

用控制降解法降低丙纶纺丝温度

范庆荣 赵德禄

(中国科学院化学研究所, 北京)

提 要 用控制降解法来调节聚丙烯的分子量和分子量分布以控制纺丝线上的结晶, 顺利地解决了丙纶工业生产中纺丝温度过高、成纤质量差这一技术难关。

关键词 聚丙烯、控制降解、纺丝、分子量、分子量分布、纺丝线上的结晶

从应用基础着手, 突破丙纶 工业生产中的关键问题

随着石油化学工业的迅速发展, 以丙烯为原料的聚丙烯纤维因其原料来源丰富, 聚合工艺及设备简单, 加工方便, 成本低廉, 性能优良, 正在越来越受到重视, 许多国家正在进行大量的开发研究。目前丙纶的产量仅次于涤纶、尼龙和腈纶, 成为世界第四大化纤新品种。在开发衣着用丙纶纤维方面, 我国也是起步较早的, 70年代初我国已有一些工厂试纺衣着用细絮丙纶纤维。但在丙纶工业生产中长期存在着纺丝温度过高的问题, 无论是采用国内生产的或以国外进口的所谓的纺丝级聚丙烯树脂在纺制细絮丙纶纤维时, 纺丝时的熔体温度都在300℃以上, 熔融区的最高温度为360~380℃。过高的纺丝温度带来一系列的弊端: 它使加热的联苯蒸汽压很高, 大量挥发逸出, 也使加入的抗氧化剂、防老剂和助染剂大量分解流失, 不仅使纤维的防老化性能和染色性能显著下降, 而且严重污染了生产环境。在如此高的温度下, 聚丙烯的分子量发生大幅度的降解(粘均分子量20~28万降到12~15万), 这种在纺丝过程中的降解, 造成丝条均匀性差, 牵伸性不好, 毛丝、断头很多, 而且劳动生产率较低, 表现在纺丝时的卷绕速度和牵伸速度都较低。由此可见, 纺丝温度过高以及由此而引起

的一系列弊端成了阻碍丙纶工业化的关键问题。为了解决丙纶的纺丝关, 为我国的丙纶工业发展找到一条既经济而又切实可行的办法, 中国科学院化学研究所纺丝物理研究组在钱人元教授的领导下, 依据多年来在分子物理方面积累的经验 and 知识, 坚持数年深入生产实际, 深入开展纺丝物理应用基础研究, 找到了丙纶纺丝温度过高的物理原因是由于所用的聚丙烯树脂分子量过大, 分子量分布过宽, 特别是其中含有一些分子量特别大的(有时高达一千万)高分子量尾端, 它们会显著影响纺丝线上的结晶, 使卷绕丝产生结晶完善程度较好的 α -晶型结构, 引起卷绕丝的牵伸性能及成品纤维力学性能的显著变差。发现消除聚丙烯树脂中的大分子尾端和控制卷绕丝为次晶结构可显著改进卷绕丝的牵伸性能, 提高成品纤维的力学性能。在大量研究各种分子量调节剂作用规律性的基础上, 提出采用有机过氧化物控制降解法来调节聚丙烯的分子量和分子量分布以适合纺丝工艺的技术路线, 从而解决了丙纶工业生产中存在的纺丝温度过高这一关键性的技术难关, 它可以利用国内现有纺涤纶和尼龙的设备以及现有的聚丙烯树脂迅速地实现丙纶的工业化。

生产中发现的问题以及通过应用基础研究解决的问题

通过深入生产实际, 发现所谓的纺丝温度

低了不能纺的实质是纺成的丝加工性能差,不能通过适当的牵伸得到力学性能较好的纤维。为此,我们着重研究了聚丙烯树脂的分子结构、纺丝温度等因素对纺丝线上结构的形成及其对卷绕丝牵伸性能和成品纤维力学性能的影响。

1. 弄清了聚丙烯卷绕丝结构形成的规律性。发现对于通过降解得到的聚丙烯系列,在通常的纺丝条件下,当分子量较高、纺丝温度较低时的卷绕丝为 α -晶型结构,呈高度的 c 轴取向和 a 轴取向,随着聚丙烯分子量的降低和纺丝温度的提高,逐渐出现低取向的次晶结构。最后,高度取向的 α -晶型结构完全消失,只有低取向的次晶结构。研究卷绕丝的晶型变化和双折射 Δn 变化的规律,发现它们与纺丝温度下聚丙烯熔体的零切变速率粘度 $\eta_0(T_m)$ 有很好的对应关系,当 $\eta_0(T_m) < 300$ 帕·秒时,所得的卷绕丝都呈低取向次晶结构,双折射很小,当 $\eta_0(T_m) > 300$ 帕·秒时,卷绕丝中除了次晶结构外,还出现高度取向的 α -晶型结构, Δn 随 $\eta_0(T_m)$ 的增大而上升,直到次晶结构完全消失,呈典型的 a 轴和 c 轴取向的 α -晶型结构。进一步研究还发现,分子量分布中高分子量尾端的存在对卷绕丝结晶的形成很敏感,在控制降解的聚丙烯树脂中加入5~10%含有少量高分子量尾端的商品聚丙烯树脂就可以使卷绕丝发生从结晶性较差的次晶结构向结晶性较好的 α -晶型结构的转变,卷绕丝的牵伸性能和成品纤维的力学性质都明显地变差。

2. 弄清了控制卷绕丝的结构及结构的均匀性,对于改进卷绕丝的牵伸性能,提高成品纤维的力学性质是十分重要的。控制卷绕丝为结晶光谱程度较差的次晶结构,就能顺利地牵伸5~9倍,制成质量良好的成品纤维,这是因为此时卷绕丝的屈服应力和起始模量较低,牵伸张力较小,而且它们力学性能的均匀性也较好,因此,更容易通过拉伸取向得到力学性能优良的成品纤维。

3. 提出了聚丙烯分子量和分子量分布的简易工程表征方法。目前工业生产中常用熔体

流动指数MFI来表征聚丙烯树脂的牌号,MFI的物理意义是聚丙烯熔体在230℃时、切应力为 2×10^4 帕时的流度(即粘度的倒数),由于聚丙烯熔体是典型的非牛顿流体,即它的粘度有切变速率(或切应力)依赖性,这种依赖性对于聚丙烯树脂的分子量分布很敏感,分子量分布的变宽会使粘度的切变速率依赖性显著增加。因此,会出现这样的情况:两种MFI相近的聚丙烯树脂,由于分子量分布的显著差别,它们的零切变速率粘度、粘均分子量、纺丝工艺条件以及成品纤维的力学性能都会有明显的差别。一个典型的例子是燕山石油化工公司聚丙烯装置在用高效载体催化剂改造前后所生产的新、老3702聚丙烯树脂,虽然它们的MFI基本相同,但其分子量、分子量分布却有很大的差别,在用BCF法纺制丙纶膨体长丝过程中也表现出显著的差别(见表1)。

与改造前的老3702聚丙烯树脂相比,改造后的新3702聚丙烯树脂,其分子量较小,分子量分布较窄,纺丝时的螺杆挤出温度约低50℃,箱体温度约低30℃。由此可见,只用一个MFI不能表征聚丙烯的分子量和分子量分布以及实际加工性能。为了较好地聚丙烯树脂进行工业表征,除了MFI外,还应测定聚丙烯熔体在230℃下的零切变速率粘度 $\eta_{0,230^\circ\text{C}}$,采用落球法达到此目的的较好方法,落球粘度法可以测定聚丙烯熔体在很低切变速率下的粘度,此时的粘度不再具有切变速率依赖性,因而可以认为是零切变速率粘度。从 $\eta_{0,230^\circ\text{C}}$ 和MFI这两个指标可以得到聚丙烯树脂分子量和分子量分布的信息。

(1) 从零切变速率粘度 $\eta_{0,230^\circ\text{C}}$ 可以直接得到聚丙烯树脂的粘均分子量 \bar{M}_v :

$$\log \eta_0 = 3.72 \log \bar{M}_v - 16.569$$

(2) 从零切变速率粘度 $\eta_{0,230^\circ\text{C}}$ 和MFI的数据可以得到表征聚丙烯分子量分布的指数 Q 值:

$$Q = \eta_0 / \eta_1$$

式中 η_0 是230℃时聚丙烯熔体的零切变速率粘

表 1 两种3702聚丙烯树脂的比较

牌号	MFI	$\eta_{0,230}^{\circ}\text{C}$ (帕·秒)	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	Q	\bar{M}_w / \bar{M}_n	T 挤出(°C)	T 箱体(°C)
老3702	12.4	2482	23.3	3.9	9.6	250~260	245
新3702	12.8	880	16.5	1.44	4.5	200~210	215

度; η_r 是聚丙烯熔体在同一温度下,切应力为 2×10^4 帕时的表观粘度。它可以用熔体流动指数MFI的测定按下式计算而得。

$$\eta_r = 7.9 \times 10^3 / \text{MFI} \text{ (帕·秒)}$$

根据聚丙烯熔体粘度切变速率依赖性与分子量分布关系的实验结果推导出了分子量分布指数 Q 和通常的重均、数均分子量之比的关系:

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 6.29(Q - 1)^{0.4}$$

与目前常用的凝胶透色谱法(GPC)测定聚丙烯分子量分布相比,本方法简便、易行。具有数据重要性、可靠性等优点,而且对聚丙烯树脂中存在的少量高分子量尾端敏感。应该指出,当分子量低于一定值时,聚丙烯熔体在 2×10^4 帕的应力下出现牛顿性,此时 Q 值不随分子量分布而改变,总保持 1,但如此低的分子量已不适合于纺丝。

如前所述纺丝温度下,聚丙烯熔体的零切变粘度和卷绕丝的结构(包括结晶度、结晶形态和取向度),卷绕丝的牵伸性能以及成品纤维的力学性能有密切关系。

4. 聚丙烯高速纺丝的研究。聚丙烯高速纺丝的研究对丙纶的工业生产有以下两方面的意义:一、是试图通过高速纺丝直接得到强力较高、延伸率较低,具有实用意义的纤维。这样可革除牵伸工艺,实现一步法(即直接通过卷绕)进行纺丝的新工艺,从而可显著地降低丙纶的生产成本;二、是通过高速纺丝,高速牵伸来提高丙纶的生产效率。

在高速纺丝中,随着纺丝速度的提高,卷绕丝会逐渐由低取向次晶结构向高结晶、高取向 α -晶型结构的转变,牵伸性能显著变差。采用控制降解法来调节聚丙烯的分子量和分子量分布,可直接通过高速纺丝 3000~5000 米/分,得到抗张强度为 3.8 克/分特,断裂伸长为 150% 的纤维,而且可以在 2000 米/分的纺丝速

度下,纺得结晶性较差、取向度较高的卷绕丝,它们经过适当的牵伸,可以得到强度大于 6.5 克/分特的成品纤维。由此可见,调节聚丙烯的分子量和分子量分布以控制卷绕丝的结构,对于提高聚丙烯的高速纺丝性能是大有可为的。

有机过氧化物控制降解法的优点和工业实施方法

采用有机过氧化物控制降解法有如下优点:

- (1) 在聚丙烯树脂中加入少量分子量调节剂后,可使纺丝机熔融区温度从 360~380°C 降到 250~255°C,纺丝熔体温度从 300°C 以上降到 250°C 左右;
- (2) 由于有机过氧化物的作用温度比较低,反应速度比较快,调节分子量的过程在造粒阶段时已基本完成,在纺丝过程中熔体均匀稳定,因此,加工范围宽,适用于各种牌号的纺丝机,便于全国推广;
- (3) 由于熔体流动性和均匀性的改善,可使绕丝速度从每分钟 320 米提高到 1000 米以上,并可实现卷绕速度在 3000 米/分以上的高速纺丝,也可使牵伸速度由 300 米/分提高到 700 米/分,大大提高了劳动生产率;
- (4) 纤维性能优良,其强力可达到 6.5 克/分特以上;
- (5) 和各种抗氧剂、防老剂和助染剂的配合都较好,互不影响效果;由于纺丝温度的降低,可以使用一系列耐温性较差的、廉价的国产染料,染出色泽鲜艳的丝束,也可使优秀的受阻胺类防老剂顺利地用于丙纶,大大提高了丙纶的抗老化性能;
- (6) 节省能量消耗;
- (7) 减少环境污染。

由于有机过氧化物控制降解是一种无规降解的机理,在此过程中,高分子量部分比低分子量部分降解的机率要大得多,因此,随着降解的进行,分子量变小,分子量分布变窄,而

且高分子量尾端显著减少。控制降解法用于丙纶的工业生产可通过如下两种方法实现:

(1) 聚丙烯降温母粒法: 聚丙烯降温母粒是一种以聚丙烯为主体的添加母粒。在纺丝过程中, 在聚丙烯树脂中加入1~5%的降温母粒, 掺匀后进行纺丝, 即可达到降低纺丝温度的目的。该法优点是使用灵活方便, 加工适应性强, 生产厂家可根据所用的聚丙烯树脂以及各种具体情况, 随时调节降温母粒的用量, 以达到最佳的效果, 采用降温母粒后, 可采用各种牌号的(包括注塑级、吹膜等塑料级)聚丙烯树脂生产出优质细聚丙烯纤维。此外, 聚丙烯降温母粒还可用于聚丙烯吹塑膜、编丝袋、单丝、注塑产品的生产, 也收到了很好的效果。

(2) 在聚丙烯树脂的工业生产装置中, 直接加入分子量调节剂生产出各种牌号的高熔

体流动指数的丙纶级聚丙烯树脂, 它特别适于大批量的工业生产, 具有稳定、均匀的优点。该技术已在辽化石油化工总公司化工三厂年产35000吨的装置上试验成功, 生产的丙纶级新牌号树脂达到国际80年代先进水平。可适用于聚丙烯高速纺丝。

发明的聚丙烯降温母粒为世界首创, 于1980年4月获国家发明三等奖, 并于1986年在日内瓦第十四届国际发明博览会上荣获银奖, 同年在布鲁塞尔尤利卡国际发明博览会上荣获了金牌和麦斯特副首相大奖。以控制降解法为基础的丙纶纺丝新工艺已在全国绝大多数丙纶厂推广运用, 产生明显的经济效益, 并已通过合资经营和代售等方式把降温母粒这一成果推向国外市场。有关聚丙烯纺丝的科学原理部分, 我们已发表论文十多篇, 有关的论著已引起国际上同行们的兴趣和注意。

Lowering the Spinning Temperature of Polypropylene by Controlled Degradation

FAN Qingrong and ZHAO Delu

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

Summary The regulation of molecular weight and molecular weight distribution resulting in some control of crystallization on the spin line by controlled degradation of polypropylene resin can be used for lowering the spinning temperature and improving the quality of the fiber in polypropylene fiber production.

Key words Polypropylene, Controlled degradation, Spinning, Molecular weight distribution, Crystallization on the spin line