

HA-PP 改性丙纶流变行为的研究

朱静安 张华美

(大连理工大学, 辽宁, 116012)

高桂芬 郭 静

(大连轻工业学院, 辽宁, 116001)

对成孔剂(HA)-聚丙烯(PP)改性丙纶的流变行为进行了考察和研究。结果表明:共混 HA 使改性丙纶表观粘度下降;粘流活化能上升;流变指数值增大;挤出膨化现象变小,可纺性得到改善。

关键词:丙纶 成孔剂 改性 流变行为 流变性 聚丙烯纤维

丙纶具有许多优良特性,且生产原料来源丰富,生产过程也较简单,是一种价廉物美的纺织材料。随着丙纶纺丝技术的发展,其纺织品不仅限于在绳索、无纺布、地毯等方面的应用,目前正在进入人们的衣着服装等更高层次领域。由于聚丙烯结构规整,无染料亲和基团,而有许多不稳定的叔碳原子,故染色性、吸水性差,且易降解老化。故对丙纶进行改性以改善染色性、吸水性等关键问题已引起人们的极大重视。

大连轻工业学院成功地将 HA 与 PP 共混纺丝,制得了有很好染色性、吸水性的多功能改性丙纶^[1]。因将分子量较小、带有磺酸盐基团的共聚酯 HA 引入 PP 中,破坏了 PP 纤维结构的规整性,且磺酸盐基团与染料有亲和能力,故提高了改性丙纶的染色性。同时也由于磺酸盐基团存在使 HA 本身容易水解,在纺丝过程中部分 HA 水解而溶于碱液中,在丙纶内部和表面就形成无数微孔。带有微孔的丙纶便具有很好的吸水性、保水性、输水性、干燥性、保暖性和透气性等优点,是制作针织运动衫裤、高档内衣、滑雪衫、高温作业工作服等的上乘原材料。

本文重点考察和研究了 HA 共混 PP 改性丙纶流变行为,以进一步推动多功能 HA-PP 改性丙纶的研究和开发。

1 实验

1.1 原料

PP, 牌号 70218, 辽阳石油化纤公司生产。HA, 大连轻工业学院制。

1.2 共混工艺

PP, HA 分别在 110℃ 恒温干燥箱中烘 4h, 按比例进入高速混合机中混匀, 再进入螺杆挤出机, 在 270~250℃ 造粒。

1.3 测试仪器

采用日本岛津 AG-2000A 型材料试验机上的恒流速式毛细管($\phi 1\text{mm}$, 长径比 40/1)流变仪进行流变行为实验。

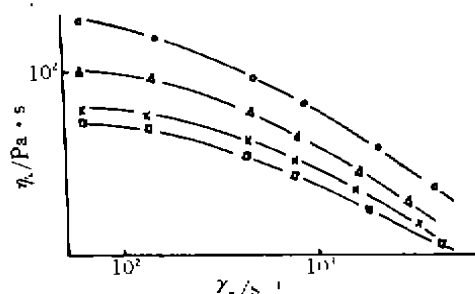
2 结果与讨论

2.1 HA-PP 的流动性能

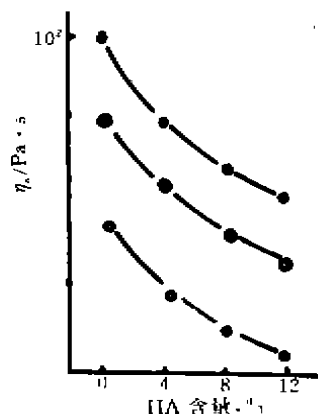
2.1.1 HA 含量对表观粘度(η_a)的影响

将 HA 质量含量分别为 0%, 4%, 8%, 12% 的改性 HA-PP 由毛细管流变仪测得其流变行为各参数, 经牛顿理想流体粘度定律, Ostwald-Dewaele 非牛顿流体指数定律及毛细管流变仪的 Poiseuille 定律推导所得方程, 并经修正等一系列数学处理^[2~4], 得到在 250℃ 下, 各熔体 η_a 随 $\dot{\gamma}$ 的流动曲线和 HA 含量对 η_a 的影响曲线(见图 1、图 2)。

收稿日期 1995-11-06。

图1 HA-PP 的 η_a - $\dot{\gamma}_w$ 曲线

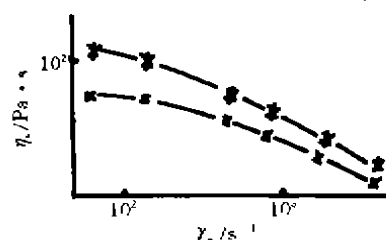
HA 含量: □, 0%; △, 4%; ×, 8%; ●, 12%

图2 HA 质量含量与 η_a 关系曲线●, 400s⁻¹; ◐, 1000s⁻¹; ○, 3000s⁻¹; □, 10000s⁻¹

由图1、图2得, HA-PP 熔体与纯 PP 熔体一样, η_a 仍是随 $\dot{\gamma}_w$ 增加而下降, 具有“切力变稀”现象的非牛顿型假塑性流体。而 HA 含量对 η_a 变化的影响顺序为 $\eta_a(0\%) > \eta_a(4\%) > \eta_a(8\%) > \eta_a(12\%)$ 。这是因为在加工温度附近(250℃)进行流变实验, 此温度已高于 HA 本身的熔化温度($T_{m(HA)} = 236 \sim 238^\circ\text{C}$), HA 与 PP 一样都已处于熔融状态。而 HA 比 PP 分子量小得多($\bar{M}_{nHA} \leq 5000$, $MI \leq 18.7$), 引入 HA 对 PP 大分子起到了类似增塑剂的作用, 同时使 PP 流动缠结现象减少, 大分子位移的单元缩小。总之, HA 降低了流动粘度, 使 η_a 下降, 且随引入 HA 含量增加, η_a 下降更多, 故共混 HA 改善了纺丝流动性能。

2.1.2 HA 分子量分布对 η_a 的影响

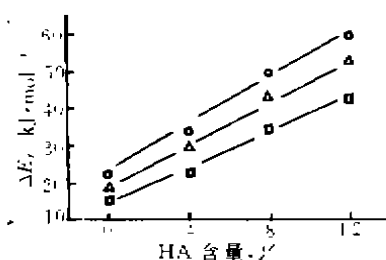
8% 的 HA 共混入 PP 中, 通过控制共聚合反应程度, 合成了分子量相同, 分布不同的两种 HA, 经流变实验, 得流动曲线(图3)。由图3可知 $\eta_a(\text{分布宽}) < \eta_a(\text{分布窄})$, 这是因为分子量分布宽的 HA 有更多更小的小分子部分, 将使 η_a 有更大的下降。故认为在保证丙纶的强度条件下选择分子量分布稍宽些的 HA 共混 PP 将能更好地改善丙纶的纺丝流动性能。

图3 分子量分布的 HA-PP η_a - $\dot{\gamma}_w$ 曲线

×, 分布宽; *, 分布窄

2.2 HA-PP 的粘流活化能

由不同温度的流变实验得 HA-PP 和纯 PP 的 η_a 都随温度升高而下降, 而粘度对温度的敏感程度, 在高于熔化温度, 聚合物大分子活动能力取决于结构本身时, 可由 Arrhenius 方程中粘流活化能 ΔE_f 来表述。各温度下实验所得流变参数经方程线性回归数学处理^[2-4], 得到在一定 $\dot{\gamma}_w$ 下, 共混 HA 含量对 ΔE_f 的影响曲线(图4)。

图4 HA 含量对 ΔE_f 的影响○, 400s⁻¹; △, 1000s⁻¹; □, 3000s⁻¹; ◇, 10000s⁻¹

由图4可知,HA-PP与纯PP的粘流活化能都随 $\dot{\gamma}_w$ 提高而下降。而共混HA的作用顺序为 $\Delta E_f(0\%) < \Delta E_f(4\%) < \Delta E_f(8\%) < \Delta E_f(12\%)$,这是因为HA是带有磺酸盐的共聚酯结构,其分子链较柔性链PP有较高的刚性。故共混HA使 ΔE_f 升高,即 η_s 对温度较敏感,提高温度对降低纺丝粘度更有效。PP分子量大,粘度大,一般纺丝都需在高温进行,因此前节实验结果共混HA使 η_s 下降明显,该节实验结果,共混HA使温度上升, η_s 下降更明显,说明共混HA对改善丙纶可纺性有利。

2.3 HA-PP的流动指数

据流变学幂律定律推导得流动指数 $n = (\partial \lg \eta_s / \partial \lg \dot{\gamma}_w)_T + 1$ ^[2,3],故 n 值为 η_s 随 $\dot{\gamma}_w$ 变化敏感性的量度, n 值越小,说明 η_s 对 $\dot{\gamma}_w$ 增加而下降的依赖性越强,即越敏感,越偏离牛顿流体。

对非直线型的流动曲线,按上述方程,实验采用镜面光学折射原理,由作图法得各自的 n 值(图5、图6)。

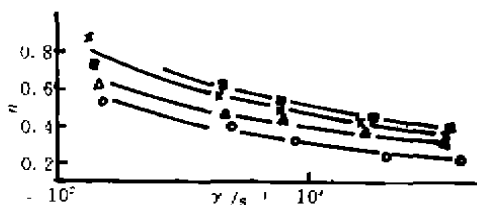


图5 HA-PP的 n - $\dot{\gamma}_w$ 曲线(250℃)

○, 0%; △, 4%; ×, 8%; □, 12%

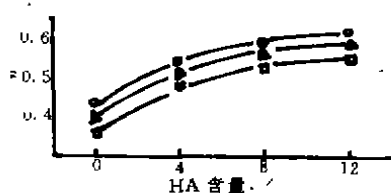


图6 HA含量对 n 的关系

○, 800s⁻¹; △, 1000s⁻¹; □, 1500s⁻¹

由图5、图6得HA-PP与纯PP类同,都是 $n < 1$ 的非牛顿型假塑性流体,且都是随

$\dot{\gamma}_w$ 增加,非牛顿性增加, n 值变小。而共混HA对 n 的影响顺序为 $n(0\%) < n(4\%) < n(8\%) < n(12\%)$ 。这是因为聚合物熔体流动时,除粘性流动外,还有弹性效应,PP大分子链结构简单,柔性大、非牛顿性强、弹性效应大,表现为 η_s 随 $\dot{\gamma}_w$ 变化敏感, n 值小,而共混HA小分子结构刚性较大,弹性效应下降, n 值变大。从图1也能观察到,共混HA后出现“切力变稀”现象的临界剪切速率变大, η_s 随 $\dot{\gamma}_w$ 下降的趋势变小,即 η_s 对 $\dot{\gamma}_w$ 的敏感程度下降。总之共混HA,提高了丙纶纺丝熔体流动的稳定性。

2.4 HA-PP的弹性效应—挤出膨化现象

PP大分子柔性链在熔融流动过程中,除塑性形变外,还伴随有高弹形变,即粘弹性,表现为大分子线团沿流动方向取向的弹性伸长形变在出口时来不及松弛,而出现弹性恢复,使径向胀大,即所谓的弹性记忆效应。故考察弹性效应最简便的方法是在流变实验中测定其胀大比 B 值,即在一定温度、各个剪切速率下,用游标卡尺测各流出物料的直径 D ,再与仪器毛细管直径 D_0 ($D_0 = 1\text{mm}$)相比, $B = D/D_0$ 。 B 值越大,表征弹性效应越大。这种弹性效应在PP纺丝中,就是挤出膨化现象。挤出膨化对纺丝是个不利因素,它影响丝束的正常卷绕与拉伸,从而影响纤维达到预定细度,当膨化极为严重时,会造成纺丝断头。HA-PP B 值列于附表。

附表 HA-PP的 B 值

HA含量, %	B 值			
	400.0*	666.7*	1333.3*	2666.7*
0	0.94	0.96	1.08	1.26
4	0.90	—	1.08	1.16
12	0.82	0.92	1.06	1.08

* 为剪切速率 $\dot{\gamma}_w/\text{s}^{-1}$, 250℃测定。

由附表知HA-PP与纯PP均随 $\dot{\gamma}_w$ 增加,非牛顿性加强,弹性效应增大, B 值增大。而共混HA的作用是使 B 值下降,说明

刚性结构的小分子 HA 使弹性效应减小, 纺丝时挤出膨化现象将得到改善, 可纺性更好。

3 结论

a. HA-PP 为 $n < 1$ 的非牛顿型假塑性流体, η_a 随 $\dot{\gamma}_w$ 增加而下降, η_a 随 HA 含量增加而增加, 共混 HA 改善了纺丝流动性能, 分子量分布窄, 可纺性好。

b. HA-PP 的 ΔE_a 随 $\dot{\gamma}_w$ 增加而变小, 随 HA 含量增加而减小, η_a 对温度的敏感性变大, 提高温度对降低纺丝粘度更有效。

c. HA-PP 的 n 值随 $\dot{\gamma}_w$ 增加而减低, 随 HA 含量的增加而变小, η_a 对 $\dot{\gamma}_w$ 的敏感性下降, 使纺丝熔体流动更稳定。

d. HA-PP 的 B 值随 $\dot{\gamma}_w$ 增加而升高。共混 HA 使 B 值降低, 使纺丝的挤出膨化现象得到改善。

参 考 文 献

- 1 郭静, 高桂芬, 金辉等. 合成纤维, 1994, 19(5): 12
- 2 Nielsen L E. Polymer Rheology. Marcel Dekker, N Y, 1977
- 3 Han C D et al. Polym Eng Sci, 1981, 21(4): 196
- 4 朱静安等. 塑料, 1992, 21(1): 15

A STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF HA-PP

Zhu Jingan and Zhang Huamei

(Dalian University of Technology)

Gao Guifen and Guo Jing

(Dalian College of Light Industry)

ABSTRACT

The rheological behaviour of HA-PP was studied in this paper. The experimental results showed that blended with HA the apparent viscosity of the mixed PP decreased and the adhesive fluid activation energy increased; the rheological index of the mixed PP increased and the bulked of spin decreased. The spinnability was improved.

Key Words: PP fiber; hollow agent(HA); modification; rheological behaviour

侧吹风特殊故障成因及处理

1 故障

郑州银河股份有限公司从德国 LTG 公司引进的侧吹风装置近期来在运行中出现风压异常变化: 送风压力突然下降, 然后迅速升高, 又很快恢复正常的不正常现象。整个过程时间很短, 变化量为 200Pa 左右, 这种变化的出现时间和频率完全是偶然的, 毫无规律。

2 原因分析及处理

故障现象出现时, 风压变化是先下降, 再升高, 最后复原。此时 PID 调节器上的显示值与光带显示器和记录仪上的显示值同步变化。显示数据也是先下降, 再升高, 最后复原。变频器的输出频率则从正常值 37Hz 直升到 50Hz, 然后复原。据此可判定, 这种异常变化应是侧吹风机机械部分造成的。

能够造成送风压力较大变化的原因可能是粗、精袋式过滤器或动力部分(已排除侧吹风调节风门变化的可能性)。但过滤器的失效是一个逐渐发展的

过程, 且一旦失效就不可能再恢复, 反映到风压记录上是一条风压逐渐减小的斜线, 问题出现在动力部分的可能性最大。停机检查后发现, 4 根 V 形传送带有磨损, 张力有所下降。更换一组新传送带, 开机后故障现象消失。

3 结语

侧吹风运行过程出现的异常现象中, 像风压这样的变化是比较特殊的。造成这一特殊现象的原因是: 该侧吹风为 20 个部位传送风, 送风量为 29 000 m³/h, 接近设备最高负荷。当传送带磨损, 张力下降后, 出现瞬间打滑, 引起送风机转速下降, 送风压力减小, 风压减小的信号传到风压自控系统, 变频器相应发出增加电机频率的信号, 使电机转速提高, 以弥补减少的风压。电机转速的提高又使送风机转速增高(传送带不再打滑), 使风压上升。风压上升信号反馈到自控系统, 又使风压逐渐恢复正常。随着传送带磨损的加剧, 这种故障现象出现的次数会逐渐增多。

(郑州银河股份有限公司 刘永贵 供稿)