

探讨生产超高强聚丙烯纤维的技术可行性

21-24

许元巨

7Q342-62

到60年代中期人们已认识到由柔性链线性聚合物生产的纤维的刚度和强力都远低于完全沿纤维轴向伸展链构成的理想纤维的计算值,这主要是由于链折叠只产生很低比率的承载缚结分子(tie molecules)造成的,因此消除链折叠是进一步发掘聚合物材料力学潜力的关键。通过分析影响纤维模量的因素可知,要消除链折叠,最需要的是①要有很高链模量;②有很高链取向度;③有很强的分子间作用力。因链的终端能中断纤维结构的连续性,也希望聚合物有较高分子量,而且纤维必须无缺陷。有很高链模量的是那些由键拉伸和键角张开引起伸展的分子链,而不是绕单键旋转的分子链。存在取代基(尤其是大的侧链)会增大链的横截面积这也很不利。由此看来,全同立构聚丙烯远不是获得最高链模量理想的聚合物。 -CH_3 取代基不仅增大链的横截面积,也抑制了平面伸展的曲折形状。这些链形成三维螺旋线,更容易拉伸。因此聚丙烯链模量仅为40GPa,相比聚乙烯计算的链模量为260~320GPa。尽管评价理想纤维的理论强力非常困难,但依据断裂机理概念的简单方法分析,其强力应为其模量值1/10,所以聚丙烯纤维的强力估计为4GPa(即430cN/tex),这大约比目前工业生产的纤维高五倍。很明显增加缚结分子比率是获得高模量、高强度纤维的先决条件,可用化学法和物理法达此目的。化学法是采用杆状线性聚合物依其刚性消除链折叠,生产高强度对位芳纶即用此法。物理法是把柔性长分子链沿其纤维轴向延伸排齐,但不能用常规熔融纺丝—牵伸工艺,这主要是由于存在于熔体中的交缠分子网络会持续存留于固化的纤维中。最成功的物理法是在稀释聚合物溶液中的凝胶纺丝

法,这将不存在分子交缠,超高分子量聚乙烯纤维spectra和Dyneema都是采用此法生产的高强力高模量纤维。瞬态网络是妨碍熔融纺—牵伸工艺形成伸展长链结构的主要障碍。对于可结晶聚合物还有一个附加限制,即结晶可能在纺丝中或牵伸中发生,这都能使有害的链折叠结构稳定。为尽量消除这一不利影响,最重要的是应在网络已经最大限度伸展之后再形成高度有序的晶体结构。Ward等人已详细研究了有关技术,优化了线性聚乙烯熔融纺—牵伸工艺的纤维结构形态。最好能在获得最大伸展之前抑制结晶发生,但这对聚丙烯不可能,然而初生纤维结构是次结晶态,而不是 α -单斜晶态时能对牵伸性妨碍降至最小。1964年Sheehan和Cole已证明采用优化的低速牵伸低取向度次结晶纤维技术能生产出强力高达115cN/tex的聚丙烯纤维。随后又进行了大量开发高强度纤维的研究,但都因在筛选聚合物和加工条件等方面存在复杂的相互作用关系,有许多矛盾尚待解决,但都一致认为初生纤维中有低取向的次结晶结构是很有利的。还可接受的是这类纤维是在冷却速率很高,纺丝线应力很低条件下形成的。考虑到牵伸,提高牵伸比是关键,通过多级牵伸能获得最佳效果。但某些推荐的牵伸工艺因技术上无法采用极低速度而难以实现。

我们的主要目的是研究采用工业可行的方法生产高强度纤维的可行性。这里只报导主要结果,详情参见文献21—24。第一个目的是建立生产低取向度有次结晶结构的初生纤维的纺丝条件。采用的聚合物是PPH10080S和7039S,其熔体流动指数MFI分别为35克和12克/10分钟,这接近已工业生产的聚丙烯纤维的范围极限,挤出

温度 T_d 分别为 200℃ 和 280℃, 基本在实际生产范围内, 选择卷绕速度 200 米/分是合理折衷了生产初生纤维的产率与低取向度间的矛盾而选定的。生产的初生纤维为 25tex/12 孔。这种条件下由 MFI=35 克/10 分钟聚合物在 $T_d \geq 240^\circ\text{C}$ (纺丝线应力 $S_s \geq 0.06\text{cN/tex}$) 生产的初生纤维具有需要的低取向、次结晶结构, 其取向度随挤出温度升高而下降。相反用 MFI=12 克/10 分钟聚合物生产的纤维有 α -单斜晶结构, 与纺丝温度无关。在牵伸加捻机上用 200 米/分

牵伸速度进行牵伸试验, 采用 λ_{max} 表示瞬时最大牵伸比 (即使纤维断裂时的牵伸比) 以评价在不同喂入辊温度 T_d 时的纤维牵伸性, 结果证明, 具有次结晶结构纤维的牵伸性超过有 α -单斜晶结构纤维, λ_{max} 随初生纤维取向度的降低而增大, 因此在 $T_d = 280^\circ\text{C}$ 时由 MFI 较高聚合物生产的纤维有最大 $\lambda_{\text{max}} = 8.3$ (在 60℃), 所以选定为开发高强度纤维的最佳牵伸条件, 详见下表 1。

表 1 由 Finaprop PPH10080S (MFI=35 克/10 分钟) 聚丙烯生产的初生纤维与牵伸纤维的性能

设计采用的牵伸比 ^a λ	-b	4.1	7.0	8.3
实际的牵伸比	—	4.02	6.74	7.86
光折射率	0.0021	0.0283	0.0310	-c
模量 厘牛/tex	21.7(1.3)	222(6)	551(12)	590(14)
强力 厘牛/tex	8.6(0.5)	35.4(0.1)	65.3(1.6)	73.0(2.4)
伸长率 (%)	707(29)	97.6(6.1)	20.3(0.4)	18.4(0.9)

说明: a. 牵伸温度 $T_d = 60^\circ\text{C}$, 牵伸速度为 200 米/分;

b. 初生纤维 $T_d = 280^\circ\text{C}$, 纺丝速度为 200 米/分, 挤出聚合物 MFI=48 克/10 分钟;

c. 纤维内有缺陷, 以发白表现出来, (括号内为标准偏差值)

我们的另一目的是确定牵伸条件 (牵伸温度 T_d 及牵伸比 λ_s) 对这种由低取向、次结晶纤维牵伸的纤维结构的影响。在 $T_d = 60^\circ\text{C}$, $\lambda_s \geq 7.0$ 时牵伸的纤维仍保持次结晶结构; 只有 λ_s 增大到 8.3 时, 由广角 X 射线衍射图指出已有某些 α -单斜晶晶体; 在 $T_d = 80^\circ\text{C}$, $\lambda_s = 4.0$ 时已有部分转变成 α -单斜晶结构; 而在 $T_d = 100^\circ\text{C}$ 时, 即使 $\lambda_s = 1.0$ 也产生这种转变。这表明牵伸温度 $T_d = 60^\circ\text{C}$ 最适合获得不发生 α -单斜晶结构转化的, 有高取向度的次结晶纤维。值得指出, 对所有次结晶纤维都能在这个牵伸温度下获得最高牵伸比 λ_{max} 。所有事实都证明, 因存在 α -单斜晶结构的晶体妨碍了聚丙烯纤维的可牵伸性。由次结晶纤维在最佳牵伸温

度 60℃ 用一步法牵伸生产的纤维具有很好的力学性能 (见表 1)。还注意到, 在最高牵伸比 $\lambda_s = 8.3$ 时生产的纤维已不透明了, 用扫描镜及随后高锰酸钾侵蚀法研究其结构发现, 这是由于纤维缺陷所致, 很可能是密度下降产生孔隙造成的。即使 $\lambda_s = 7.0$ 时生产的纤维也测出有少许类似缺陷, 所以用单级牵伸不适于工业化生产高强度纤维。为此必须考虑二级法牵伸工艺, 既能增大牵伸比, 也不会产生缺陷, 又不会最终使取向的次结晶结构转变成高取向度的 α -单斜晶结构。先把 $T_d = 60^\circ\text{C}$, $\lambda_s = 4.0$ 纺出的取向次结晶纤维喂入第二级牵伸, 此时喂入辊温度为 60℃, 板温在 120℃~140℃, 牵伸速度保持在 200 米/分。第二级牵伸生产出含有

α -单斜晶结构的高取向纤维,在高牵伸比时也会看到由于形成缺陷引起的发白现象。但临界牵伸比(即开始出现发白时的牵伸比)随板温升高而增大,增高板温也能提高

纤维力学性能。因此用牵伸比 2.04、板温 140℃能生产出表观无缺陷的纤维,抗拉强力达 85 厘牛/tex(详见表 2)。

表 2 纺丝加工二步法牵伸生产的(12孔)聚丙烯长丝的性能

聚合物类型及 MFI(克/10分钟)		以前的工作	目前的工作
		PPH100805 .35	Pxc34314 .30
纺丝条件	温度 ℃	280	280
	复盖区长 毫米	无	320
	速度 米/分	200	160
	纺丝线应力 厘牛/tex	0.029	0.011
初生纤维丝	线密度 tex	26.7	83.0
	光折射率	0.0021	0.0008
	强力 厘牛/tex	8.6(0.5)	6.0(0.3)
	伸长率 %	707(29)	813(21)
第一级牵伸参数	设计采用的牵伸比	4.0	5.5
	实际牵伸比	3.95	5.39
	喂入辊温度 ℃	60	60
	牵伸速度 米/分	200	640
第一级牵伸的长丝	线密度 tex	6.76	15.4
	光折射率	0.0249	0.0294
	模量 厘牛/tex	256(13)	243(6)
	强力 厘牛/tex	39(3)	42(1)
第二级牵伸参数	设计采用的牵伸比	2.04	2.50
	实际牵伸比	1.96	2.47
	喂入辊温度 ℃	60	110
	板温 ℃	140	160
第二级牵伸的长丝	牵伸速度 米/分	200	20
	线密度	3.45	6.24
	捻度 个/米	—	67
	光折射率	0.0338	—
第二级牵伸的长丝	模量 厘米/tex	580(25)	1175(10)
	强力 厘牛/tex	85(2)	116(2)
	伸长率 %	24(1)	13(1)

(括号内为统计偏差值)

这表明对次结晶纤维进行二级牵伸是生产很高强力纤维的切实可行的方法。但还有很大改进余地,这就是我们目前工作的目的。如前所知,次结晶纤维的牵伸性随纺丝线应力 S_s 减小而提高。从影响 S_s 的因素可知,增加聚合物通过量、降低卷取速度都能使 S_s 减小从而提高其牵伸性。这些纺丝参数的变化还会增大纤维线密度与我们先前生产的纤维相当(见表 2),这对使牵伸纤维的密度接近典型的工业用长丝标准很有利。

然而能造成很低纺丝线应力 S_s 的条件也会对纤维均匀性产生不利影响,这是最不希望。但已发现可利用紧靠近喷丝组件下方约 0.32 米很短的未加热复盖区能产生更均匀的初生纤维。我们目前工作是用另一种不同的聚丙烯 PXC34314(由 ICI 公司生产, MFI=30 克/10 分钟)试验,已发现在改进的纺丝条件下(纺速 160 米/分,增大通过量,生产 83dtex/12 孔初生纤维长丝)可以增大第一级牵伸的牵伸比。但增大牵伸速度

(640米/分)对生产取向次结晶纤维的性能没有明显不利的影响(见表2),因此有可能开发出把第一级牵伸与纺丝结成一体的新工艺。进一步研究第二级牵伸表明,通过降低牵伸速度(20米/分)提高喂入辊温度(110℃)和板温(160℃)并引入67捻/米的中等捻度能生产出具有116厘米/tex(即13克/旦)高强度高取向度 α -单斜晶纤维。这一工艺中采用很低牵伸速度似乎成为实用的障碍,但有可能把第二级牵伸与后续工艺结成一体,将有助于这一问题的解决。

我们目前的工作已清楚表明,还没有完全充分发掘出生产高强度聚丙烯纤维的潜力。特别应强调的是我们仅研究了适于纤维生产的有高极限和低极限MFI值的聚丙烯材料,令人费解的是有高强力的聚丙烯纤维是由较低分子量聚合物生产的(即MFI分别为35克/10分钟和30克/10分钟)而不是由较高分子量聚丙烯生产的(MFI=12克/10分钟),由此可见,应由较高分子量聚合物生产次结晶、初生纤维的推理是错误的。但还不知道能在合理条件下纺出次结晶纤维的聚合物最大分子量是多少。此外还需系统研究聚合物分子量分布的影响。尽管原则上已确定了生产高强度聚丙烯纤维的途径,但还必须在如下两个重要方面作工作才能实现:①要优化聚合物,特别是其分子量

及分子量分布;②工艺工程设计。这两方面有着内在关联,优化聚合物只能与工艺开发相结合才能成功进行。由于聚合物在纺丝过程中承受的热-力学经历能影响其分子量及分子量分布,进而会影响成品纤维的结构和性能。在工艺工程设计方面的主要问题是:①优化骤冷箱室设计以便能在产生极低纺丝线应力条件下提高长丝的均匀性;②把纺丝与第一级牵伸结合成一体,以优化牵伸阶段设计;③根据获得最佳性能与可接受的生产速度之间的合理折衷设计第二级牵伸,还应考虑把第二级牵伸与后续工艺结成一体的可能性。

根据以往经验,原料喂入和工艺优化都能进一步提高产品性能,甚至可比得上采用小型实验室设备取得的效果,而这类优化单纯依赖高校科研院所是不能完成的,必须要聚合物生产厂与纺丝设备制造厂紧密合作才能完成。还有两个问题能决定是否成功地生产高强度聚丙烯纤维:①具有均匀一致性能的优质聚丙烯价格的稳定性;②如何在诸多最终聚丙烯产品中客观评价高强度聚丙烯纤维的性能。

参考文献略

许元巨 摘译自(T.M.)1996.10.P40-43

聚丙烯纤维, 纺丝, 细旦长丝, 长丝,

聚丙烯细旦长丝纺丝技术探讨

薛玉玺

北京市纺织工业设计院

聚丙烯纤维(丙纶纤维)是合成纤维中发展较晚的一个品种,国际上60年代才实现工业化。但由于其自身的特性如重量轻、

保暖性好、高抗张强度、高抗起球性和耐磨性、耐化学性、抗霉性、与火焰接触时有自灭性以及它的摩擦系数高于其他任何纤维等,

24-32

TQ 342.62