

聚丙烯纤维的发展:特性与生产工艺

B. Schmenk 等著

刘 越 译
李 理 校

1 定义

根据 10.88 版 DIN 60001 第 3 部分,聚丙烯 (polypropylene) 纤维属于聚烯烃 (polyolefin) 纤维一类。聚丙烯适合于纤维纺制是由于丙烯特殊的部位及有规立构聚合作用而成为线性大分子。按照 8.91 版 DIN 60001 第 4 部分以及 87 版 ISO 1043-1 标准,聚丙烯的标记符号为 PP。

2 发明及发展

乙烯,作为聚烯烃的代表,很久以来人们一直认为是难于聚合的,而且只有在高压才可实现聚合。1953 年, Karl Ziegler 开发出一种在低温常压下借助金属催化剂的转变实现乙烯聚合的方法。与游离基聚合、具有大量分支的高压聚乙烯相比,该法所生产聚乙烯具有高结晶度,类似于聚酰胺。这一发现奠定了聚乙烯聚合的基础。那时, Giulio Natta, 当时的米兰工业化学聚合技术研究院的负责人,借助于所谓的 Ziegler 催化剂成功地进行了 α -烯烃和苯乙烯的聚合。最初的全同聚丙烯实验室规模的生产开始于 1954 年初。不久 G. Natta 就能解释结晶聚丙烯的结晶结构及其立体结构,而且还引入了“等规”(isotactic)、“无规”(atactic)以及“间规”(syndiotactic)等术语。他成功地证实了从溶剂中萃取出的不溶物碎块主要是全同结构物质,适合于高强度长丝的生产。这种全同结构决定了它对应于好的结晶能力,亦即相应于好的物理性质。通过挤出以及其后的牵伸所纺制的单丝的截面强度为 750 N/mm^2 。1963 年, Giulio Natta 和 Karl Ziegler 因为他们所做的工作而荣获

诺贝尔奖。Montecatini 早在 1957 年就开始了聚丙烯的工业化生产。聚丙烯纤维的工业化生产最早是由意大利企业 Chimiche 公司(意大利 Terni)开始的,商标名为 Meraklon,该纤维被推向市场之后不久,从那时起,这种新的纤维开始与其他的工业化化学纤维(聚酯、聚酰胺及聚丙烯腈)一道出现在人们面前。由于下述两个原因,这一新型纤维更快的发展受到阻碍:一方面是由于纤维染色性能差,另一方面则是受专利的限制——Montecatini 集团掌握了几乎所有的欧洲熔纺基本专利。直到 70 年代初,其他公司几乎仍不可能以工业化规模进行聚丙烯纤维的生产。直到最早的一批专利期满后,其他公司才开始批量化生产。由于生产成本低,这一纤维的市场扩展极快。如今聚丙烯纤维的生产增长率依然高于大多数其他合纤(在过去的 10 年中年增长率为 7%)。

3 聚合物的生产和化学构造

3.1 单体

生产聚丙烯的初始材料为丙烯 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$,它是一种沸点为 47.7°C (临界温度为 92°C , 临界压力为 4.6 MPa) 的极易液化的气体。大部分的丙烯是作为不同天然油组分裂解过程中的副产品出现的,在欧洲,更多地是在通过 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 汽蒸裂解石脑油制备乙烯过程中获得的,乙烯与丙烯大约按 2:1 的比例形成。作为比较,在美国,高沸点天然油馏分在 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下催化裂解形成汽油馏分是更为重要的。这里,除生成乙烯和丙烯外,同时还生成大量的乙烷、丙烷和丁烷。大量的这种液态石油气 (LPG) 从天然气中获得,在美国尤其如此。这些液态气体馏分的催化

裂解还用于制取乙烯和丙烯。在最近几年中,丙烷脱氢作为制备丙烯的第三种方法已经引起足够的重视。由于丙烷在液态形式下可以较好的成本效益进行长距离运输,这样就可能远离炼油厂进行丙烯的大量生产(Olefex 和 Catofin 工艺)。

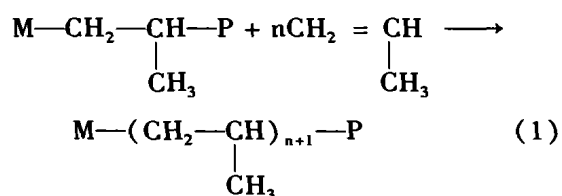
为了得到聚合所需的纯度,原材料丙烯必须是纯净的,特别是极性的和高度不饱和的化合物必须消除干净,剩余含量必须降到最低。

3.2 聚合物生产

对于纤维的生产,通过立构有择聚合作用生产的合适的等规聚丙烯(iPP)几乎专用多相 Ziegler-Natta(ZN)催化剂完成。只是近几年来,出现了一种均相二茂金属络合物催化剂——又称为单晶格催化剂——开始用于等规聚丙烯工业化规模的生产,该催化剂是以固定形式置于一固体载体上起作用的。

在反应过程中,发生所谓的配位聚合作用或者嵌入聚合作用。首先,单体与催化剂中心的过渡金属 M(传统的 ZN 催化剂是 Ti,而多数的二茂金属催化剂是 Zr)发生配位键合,然后被接入到过渡金属和增长的聚合物链(嵌入式)间。标准的聚合热函为 -104.1 kJ/mol 。

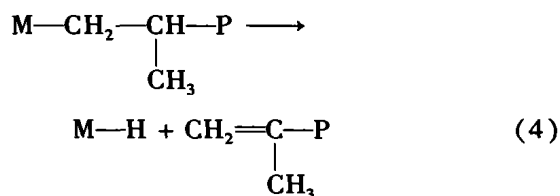
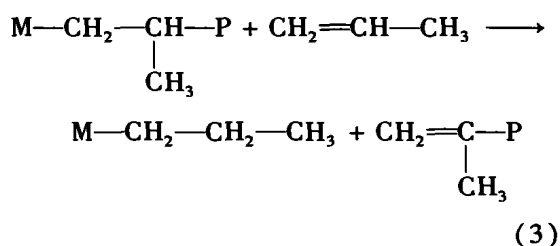
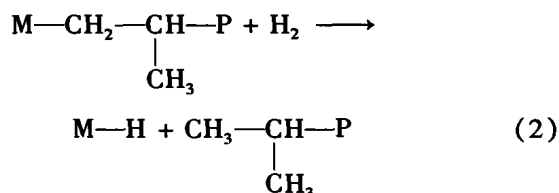
嵌入聚合反应,大多数在明确部位发生(伯位或者 1,2 位嵌入)如方程式(1)图解所示,因此是按规则地头尾相连方式。只在 PP 采用二茂金属络合物催化剂生产的情况下(mPP),聚物才



可检测出轻微的无规区域(最高可达1%),而这也是导致通常得到的 mPP 型产品熔点稍低的原因。其后进一步的嵌入聚合大多数是有规立构聚合,即对于等规聚丙烯,单体都会并入到新的非对称碳原子的相同立体结构中(指相邻的叔 C 原子,对间同聚丙烯发生相同的结构变化仅仅是由于二茂金属络合物催化剂的原因,间规聚丙烯在技术上变得可行)。

关于立体结构的详细情况将在 3.3 中予以介绍。

聚合物链终止主要是通过少量加氢以调整分子量(方程式 2)或者是用添加单体控制分子量(方程式 3)的链位转移反应来完成。对于聚合物链的终止,除了用氢进行链位转移反应外,按照方程式 4 在使用二茂金属络合物催化剂情况下进行 β -H 脱除达到链终止也是很重要的。



3.2.1 多相 Ziegler-Natta 催化剂

到目前为止,在多相 ZN 催化剂的发展过程中四个发展阶段的优劣(区别)已经得出,而且在立构选择性(等规指数)、催化效率(每克催化剂可催化的 PP 公斤数)以及聚合物粒子形态的控制上都已经取得了重要的进展。

多相 ZN 催化剂至少由两部分组成, 含有钛氯化物的结晶固态组分和烷基铝复合物如二乙基氯化铝 (DEAC) 或三乙基铝 (TEA) 组成的复合催化剂, 其中烷基化钛氯化物位于结晶体的表面, 形成单体能够接入的真正做到催化效果的 Ti—C 键。这里, 结晶结构和在结晶的表面钛的配位条件的知识就成为了解催化中心的关键, 其几何形状决定着聚合作用的立构有择 (活性中心对映结构控制)。另外, 对于第一代和第二代催化剂, 其固体催化剂组分主要是由 TiCl_3 (或者是与 AlCl_3 的混合物) 构成。来自特殊的镁化物活性结构的载体, 连同位于表面的配位键合钛氯化物用作第三代和第四代的催化剂。无论那种情况下, 都存

在一相似的层面结构。对于 TiCl_3 的情况,有三个紫色状结构变体,不论那种情况,其中钛离子都被安排在除呈线型纤维状褐色 β -变形以外的每两层氯离子层中间。另外,这种三重层状次序与 α -态中六方晶系致密的氯离子堆积相符合,而且也与其在 γ -态中体积致密堆积相吻合,对于大多数有效的变体,其催化效果亦是不均匀的。

类似地,在 MgCl_2 δ -变体所谓的活性态中亦存在有不规则的层状排列。钛离子被晶体内部的六个氯离子从八面包围,而在晶体表面的钛离子则处于配位的不饱和态。在晶体侧面的钛离子只与五个氯离子发生配位,另外一个则突出晶体表面,由此被一助催化剂上的烷基基团优先取代,这种不对称催化剂中心通过与钛上的自由配位位置键合以及稍后嵌入 $\text{Ti}-\text{C}$ 键而对丙烯取向加以控制。在结晶片晶基上的钛离子仅由四个氯离子包围,由此导致催化剂中心具有较少的空间限制,因而对于形成无规聚合物以及类似中心的形成一定是在催化剂生产条件下尽可能多地推压形成的。在此基础上, Cossee 以及 Arlmann 发展了他们被人们广为接受的实质上有规立构的 PP 聚合模型。

对于第一代催化剂, TiCl_3 是通过用 Al 还原 TiCl_4 制得的。 TiCl_3 和 AlCl_3 的结晶混合物通过研磨粉碎至比表面积为 $30 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$, 转化为具有较高活性的 δ -态。催化剂的活化作用主要受到作为助催化剂的 DEAC 的影响,催化剂活性可达到 1 kg PP/g 催化剂的范围,而且等规指数为 99%。Solvay 型催化剂则可看作是第二代催化剂的原型, TiCl_4 用 DEAC 还原为 TiCl_3 , 在选定条件下最先形成的是棕色纤状 β -变体,该物质在去除绝大部分的铝组分后转化一高度疏松的 δ - TiCl_3 形态。最优先的助催化剂仍然是 DEAC。与第一代催化剂相比,第二代催化剂的比表面积以及催化剂活性大约可提高 5 倍之多,等规指数为 95%;与此同时,由于一些典型的 ZN 催化剂的重现现象,从而使得某些催化剂粒子尺寸分布以及聚合物粒子尺寸的控制成为可能。

对于第三代和第四代催化剂,钛氯化物被固定于一特殊形态的镁氯化物载体上。这种所谓的 MgCl_2 活性结构是一种非常小的 δ -变体结晶体,

它具有类似于 δ - TiCl_3 的层状结构。

钛氯化物以配位键连接在 MgCl_2 薄层的表面,而 TEA 常用作助催化剂,其他的应用是 Lewis 碱,根据它在制备催化剂时加入 Lewis 碱还是在聚合过程中加入的(与助催化剂一起加入)不同情况,碱又被称为“内 Lewis 碱”(Bi)或“外 Lewis 碱”(Be), (原文称为“内电子供体”Di 或“外电子供体”Da——译注)。它们参与催化剂中心即配位键的组成,而且对这些催化剂的活性以及立构规整性具有决定性的影响。第三代 ZN 催化剂常用类似于苯基甲酸乙酯以及甲基对苯甲酸之类的芳族羧酸的烷基酯,作为内或者外电子供体。因此,在悬浮聚合法中可以达到 $5 \text{ kg PP/g} \sim 10 \text{ kg PP/g}$ 的催化剂活性,在整体(块状)聚合方式中可以达到 $15 \text{ kg PP/g} \sim 30 \text{ kg PP/g}$ 催化剂的催化活性,等规度指数可达到 90% ~ 95%。最后,第四代催化剂烷基 phthalate 用作内电子供体,而甲硅烷基酯(如 phenyltriethoxysilane)作为外电子供体。按此方式,在聚合过程中催化活性可达到 $30 \text{ kg PP/g} \sim 60 \text{ kg PP/g}$ 催化剂,等规指数为 95% ~ 99%,这样,多相的 ZN 催化剂的进展看来决不会终止。目前一类新的 Lewis 碱 1,3-二酯用作内电子供体,同时不需要额外的外电子供体,就有可能使催化剂活性达到 100 kg PP/g 催化剂,同时具有 95% ~ 99% 的高等规指数。

3.2.2 茂金属催化剂

自从 ZN 聚合开始应用之时,人们就已经知道了可溶性催化剂,并且作为典型系列进行过研究,但是由于其活性较低,而且立构有择聚合作用看起来似乎不太可能,因此它们较长一段时间处于技术上无应用价值的状态。1980 年, Kaminsky 和 Sinn 发现,由双环戊二烯(络)二氯化锆和甲基铝氧化物(MAO)为助催化剂络合而成的二茂金属络合物复合催化剂在乙烯聚合反应中表现出极高的活性,这又重新唤起人们对均相催化剂的兴趣(图 1)。

外消旋乙烯-双(1,2,3,4-四氢茚基-1)-二氯化锆——这一桥基不对称二茂金属络合物是由 Brintzinger 和 Kaminsky 在 1985 年合成的,并且以 MAO 作为助催化剂共同应用于 iPP 的生产中,其后便进入了一个集中对二茂金属络合物催化剂进

行学术以及工业研究的阶段,特别是对 PP 的聚合作用。由于催化剂中心较确定的结构,可以知道它们可作为单向(单一位置)催化剂的应用。其后,[乙烯-双(四氢茚基)甲基锆]+阳离子与弱配位[甲基-MAO]-阴离子被确认为合适的活性种类。自那时起,有相当大数量的这类系列(二茂锆,二茂钛,二茂钪,各种桥键以及不同环结构的各种取代可能的应用)已经过充分地研究,对配位聚合作用,真正活性物质的性能,在转移金属上的配位条件以及它对聚合作用和聚合物性质的影响等等提供了更深层的理解。至今为止不能控制的,特别是分子量的分布问题,因而在聚合物的立构规整度以及结构均匀性问题也就存在了。借助二茂金属络合物催化剂的应用,使得不同的聚合物,例如间规聚丙烯(sPP)、高分子量无规立构聚丙烯或者间规聚苯乙烯首次实现工业化生产。

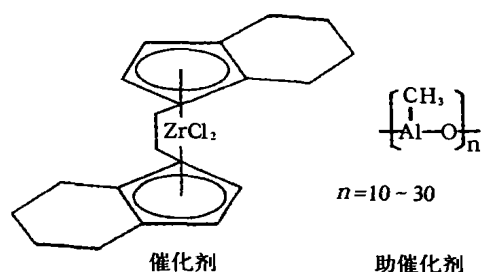


图1 用于生产等规立构聚丙烯的最早的不对称二茂金属络合物催化剂

目前,足够高的分子量以及足够高的立构规整水平已经成功地达到,甚至在用类似于二甲基甲硅烷这样的单一连接桥键的技术 PP 聚合工艺中常用的 70℃ 温度下也能得到,而且在 2 位引入甲基基团和在茚基的 4 位被大量取代。为了在现有的工艺中采用新的催化剂,已证实在载体例如硅胶上固着可溶性催化剂是有必要的,单一位置催化剂的优点,诸如窄的分子量分布,少的无规立构及低聚合含量,加上低的结构不均匀性等等,在这些载体催化剂成功地保持下都体现在共聚物之中。与此同时,MAO 对二茂金属络合物的比值急剧地降低。mPP 型聚合物工业上首次成功地制备大约始于 1995 年。它们具有窄分子量分布

($M_w/M_n \sim 2.5$) 的特性,另外其低聚合物含量和无规立构 PP 含量都极低。由于具有小的区域不均匀率,茂金属 PP 的熔点要比传统的 ZN 催化剂生产的均聚物约低 15℃,但是热变形阻力仍处于相同的水平。尽管茂金属络合物的最大潜能取决于材料的范围,特别是对聚合物共混体更是如此,但是对 PP 纤维而言仍然具有令人感兴趣的前景。最先生产出的 mPP 型已经在纤维领域表现出其优越的应用性:在纺粘生产和高速纺生产中具有高的生产速度与强度,在短纤维短程纺中同时具有高强度和高伸长,而且热粘合性能也有所提高。

3.2.3 工艺

聚丙烯聚合工艺的进展与催化剂技术的进展密切相关。根据聚合介质的不同,聚合可以区分为在惰性碳氢化合物中的悬浮聚合(淤浆式聚合),在液态单体中的整体聚合以及气相聚合。新型的工艺技术全都是连续工艺,悬浮聚合是在搅拌反应器中完成的,整体(块状)聚合是在搅拌反应器或者环管反应器(聚合混合在旋管中完成)中实现,而气相聚合则是在搅拌反应器或者流化床反应器中完成的。

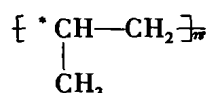
淤浆式聚合工艺主要是使用第一代催化剂。催化剂和无规聚丙烯(aPP)必须分离。悬浮介质中残留的催化剂用醇处理后转换为复合可溶物中,最后用水进行分离(脱灰),而 iPP 不溶于稀释介质中可通过过滤或者离心进行分离,最后进行干燥。aPP 继续停在溶液中,通过溶剂蒸发作为废品获得。对于回收醇和稀释介质而言,高价的循环是必要的。在悬浮工艺技术中,聚合温度通常为 60℃ ~ 80℃,聚合压力主要取决于稀释介质,对煤油为 0.5 MPa (Hercules 工艺),对 n-己烷/n-庚烷为 1.4 MPa (Montecatini 工艺)。对整体聚合,悬浮聚合也涉及到,由于 iPP 不溶于液态单体中,在 70℃ 的聚合温度下,压力接近 4 MPa,聚合速率约为淤浆式聚合法的三倍。第三代载体催化剂引入标定工艺,通过省去脱灰阶段和昂贵的醇回收工艺而得以简化。最后,第四代催化剂既不需要脱除催化剂,也不必脱除小的无规共聚物含量。催化剂常常在蒸气作用下发生减活(钝化)现象。最新安装的设备多数的产能为 100 kt/a ~ 200 kt/a,既有采用气相工艺的,也有采用液

相/气相工艺的。现代工艺的实例是 Montell Spheripol 工艺(一种用于均相聚合的环管反应器和对耐冲击共聚物用的顺流气相反应器的混合工艺)和 Mitsui Hypol 工艺(在搅拌反应器中的液相工艺),另外还有 BASF 的气相工艺(Novolen, 搅拌反应器),Unipol-Shell(流化反应床)以及 Amoco-Chisso(卧式搅拌反应器)工艺等。最后,聚丙烯常常通过大型挤出机加工成颗粒(切片),在进一步的加工中还要加入热稳定剂。用传统的 ZN 催化剂直接在反应器中生产窄分子量分布($M_w/M_n < 4$)的聚丙烯是不可能的。被称作 CR 型(流变学控制)的产品是通过用过氧化物反应挤出设备,分子长链通过随机裂解(分裂)而被优先分离,进而形成一窄分子量分布。

3.3 化学成分,晶体结构以及形态学

3.3.1 化学成分与构型

根据其化学成分,用于纤维生产的等规立构聚丙烯(iPP)是一个线型的局域聚合物,是由丙烯按照规则头尾联接而成。但是,只有当甲基基团的规则立体构型位于不对称碳原子(*C)上时,其立构规整度才使其适合于纤维的生产。对于等规聚丙烯



所有的不对称碳原子具有相似的相对构型,对于间同立构型结构,具有规律地交替;而对于无规立构聚丙烯,其相对构型的次序是随机的。等规立构及间规立构聚丙烯可以结晶,而无规立构聚丙烯则为非晶结构。所谓等规指数,指的是不溶于沸腾的 *n*-庚烷的数量的分数,常用作常规的立构规整度的量度。它的用处在于表征用 ZN 催化剂生产的聚丙烯的立构规整度,其原因就在于沸腾的 *n*-庚烷中存在着高度的等规立构和较大的无规立构分子链不溶于混合物这一事实。借助于 ^{13}C 和 1H -NMR 光谱仪,可以看到其微观规整性——具有三价和五价特征构型的含量。五价等规立构的含量要比传统的等规指数更适合于表征立构规整度。

3.3.2 分子量与分子量分布

对于用于纤维生产的聚丙烯的重均分子量值

M_w ,包括特殊的用于单丝和纺粘非织造布网在内,处于 150 000 ~ 600 000 的范围,而对大多数纤维应用,重均分子量处于 200 000 ~ 350 000 的范围。由多相 ZN 催化剂生产的聚丙烯的分子量分布相当宽,聚合度分散性 M_w/M_n 为 4 ~ 8,化学降解 CR 型最低值接近 3,而对于 mPP,典型值为 2.5,而 M_w/M_n 为 2 是对单位位置催化剂而言的理论可能值。

135℃下在苯烷中的特性粘度值可以用作实验链长度测定。分子量的分布以及由此得出的聚合度的分布性,都可以通过 GPC 方法测得,尽管对聚丙烯而言精确的校准当然是有困难的。最容易做到的是从流变测试(摆动流变仪)中推出的分散性指数 PI。在实践上,聚丙烯的主要特性用 230℃, 2.16 kP/cm² 压力下的熔体粘度来表示,即每 10 min 流动克数 MFI(熔体流动指数),既然这可以自动测试获得,最近更常应用的是用每 10 min 时间内的熔体体积速率值 MVR(melt volume rate),单位为 cm³/10 min。熔体粘度是分子链长度的灵敏的量度,而且在低剪切率情况下,它与 M_w 的 3.4 次方成比例。其比例常数取决于分子量的分布,因此不能得到分子量的直接数据。

3.3.3 晶体结构与形态学

正像对于其他可结晶型长链聚合物那样,在从熔体结晶的情况下,对 iPP(以及 sPP)在动力学场下是受限的,而且极少超过 70%,甚至对高等规立构测试样品也是如此,因此,它相应地被称作半结晶。聚丙烯的结晶度可以通过 DSC 及广角 X-射线扫描测试等手段测试密度和融化热而确定。由于这里是以简化的两相模型为基础,因此通过不同方法测得的结晶度的分数会有所不同。聚丙烯已知有三种不同的晶体结构形式,其中一种被描述为次晶或近晶。在常规条件下最稳定的晶形为 α -单斜晶形;用特殊的成核剂可以结晶成为 β -形六角晶体。而正交 γ -形晶体首先是在较高压力下的结晶中观察到的,其后人们发现 iPP 对短等规立构链长度(<50)而言, γ -正交晶体占优势。在 mPP 方面有趣的是,对 mPP 中短的等规立构链长度出现在小的区域不规则性。最后,介晶、近晶形态出现在高熔融冷却速率情况下,而且对高强纤维而言是优先达到的形态。iPP 分子

链在所有的结晶形态中处于一个 31 螺旋线中。对于 α 和 β 形态结构, 形成螺旋状平行层后, 又形成经向对称的球晶, 螺旋轴垂直于片晶表面, 由于聚合物链的长度是片晶厚度的倍数, 由于所谓的缚结分子存在, 多重链反复折叠并且不同的片晶之间发生联结。在 γ -形态螺旋线处于平行层中, 螺旋轴在连续的片晶层中呈现 -80° 角。当纤维拉伸时, 微球晶结构转变为原纤结构, 原纤沿纤维轴向取向而且重新形成巨大的微原纤。这里, 最初的片晶部分受到破坏, 同时出现众多的缚结分子, 它们通过非晶区的间隙与单个的微晶发生交联, 而这对纤维的强度来说是非常重要的。

4 生产工艺

4.1 熔融纺丝工艺

像其他热塑性纤维一样, 聚丙烯纤维可以通过不同的熔体纺丝工艺及其衍生方法生产。图 2 以长丝纱的生产为例解释了基本的功能原理。

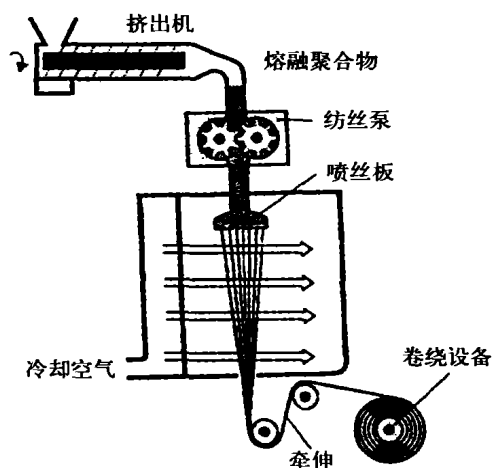


图 2 熔纺工艺的功能原理

聚丙烯纤维生产工艺在很大程度上类似于复丝或单丝、短纤维、纺粘非织造布或扁丝等工艺。聚丙烯材料的特殊性质必须考虑在内。熔融纺丝的重要工艺参数, 亦即对所生产的纤维的性质曲线同样重要的工艺参数, 包括分子量、熔体流动指数 (MFI) 以及原材料的分子量分布。这里需要注意的是聚丙烯的分子量相对较高。对于恒定的分

子量分布, 聚丙烯长丝的最大相对纤度强度会随分子量的增加而增加。对大部分处于平均分子量范围 (MFI 230/2.16: 接近 10 g/10 min ~ 25 g/10 min) 的聚合物可用于纺织。而对于具有较高粘度 (MFI 230/2.16: 约 3 g/10 min ~ 5 g/10 min) 的聚合物则常被选用于产业领域的高强丝束。

直接来自于反应器 (Valtec 工艺) 的聚丙烯切片或者聚合物粒料在一条单螺杆或双螺杆挤出机中熔融。在此工艺中, 聚合物被均化和均匀调和, 熔体必须不含有像空气泡及未熔化物料等杂质, 并且以恒定的物料输送速率被送到喷丝板。重要的挤出工艺参数包括聚合物温度、粘度、喷丝孔数、喷丝孔径和喷丝孔长度, 每个喷丝孔挤出量、牵伸比 (熔体卷取与喷出速度比)、空气泡含量, 拉伸比、拉伸温度以及定型条件等。

在化学纤维的生产中对于最优化的最终产品具有不同的配方。另外在工艺本身的变化上, 也需要添加不同的添加剂, 根据用途的不同而得到所需的纤维性质。对添加剂和稳定剂总的要求如下:

- 保证工艺的稳定性;
- 颜料色牢度;
- 稳定剂及辅助自着色剂用量少;
- 良好的耐温性;
- 良好的抗紫外线性能。

下面所特别提及的稳定剂常用于聚丙烯纤维的生产。

4.1.1 热稳定剂

聚丙烯对热氧化作用较为敏感, 这主要是由于携带甲基基团的叔碳原子最先受到自由基的攻击。在这方面, 热稳定剂不论是聚合物成粒聚合和纤维生产 (以确保工艺稳定) 中, 还是在纤维加工过程中都是需要的。当然这对长期服用性纺织品而言尤为重要。最初以抗氧剂 (例如空间抑制酚) 形态出现的热稳定剂起到自由基捕集器的作用, 第二类抗氧剂 (主要是亚磷酸盐) 用作分解热降解过程中产生的氢过氧化物。另外, 目前可得到的自由酚类稳定剂在抗氮氧化物褪色方面依旧超过至今所描述的抗气相褪色稳定剂系列。

4.1.2 抗紫外稳定剂

由于上述原因, 聚丙烯对光氧化依然相当敏

感,并且热的影响可加速这一过程。根据用途的不同,高度的紫外稳定剂是必需的,特别对服用保养性更是如此。抗紫外可以通过所谓的 HALS 稳定剂(受阻胺光稳定剂)实现,这种稳定剂大多替代紫外吸收剂或早些时候使用的镍化合物。而最新的紫外稳定剂可以使聚丙烯纤维比聚酯纤维具有对紫外线更大的稳定性。另外对稳定剂及其他添加剂,颜色色料对于纺丝物料的着色至关重要。由于纺丝纤维在染浴中的亲和力差,聚丙烯纤维的染色几乎都是通过纺前着色完成的。而这种染色的优点之一是可以得到非常高的色牢度。另一方面,极小批量的经济性生产是受到限制的,因为纺丝工艺中换色成本较高。对纺前染色中所用颜料的要求是:具有良好的符合要求的色牢度,足够的耐温性,对紫外稳定性无负面影响及具有细而均匀的分散能力。

根据浓度和所需效果,为将稳定剂或者色母粒引入到熔体中去需要不同的工艺:

浓色体(色母粒):需要的添加剂、颜料或者稳定剂以相对较高的浓度(10%~70%)与初始聚合物混合,加工成颗粒。这种浓色体然后与聚合物本身混合进行挤出加工。特别是对色颜料,与聚合物预分散形成色母粒的形式以确保颜料在熔体中的均匀分散是必需的。

复配:当在实际纺丝熔体中需要达到非常高的添加浓度时,复合物与没有聚丙烯切片的添加剂直接喂入到挤出生产中去。

许多添加剂还可以按共聚物和接枝共聚物的形式化学键合至聚丙烯上。这样的例子如聚合物键合稳定剂,或者极性单体接枝共聚物作为聚丙烯基体和天然或玻璃纤维在混合式复合网之间的偶联剂。

对于复合物或者浓色体的混合有以下两种工艺:

(1)在挤出机喂入时连续混合:采用容积计量或者重量计量。容积添加具有颜料分散不能充分均匀的缺点。在重量混合的情况下,需要增加电子校准。色泽相似性非常好,因为添加数量的减少是以电子方式通过纺丝挤出机挤出量测量来控制的。

(2)借助变速驱动齿轮计量泵通过横向挤出

机连续喂料:色泽颜料可以在最接近的点加入,因此该工艺具有极大的灵活性,容许降低设备颜色转换时间。但缺点是相关的投资成本较高。

总体而言,在聚合物、机械设备、加工条件以及保养方便性等之间取得平衡对工艺设计是最重要的。

4.2 各种生产工艺

4.2.1 概述

各类产品的生产工艺可以分为长丝产品、短纤维、膜带以及非织造布(纺粘非织造布或熔喷非织造布)几大类(图3)。

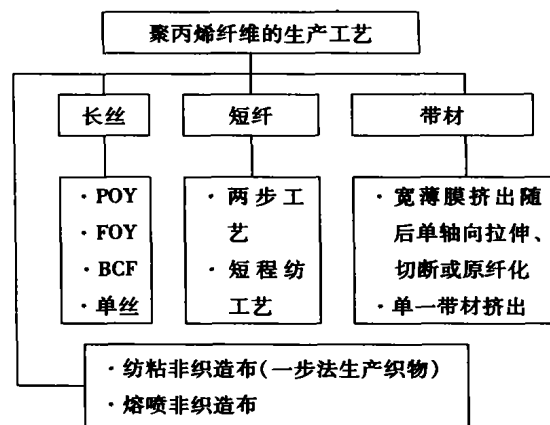


图3 聚丙烯纤维生产工艺

4.2.2 长丝

4.2.2.1 复丝(POY, FOY)

传统的纺丝线在复丝纺丝中占有重要的经济地位,关于丝的说明涉及到纺丝的拉伸和取向程度。表1比较了两种最新长丝生产工艺的重要特征。

POY工艺是一个两步法工艺,长丝束经冷却,交叉卷绕后包装。由于此时大分子没有经过充分取向,因而在第二步工艺中要经过拉伸加工。通过拉伸加工,纤维的机械性能(强度、伸长及收缩)得以形成,无论是一步法还是两步法,都取决于所需要的强度。由于高的卷取速度。这种工艺要求原材料具有窄的分子量分布。

在拉伸工艺之后或之间,聚丙烯长丝通常要经过变形加工以便改善纤维的纺织性能。目前,用于聚丙烯的最新的变形工艺有填塞箱卷曲工艺、空气变形工艺以及摩擦变形工艺。

表 1 快速纺丝工艺的特征

	POY(预取向丝)	FOY(全取向丝)
工艺步骤	熔融、纺丝、冷却、卷取	熔融、纺丝、冷却、拉伸、卷取
卷绕速度(m/min)	1 500 ~ 3 000	3 800 ~ 4 500(纺织用纱); 1 900 ~ 4 000(FDY-CF 丝); 2 500 ~ 3 000(高强纱)
单丝纤度(dtex)	2.0 ~ 5.0(标准丝); 0.35 ~ 1.0(细单丝)	0.8 ~ 2.0(标准丝); 2 ~ 11(FDY-CF 丝); 5 ~ 10(高强丝)
强度(cN/tex)	15 ~ 30(附加拉伸后)	30 ~ 50(标准丝); 30 ~ 52(FDY-CF 丝); 50 ~ 73(高强丝)
进一步的加工	拉伸和任选的变形→两步工艺	不必进一步拉伸→一体化工艺

4.2.2.2 BCF(膨化变形长丝)

这是一个连续的纺丝、拉伸、变形和卷取工艺,生产速度为 1 500 m/min ~ 3 800 m/min。该工艺中加工的纤维单丝纤度为 8 dtex ~ 30 dtex,强度为 1.7 cN/tex ~ 2.4 cN/tex。这类长丝主要用于地毯及家用纺织品的生产。另外,该工艺还可以生产多色丝。加工步骤包括挤出、纺丝、冷却、拉伸以及变形和卷取(图 4)。这里要特别强调的是气体动态堵塞箱变形,以便适应纺丝速度的变化。

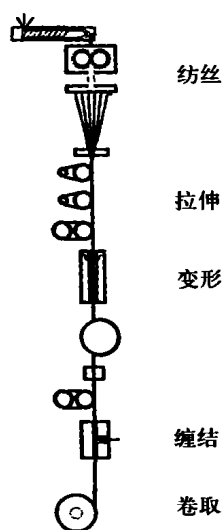


图 4 BCF 工艺

这里,长丝由热压缩空气吸入,以高速和高增塑性温度被喂入一加热的堵塞箱中。箱子的尾部用缠结纱填充,箱子里的丝处于无规则纠缠。丝经过旋转圆盘拉伸、冷却和定形。

4.2.2.3 单丝

这些粗纤维被挤入水里,并且在 1 步 ~ 3 步内拉伸到最大。拉伸可以部分地在热水浴中完成,或者部分地在热空气甬道中或者全部在空气甬道中完成。对于长丝直径厚度大于 1 mm 的情况,如果存在空气泡就会产生危险。对于单丝应用而言,高强度是一个重要的技术要求。绳索是其重要的应用领域。

4.2.3 短纤维

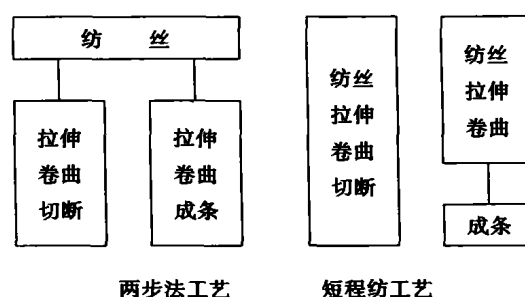


图 5 短纤纺丝工艺

短纤维可通过传统的两步法工艺或者一步法短程纺工艺进行生产(图 5)。两步法工艺常用于生产高质量和细旦数短纤维,并且多为大批量生产线(超过 20 000 t/a),纺丝速度要比短程纺高 10 倍 ~ 20 倍。第一步先生产出丝束。第二步在所谓的纤维生产线上进行拉伸、卷曲和切断或成条。在切断加工时,丝束切断到规定的短纤长度,然后被加压、打包。成条(切断或拉断直接成条机)形成的是取向条子和平行纤维(成条丝束),成条纱用作精梳毛纺的初级产品。缺点是纺丝设备占用空间巨大。与短程纺设备只需 0.2 m 的冷空气通道相比,二步法短纤纺丝线纺丝甬道接近 2 m 长。还需注意的是在两步加工步骤中未牵伸条子存放时间不应超过三天,否则就会出现二次

结晶,而这点会使拉伸能力降低,并且在第二步加工阶段会出现问题。

两步法工艺的的优点在于每一步骤都可以在最佳速度下运转,也可以选择最佳参数。一步法短程纺工艺(图6)从经济的观点看越来越重要。该工艺以极低的设备高度、低纺丝速度和大量的纺

丝孔而著称。细度限制在于纺丝冷却和纺丝过程中最大可能的拉伸。冷却工艺以及直接连接纤维管线限制了短程纺生产速度。该工艺特别适用于生产染色聚丙烯短纤维,而两步法生产线更适用于高强纤维。短程纺丝线最低经济批量要比两步法生产线低约 10 倍。

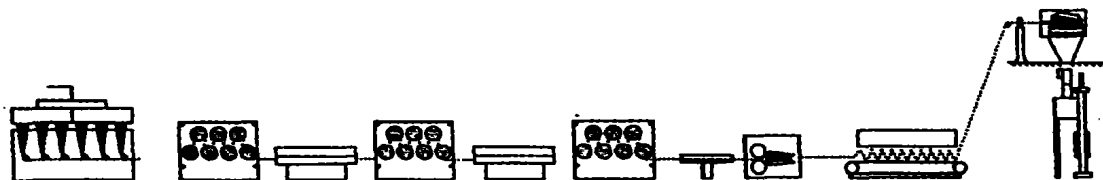
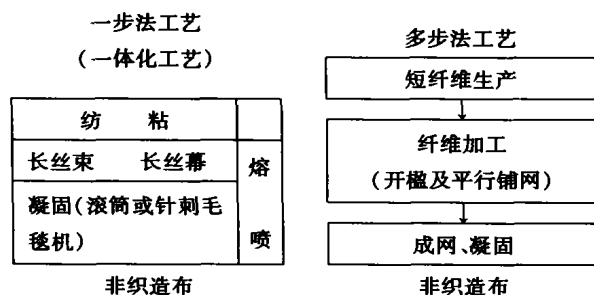


图6 一步法短程纺工艺

4.2.4 非织造布生产

聚丙烯非织造布既可以按一步法工艺直接从切片得到纤维网也可以按多步法工艺,即短纤维生产而得。不同的成网方法可用于制备短纤维非织造布,这里不作详细讨论,因为它涉及更进一步的纺织加工链,而不仅仅是纤维的制备。

对于一步法操作,如图7所示,有两种不同的生产工艺。



种不同非织造布生产工艺

纺织品是这些工艺的最终产品。在纺丝成网生产中,熔纺工艺中最先形成独立单丝束纤或一扇形的长丝幕,长丝被气动冷却并被拉伸。独立单丝束方法(图8)具有最大的灵活性,而幕帘法确保了较高的生产能力。长丝最后在热的或者通过在气体介质中涡流动作机械缠结,并且沉积在运输带或者滚筒上形成无规纤维网。纤维网的底面经受一较低压力,以确保纤维与表面粘合到一起。纺粘布产品重量从每平方米 5 g 到几公斤不等,而熔喷非织造布的克重为 5 g/m² ~ 100 g/m²。

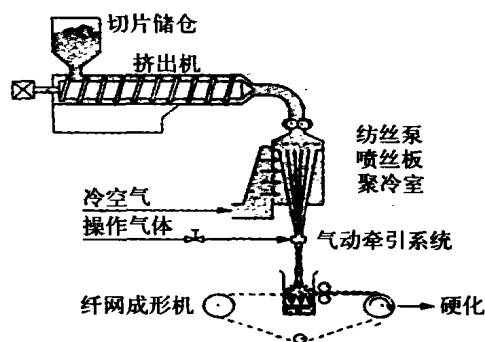


图8 独立长丝束法(Lurgi Zimmer)

对于熔喷法工艺,聚合物通过一数量巨大、直径细小、排列致密的喷丝孔被挤出。聚合物熔体一挤出喷丝板立即被高速空气流包围,并将射出的长丝拉伸到微纤的范围。由于热空气流的作用以及长丝的细度,长丝经常会断裂。或长或短、非常细的长丝部分被立即在输送带上铺成网状织物,它的重量取决于每个喷丝孔挤出的材料、喷丝孔的数量以及输送带的速度。最重要的工艺差异列于表2中。

在这些工艺中,对气流条件的要求相当严格,而且在纤维网形成区,为了更好地控制,纤维网因此要频繁地从生产线的支架上分离。

这里,复合生产线还可用于生产多层织物(SMS:纺粘-熔喷-纺粘):外层的纺粘提供了所需的强度,内层的熔喷网适应好的过滤性能以及好的、均匀的遮盖层。按此方式,两种型号纤维网的

表 2 在纤网生产工艺中的差异

	纺粘法	熔喷法
拉伸	气动或机械/气动	气动到最大拉伸
MFI(g/10 min)	30~40	200~1 500
分子量分布	窄,允许高拉伸比	窄,长丝强度十分重要
最重要的性质	高强,外观模糊	高密度,好的过滤性(均匀而且可确定微孔尺寸)

特殊的正面性能是有用的,它有利于拓展聚丙烯纤网的应用领域。

根据应用和织物重量的不同,聚丙烯纤维网可以利用热或机械手段粘合或者机械稳定。薄型纤维网(特别用于卫生领域)通过热和微小均匀结构轧光滚筒粘合,纤维网正面在对应的点上彼此熔合在一起(图 9)。厚些的纤网由针刺结合,即利用一定数量的针刺毛毯机两面施加针刺。由于针刺作用,为将纤维拖伤减至最低,应使用合适的纤维油剂。生产效率以及最终产品的性能取决于许多的因素。

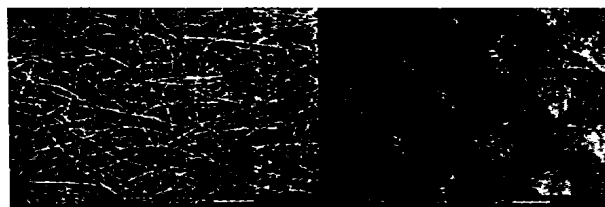


图 9 针刺网(左)和热轧网(右)

4.2.5 裂膜纤维

裂膜纤维有两种生产方法。第一种是最常用的,先挤出薄膜,然后在冷却滚筒或者在水浴中冷却,然后经 10 倍单轴向拉伸。在单轴向拉伸时,大分子链在受力方向获得非常高的取向。由于大分子链仅仅是借助于弱的价键力交联,因而横向薄膜力较低,极易分裂为长丝。薄膜既可切为带子也可以在菠萝纹滚筒上原纤化,并且纵向剥裂。对于裂膜纤维而言高强度是一项重要的性能。在第二种方法中,每根带子分别从单独的喷丝孔中挤出。这种工艺相当昂贵。裂膜纤维几乎专用于加工机织物。最终产品为地毯衬背、麻袋、袋子以及产业用纺织品。

资料来源:Chem. Fibers. Intl,
2002, 50(5), 233~253

投 稿 须 知

1. 本刊欢迎反映国际纺织科学、技术、经济各领域最新成果和动态的稿件。
2. 来稿文责由作者自负。来稿应符合国家标准和有关规定。请勿一稿多投,否则本刊不承担相应责任。
3. 作者撰写的稿件应主题明确、逻辑严谨、层次清楚、数据可靠。文后参考文献中只须列出作者阅读过且文中引用过重要数据、推理、结论、方法等的主要的文献。参考文献中各篇文献应按正文引用顺序编号,并在文中相应位置的右上角标出,再集中列于文末。文后参考文献必须按照国家标准 GB 7714-87《文后参考文献著录规则》的要求加以著录。文末应附题名的英译。
4. 译文(全译、编译、摘译)应能确切无误地表达原文的意思,语句简洁流畅。原文中如有错误或不妥之处可用译注等形式指出。译文最好经过该领域资深专家学者认真审校。译稿必须附原文复印件。
5. 每篇来稿后均应附作者(译、校者)姓名、工作单位、通信地址、邮政编码、电话和电子信箱。初次投稿者应附简历。
6. 来稿请按规范采用电脑打字。作者、译者在邮寄稿件的同时,再将稿件发送至本刊的电子信箱。