

热轧型丙纶熔点与熔程的工艺探讨

潘冬娟

(浙江温州合成纤维厂)

从纺丝熔体温度、冷却风温、拉伸温度、拉伸倍数及加入低分子化合物等工艺条件的改变,以求获得熔点低、熔程宽的热轧型丙纶,使其符合热轧型非织造布生产原料的要求,该方法完全在原有生产短纤维设备上,进行工艺条件的改变,无需增加新的设备,有利于老厂新产品的开发。

1 前言

丙纶价廉,比重轻,具有优良的性能。近年来发展很快,随着其应用领域的拓宽,越来越多地被用作热轧型非织布的原料。常规的丙纶熔点在 170℃ 以上,熔程较窄,在热轧时,会产生纤维形态的消失,非织布手感粗糙。本纤维由于熔点较低、熔程较宽,在热轧时可采用较低的热轧温度。同根纤维中,较低熔点部分作热粘合剂,较高熔点部分保持纤维形状,控制收缩,使非织布强力高、手感柔软。同时也降低了生产厂的能耗。

2 试验条件及仪器

2.1 原料

1) PP 切片: H730F, SY130 南朝鲜生产, [MFI] = 4~5, 等规度 99%, 灰分 < 300ppm

2) 降温母粒: 浙江慈汗福山阻燃塑料厂;

加入配比: 2.6%

3) LLDPE

2.2 设备

1) 纺丝机: VD405

2) 牵伸机: VD525, VD526

2.3 测试仪器

1) 熔融指数仪: 西德产

2) 熔点仪: YG252A, 太仓纺织仪器厂

3) 差示扫描量热仪: Du Pont 900 型

实验温度: 50~200℃, 升温速度: 20℃/min, 记录 DSC 图谱

4) 单纤强力仪: YG001A 型, 太仓纺织仪器厂

3 实验结果与讨论

3.1 熔体温度对熔点的影响

在挤出纺丝过程中, 熔体温度的高低直接影响初生纤维的结晶度和取向度的大小, 随着挤出温度的升高, 固化区增长, 纺程上部熔体粘度下降, 纵向速度梯度 $\frac{dv(x)}{dx}$ 变小, 拉伸应力 σ_x 也减少, 导致初生纤维的取向度降低。见图 1。

试产中, 在不改变其他工艺条件的情况下, 仅改变熔体温度进行试纺。在低于 250℃ 时, 聚合物发生内聚断裂, 高于 270℃ 时, 又发生毛细断裂, 且丝室烟雾弥漫, 可纺性差。

故将熔体温度选择在 250~270 °C, 当温度逐渐升高时, 聚丙烯大分子在流经挤压机的短时间内发生降解, 分子量变小, 分子量分布变窄, 切变速率提高, 这样大分子链的缠结数减少, 大分子链容易运动, 熔体的切变粘度和拉伸粘度也随之下降, 容易生成低取向度的初生纤维。

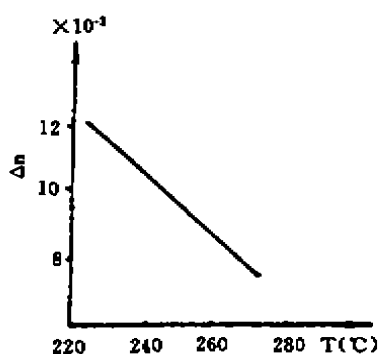


图1 双折射随熔体温度变化

高聚物在熔融时, 即在熔点附近, 晶相与非晶相达到热力学平衡, 自由能变化等于零 ($\Delta F=0$)。

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u}$$

式中: ΔH_u ——每摩尔重复单元的熔融热

ΔS_u ——相应的熔融熵

已知随着熔体温度的提高, 纤维的取向度降低, 则 ΔS_u 增加, 经 DSC 分析, 每克的熔融热也降低, 所以熔点降低, 见表 1。

表1 熔体温度对 T_m 的影响

试样	1	2	3
熔体温度 (°C)	250	265	270
初熔点 (°C)	158.5	155.6	153.1
熔点 (°C)	170.4	169.6	168.8

注: 1) 熔体温度测试点在熔体流入头套处, 未修正。

2) 试验条件: 冷却风速 25 ± 1 °C, 负拉伸倍数 70.7, 后拉伸倍数 4.3 倍, 一级拉伸温度 50~70 °C, 二级拉伸温度 100 °C。

3.2 熔程与结晶温度的关系

聚丙烯是典型的立体规整性高聚物, 因此非常容易结晶, 其结晶能力为涤纶的 33 倍。故结晶速度较快。结晶速率随着温度的降低而迅速增加。根据聚丙烯的这一特点, 采用加徐冷环套和骤冷成型的方法, 将纤维的取向和固化结晶相对分开。徐冷环是一个装在喷丝板下方的保温套筒, 本试验是利用原吸单体装置。丝出喷丝板后, 经 130 mm 以上长度的保温, 在这里速度梯度 $\frac{dv(x)}{dt}$ 增加很快, 使大分子作流动取向, 此时丝条的温度很高, 大分子因热运动解取向也很严重, 所以取向度的增加并不快, 如图 2。

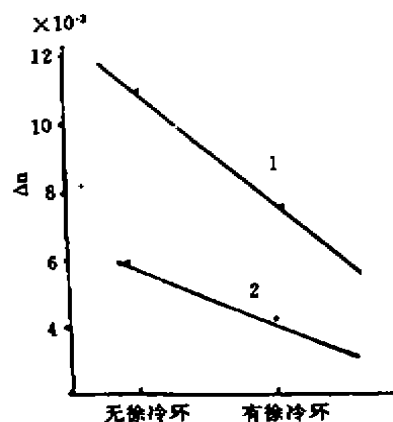


图2 徐冷环对初生纤维双折射的影响

1- $[\eta]=1.2$ 2- $[\eta]=1.1$

在固化区, 即离喷丝板 300~400 mm 处, 在不改变风速的前提下, 若采用 10~14 °C 的冷却风骤冷, 在高冷却速率下, 由于结晶温度较低, 分子链活动能力较差, 链段不能自由地砌入晶格, 生成带有不同缺陷的晶体。熔融时, 显现出较宽的熔程, 见表 2。

3.3 拉伸工艺对熔点的影响

初生纤维的结构基本上是低取向的准晶结构或以准晶为主的混晶结构。其结晶度一般在 45%~60%。常规拉伸是破坏纤维的原

有结构形态,使分子沿着拉伸方向进行结晶重排并取向,使纤维总取向度和结晶度提高。但本试验采用一级高倍冷拉工艺,得到的是—种新的缺陷较多的结构,结晶度降低,形成无定形区和高度破坏的晶体共存的结构,表3列出的数据说明了这一点。

表2 冷却风温与熔程的关系

样品	4	5	6
冷却风温(°C)	14	24	31
熔程(°C)	144.0~168.9	150.8~168.7	158.8~168.8

试验条件:熔体温度 270 °C,负拉伸倍数 81.7,后拉伸倍数 4.0,一级拉伸温度 50~70 °C。

表3 纤维热性质与拉伸倍数的关系

试样	1	2	3	4	5
拉伸倍数 (倍)	3.1	4.0	4.3	4.9	5.1
拉伸温度 (°C)	50~70	50~70	50~70	50~70	30~50
开始熔融温度(°C)	129.066	131.733	125.200	129.600	133.066
熔融结束温度(°C)	176.933	179.200	177.600	181.333	175.600
峰温 (°C)	167.746	167.091	166.899	168.373	166.125
熔融热 (J/g)	89.705	90.129	92.029	92.108	85.950
峰高 (mw)	9.897	10.063	10.349	10.226	8.282

3.3.1 拉伸温度对 T_m 的影响

聚丙烯初生纤维是半结晶的高聚物,它的拉伸属晶态拉伸,结晶度随拉伸温度的升高而增大。图3所示。而结晶度的大小,直接

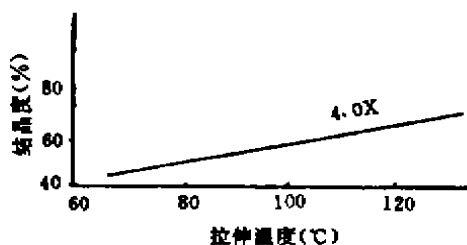


图3 结晶度与拉伸温度的关系

影响着聚丙烯的熔融热,也就是直接影响其熔点。因为

$$\Delta H = f_e \cdot \Delta H_u$$

式中: f_e ——结晶度

ΔH ——每克高聚物的熔融热

ΔH_u ——每克完全结晶度高聚物的熔融热

随着高聚物的结晶度增加,熔点升高。所以在生产中,一级拉伸温度控制在 70 °C 以

下,使结晶度降低,并使准晶结构在拉伸过程发生较少的晶态转变。图4是试样5的DSC曲线,其峰形较坦,峰高较低,熔程宽,说明它的结晶不完整。因为试样5是在 50 °C 以下冷拉的。结晶度较低。

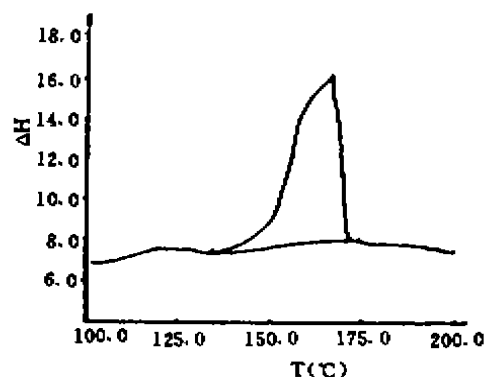


图4 丙纶的DSC曲线

拉伸 5.1 倍,拉伸温度 40 °C

3.3.2 拉伸倍数对熔点的影响

表3列出了拉伸倍数与纤维热性质的关系。当拉伸倍数从 3.1~4.9 倍时,随拉伸倍数的提高纤维的峰温、熔融结束温度、熔融热

均有增加,但当拉伸在 5.1 倍时,上述各项指标又下降了,这说明在 5.1 倍拉伸,结晶的破坏已大于结晶生长的速度,导致纤维结晶度下降。由于初生纤维的自身缺陷,加上高倍冷拉,在结构薄弱的环节发生化学链断裂,产生微孔,即出现泛白现象。微孔的形成会产生纤维的不均匀结构,对高聚物的晶体来说,熔融实质上是大分子链段运动自由,由于大量微孔的形成,链段之间相互作用力减小,熔融热 ΔH 变小,所以微孔部位的 T_m 下降,相应的熔程增宽。

3.4 加入低分子物质

在 PP 中加入低分子物质,能起着阻止 PP 结晶的作用,使结晶速度变慢,结晶度下降,从而导致其 T_m 降低。加入的方法:有采用交联与共聚的化学改性法,也可采用物理

共混法。本试验是将 5%~15% 的 PE 混入 PP 中,按常规工艺生产的。图 5 为本试样的 DSC 曲线。有两个峰出现,第一个峰表示 PE 的熔点,另一个表示 PP 的熔点,峰高温度仅 165.956 °C,低于 PP 常规工艺纺丝的温度。这说明加入低分子物质后,对 PP 熔点的影响较明显。

表 4 是 PP/PE 共混纤维与 PP 的强度、伸长率指标,说明在相同的工艺条件下,PP/PE 共混纤维的断裂强度降低,而断裂伸长率增加。说明其内部排列不规整,纤维柔性增加,有利于非织布热轧工艺。

表 4 PP、PP/PE 共混强伸度比较

	PP(标准)	PP/PE(实测)
断裂强度 (cN/dtex)	≥3.5	3.0
断裂伸长率(%)	75±25	187

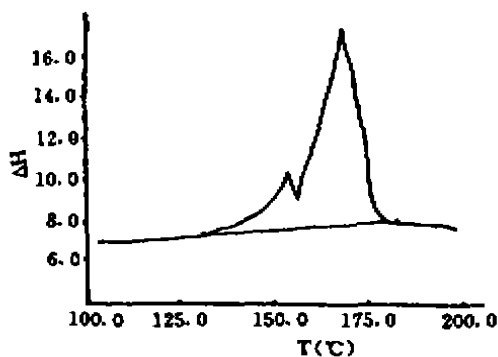


图 5 PP/PE 共混 DSC 曲线

4 结论

采用较高的熔体温度、较低的冷却风速和一级高倍冷拉工艺,可制得熔程较宽、熔点较低的热轧型聚丙烯纤维,特别是在聚丙烯中加入 5%~15% 的低分子物质,效果更佳。使纤维在热轧时,低熔点部分产生粘结点,高熔点部分保持纤维形态,控制收缩,既可增加非织布的强度,又能保证非织布的柔软性。

· 消息报道 ·

吉化 2-氨基蒽醌引进装置开车

1993 年 11 月 29 日,吉化 2-氨基蒽醌引进装置开车成功,并生产出合格产品。为解决

原已有 30 年历史遗留陈旧设备“老化”问题,该公司引进意大利弗尔马诺瓦公司引进的两台高压釜,该新设备系采用一次爆炸成型和机械密封等先进技术制造而成的,其主要性能指标居国际先进水平,新装置工业环境改善,劳动强度降低,并在提高经济效益方面发挥作用。

王沛熹