

添加降温母粒纺制远红外丙纶

26-29

霍英 杨胜利

TQ342.62

(天津石化公司化纤厂, 300271)

摘要:以 70218 聚丙烯切片为原料, 在 VD406 设备上采用添加降温母粒提高原料熔融指数的方法, 生产出远红外丙纶短纤维。并对生产过程中的纺丝成形、拉伸、组件改进、降温母粒和远红外聚丙烯母粒添加等工艺进行了探讨。

关键词: 降温母粒 远红外 聚丙烯纤维 纺丝 工艺

丙纶

作为一种重要的功能纤维, 远红外丙纶短纤维于 80 年代中期首先在日本得到了广泛的研究与开发^[1]。90 年代初, 国内数家单位也开展了这方面的研究工作。但是工业化生产近几年才开始在国内实施, 通过多方面的测试, 目前对远红外丙纶的保温保健作用已有了较深刻的认识^[2], 远红外丙纶随着时间的推移和产量的不断扩大, 必将具有良好的市场前景。最近, 天津石化公司化纤厂开发了用普通纺丝级聚丙烯原料 70218 添加降温母粒纺制细旦(1.5~2.0 dtex)远红外丙纶短纤维的新工艺并实现了工业化生产。现将该工艺简介如下, 供同行参考。

1 试制条件

1.1 工艺条件(表 1)

表 1 主要工艺条件

Tab. 1 The main processing parameters

| 项 目(Item) | 参 数(Parameter) |
|--|----------------|
| 线密度(Linear density)/dtex | 1.5~2.0 |
| 原料含水率(Water content), % | 0.024~0.048 |
| 纺丝速度(Spinning speed)/m·min ⁻¹ | 600~750 |
| 熔体温度(Melt temp.)/C | 240~260 |
| 环吹风温度(Quenching temp.)/C | 20~23 |
| 拉伸倍数(Draw ratio) | 3.0~4.0 |
| 一牵油浴温度/C | 60~70 |
| Oil bath temp. at the 1st drawing | |
| 松弛热定型温度(Shrink-setting temp.)/C | 100~115 |

1.2 主要原料

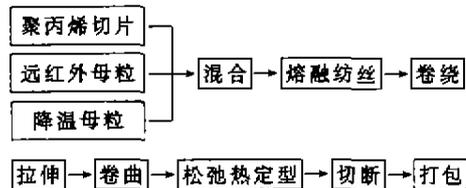
辽阳石油化纤公司产 70218 聚丙烯(PP)切片: MI 20 g/10 min, 南京扬子石化公司产 YLM-I 聚丙烯降温母粒, 天津纺织工学院产远红外聚

丙烯母粒。

1.3 设备

TEX77S-30AW-2V 双螺杆挤压机, VD406 纺丝机, LHV-802 后加工联合机。

1.4 主要工艺流程



2 结果与讨论

2.1 降温母粒的作用

纺制细旦远红外丙纶短纤维, 必须添加一定比例的远红外聚丙烯母粒, 母粒中陶瓷粉是固体颗粒, 其流动性很差, 对聚合物的流动造成阻力, 而且陶瓷粉颗粒表面吸附作用较强, 在其表面形成一层吸附物, 使表面能降低^[3], 这样在粉料颗粒表面容易吸附或粘团聚聚丙烯大分子, 形成分子间的缠结点, 阻碍了聚丙烯大分子的运动, 使熔体粘度增大。因此纺细旦丝用的聚丙烯切片应该具有: (1) 较低的相对分子质量; (2) 相对分子质量分布一般小于或等于 6; (3) MI 一般在 30~40 g/10min; (4) 等规度一般大于或等于 95%; (5) 灰分小于或等于 0.1%。因此通常添加降温母粒将等规聚丙烯的链分开, 改变其有序程度, 增加其无定形区含量, 生成相对分子质量分布较窄、MI 较大的

收稿日期: 1999-06-28; 修改稿收到日期: 2000-01-14。

作者简介: 霍英, 女, 33 岁, 高级工程师。已发表论文 3 篇。

高流动性 PP 树脂。它可降低聚丙烯纺丝温度,改善丙纶纺丝成形条件和纤维的性能。

降温母粒的使用量根据 PP 基础树脂的熔融指数而定,一般为百分之几到千分之几。

生产中降温母粒的加入量为 0.6%, PP 基础 70218 树脂 MI 值为 20 g/10 min, 加入后 MI 值为 35.05 g/10 min。

2.2 远红外聚丙烯母粒的使用

2.2.1 远红外聚丙烯母粒的制备

远红外聚丙烯母粒主要制备步骤:

(1)制粉 将 50℃ 下 5~25 μm 全波长远红外发射率在 85% 以上的远红外发射物,加工成平均颗粒直径为 0.1~2 μm 远红外陶瓷粉。

(2)造粒 将远红外陶瓷粉和适当的助剂混合,以适宜的比例与聚丙烯混合造粒,制成远红外聚丙烯母粒。

(3)干燥 远红外聚丙烯母粒中含有高比例的远红外陶瓷微粉,由于陶瓷微粉吸附性较强,因此吸水性较强。为保持纺丝过程中水汽的正常排出,必须将母粒烘干,然后密封包装。

2.2.2 远红外聚丙烯母粒的配比及配料

远红外聚丙烯母粒的加入量(配比)是由其纺丝、后加工形成短纤维的远红外发射性能和纤维的机械性能所决定的。经测试加入 20% 远红外聚丙烯母粒的远红外丙纶短纤维全波长远红外发射率达 85% (100℃) 以上(见图 1)。而常规涤纶、丙纶和锦纶的远红外发射率仅分别为 72%、71% 和 73%。

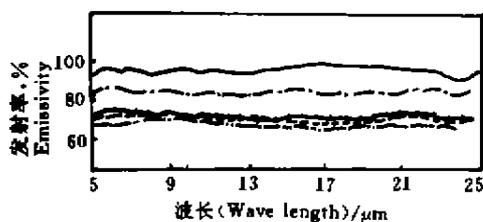


图 1 远红外发射光谱曲线

Fig. 1 Curves of far-infrared spectrum

1. 远红外丙纶针织布 I (Far-infrared PP jersey cloth);
2. 远红外丙纶针织布 II (Far-infrared PP jersey cloth);
3. 锦纶针织布 (PA6 jersey cloth);
4. 涤纶针织布 (PET jersey cloth);
5. 丙纶针织布 (PP jersey cloth)

把远红外聚丙烯熔体熔融后测定其流变性能,其结果如图 2,3 所示。从图 2,3 中可以看出,随着剪切速率的提高,剪切应力增大,表观粘度下

降,与聚丙烯的流变性能相比,远红外熔体的剪切应力和表观粘度均比聚丙烯的高。

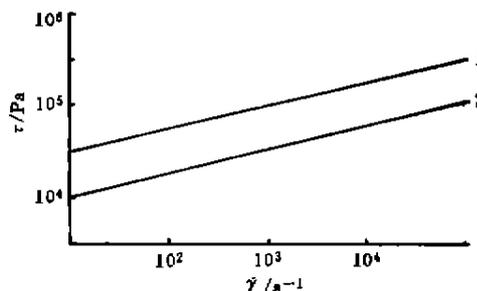


图 2 远红外聚丙烯熔体与 PP 熔体流动曲线

Fig. 2 Flow curves of far-infrared PP melt and original PP melt
1. 远红外聚丙烯熔体 (Far-infrared PP melt); 2. PP 熔体 (PP melt). 下同 (The same below.)

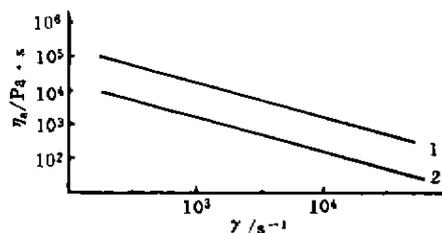


图 3 样品的表观粘度与剪切速率关系

Fig. 3 The relationship between apparent viscosity and shearing speed

由于车间设备所限,试生产量不大,因此配料利用人工机械称量、人工拌料。人工拌和的料经过喂料螺杆再次混料,加入螺杆挤压机料斗中,经双螺杆挤压机第三次混料,再经齿轮增压泵第四次混料,经过纺丝箱体入口处熔体管道的静态混合器第五次混合,最后经各纺丝位计量泵第六次混料,再纺丝。由于采用的是双排气式异向啮合双螺杆,它采用抽真空的方式将物料中的水分及小分子升华物及时吸出,而且对物料的混合效果有极好的作用,故弥补了人工混料的不足。当然,生产量加大,可考虑增设母粒注射机。

2.3 喷丝板的选择

聚丙烯纺丝时,由于其熔体粘度大,且非牛顿性强,流动性差,故挤出胀大比 (B_e) 比聚酯偏大。当 B_e 增大时,熔体细流拉伸性能逐渐变坏,且往往随之产生熔体破裂,使初生纤维表面破坏,有时呈锯齿型和波纹型,甚至形成螺旋丝,严重影响纺丝顺利进行。

加入远红外聚丙烯母粒后,熔体的表观粘度增大,流动性更差,不稳定流动加剧,纺丝性能更

加变坏。因此,除向基础 PP 树脂中加入降温母粒以降低其熔融指数来增加其流动性外,同时选择了大长径比的纺丙纶专用喷丝板,因为随着长径比增大,熔体弹性能松弛亦增大, B_0 减小,以利于消除熔体的不稳定流动。

2.4 过滤介质的改进

组件中过滤介质(海砂)的作用是清除熔体中微小杂质和粉碎残留在熔体中的气泡。聚丙烯中加入远红外聚丙烯母粒后,流动性能变差,而且在静态下易分层。组件中的过滤介质易将部分远红外微粉滞留于过滤砂层,为此特制了过滤砂取代器以防此弊端。

经生产实践表明,采用取代器纺丝与采用过滤砂相比,纤维中远红外微粉含量提高 23.9%。

2.5 螺杆的工艺参数

2.5.1 螺杆转数

采用的异向旋转(CICT)啮合双螺杆挤出机中的复杂流谱有若干优点,诸如混合充分、热传递良好、熔融能力大、排气能力良好以及对整个物料温度控制良好^[4]。在双螺杆挤压机中有专门起搅拌作用和旋转作用的螺纹构件,而且两根螺杆在一起兼有捏合作用。此种优势对三种粒料(远红外母粒、降温母粒及聚丙烯切片)混合的均匀性具有极好作用,而且,因降温母粒存在,它对 PP 氧化降解需要一定的时间及过程,因当 CICT 螺杆挤出的容许最大螺杆速度常为挤出机输送特性良好的象征,而最大螺杆速度高(100~200 r/min)表明挤出机正向输送特性小,适合混合、连续化学反应的加工操作^[5],故在生产实践中我们选择螺杆转数在 100~150 r/min 为宜。

2.5.2 螺杆各区温度

由熔体升温曲线可知,加入远红外聚丙烯母粒后,其升温曲线与 PP 相似,熔点相当,只是融程较宽,说明加入远红外母粒对 PP 的熔融过程影响不大。但因降温母粒存在,使熔体的纺丝温度降低。在生产实践中,可将螺杆温度由低到高再到低设定。

2.6 纺丝工艺

2.6.1 纺丝温度

纺丝温度一般指熔体流经喷丝板前的温度,聚丙烯的纺丝温度一般根据 MI 的大小来设定, MI 值大,设定温度低, MI 值小,设定温度高。加入远红外聚丙烯母粒后,其热性能与纯聚丙烯相

似,而因降温母粒的加入, MI 提高,故纺丝温度应降低。

但纺丝温度也不宜过低或过高,过低,分子降解少,熔体粘度过大,流动性差,出丝不易,且不均匀,造成喷丝头拉伸时产生熔体破裂现象,有时则无法卷绕和生头,甚至出现全面断丝或硬丝。

过高,纺丝时烟雾较大,粘度降低过多,丝束内应力小,由于相对分子质量降解程度较大,纺丝时就易产生注头和毛丝等,同时还会由于熔体粘度过低,流动性大,而形成自重引伸大于喷丝头拉伸造成并丝现象。另外,其成品强力将有明显下降^[5]。

生产实践中,要根据观察纺丝情况来确认纺丝温度。一般远红外丙纶纺丝温度设定高于其熔点 100℃ 左右。

2.7 集束总纤度

集束总纤度是根据后加工卷曲机的能力而定,生产中卷曲机的集束总纤度为 77×10^4 dtex 左右(指涤纶而言),但对相同纤度的纤维来说,在设定集束总纤度时,应考虑丙纶的直径较涤纶大。远红外丙纶密度较涤纶小,故生产中集束总纤度一般设定比涤纶少。实践证明,集束纤度过大易使卷曲机阻塞,并使纤维熔融粘结影响切断工序及成品质量。

2.8 拉伸工艺

在中、低速下纺出的初生远红外丙纶强度比较低,伸长大,不能满足纺丝加工的要求,必须通过拉伸来提高纤维的力学性能。远红外丙纶的拉伸性能如图 4,5 所示。

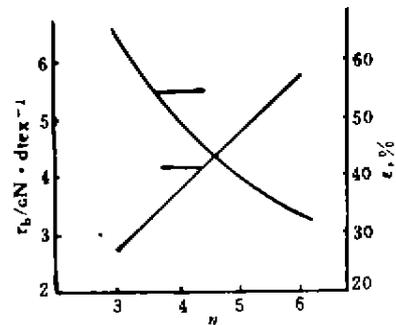
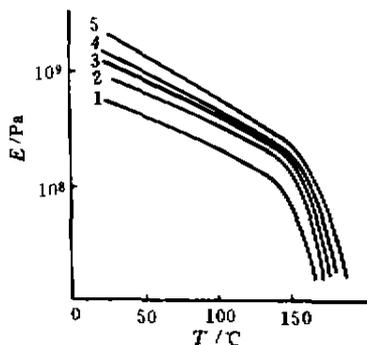


图 4 远红外 PP 纤维的 τ_0 和 ϵ 与拉伸倍数的关系

Fig. 4 The relationship between n and τ_0 or ϵ of far-infrared PP fiber

由图 4 可知,纤维的强度随拉伸倍数的提高而升高,强度可达 5cN/dtex 以上,纤维的伸长率随拉伸倍数的提高而下降,可达到 40% 以下。

图 5 远红外 PP 纤维的 $E-T$ 曲线Fig. 5 $E-T$ curves of far-infrared PP fiber

拉伸倍数 (Draw ratio): 1. 0; 2. 3; 3. 4; 4. 5; 5. 6

远红外丙纶在拉伸过程中,减少了初生纤维的一些结构缺陷,使 PP 大分子及晶粒沿纤维轴向排列,造成 E 值大幅度的升高,在拉伸过程中,PP 大分子的伸展和移动必然与粉料产生摩擦^[7],由于粉料有较强的吸附性,颗粒表面形成一层吸附物,降低了这种摩擦。因此拉伸 6 倍时 E 值仍然升高(图 5)。另外在拉伸中纤维中的结晶将被破坏,但在拉伸 6 倍时,由于 PP 大分子的高度取向及排列致密度的增高,又会产生新的结晶,致使纤维的 E 值升高幅度较大,这表明纤维拉伸后 PP 大分子沿纤维轴排列取向后,PP 大分子链段所需运动能量增加,使纤维耐热性有一定的提高。

在生产实践中,远红外丙纶拉伸倍数一般设

定在 3~4。

3 结论

a. 纺远红外丙纶时,加入远红外聚丙烯母粒后,聚丙烯的流动性变差,熔体粘度升高,可使用降温母粒来降低纺丝温度,改善其熔体的流动性能。

b. 试纺远红外丙纶,应选用丙纶专用喷丝板,并应采用过滤砂取代器。

c. 采用降温母粒工艺纺制远红外丙纶时,纺丝温度设定不宜过高或过低,一般设定高于其熔点 100°C 左右,拉伸倍数一般为 3~4 倍。

参 考 文 献

- 1 张兴祥. 远红外纤维和织物及其研究与发展. 纺织学报, 1994, 15(11): 42
- 2 张兴祥, 段谨源, 齐鲁等. 远红外丙纶的性能研究. 合成纤维工业, 1996, 19(3): 9
- 3 徐定宇, 宗复强. 陶瓷填充材料在聚乙烯膜中的分散. 塑料, 1990, 19(5): 13
- 4 (德)C·劳温代尔. 塑料挤出. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 345, 358
- 5 霍英. 利用涤纶废丝纺设备纺粗纤维丙纶短纤维工艺初探. 石油化化纤, 1995, (4): 32
- 6 齐鲁. 防中子辐射纤维的拉伸性能. 纺织学报, 1993, 14(2): 52~54

ADD HEAT DEGRADATION MASTERBATCH AND SPIN FAR-INFRARED POLYPROPYLENE FIBER

Huo Ying, and Yang Shengli

(Chemical Fiber Plant of Tianjin Petrochemical Co.)

Abstract: Far-infrared polypropylene staple fiber can be obtained on VD406 spinning machine, using common fiber-grade PP chips as raw material and incorporating with heat degradation masterbatch to increase melt index. Such a novel process was described. And the process technology of spinning, forming, drawing, spin pack improvement and the incorporation of heat degradation masterbatch and/or far-infrared polypropylene masterbatch were discussed.

Subject Terms: heat degradation masterbatch; far-infrared; polypropylene fiber; spinning; technological process

◀ 国外消息 ▶

Kosa 公司开始生产 PTT 纤维

日本《海外速报》No. 504 报道, 美国 Kosa 公司宣布了开始 PTT 纤维 Corterra 的生产、销售。原料聚合物由壳牌化学公司供给, 从 2000 年 1 月供应产品, 预定向美国和墨西哥销售。

Kosa 公司计划生产 Corterra 聚合物, 形成一条龙的生产体制。其原料 PDO 由壳牌供给。

Kosa 公司与壳牌公司以前曾就设立 PTT 纤维销售公司达成基本协议, 但由于 PTT 纤维的需求急速高涨, 可以采取技术转让的方式, 让 Kosa 公司自行生产销售。这是迅速适应市场的好对策。

(编委 王德诚 供稿)