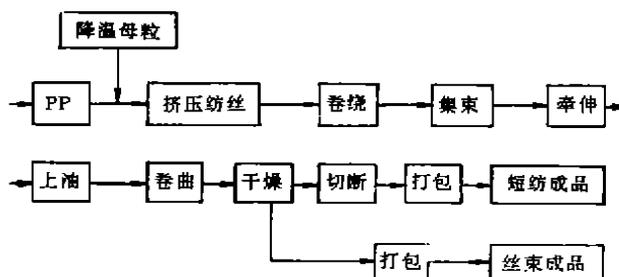
关键词: 低 MI PP 可纺性 成品纤维质量

丙纶, 纺丝, 聚丙烯短纤维

1 前 言

近年来,国内丙纶工业迅速发展,生产能力不断扩大,市场竞争十分激烈。同时,生产丙纶的原料纤维级 PP 价格上涨,导致生产成本不断增加。为此,我们使用价格较低的低 MI PP(塑料级)进行纺丝实验,期望部分改变丙纶车间原料来源,降低生产成本。同时,对两种原料生产的纤维质量进行对比。

2.3 工艺流程框图



2.4 实验方法

分别用北京产降温母粒(加入量0.2%、3%)和本厂试制的降温母粒(加入量3%),以

2 实验部分

2.1 原材料及辅料

等规聚丙烯:本厂产,牌号 D₁,MI~5.0,M_w~28×10⁴,灰份0.04%。

降温母粒:北京产和本厂试制。

2.2 实验设备

A、卧式螺杆挤压机,9E型,L/D=24。

B、短纤维联合后处理机。

本厂 D₁PP 试纺 1.7dtex×38mm 短纤维,以上实验顺次编号为实验 I、II、III、IV。另外使用北京产降温母粒(加入量3%),用 D₁PP

207-211

72342.62

试纺5.6dtex 拖布专用丝束。

2.5 测 试

A、强力及伸长：用 YG-001A 型单纤维电子强力仪测试；

B、无油丝分子量：用改良型马式粘度计测定，溶剂为十氢萘；

C、分子量分布：用 Waters 150C GPC 测定，溶剂邻二氯苯，测试温度135℃，数据用 MAXIMA 820微机处理；

D、纤维熔点：用 DSC 测定纤维的升温曲线，求取纤维熔点，升温速率10℃/min，参比物 Al₂O₃。

3 结果与讨论

3.1 纺丝成形情况

丙纶的纺丝，是通过挤压机对 PP 树脂的熔融、挤压、混炼以及热机械、化学作用，调整 PP 熔体具有适宜的流变性能，然后通过纺丝成形及后处理，加工成具有新型结构及性能的纤维成品。由于低 MI 的塑料级 PP 具有分子量高、分子量分布较宽、熔融流动性差的特点，如采用纤维级 PP 的纺丝工艺，其熔体的流变性能明显不能适应纺丝要求。因此，实验中通过提高纺丝温度或添加降温母粒改善 PP 熔体的流变性能，进行纺丝实验。表1、表2是在采用不同原料不同实验条件下，纺丝成形情况的对比。

表1 纺丝成形情况对比

试纺品种：1.7dtex × 38mm

PP 牌号	降温母粒		纺 丝 温 度(℃)							成形情况	熔体温度(℃)
	产地	比例	I 区	II 区	III 区	IV 区	V 区	模头	联苯		
70218*			249	327	338	300	326	209	275	良好	256
D ₁		0	255	348	360	362	355	247	279	基本良好	298
	中 科 院	2%	253	324	330	309	308	209	275	基本良好	274
		3%	253	318	321	299	296	206	272	基本良好	272
	本厂	3%	256	334	常加热	305	303	203	270	基本良好	275

* 70218为辽化产纤维级 PP 牌号

表2 5.6dtex 纺丝工艺对比表

PP 牌号	降温母粒用量	纺 丝 温 度(℃)					
		I 区	II 区	III 区	IV 区	V 区	联苯
70218		250	330	325	300	300	275
D ₁	3%	256	330	320	300	305	275

* 降温母粒为中科院生产。

可以看出，为改善 D₁ PP 的纺丝流变性能，若只借助于提高纺丝温度的手段，纺丝温度需提高约40℃；若添加降温母粒，则可使纺丝温度大幅度下降，且随着降温母粒用量增加，纺丝温度下降。同时可以看出，D₁ PP 的纺

丝温度有着较大的调节范围，便于工艺控制。实验中，纺丝断头较少，纺丝成形情况基本良好。

3.2 纺丝过程中分子量及分子量分布的变化情况

为了解实验过程中 PP 树脂的降解程度，掌握热机械降解和化学降解对 D₁ PP 流变性能的影响程度，我们对纺丝过程中的无油丝料及相应原料进行了 GPC 分析，并同纤维级 PP 进行了对比。

从表3可以看到，70218与 D₁ 二种 PP 虽然分子量相差较大，但其分散性接近，即

D₄ PP 中大分子含量及低分子尾端含量并不太高,其流变性能尚好,而且在纺丝过程中,可调节其无油丝的 M_n 与70218时相当,分子量分布也可调节到较窄的水平。

表3 纺丝过程中分子量及其分布的变化

实验编号	样品	M_n (万)	M_w/M_n
	70218切片	~17	3.98
	D ₄ 料切片	~29.04	3.89
	70218无油丝	~15	
I	无油丝	15.7	
II	无油丝	15.61	2.634
III	无油丝	15.1	2.852
IV	无油丝	14.83	2.897

3.3 降温母粒对 D₄ PP 流变性能的影响

为了更直观地了解降温母粒加入量对 D₄ PP 流变性能的影响,我们将降温母粒按一定比例掺入 D₄ PP 中,造粒后测定粒料的 MI 及 M_n ,结果见表4。

表4 降温母粒对 D₄料 MI 及 M_n 的影响

基料树脂加入量	降温母粒加入量	造粒后 MI 值	造粒后 M_n
100份 D ₄ 料	0	5.04	29.04×10^4
99份 D ₄ 料	1	15.24	19.78×10^4
98份 D ₄ 料	2	24.4	15.03×10^4
97份 D ₄ 料	3	35.8	13.66×10^4
96份 D ₄ 料	4	44.4	13.07×10^4

* 降温母粒为本厂试制。

可以看到,随着降温母粒加入量的增加,其相应粒料的 MI 大幅度增加,二者有很好的线性关系;同时,粒料的 M_n 也大幅度下降,但下降幅度趋于平缓;也就是说,该类降温母粒在纺丝中使用,可以避免所谓“降解纺丝”^[1],从而使纺丝熔体的均匀性大为提高。

3.4 D₄ PP 对喷丝组件使用情况的影响

3.4.1 对喷丝组件更换周期的影响

喷丝组件的更换周期直接关系到纺丝过程的稳定,反映了纺丝熔体的过滤性能。实验中使用 D₄ PP 纺丝比用70218时每班处理组件数由平均5块增至7块,但比以前纺色丝时平均每班约12块要少得多。这说明用 D₄料纺丝,其过滤性能可以满足纺丝的要求。

3.4.2 对喷丝组件的腐蚀情况

实验中,换下的喷丝组件经处理后,发现一些组件表面有轻微的红锈,说明 D₄料对喷丝组件有一定的腐蚀。这可能是由于本厂 PP 由于工艺及设备的原因,残留 Cl^- 含量偏高所致。

3.5 D₄ PP 对初生纤维牵伸性能的影响

实验中,整个后处理工艺与用70218 PP 时相同,试纺过程中牵伸及其他后处理生产情况尚好。

3.6 成品纤维力学性能的对比

有关测试结果说明:在后处理工艺相同的情况下,随着纺丝时降温母粒用量的增加,成品纤维的结晶度显著下降^[2]。这将导致成品纤维力学性能的下降。各种试验条件下,成品纤维的力学性能汇于表5、表6。

表5 1.7dtex 成品纤维力学性能对比

原料	实验编号	强度 cN/dtex	伸长 %	刚性 cN/dtex	韧性 cN/dtex
70218		5.23	57.1	9.16	1.49
D ₄	I	5.21	57.2	9.11	1.49
D ₄	II	4.26	57.8	7.37	1.23
D ₄	IV	4.57	57.5	7.94	1.31

表6 5.6dtex 成品纤维力学性能对比

原料	降温母粒	强度 cN/dtex	伸长 %	刚性 cN/dtex	韧性 cN/dtex
70218		4.10	60.0	6.83	1.23
D ₄	中科院3%	3.96	58.2	6.80	1.15
5.6dtex 企业标准		≥3.09	≤75		

由表5、表6可见,添加降温母粒,用D₄PP纺丝,成品纤维强度、刚性、韧性均有所下降,且随着降温母粒用量加大而下降,但伸长变化不大。其中,强度的变化可能与成品纤维结晶度下降有关。总之,成品纤维的力学性能可以达到企标。

3.7 成品纤维熔点的变化情况

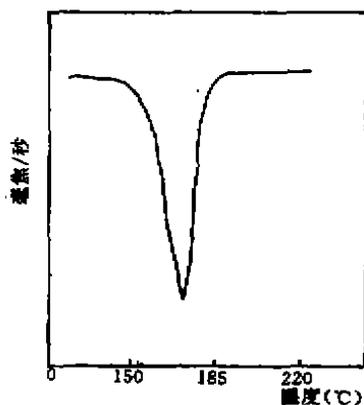


图1 70218纤维级PP时成品纤维的DSC谱图

$T_m = 171.6\text{C}$

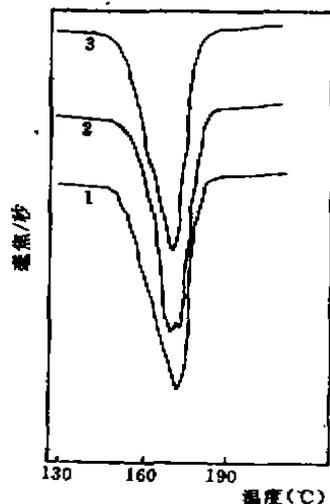


图2 实验 I—III 成品纤维的DSC谱图

- 1、实验 I, $T_m = 173.1\text{C}$;
- 2、实验 II, $T_m = 168.6\text{C}, 172.3\text{C}$;
- 3、实验 III, $T_m = 171.9\text{C}$ 。

成品纤维的熔点与成纤高聚物的聚合度、纤维的结晶度及晶型等密切相关。由于试纺的品种之一1.7dtex \times 38mm短纤维主要用于热轧无纺布生产,纤维的熔点对无纺布的热轧成型有重要影响。为此,我们对成品纤维进行了示差扫描量热(DSC)分析。图1、2是各种成品纤维的DSC谱图。

由图可见,改变原料后,成品纤维的熔点,与用70218 PP纺丝时相当,但在实验序列内,随降温母粒用量增加,纤维熔点略有下降。图2的曲线2出现双峰,可能是成品纤维的晶型不完整导致DSC升温曲线钝化⁽³⁾。

3.8 实验中存在的问题

3.8.1 实验中,由于使用的降温母粒中长条料太多,经常造成管线堵塞,下料与混合不匀,引起工艺波动,初生纤维中因而含有较多的并丝、硬头丝等,从而影响后处理加工及成品质量。

3.8.2 实验中发现,D₄PP丝束较70218 PP丝束松散,恢复紧张热定型操作后,该现象有所好转,其原因有待进一步研究。

4 结 论

(1)根据对分子量、分子量分布、熔体指数等数据和实际纺丝过程的考察,D₄PP可纺性尚好,纺丝成形基本良好。

(2)提高纺丝温度和添加降温母粒均可改善D₄PP流变性能,但从节能、工艺稳定等方面考虑,以采用添加降温母粒的方法为宜。

(3)采用D₄PP纺丝,初生纤维牵伸性能尚好,成品纤维的力学性能随降温母粒用量增加而下降,但可满足使用要求;改变原料对纤维熔点无显著影响。

(4)本厂试制的降温母粒与北京产降温母粒使用效果相当,且外观质量较好。

(5)目前国产纤维级PP售价为6000元/吨左右,而低熔体指数PP售价为5000元/吨左右,采用价格较低的低熔体指数PP纺丝,生

产对抗紫外线性能要求不高的品种,可大幅度降低生产成本。

【致谢】 李明兰、王岐、陈郁蓉、王株臣、杨新民等参与实验,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 赵得禄等,合成纤维工业,1979,(2):3
- (2) 马阿平,合成纤维工业,1992,(5):17
- (3) 孙玉山等,合成纤维工业,1989,(3):32

● 国内外动态 ●

国家需重视发展SBR工业

1992年我国消耗橡胶总量103.5万吨,其中SBR约20.81万吨,只占总耗量的20%,低于先进国家35%以上的水平。我国SBR人均产量仅0.2公斤,更是远远低于先进国家水平,反映了我国发展SBR工业的广阔的前景。关于种植天然橡胶,我国由于纬度高(种植区在北纬18~24度之间),干湿季明显,自然灾害频繁,天然胶平均单位面积产量只有世界主产地东南亚地区的一半,加上生产单位农场已办成小社会,使得SBR成本越来越高,我国NR生产成本无力与国际市场价格竞争,目前完全靠许可证制度和关税(优惠关税税率30%)保护着。今后我国恢复关贸协定缔约国地位后,种植业处境更为艰难,因此重视发展SBR工业应提到议事日程中来。在各个胶种的合理比例中SBR应占30%,要完成这个规划,即使按耗胶总量年均递增6%计算,到2000年我国需要SBR49.5万t/a,届时按80%开工率计算,我国到2000年需要SBR生产能力61.9万t/a,需新增生产能力38.8万t/a。今后国内SBR只有10万t/a装置投产或开工,若不早做安排,将使SBR产需更

加失衡。扩大E-SBR生产能力,调整E-SBR与顺丁橡胶(BR)生产能力之比,加速S-SBR布点建设势在必行。

在用胶量最大的轮胎行业中,BR由于抗湿滑性差,故在当前道路条件的日益改善,车速加快,安全性要求更高的情况使用,将受到一定限制,而E-SBR具有较好的安全性。轮胎行业中的E-SBR/BR值,美国为1.83:1,加拿大为1.66:1,日本为2.33:1,我国则为0.9:1,为此有关使用部门建议:1995年应将E-SBR/BR值调整到1.4:1。据此规划就必须保证E-SBR要比BR有更快的发展,建议除尽早上马镇海石化总厂6万t/aE-SBR装置外,还应考虑尽快规划建设一套8万t/a具有经济规模的E-SBR装置。此外先进国家E-SBR有几百种牌号,而我国只主要生产E-SBR1500、1502、1712三种牌号,再加上曾经少量试生产过的牌号也不超过10种,这方面差距更大。因此在扩大E-SBR生产能力的同时,还应引进国内外E-SBR主要品级系列,首先配齐引进装置所能生产的1500系列、1700系列牌号,以满足各方面的需要。目前我国需要进口E-SBR的原因之一就是国产牌号有缺口。

(本刊 摘)