

# 分子量分布对等规聚丙烯卷绕 丝织构形成的影响\*

范庆荣 徐端夫 赵得禄 钱人元

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

本文研究了分子量分布对聚丙烯卷绕丝结构和性能的影响。结果表明,聚丙烯树脂中的高分子量尾端对卷绕丝的结构有明显影响。在通常的纺丝条件下,用控制降解的聚丙烯树脂纺得的卷绕丝具有低取向的次晶结构;而在相同的粘均分子量和纺丝条件下,高分子量尾端的存在使聚丙烯易于在纺丝线上生成结晶性较高的 $\alpha$ -晶型,卷绕丝的取向也随高分子量尾端而显著增大。高分子量尾端对卷绕丝结构的影响,导致卷绕丝牵伸性能和成品纤维力学性能变差。

聚丙烯纺丝过程已有大量的研究,早期的文献已由 White<sup>[1]</sup> 作过综述。在聚丙烯的工业生产中控制聚丙烯树脂的分子量和分子量分布是十分重要的,但是这些分子参数究竟是通过什么因素来影响聚丙烯的纺丝和牵伸性能的,这个问题至今仍然是科学工作者十分感兴趣和正在进行探索的研究课题。石塚<sup>[2]</sup> 和 Ross<sup>[3]</sup> 用商品聚丙烯树脂通过热降解的办法研究了分子量和分子量分布对卷绕丝结构和性能的影响。上出等<sup>[4-6]</sup> 用商品聚丙烯树脂级份混合的办法研究了分子量和分子量分布对纺丝的影响。但是在早期的纺丝试验中往往由于纺丝温度偏高,试样有明显的降解,因而近年来的纺丝研究<sup>[7-11]</sup> 大多数是在尽可能避免分子量降低的条件下进行的。

多数作者通常采用分子量较大的商品聚丙烯树脂进行纺丝研究,因此得到的卷绕丝几乎都是 $\alpha$ -晶型结构。我们<sup>[12]</sup> 曾用控制降解的办法制备了一系列分子量变化范围较宽的聚丙烯试样以研究分子量对纺丝的影响,发现随着分子量的降低,聚丙烯卷绕丝可从高取向的 $\alpha$ -晶型结构向低取向的次晶结构转变。本文进一步研究了聚丙烯分子量分布,特别是其中的高分子量尾端对卷绕丝结构形成的影响。为了将分子量和分子量分布这两个因素分开,我们制备了一系列具有相同分子量,而分子量分布不同的试样,在尽可能避免降解的条件下纺丝,比较其卷绕丝的织构,发现高分子量尾端的存在对卷绕丝的织构及牵伸性能有明显的影晌。

## 实 验 方 法

### 试样的制备和表征

多数作者常用重均分子量和数均分子量之比来表征聚合物的分子量分布,但是我们

\* 1982年7月5日收到。

认为分子量最高的部分(即高分子量尾端)对高聚物加工性能有更大的影响。因此作者之一提出了用高分子量的尾端的分子量来表征高聚物的分子量分布<sup>[13]</sup>。由于目前常用的 GPC 方法难于精确测定聚丙烯试样中高分子量尾端的含量,因此本文采用混合配制的方法来制备一系列具有不同高分子量尾端的试样。首先将北京向阳化工厂生产的商品聚丙烯树脂经过控制降解以得到分子量较小、分子量分布较窄的试样(即除去高分子量尾端的 A 系列试样)。然后将它以不同的比例与向阳化工厂生产的商品聚丙烯树脂在螺杆挤出机中混合造粒,以制备一系列高分子量尾端含量不同的试样(B 系列试样)。由于尽量避免混合试样在制备过程中的明显降解(螺杆挤出机的造粒温度控制在 200℃ 以下,并在树脂中加入适当量的抗氧剂),因此可用混合试样中商品聚丙烯树脂的相对含量比较来表征试样中高分子量尾端的多少。表 1 为试样制备和表征的详细说明。聚丙烯的粘均分子量  $\bar{M}_v$  按 Kinsinger 式计算<sup>[14]</sup>。聚丙烯熔体在纺丝温度下的零切变粘度  $\eta_{0,T,sp}$  由落球法测定,由于在一定温度下的零切变粘度和  $\bar{M}_v$  有很好的对应关系<sup>[15]</sup>,本文中常用  $\eta_{0,T,sp}$  的数值来监测试样在纺丝前后的分子量变化。

表 1 试样的制备和分子量

试样编号	试 样 的 制 备	$\bar{M}_v$ (万)
A <sub>1</sub>	由向阳化工厂的 3702 聚丙烯树脂 ( $\bar{M}_v = 22$ 万) 降解得到	16
A <sub>2</sub>	由向阳化工厂的小聚丙烯装置生产的树脂 ( $\bar{M}_v = 32$ 万) 降解得到	12.8
A <sub>3</sub>	由 3702 聚丙烯树脂降解得到	12.0
A <sub>4</sub>	由 3702 聚丙烯树脂降解得到	10.0
A <sub>5</sub>	由 3702 聚丙烯树脂降解得到	3.6
B <sub>1</sub>	由 3702 聚丙烯树脂 (50%) + A <sub>5</sub> (50%) 混合造粒两次	11.8
B <sub>2</sub>	由 $\bar{M}_v = 19$ 万的聚丙烯树脂 (60%) + A <sub>5</sub> (40%) 混合造粒两次	11.9
B <sub>3</sub>	由 $\bar{M}_v = 32$ 万的商品聚丙烯树脂 (25%) + A <sub>5</sub> (75%) 混合造粒两次	16.2
B <sub>4</sub>	由 3702 聚丙烯树脂 (5%) + A <sub>4</sub> (95%) 混合造粒两次	10.5
B <sub>5</sub>	由 3702 聚丙烯树脂 (10%) + A <sub>4</sub> (90%) 混合造粒两次	11.0
B <sub>6</sub>	由 3702 聚丙烯树脂 (15%) + A <sub>4</sub> (85%) 混合造粒两次	11.6
B <sub>7</sub>	由 3702 聚丙烯树脂 (30%) + A <sub>4</sub> (70%) 混合造粒两次	12.8
B <sub>8</sub>	由 3702 聚丙烯树脂 (30%) + A <sub>4</sub> (70%) 混合造粒五次	12.5

### 纺丝实验

用 20mm 直径的螺杆挤出机进行纺丝实验,螺杆的长径比为 20:1,喷丝孔直径 0.25mm (共 12 孔),泵供量为 12 克/分,喷丝甬道中的空气温度为 28℃,绕丝速度为 500 米/分。在工业牵伸机上进行丝束的牵伸,牵伸速度为 102 米/分,牵伸热板温度 110℃。选择一定的牵伸倍数,使丝束连续牵伸,无断头、毛丝。

### 纤维性能测定

用德制 Row 型偏光显微镜(带贝瑞克补偿器)测定卷绕丝的双折射和直径,用英 Hilger 公司的 HRX 型 X-射线发生器和平板照相机(CuK<sub>α</sub> X-射线,镍片滤光)摄取卷绕丝的衍射花样以估测其结晶性和晶区取向度。经牵伸的成品纤维用 Y361 强力机进行常规的力学性能测试。

## 结 果 和 讨 论

将粘均分子量基本相同、分子量分布不同的两类试样(按其粘均分子量分为三组,试样  $A_3$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  为第一组;试样  $A_2$ 、 $B_7$  为第二组;试样  $A_1$ 、 $B_3$  为第三组)在同样的条件下纺丝,以比较分子量分布对卷绕丝结构形成的影响(见图 1 和表 2)。从表 2 可见,当纺丝温度为  $230^\circ\text{C}$  时,聚丙烯树脂经螺杆挤出纺丝后只有轻微降解( $\eta_{0,230^\circ\text{C}}$  的降低  $< 20\%$ , 对应的分子量降低  $< 5\%$ )。两类试样在纺丝后仍然具有基本相同的粘均分子量,但是这两类试样的卷绕丝的结构却有很大的差别。例如试样  $A_3$  在  $230^\circ\text{C}$  纺丝所得的卷绕丝为低取向的次晶结构  $\Delta n = 2.8 \times 10^{-3}$ , 而试样  $B_1$  在同样条件下纺得的卷绕丝却具有 a 轴和 c 轴取向的  $\alpha$ -晶型结构,双折射较高,  $\Delta n = 7.8 \times 10^{-3}$ , 即使将纺丝温度提高到  $260^\circ\text{C}$ , 此时卷绕丝在纺丝温度下的零切变粘度只有 900 泊,比试样  $A_3$  在  $230^\circ\text{C}$  纺丝时的  $\eta_{0,T,p}$  值小得多,但卷绕丝仍为取向的  $\alpha$ -晶型结构。对粘均分子量分别为 12.8 万和 16 万的其它两组试样也得到了相似的结果,即在本实验的条件下,用降解的 A 系列试样纺丝可得到低取向次晶结构的卷绕丝,而具有同样  $\eta_{0,T,p}$  的 B 系列试样却都具有明显的  $\alpha$ -晶型结构。对于  $\bar{M}_v = 16$  万的试样  $A_1$  和  $B_3$ , 这种比较是在  $260^\circ\text{C}$  下进行的。上述实验结果说明,高分子量尾端的存在,使聚丙烯树脂易于在纺丝线上生成结晶性较高的  $\alpha$ -结构,这些卷绕丝的取向度也较高。

为了进一步研究聚丙烯树脂中高分子量尾端对卷绕丝结构形成的影响,我们将纤维

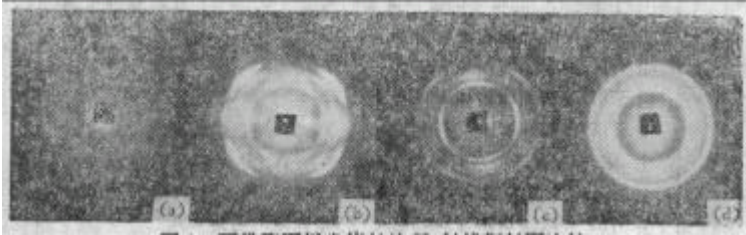


图 1 两类聚丙烯卷绕丝的 X-射线衍射图比较

a、b、d 分别为试样  $A_3$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ ,  $230^\circ\text{C}$  纺丝; C 为试样  $B_3$ ,  $260^\circ\text{C}$  纺丝

表 2 两类聚丙烯卷绕丝的结构、牵伸性能和牵伸丝力学性能的比较

	试样编号	纺丝温度 ( $^\circ\text{C}$ )	在纺丝温度下聚丙烯熔体的零粘度		$\Delta n \times 10^3$	晶型	能正常牵伸的倍数	$\sigma$ (克/旦)	$\delta$ (%)
			$\eta_{0,T,p}$ (泊) 树脂	$\eta_{0,T,p}$ (泊) 卷绕丝					
第一组	$A_3$	230	2300	1900	2.8	次晶	5.5	6.1	26.6
	$B_1$	230	2100	1800	7.8	$\alpha$ -	4.5	3.3	30.4
	$B_2$	230	2400	2000	7.5	$\alpha$ -	4.5	4.6	24.4
	$B_1$	260		900	4.5	$\alpha$ -	4.5	4.1	24.7
	$B_2$	260		1000	4.2	$\alpha$ -	—	—	—
第二组	$A_2$	230	2800	2400	3.0	次晶	5.5	6.5	22
	$B_7$	230	2700	2400	6.4	$\alpha$ -	5.0	4.2	24.5
第三组	$A_1$	260		3000	3.0	次晶	5.0	5.5	35.5
	$B_3$	260		3000	7.1	$\alpha$ -	3.3	2.8	26.7

表 3 高分子量尾端含量对卷绕丝织构及牵伸力学性质的影响

试 样	纺丝温度 (°C)	$\eta_{0,T_{sp}}$ (泊) 卷绕丝	$\Delta n \times 10^3$	晶 型	牵伸倍数	$\sigma$ (克/旦)	$\delta$ (%)
A <sub>4</sub>	230	900	2.9	次晶	5.0	5.4	22
B <sub>4</sub> (95%A <sub>4</sub> + 5%3702)	230	1000	2.9	次晶	5.0	4.5	40.5
B <sub>5</sub> (90%A <sub>4</sub> + 10%3702)	230	1200	3.7	$\alpha$ -	5.0	4.4	31.8
B <sub>6</sub> (85%A <sub>4</sub> + 15%3702)	230	1300	4.0	$\alpha$ -	5.0	4.5	40
B <sub>7</sub> (70%A <sub>4</sub> + 30%3702)	230	2400	7.1	$\alpha$ -	5.0	4.2	24.5
B <sub>7</sub>	260	1200	—	$\alpha$ -	—	—	—
B <sub>8</sub>	260	1100	4.0	$\alpha$ -	5.0	4.1	58

级商品聚丙烯树脂和试样 A<sub>4</sub> 以不同的比例混合并通过螺杆挤出机混合造粒两次,制备了一系列分子量(或纺丝时的熔体粘度  $\eta_{0,T_{sp}}$ )大致相似,而高分子量尾端含量不同的试样(有的试样还通过螺杆挤出机反复造粒五次,以尽可能地把两种树脂掺均匀)。对这些试样纺丝所得的卷绕丝摄取 x-射线衍射图和测定双折射的结果表明(见表 3、图 1),在控制降解的 A<sub>4</sub> 树脂中掺入 10% 以上的纤维级商品聚丙烯树脂,尽管纺丝时的  $\eta_{0,T_{sp}}$  只增大了几百泊,但是所生成的卷绕丝都具有明显的  $\alpha$ -晶型结构。

图 2 是 3702 树脂和 A<sub>4</sub> 试样的分子量分布曲线的比较。不难设想掺入 10% 3702 树脂的试样 B<sub>5</sub> 的 GPC 曲线和试样 A<sub>4</sub> 的 GPC 曲线只在高分子量尾端有些差别,但在相同条件下纺丝卷绕丝的晶型结构却有很大差别,取向度也不一样。

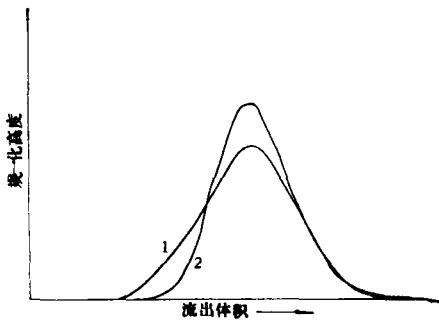


图 2 两种聚丙烯试样的分子量分布数据比较

1. 3702 聚丙烯树脂; 2. 试样 A<sub>4</sub>

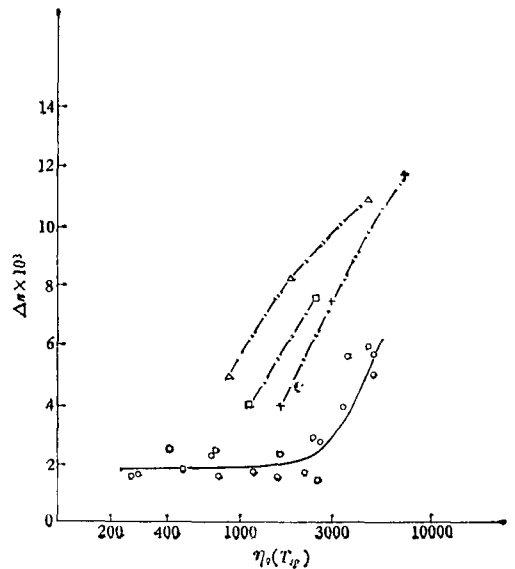


图 3 卷绕丝的双折射对聚丙烯熔体粘度  $\eta_0(T_{sp})$  作图

○ A 系列试样; + 试样 B<sub>3</sub>; □ 试样 B<sub>7</sub>; △ 试样 B<sub>8</sub>; 卷绕丝速度 500 米/分

我们前已报道<sup>[12]</sup>,用控制降解的 A 系列聚丙烯树脂纺丝,当  $\eta_{0,T_{sp}} < 3000$  泊时,在一般的纺丝条件下通常可纺成低取向的、具有次晶结构的卷绕丝,而且卷绕丝的双折射基本不随  $\eta_{0,T_{sp}}$  而变化。本文的实验结果则进一步指出,少量高分子量尾端的掺入不但使卷绕丝易于生成  $\alpha$ -晶型结构,而且卷绕丝的取向度(X-射线衍射图显示的晶区取向和双折射测得的平均取向度)随高分子量尾端含量而显著增大。图 3 是 A、B 系列聚丙烯树脂的

$\eta_{0,T,p}$  对卷绕丝的  $\Delta n$  图。上述结果意味着少量高分子量尾端能显著加速聚丙烯在纺丝线上的流动诱导结晶行为,因而所有掺入高分子量尾端试样的卷绕丝都具有较高的结晶性和取向度。

我们认为,  $A_4$ 、 $B_5$  试样中高分子量尾端只有如此微小的差别,其卷绕丝的结构形成却有显著的不同,这可能与熔体的微观不均匀性有关。多次实验结果表明,用螺杆挤出机混合造粒的方法并不能很有效地把两种分子量差别较大,即熔体粘度差别很大的聚丙烯试样彻底掺合均匀。例如,在试样  $A_4$  中掺入 20%  $\bar{M}_n = 46$  万的商品聚丙烯树脂粉料混合造粒两次的试样,即使把纺丝温度升高到  $300^\circ\text{C}$ , 所得的卷绕丝仍有明显的直径不均匀现象(出现所谓的疙瘩丝),这意味着通过螺杆挤出机掺合三次仍不能把这种试样掺均到符合纺丝的要求。在本文所报道的试验中,试样虽然都经过 2—5 次混合造粒,卷绕丝的直径和双折射大多数没有表现出较大的宏观不均匀性(图 4),但是我们设想在 B 系列试样中的这两种组分仍将或多或少地保持着各自的微区,即存在着熔体的微观不均匀性。聚丙烯结晶过程的研究表明: 它的结晶成核速率与试样的热历史有关。上出<sup>[17]</sup> 的测定结果表明,聚丙烯的熔化温度从  $180^\circ\text{C}$  一直增加到  $300^\circ\text{C}$ , 结晶时的成核速率一直在逐渐减少。为了避免聚丙烯大量降解而改变试样的分子量分布,所有的混料和纺丝试验都是控制在  $260^\circ\text{C}$  以下进行的。因此,这样的熔化条件可能不足以使熔体中的微观有序区域(特别是分子量较大的那些微区)充分地无序化,因而这样的微区更易于在纺丝的拉伸场中迅速成核、结晶,仿佛起了整个聚丙烯熔体的成核剂作用,因而高分子量尾端的含量虽然不多,但其作用却很明显。

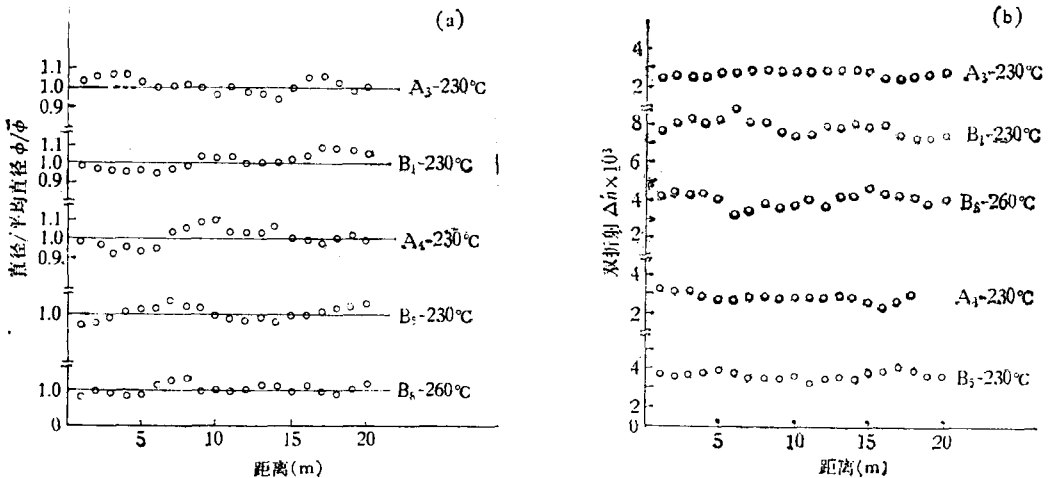


图 4 沿卷绕丝纵向的直径 (a) 和双折射 (b) 波动情况比较

卷绕丝的牵伸性能和牵伸后成品丝的力学性质测定结果表明,所有掺有高分子量尾端 B 系列试样的卷绕丝的可牵伸倍数一般都低于 A 系列试样,成品丝的强度也较低(表 2),即使牵伸同样倍数,成品纤维的强度仍然较低(表 3)。即具有低取向次晶结构和均匀性较好的卷绕丝比具有高结晶性、高取向的卷绕丝更易于牵伸成为性能较好的成品纤维,这和我们前已报道的结果<sup>[12,16]</sup> 是一致的。

必须指出,虽然螺杆挤出机不是制备分子量分布不同的混合试样最理想的工具,但是它是商品聚丙烯树脂造粒和纺丝的典型设备,因此我们认为,本文所用的方法较之用溶液法制备分子量分布不同的混合试样来进行纺丝研究更接近于聚丙烯纺丝的实际过程。

从本文的实验结果可看出,分子量分布较宽的商品聚丙烯树脂是通过其中的高分子量尾端在纺丝时取向诱导结晶来影响纤维的加工过程和成品纤维质量的。因此为了改进聚丙烯的纺丝性能和提高纤维的质量,必须严格控制纺丝用聚丙烯树脂的分子量和分子量分布中的高分子量尾端。

**致谢** 中国科学院广州化学所孙友德、林立等协助进行纺丝试验,日本 Waters 公司侯明轩先生帮助测定了聚丙烯试样的分子量分布曲线,特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Spruiell, J. E., White, J. L., *Appl. Polym. Symp.*, **1975**, (27), 121.
- [2] 石塚修等,纤维学会誌, **1962**, 18, 189, 194, 198.
- [3] Ross, S. E., *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, 9, 2729.
- [4] 上出健二,稻本義彦,纤维学会誌, **1967**, 23(8), 374.
- [5] 上出健二,池田左喜男,望日サカユ,纤维学会誌, **1967**, 23(12), 578.
- [6] 上出健二,纤维学会誌, **1970**, 26(1), 1.
- [7] 清水二郎,島崎恆藏,纤维学会誌, **1974**, 30, T-87.
- [8] Nadella, H. P., Henson, H. M., Spruiell, J. E. and White, J. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 3003.
- [9] 清水二郎,鸟海浩一郎,今井义隆,纤维学会誌, **1977**, 33, T-255.
- [10] Minoshima, W., White, J. L. and Spruiell, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, 25, 287.
- [11] Minoshima, W., White, J. L. and Spruiell, J. E., *Polym. Eng. Sci.*, **1980**, 20(17), 1166.
- [12] 徐端夫,范庆荣,赵得禄,钱人元,科学通报, **1981**, (17), 1046.
- [13] 钱人元,全国塑料会议上的报告(哈尔滨,1974), *橡胶工业*, **1978**, (6), 1.
- [14] Kinsinger, J. B. and Hughes, R. E., *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 2002.
- [15] 赵得禄,范庆荣,钱人元,徐端夫,高分子通讯, **1981**, (5), 385.
- [16] 范庆荣,赵得禄,徐端夫,钱人元,化工学报, **1981**, (4), 359.
- [17] 上出健二,高分子化学, **1967**, 24(264), 259.

## EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION ON THE TEXTURE FORMATION OF AS-SPUN ISOTATIC POLYPROPYLENE FIBER

Fan Qingrong, Xu Duanfu, Zhao Delu and Qian Renyuan

*(Institute of Chemistry, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

The effects of molecular weight distribution on the texture formation of as-spun fibers and mechanical properties of polypropylene fibers have been studied. It is shown that the texture formation of as-spun fibers is very sensitive to the presence of high molecular weight tail in the MWD of polypropylene resin. Under ordinary spinning conditions the as-spun fiber obtained from controlled degraded polypropylene resin showed smectic structure with low degree of orientation. However, in the presence of some high molecular weight tail incorporated to the degraded polypropylene resin gave as-spun fibers in  $\alpha$ -crystalline modification, although the viscosity average molecular weight and spinning conditions were kept the same. In addition, the birefringence of the as-spun fibers increased sharply with increasing amount of the high molecular weight tail in the MWD. The different texture of as-spun fibers resulted in big difference in stretching behavior of the as-spun fiber and mechanical properties of drawn fibers.