

聚丙烯高速纺丝的研究

徐端夫 范庆荣 赵得祿
刘 勇 蔡敬艺 钱人元
(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

研究了分子量、分子量分布及纺丝工艺条件对聚丙烯高速纺得卷绕丝的结构及力学性质的影响。结果表明:改变聚丙烯树脂和调节纺丝工艺条件(如绕丝速度、纺丝温度和泵供量等)可以获得各种结构的聚丙烯纤维。适当选择上述参数以控制或改变卷绕丝的结构可提高高速纺出聚丙烯纤维的质量。

关键词 聚丙烯、高速纺丝、聚丙烯纤维

研究聚丙烯的高速纺丝有相当重要的实际意义。近年来虽然陆续有一些聚丙烯高速纺丝的专利报道^[1,2],但是有关的研究报道还不多^[3-7]。一般说来,前人高速纺出的聚丙烯纤维抗张强度较低(< 3 克/旦),而断裂伸长相当大($> 200-400\%$),表明聚丙烯的高速纺丝技术还有相当大的改进余地。清水等广泛地研究了高速纺丝工艺条件对卷绕丝的结构和性质的影响^[3-5], Диегик, Бельцезин 等研究了高速纺丝聚丙烯纤维的形态^[6,7]。迄今的文献报道都忽视分子量与分子量分布对聚丙烯高速纺丝的影响。我们前已报道,分子量和分子量分布能够显著地影响聚丙烯卷绕丝的结构,从而相当敏感地影响纤维的力学性质^[8,9]。本文对聚丙烯高速纺丝的实验结果进一步说明,适当选择聚丙烯树脂和调节纺丝工艺条件以控制或改变卷绕丝的结构能够提高纺成的聚丙烯纤维的质量。例如,可以纺成抗张强度为4.2克/旦,断裂伸长为150%的纤维;适当牵伸结晶性较差而取向度较高的卷绕丝可以得到强度 > 7 克/旦的成品纤维。

实 验 方 法

1. 试样

所用的聚丙烯树脂可分为三类:(1)北京向阳化工厂的商品树脂。(2)用控制降解法制备的聚丙烯树脂。(3)商品树脂和控制降解聚丙烯树脂的混合物(将这两种聚丙烯树脂经螺杆挤出机混合造粒二次而得)。试样的制备和表征方法参见前文^[9]。表1列出了聚丙烯试样的粘均分子量和相应于纺丝温度聚丙烯熔体的零切变粘度 $\eta_0(T_p)$ 。GPC的测量结果表明, No. 1 试样的分子量分布较宽,有相当数量大分子量尾部部分, Q 值(分子量分布指数)为3.5。No. 3—No. 6 试样为控制降解产物,原料中含有的大分子量尾部

* 本文曾在1984年全国高分子加工和结构性能相互关系学术报告会(上海)和聚烯烃技术报告会(厦门)上宣读。本刊于1983年6月15日收到;本稿于1987年7月修改完毕。

分经过降解后已显著减少, Q 值在 1.2—1.4 之间, 分子量分布较窄。No. 2 试样为宽分子量分布和窄分子量分布试样的混合物, Q 值为 2.5, 其高分子量尾端的含量在上述两类试样之间。

表 1 聚丙烯试样

编 号	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\eta_0(230^\circ\text{C})$ (泊)	$\eta_0(260^\circ\text{C})$ (泊)	样品来源
No. 1	220	—	11000	向阳化工厂 S701 S701 树脂 (70%) 与 $\bar{M}_n = 4$ 万的控制降解 聚丙烯(30%)的混合物
No. 2	160	—	2400	
No. 3	135	3200	1600	控制降解聚丙烯树脂 (本实验室制备)
No. 4	110	1100	520	
No. 5	125	2300	1100	
No. 6	115	1600	—	

2. 纺丝实验

纺丝实验在螺杆直径为 30mm 的螺杆挤出机进行。螺杆的长径比为 20:1, 喷丝板的孔径为 0.30 mm (共 30 孔), 泵供量一般为 60 克/分, 纺丝时的熔体温度为 230°C 和 260°C, 绕丝速度为 500—5000 米/分。绕丝时室温为 28°C, 相对湿度为 65%。卷绕丝的伸率在工业牵伸机上进行, 牵伸热盘温度为 80°C, 热板温度为 125°C, 牵伸时的送丝速度为 105 米/分。

3. 纤维的测试和表征

纤维的直径和双折射用 Row 偏光显微镜及贝瑞克补偿器测定。纤维的 X-射线衍射图用英国 Hilger 的 HRX 型 X-光发生器和平板照相机摄取 (CuK α 射线, 镍片滤光)。根据底片上的衍射花样来估计试样的结晶性和取向度, 然后对部份样品再用 Philips 四圆衍射仪测定(110)衍射的强度分布, 并以 α -晶型(110)衍射沿 c 轴(纤维轴)取向的积分强度和(110)衍射总积分强度 (c -轴取向的积分强度与 a -轴取向的积分强度之和)之比来做为 α -晶型沿 c -轴取向的表征量。单根纤维的应力-应变曲线用 Instron 1122 型材料试验机测定, 测定温度 20°C, 试样的长度为 20 mm, 测定纤维的初始模量和屈服应力时, 材料试验机的十字头速度为 20 mm/分, 在测定断裂性质时, 十字头速度为 100mm/分。丝束的抗张强度和断裂伸长按常规的测试方法测定, 为了有别于单根纤维的力学性质, 这样的力学性质用克/旦为单位来表示。

实验结果和讨论

1. 聚丙烯树脂对卷绕丝织构的影响

由于分子量和分子量分布对聚丙烯卷绕丝的织构形成相当敏感^[8,9], 为了研究各种聚丙烯树脂对高速纺丝时织构形成的影响, 必须尽量防止(或减少)纺丝时的热降解, 因此本文的最高纺丝温度为 260°C, 多数实验是在 230°C 进行的。实验结果表明, 商品聚丙烯树脂(试样 No. 1)在 260°C 难于稳定卷绕成丝(为典型的螺旋丝), 因而无法在我们所用的实验条件下进行高速纺丝研究。试样 No. 2 可以较顺利地纺丝, 但是当纺丝速度提高到

4000 米/分时经常出现断头，难于长期稳定纺丝。其它试样 (No. 3—6) 都可顺利地把绕丝速度提高到 5300 米/分 (纺丝设备的绕丝速度上限)。

比较相同纺丝温度和绕丝速度纺出的卷绕丝的 X-射线衍射图，在多数情况下粗看起来，各种试样的衍射花样没有明显的差别，然而在有些纺丝条件下，从衍射花样可见，不同试样的结晶性和取向度差别相当明显。图 1 表明试样 No. 2, No. 3 的卷绕丝 (纺丝温度

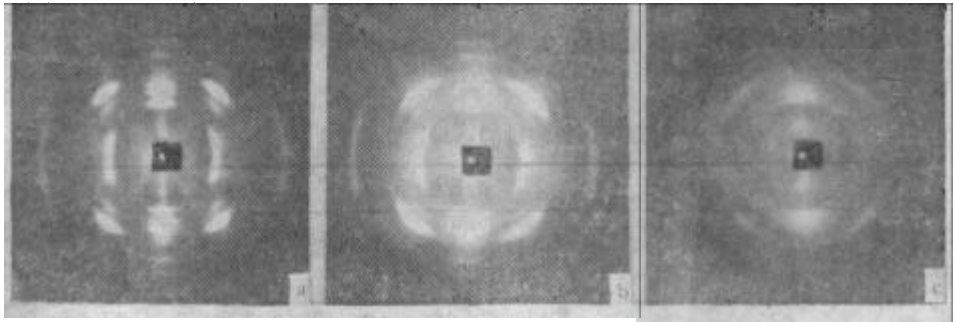


图 1 聚丙烯树脂对卷绕丝结构的影响
(纺丝温度 260°C; 绕丝速度 2000 m/min;
a: 试样 No. 2; b: 试样 No. 3; c: 试样 No. 4)

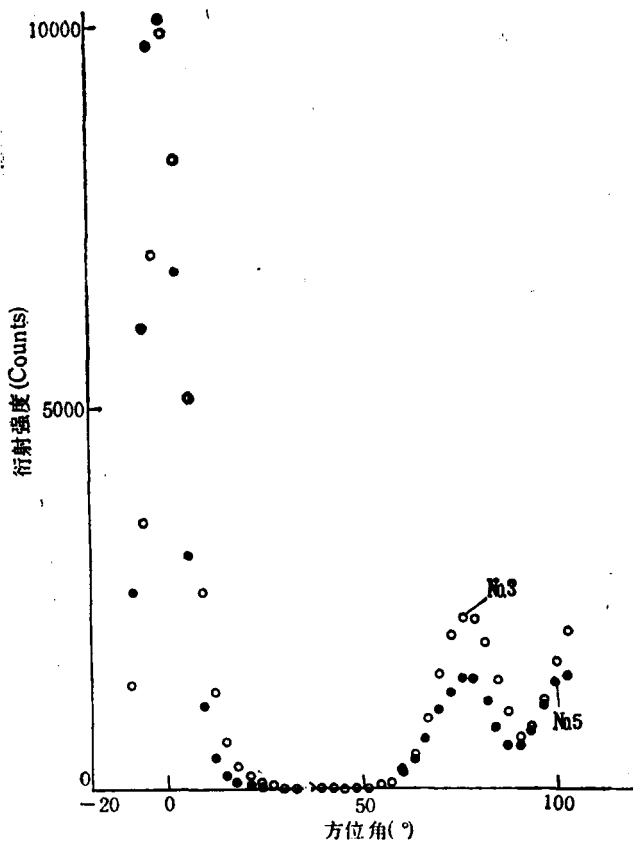


图 2 聚丙烯纤维取向分布的测定结果
(纺丝温度: 230°C; 绕丝速度: 5000 m/min)

为 260℃, 绕丝速度为 2000 米/分) 具有结晶性较高的 α -晶型结构, 呈典型的 c 轴取向和 a 轴取向, 取向度较高, 而试样 No. 4, No. 5 的衍射花样显示卷绕丝的结晶性较低, 取向度也较低, 在赤道线上难于分辨出 α -晶型 (hko) 衍射, 通常认为它们具有“次晶”结构。用四圆衍射仪沿 (110) 衍射环测定卷绕丝的取向分布结果表明, 这些在相同条件下纺丝的各个试样的取向分布是有差别的。图 2 画出了一些取向分布测定的实验结果。表 2 列出了一些试样的 α -晶型 c-轴取向程度的数据。总之, 从图 1, 图 2 和表 2 可以说明, 在许多高速纺丝条件下, 聚丙烯树脂的分子量和分子量分布对卷绕丝的织构是重要的决定因素。

表 2 一些聚丙烯卷绕丝的 c-轴取向程度 (230℃ 纺丝)

试 样	3000 米/分绕丝	500 米/分绕丝
No. 2*	0.49	—
No. 3	0.52	0.61
No. 4	0.66	0.61
No. 5	0.88	0.68
No. 6	0.91	—

* 纺丝温度为 260℃。

2. 绕丝速度对卷绕丝织构的影响

聚酯和聚酰胺的高速纺丝实验表明^[10-13], 绕丝速度的增加可以显著地提高卷绕丝的结晶性和取向度, 然而清水等的研究表明, 绕丝速度 (500—4000 米/分) 对聚丙烯卷绕丝的 α -晶型结构没有影响, 对取向度的影响也不大^[3,9]。我们前已报导, 适当选择聚丙烯树脂, 在绕丝速度为 320—1000 米/分时都可得到结晶性较差的, 即有次晶结构的卷绕丝^[9]。本文的研究结果表明, 继续提高绕丝速度, 卷绕丝中次晶结构的取向度逐渐增加, 逐渐出现 α -晶型的衍射线, 直到成为具有高取向的 α -晶型结构的卷绕丝。图 3(a-g) 的

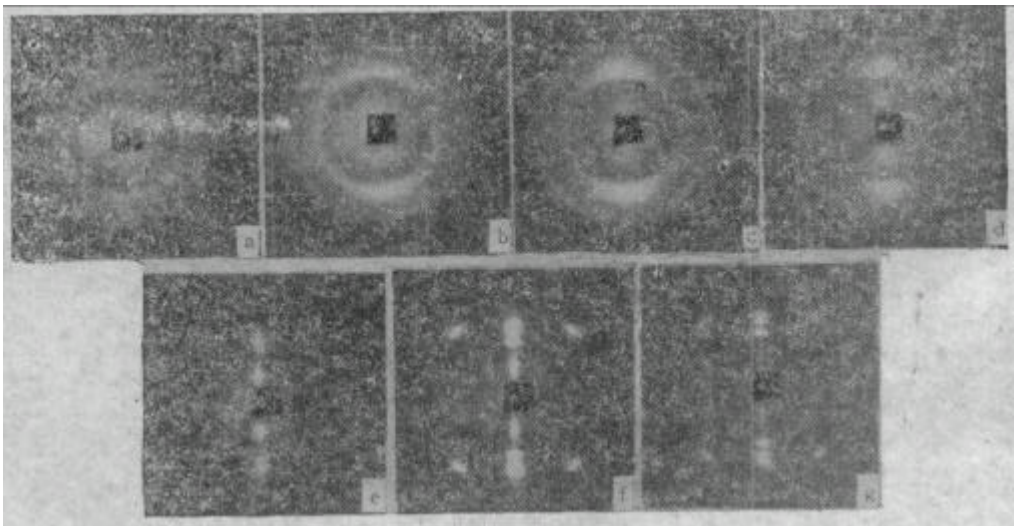


图 3 绕丝速度对卷绕丝织构的影响

试样 No. 5; 纺丝温度 230℃ 绕丝速度 m/min: (a) 500 (b) 1000 (c) 1300
(d) 2000 (e) 3000 (f) 4000 (g) 5000

一组 X-射线衍射图是绕丝速度对卷绕丝晶型结构和取向程度影响的例子。说明可以通过改变绕丝速度来调节卷绕丝的晶型结构和取向程度。测量卷绕丝的双折射(图 4) 并对照其相应的 X-射线衍射图(例如图 3)，可以看到当卷绕丝为结晶性较差的次晶时，它的双折射随着绕丝速度的提高而增加，当卷绕丝为高结晶性的 α -晶型结构时再继续提高绕丝速度卷绕丝的双折射增加得很慢。图 4 的结果还表明在相同条件下纺得的卷绕丝的双折射因试样不同而有相当大的差别，双折射数值的大小顺序与卷绕中 α -晶型 c 轴取向的多少大致相符。总之，绕丝速度对卷绕丝织构的影响大致有两类情况，当卷绕丝为结晶性较差的次晶结构时，它的取向度随绕丝速度而迅速增大，当卷绕丝为结晶性较高的 α -晶型结构时，绕丝速度的增加难以使高聚物的晶区进一步取向。

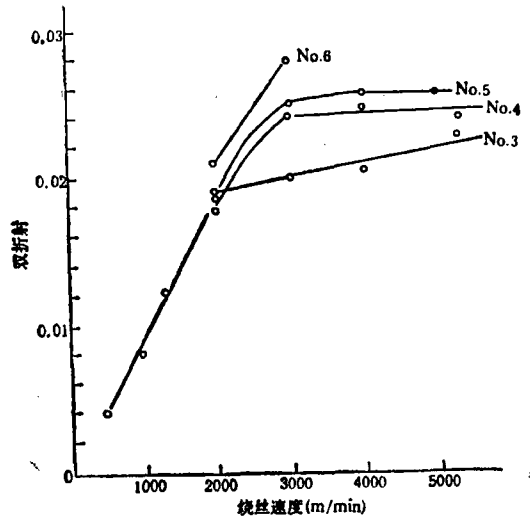


图 4 聚丙烯卷绕丝的双折射和绕丝速度的依赖关系 (纺丝温度 230°C)

3. 泵供量对卷绕丝织构的影响

泵供量是调节卷绕丝的产率和纤度的重要工艺参数。而且，它也是决定纺丝熔体的拉伸倍数和拉伸速率的重要因素，可通过取向诱导结晶的机理影响卷绕丝的织构形成。图 5 的两组例子表明，在有些情况下，泵供量的变化所引起的纺丝应力和冷却速率的改变，不足以对卷绕丝的织构造成很大的影响(如图 5c 和 5d)；然而在另一些情况下，减少泵供量(即增加熔体拉伸比)则可明显增加卷绕丝的结晶性和取向度(图 5a 和 5b)。这说明，有可能通过泵供量来调节卷绕丝的织构和性质。以改进纺丝工艺，提高纤维的质量。反过来说，如果只想通过泵供量来调节卷绕丝的纤度或产率，则应该注意避开泵供量变化对织构敏感的转变区，以免影响原来确定的纺丝工艺的稳定性。

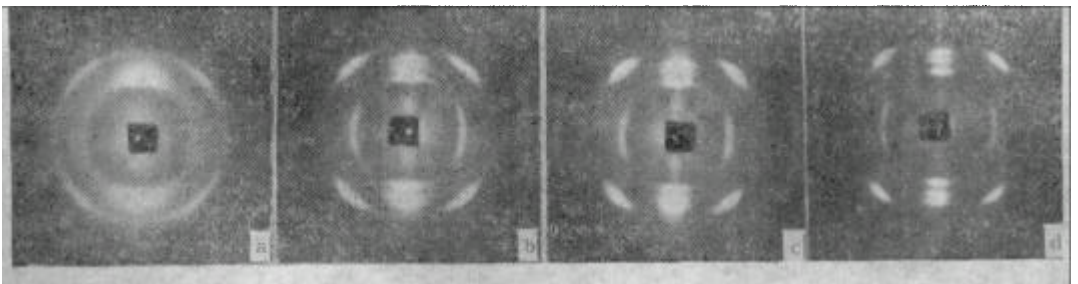


图 5 泵供量对卷绕丝织构的影响

试样 No.4; 纺丝温度 230°C 绕丝速度 (m/min): (a) 2000 (b) 2000 (c) 3000 (d) 3000 泵供量 (g/min): (a) 60 (b) 33 (c) 60 (d) 40.5

4. 聚丙烯卷绕丝的织构与力学性质的关系

上述实验结果意味着可以通过选择聚丙烯树脂和调节纺丝工艺条件(如绕丝速度、纺丝温度和泵供量等)的办法获得各种织构的聚丙烯卷绕丝。因此,有可能通过研究卷绕丝织构变化的原理改进聚丙烯的高速纺丝技术。图6是一组绕丝速度不同的聚丙烯卷绕丝的应力-应变曲线。可以看到,当绕丝速度较低时(例如500—1000米/分)由于卷绕丝具有取向度较低,结晶性较差的次晶结构,应力-应变曲线的特点是屈服应力较低而断裂伸长很大。当绕丝速度较高时(例如3000—5000米/分),卷绕丝具有高取向的 α -晶型结构,应力-应变曲线则表现为断裂强度增高而断裂伸长较小。图7为试样对卷绕丝应力-应变曲线的影响,可以看出,在相同的纺丝条件下,通过选择聚丙烯树脂的办法可以大幅度地提高聚丙烯卷绕丝的力学性质。例如用No.6试样在3000米/分纺丝,可以得到断裂强度为

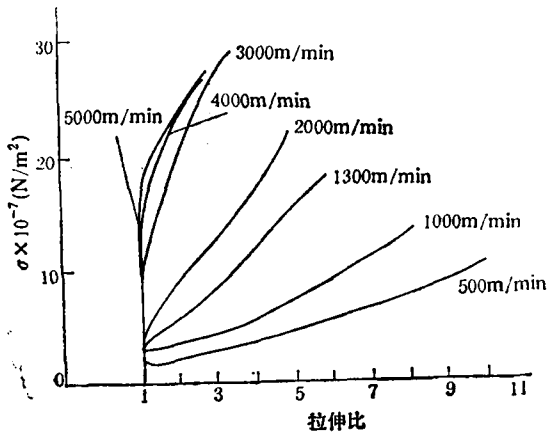


图6 绕丝速度对卷绕丝应力-应变曲线的影响
(试样 No.5, 纺丝温度 230℃)

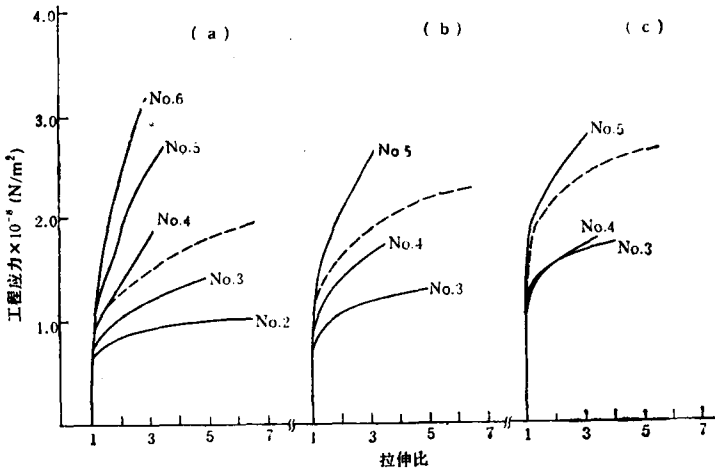


图7 聚丙烯卷绕丝的应力-应变曲线
(纺丝温度 230℃; 绕丝速度 m/min: (a) 3000, (b) 4000, (c) 5000,
虚线是文献[4]的结果)

$3.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, 断裂伸长为 200% 的卷绕丝, 图中的虚线为清水报导的高速纺丝实验结果(纺丝条件基本相同)。可以看出, 用控制降解法制备的试样 No.5 和试样 No.6 纺成的纤维的力学性质较其余试样有明显的提高。表 3 列出了一些试样 (No.5, No.6) 纺成卷绕丝的力学性质, 说明在绕丝速度为 3000—5000 米/分时可以得到力学性质较好的聚丙烯纤维。当绕丝速度低于 2000 米/分时, 由于所得的卷绕丝往往为结晶性较差的次晶结构, 卷绕丝的初始模量和抗张强度较低而断裂伸长相当大(见表 3), 但是这种纤维只要适当地牵伸可以制成功力学性能很好的成品纤维, 例如牵伸后纤维的抗张强度可达 7.4 克/旦, 断裂伸长仅为 21% (见表 3)。

表 3 一些聚丙烯高速卷绕丝的力学性质

试 样	绕丝速度 (米/分)	纺丝温度 (°C)	初始模量 $\times 10^{-9}(\text{N/m}^2)$	工程断裂应力 $\times 10^{-4}(\text{N/m}^2)$	断裂伸长 $\Delta L/L(\%)$
No.6	3000	230	1.5	3.1	200
No.5	4000	260	2.1	3.3	150
No.5	5000	260	2.5	3.2	150
No.5	2000	230	0.9	2.1	380
No.5	2000 (牵伸三倍)	230	—	5.9	21

致谢: 上海合成纤维研究所高速纺丝研究组王显楼等同志协助进行了纺丝, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Langanke, H., Hoffmeister, R., Sperl, H., and Dierschke, W., S. African Patent 75/06, 649 C. A. 1977, 86, 122862d.
- [2] Hatcher, Charles Sidney, *Eur. Pat. Appl.*, 28, 844; C. A. 1981, 95, p82333j.
- [3] 清水二郎, 鳥海浩一郎, 今井義隆, 纤维学会志, 1977, 33, T-255.
- [4] 清水二郎, 奥居德昌, 今井義隆, 纤维学会志, 1979, 35, T-405.
- [5] 清水二郎, 奥居德昌, 今井義隆, 纤维学会志, 1980, 36, T-166.
- [6] Диегик, и., Миммерпах, и., Яибрих, М., 3-й Междунар Симпоз. по хим. Волокнам, Кашнин, 1981, Т. 1, 123; РЖХ 1981, 21Т-625.
- [7] Бельцежин, Э., Гохотин, Я., 3-й Междунар Симпоз. по Хим. Волокнам, Кашнин, 1981, Т. 1 67; РЖХ 1981, 22Т-785
- [8] 徐端夫, 范庆荣, 赵得禄, 钱人元, 科学通报, 1981, 26(17), 1046.
- [9] 范庆荣, 徐端夫, 赵得禄, 钱人元, 高分子通讯, 1984(1), 62.
- [10] Liska, E., *Kolloid Z.*, 1973, 251, 1028.
- [11] 清水二郎, 鳥海浩一郎, 玉井研一郎, 纤维学会志, 1977, 33, T208.
- [12] Heuvel, H. M., Huisman, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 713.
- [13] 清水二郎, 奥居德昌, 鞠谷雄士, 小野明宏, 高久明, 纤维学会志, 1981, 37(4), T-143.

STUDIES ON HIGH SPEED SPINNING OF POLYPROPYLENE FIBERS

XU Duanfu, FAN Qingrong, ZHAO Delu, LIU Yong,

CAI Jingyi and QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The effects of MW, MWD, winding speed and other spinning conditions on the texture formation of PP fibers were studied. The experimental results show that the resins of lower MW and narrower MWD can be spun nicely up to a speed of 5300 m/min. A gradual transition from smectic to α -crystalline structure of the as-spun fibers with increasing spinning speed can be observed. The magnitude of the birefringence of the as-spun fibers in α -crystalline modification is roughly in the order of increasing value of the index for c-axis orientation. Thus, selection of suitable resin and processing parameters to control the texture of fibers offer new route for high speed spinning of PP fibers to improve the mechanical properties of end-use fiber products.

Key words Polypropylene fiber, High speed spinning, Structure, Property