

95.118(2) 1995/72150X/018/002

国产 Z30S 聚丙烯纺制细旦 丙纶复丝的研究*

陈 稀 仲蕃兰 屈凤珍 王卫平

(中国纺织大学, 上海, 200051)

研究了国产 Z30S 聚丙烯及其改性切片的分子量(MW)和分子量分布(MWD)以及纺丝工艺对纺制细旦丙纶复丝可纺性和卷绕丝结构性质的影响。研究表明,采用 Z30S 切片即使纺丝温度高达 280℃时,卷绕丝仍是 α 晶型结构,若添加少量降温母粒共纺或经改性后纺丝,卷绕丝可获得准晶型或混晶型结构,有较好的可纺性和后拉伸性;纺丝工艺条件,诸如纺丝温度、冷却条件、泵供量和纺丝速度等对卷绕丝的结构和性质虽起重要的影响,但 PP 的 MW 和 MWD 则起首要的影响。

关键词: 聚丙烯 细旦丙纶 分子量分布

可纺性

聚丙烯纤维, 复合纤维,

细旦丙纶是向功能性服装、仿真丝和织物薄型化发展的一种高新技术服用纤维。有关细旦丙纶的研究已有报道^[1~3],但由于多采用进口级 PP 树脂,纺丝和后加工难度大、得率低、成本高,故至今尚未形成商业性批量生产。为开发具有导湿功能的新品种,不断满足人们对穿着舒适性日益增长的要求,在 PP 的 MW 和 MWD 对纺丝性能影响等的研究基础上^[4~7],本文对国产 Z30S PP 及其改性原料纺制细旦丙纶复丝(单丝纤度为 1.67 dtex)的可纺性和工艺进行了较系统的探讨,为具备国产纺丝和拉伸设备的中小型化纤厂开发新产品提供了制定工艺软件的科学依据。

1 试验

1.1 原料

Z30S: 上海石化股份有限公司塑料厂产, MI 为 22~25;

Z30S-1a: 在 Z30S 中加少量降温母粒经造粒而得;

Z30S-1b: 在 Z30S 中加少量降温母粒进行共纺降解;

Z30S-2: 在 Z30S 中加少量降温母粒和高分子量 PP 经造粒而得。

1.2 试验设备

纺丝机: VC 406A 型, FUJI-400C 型。

拉伸机: VC 443A 型, 自制小型拉伸机。

1.3 测试方法

粘均分子量: 在 135℃ 十氢萘稀溶液中测得;

零切粘度 $\eta_{0(230^\circ\text{C})}$: 按文献[8]介绍的仪器及计算方法测得;

纤维的力学性质: 在 Instron 1122 型机上测得;

纤维的声速取向: 在实验室 SOF I 型声速取向仪上测得;

纤维的双折射: 在 XPC 型偏光显微镜上按色拉蒙补偿法测得;

* 中国石化总公司资助项目, 参加本工作的还有化纤专业毕业生周霖、马建谨、林斌等
收稿日期: 1994-07-25

纤维的结晶度;在 MD-01 型密度梯度仪上用异丙醇和水配制梯度管,在 30℃ 下测得密度后计算。

X-射线衍射:在 Rigaku 3015 型衍射仪上,扫描范围 $2\theta = 6^\circ \sim 36^\circ$ 测得。

2 结果与讨论

2.1 PP 的 MW 和 MWD 与可纺性的关系

2.1.1 PP 试样的流变特性

通常,PP 纤维厂只重视原料的熔融指数而忽视其 MW 和 MWD 对可纺性的影响,致使产品的质量不稳定,纤度和强伸度不均匀率高。作者用熔体落球粘度仪与熔融指数仪相结合的方法^[4],对几种 PP 试样进行了测试,得出零切粘度 $\eta_{0(230^\circ\text{C})}$ 和 MI ,并计算出试样的 MW 和 MWD 指数 α ,结果列于表 1。图 1 表示 PP 试样在 230℃ 下的 $\lg\eta_s \sim \lg\dot{\gamma}_w$ 流变曲线。从图 1 可见,三种试样的表观粘度 η_s 均随剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 的增加而下降,然而其切力

变稀程度是试样 1 > 试样 4 > 2,这与表 1 中所列出的 η_0 、MW 和 MWD 相对应。从表 1 可见,试样 1 的 MW 大、MWD 宽,反映流动本征性质的 $\eta_{0(230^\circ\text{C})}$ 最大, n 值最小,卷绕丝取向度大,可纺性差;试样 2 的 MW 小、MWD 窄, $\eta_{0(230^\circ\text{C})}$ 最小, n 值大,切力变稀程度最小,丝的取向度小,可纺性较好;试样 4 的 MW 处于试样 1 与 2 之间,其 MWD 略比试样 2 宽些, η_0 高些, n 值与试样 2 近似,可纺性好;试样 3 系在纺丝过程中进行化学降解, η_0 、 M_w 均由无油丝测得,测试技术难度大, $\eta_{0(230^\circ\text{C})}$ 值可能偏小,这也与在纺丝温度(260~265℃)下进行化学与热降解有关,其可纺性好。有研究^[6]认为,当 α 值小于 5,在 70~350 Pa·s, $\eta_{0(\text{熔})}$ 的区间均属可纺性好的粘度范围,这与我们的实验结果基本相符。试纺表明,对于纺制细旦丙纶复丝,在 70~250 Pa·s 的 $\eta_{0(\text{熔})}$ 粘度范围属可纺性好的,表 1 中试样 4 的 $\eta_{0(\text{熔})}$ 比试样 3 好。

表 1 PP 试样的流变特性参数

样号	试样	$M_w \times 10^{-4}$	非牛顿指数 n	$\eta_{0(230^\circ\text{C})}$ /Pa·s	$\eta_{0(\text{熔})}(265^\circ\text{C})$ /Pa·s	MI	MWD α 值
1	Z30S	15.14	0.558	557.8	274.0	22~25	5.20
2	Z30S-1a	12.97	0.631	276.1	134.8	35~38	4.06
3	Z30S-1b	10.6~11.8*	—	137.0*	66.91*	—	—
4	Z30S-2	13.6	0.618	311.8	152.3	33~35	4.17

* 该值系测无油丝得到的数据可能偏低。

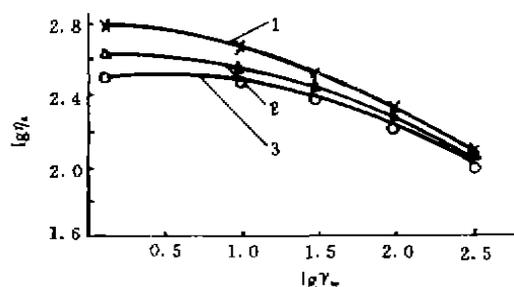


图 1 PP 试样在 230℃ 下的流变曲线

1. 试样 1; 2. 试样 4; 3. 试样 2

2.1.2 PP 试样的纺丝和拉伸性能

熔纺的可纺性指熔体细流在外力作用下

形成连续细丝条的能力,可用卷绕筒管的满卷率表征。对于高结晶性的 PP 细旦复丝,衡量可纺性的更重要指标应是卷绕丝的取向和结晶结构相关联的拉伸丝绕辊率或满卷率。研究表明,PP 试样的 MW 和 η_0 不同,虽可用调节纺丝温度而获得合宜的 $\eta_{0(\text{熔})}$ 、纺丝满卷率均大于 95%,但卷绕丝的结晶结构截然不同,试样 1 卷绕丝即使在纺丝温度 280℃ 下仍为 α 晶结构,而试样 2~4 却主要是准晶型(见图 2),即结构松散易于变形的一种不完善的结晶。试样 1 卷绕丝,后拉伸应

力大,毛丝多,满卷率低;试样 4 卷绕丝由于有少量高分子量的添加物,它起缚结分子的作用,使纤维中的 PP 大分子在拉伸力作用下不易产生滑移断裂^[9],拉伸丝的满卷率高达 90%,拉伸操作性能好;试样 3 可纺性好,但 η 和 M_w 偏低些,大分子间作用力减弱,拉伸丝满卷率仅 70%,拉伸操作性尚好,偶见毛丝与绕辊;试样 2 可纺性和可拉伸性均较好,因需经造粒,成本高,故未进行生产规模试验,仅在实验室中进行小样试纺。

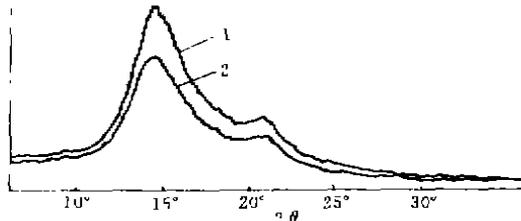


图 2 PP 试样的 X-射线衍射图

1. 试样 3; 2. 试样 4

2.1.3 PP 试样拉伸丝的强伸度

纺丝、拉伸性能直接影响拉伸丝的品质指标,故纤维的强伸度亦常用来衡量可纺性的优劣。三种 PP 拉伸丝的强伸度列于表 2。从表 2 可见,试样 4 拉伸丝的强伸度均大,强伸不匀率小;试样 3 的强伸度均低些,不匀率略大些,这与试样 3 无油丝的分子量偏低有关,同时与降温母粒在纺丝时共纺的化学降解不均匀程度也有关系。试样 1 的拉伸性能差,强伸度小,不匀率大,未列于表中。

表 2 三种 PP 试样拉伸丝的强伸度及其不匀率

试 样	断裂强度		断裂伸长	
	/cN · tex ⁻¹	CV, %	%	CV, %
Z30S-1a*	28.2	2.28	99.2	4.02
Z30S-1b	33~37	5.7~6.1	42~68.4	5.8~11.3
Z30S-2	34~41	2.1~3.4	52~70.7	3.4~11.2

* Z30S-1a 是在实验室纺丝机,速度 400m/min,纺丝温度 235℃ 下纺制的,试样号同表 1(下同)。

综上所述,PP 试样的纺细旦复丝可纺性以试样 4 最佳,试样 1 最差。欲生产优质的细

旦丙纶复丝,宜采用经过改性的纺细旦专用原料 Z30S-2。

2.2 纺丝工艺对细旦 PP 复丝结构性能的影响

2.2.1 纺丝温度对卷绕丝结构和拉伸丝性能的影响

在实验室 400m/min 纺速下,于较大纺丝温度范围内,对 Z30S 试纺结果列于表 3。从表 3 可见,由于纺丝温度提高,熔体粘度下降使纺丝应力下降,导致卷绕丝的双折射和声速取向因子 f_s 都随纺丝温度的上升而下降,拉伸曲线从不易拉伸的 a 型(脆性断裂)向易拉伸的 c 型(细颈拉伸)转化,拉伸倍数提高。

表 3 不同纺丝温度下卷绕丝的取向结构和拉伸曲线类型

试样	纺丝温度/℃	$\Delta n \times 10^{-3}$	f_s	拉伸曲线类型
Z30S	240	16.6	0.530	a 型
Z30S	260	14.3	0.473	c 型,自然拉伸倍数小
Z30S	270	13.5	0.411	c 型,自然拉伸倍数大
Z30S	280	10.39	0.210	c 型,自然拉伸倍数大

在 VC 406A 型纺丝机上,于较窄的温度范围内对试样 3、4 进行试纺的结果列于表 4。从表 4 可见,卷绕丝的双折射、声速 C_s 和结晶度均随纺丝温度的提高略有下降。卷绕丝的 X-射线衍射图谱表明,试样 3、4 均以准晶型结构为主,其密度分别为 0.8880 和 0.8853,结晶度分别为 43.7% 和 40.1%。纤维的强伸度均随纺丝温度的提高而增大。因此,在一定的温度范围内,提高纺丝温度,降低纺丝熔体粘度是提高可纺性制取细旦 PP 复丝的重要工艺措施之一。

2.2.2 冷却成形条件对卷绕丝结构的影响

熔纺长丝的冷却方式多用侧吹风。纺高强复丝时,常加缓冷装置以降低分子的取向度,有利于提高强度。作者在实验室纺丝机上,试用了简易的缓冷方法,虽然降低了分子

表4 纺丝温度对PP卷绕丝结构和拉伸丝强伸度的影响

试样	纺丝温度 /℃	卷绕丝				拉伸丝		
		σ_r /cN·tex ⁻¹	$\Delta n \times 10^{-3}$	ρ /g·cm ⁻³	结晶度 %	C_s /km·s ⁻¹	强度 /cN·tex ⁻¹	伸长 %
3	260	3.17	10.66	0.889	44.9	1.60	32.4	42.3
	265	3.21	9.98	0.888	43.7	1.57	34.2	45.2
	260	3.43	9.7	0.8900	46.2	1.62	34.4	52.3
4	265	3.47	9.11	0.8888	44.6	1.60	36.3	60.1
	268	3.56	8.84	0.8853	40.1	1.54	42.0	62.5

的取向,但从WAXD图谱(见图3)可见,结晶度却提高了,这是由于卷绕丝在结晶温区停留时间延长所致,故对后拉伸性能无明显改善。因此,对于生产条件下的复丝(多孔)纺丝,既要考虑到缓慢冷却以获得低取向结构的卷绕丝,又要考虑到冷却均匀,且有一定的过冷度以利于得到准晶型为主的结晶结构^[10]。研究表明,对于纺制细旦(孔数多)复丝宜采用非同轴心排列喷丝孔的喷丝板和风温略高、风速略大的冷却吹风条件,以能穿透纤维束使里外层纤维达到均一的冷却。

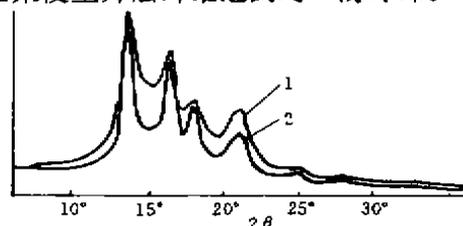


图3 Z30S试样卷绕丝的X-射线衍射图
纺丝条件:270℃,400m/min;泵供量9mL/min
1. 保温缓冷;2. 自然冷却

2.2.3 泵供量和纺丝速度对卷绕丝结构的影响

在实验室400m/min纺速和240℃的纺丝温度下泵供量 Q 试验结果列于表5。从表5可见,随着 Q 的减少,纤维的取向度 Δn 增大,但后拉伸倍数 R 与 Q 的关系并不是线性的,在 Q 为9mL/min时, R 值最大,在该 R 值下拉伸丝的强度最高。研究表明,纺制单丝纤度1.67dtex细旦复丝,于400m/min纺速下,后拉伸倍数宜控制在3.5倍,过高或过低的 R 值对于拉伸的操作性和成品的质量指标都是不利的。

在VC406A型纺丝机条件下,由于甬道长,且在卷绕机的上油盘上给油给湿,为了降低细旦复丝的纺丝张力以降低分子取向度和获得良好的卷装成形,细旦丙纶的纺丝速度必须低于常规纤度的纺速,如采用纺丙纶专用的在吹风窗下进行上油的KP431型纺丝机,则纺速可提高到1000~1200m/min,其后

表5 泵供量对试样2卷绕丝结构和拉伸丝强伸度的影响

Q /mL·min ⁻¹	卷绕丝			R_{max} /倍	拉伸丝		
	$\Delta n \times 10^{-3}$	强度 /cN·tex ⁻¹	伸长 %		单丝纤度/dtex	强度 /cN·tex ⁻¹	伸长 %
10.8	7.1	8.1	464	3.06	2.22	39.3	26.0
9.0	9.6	10.8	510	3.80	1.59	45.9	18.3
7.2	10.7	12.0	508	3.02	1.49	29.6	25.0
5.4	12.3	10.5	510	2.10*	1.62	27.8	86.7

* 拉伸倍数偏小,伸长大,这可能与卷装成形不好有关。

拉伸约为 2.3 倍^[11]。试验表明,在 VC406A 型,700m/min 纺速下纺制的细旦丙纶,其有色复丝的后拉伸倍数在 3 倍时,拉伸正常;而其本色复丝的后拉伸倍数则要降低 0.3 倍,方能有好的拉伸稳定性。

3 结论

a. 国产 Z30S PP 的 MW 大, MWD 宽,即使在较高的纺丝温度(280℃)下,其卷绕丝仍为 α 晶型结构,后拉伸性差,纺细旦复丝可纺性差。

b. Z30S-1b 和改性的 PP Z30S-2 在通常纺丝条件下,获得的卷绕丝主要是准晶型结构,有好的可纺性和后拉伸性,适于纺制细旦丙纶复丝,前者价格便宜,但后者产品质量优于前者。

c. 在一定纺丝温度范围内,提高温度有利于后拉伸和产品的质量。

d. 纺丝温度、冷却条件、泵供量和纺丝速度对 PP 卷绕丝结构性能有影响,但 PP 的 MW 和 MWD 有更大的影响。

参 考 文 献

- 1 蔡致中. 合成纤维工业, 1992, 15(2): 1
- 2 蔡致中. 合成纤维工业, 1990, 13(1): 1
- 3 陈稀等. 合成纤维工业, 1993, 16(2): 31
- 4 Fan Q, Xu D, et al. J Polym Eng, 1985, 5(2): 95~115
- 5 范庆荣等. 合成纤维工业, 1989, 12(3): 37
- 6 赵得禄等. 合成纤维工业, 1992, 15(6): 15
- 7 陈稀等. 合成纤维工业, 1994, 17(4): 1
- 8 北京大学高分子教研室编. 高分子物理实验导论. 北京: 北京大学出版社, 1990, 525~533
- 9 Deopura B L, et al. J Applied Polym Sci, 1986, 31: 2145
- 10 Gezovich, et al. Polym Eng Sci, 1968, 8: 202
- 11 李文俊等. 合成纤维工业, 1990, 13(6): 12

STUDY ON THE SPINNING PROCESS FOR FINE-DENIER PP FILAMENT USING RESIN Z30S

Chen Xi, Zhong Leilan, Qu Fengzhen and Wang Weiping

(China Textile University, Shanghai)

ABSTRACT

The effects of the molecular weight (MW) and molecular weight distribution (MWD) of domestic PP resin Z30S and its modified PP as well as the spinning technology on the spinnability for fine-denier PP filament and the structure and properties of as-spun fibers are investigated. It is shown that even if the spinning temperature is over 280℃, the crystal structure of the as-spun fiber made from Z30S PP is still α -form. If a few degradation agent is added during the spinning process or the modified PP is used, the crystal structure of as-spun fibers is smectic or complex crystalline. While the spinnability and stretching performance are improved. The MW and MWD of PP have more important effect on the structure and properties of as-spun fiber than any other processing factors, such as spinning temperature, cooling conditions, pump delivery and spinning speed.

Key Words: polypropylene; fine-denier PP filament; molecular weight distribution; spinnability