

共混改性聚丙烯纤维的研究进展

邢立华, 刘越

(山东省化学纤维研究所, 山东 潍坊 261031)

TQ342.62

摘要: 概述了国内外共混改性丙纶的发展现状, 对共混改性丙纶的结构性能进行了详细介绍, 同时就近年来几种有发展潜力的共混丙纶品种进行了探讨。

关键词: 聚丙烯; 共混; 纤维

中国分类号: TQ342+.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-334X(2000)04-0018-04

聚丙烯纤维, 共混改性, 可纺性, 结构, 性能

化学纤维的发展及其质量的改进, 一是合成新的成纤高聚物, 二是对现有工业化聚合物加以改性。对现有的聚合物的共混改性是开发新纤维品种的一种重要的而且是非常有效的方法, 按成纤聚合物的混溶性, 共混可概括为均相和异相两大类^[1]。现已工业化的共混纤维大多数为后一类。共混改性聚丙烯纤维无疑是共混改性纤维的一个典范。

PP纤维由于原料来源丰富、价格低廉、易于成型加工, 而且具有质轻、保暖、力学性能好、耐化学腐蚀等优良性能, 因而自1959年实现工业化以来得到了迅速的发展, 目前已成为合成纤维的第二大品种。最初主要应用于包括室内纺织品等装饰领域和包括无纺布、缆绳等产业领域。自80年代后, 随着各种改性技术的发展, 其应用范围特别是服用纺织领域不断扩大, 成为新兴的服用纤维, 用于制作高档运动衫、时装等^[2]。

国内外材料专家和纤维工作者针对PP特性和存在的缺陷, 进行了大量的丙纶改性研究^[3], 人们用各种高聚物^[4-9]、有机化合物、无机化合物^[10, 11]等材料与PP共混, 以期对PP改性制得具有特殊性能和功能的改性丙纶, 如阻燃、可染、抗静电、远红外等。在此领域, 人们主要研究添加剂的种类、共混体系的相容性、流变性、可纺性、纤维的结构、性能以及在各领域的应用, 其中许多产品已得到工业化生产, 取得了巨大的社会效益。本文就此做一简述。

1 PP共混体系的可纺性及结构性能研究

1.1 PP共混体系的相容性、流变性和可纺性

众所周知, 大多数聚合物不具有相容性, 在聚合物共混及共混聚合物成型加工时容易发生相分离, 得到的往往是结构不均匀的两相或多相体系的高分子材料, PP共混物即属于此。正由于此赋予PP共混体系具有特殊的加工性和有别于PP纤维的结构与性能。王玉忠^[4]等对PBT/PP共混物流变性的研究发现该体系为热力学不相容, 其熔体的粘度随PBT含量的提高而增大(PP为连续相时), 共混体系粘度对温度的依赖性服从Arrhenius方程。而在240~250℃范围内, PP为分散相时, 在PBT中加入少量(例如10%)的PP会明显改善流动性。陈彦模^[12]等对PP/DADB共混物的流变性、相容性、可纺性研究认为, PP/DADB共混物系热力学不相容体系, 属切力变稀型非牛顿体, 表现粘度对温度的敏感程度随温度的升高而减弱, 分子质量大的流动性差。卷绕丝的拉伸性随纺丝温度的升高而得到改善, 在一定范围内(255~265℃)可制得优良的改性PP纤维。

收稿日期: 2000-116-08

作者简介: 邢立华(1961-), 山东莘县人, 硕士, 高级工程师, 毕业于北京服装学院, 主要从事化纤研究及新产品开发工作, 目前研究方向熔纺聚丙烯, 已发表论文十余篇。

为改善 PP 的流动性, LISHUCAI^[13] 用马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MA) 与 PP 共混, 可以降低 PP/PP-g-MA 共混物的熔体粘度及出口胀大比。改变 PP-g-MA 的含量, 可大大改善熔体流动性、出口胀大比等。另外, 温度、剪切速度等对流变性有较大的影响。梁文忠^[14] 等用 PDS-受阻酸与 PP 共混, 不仅降低 PP 分子质量, 改善了 PP 的流变性, 而且得到的卷绕丝具有较低的结晶度、相折射和非结晶区取向, 使卷绕丝有较低的屈服应力、较大的最大拉伸倍数和断裂应力。该纤维并具有抗老化抗紫外光性能。

李合银^[5,15,16]、汤俊宏^[17] 等人在对丙纶可染性研究时发现, PP/PET 是热力学不相容体系, 只有在合适的工艺条件下, 共混物才具有较好的可纺性。在纺丝条件下, 熔体粘度间关系符合 $\eta_{\text{改性剂}} \leq \eta_{\text{PP基体}}$, 即在纺丝时, 分散相(改性剂)熔体粘度接近或略低于基体(PP 连续相)熔体粘度时, 共混体系才具有良好的可纺性, 否则难以成纤。

将某些高分子助剂(相容剂)作为一个共混组分添加到 PP 共混物中以改善 PP 共混物的相容性是众多材料专家所重视的一个研究方向。王珂^[10] 等研究了马来酸与 PP 接枝共聚物对 PP/MBS(甲基丙烯酸丁酯-丁二烯-苯乙烯共聚物)的共混体系形态结构的影响。研究表明, 接枝共聚物具有明显改善共混物相容性的能力, 马来酸酐与 PP 的接枝共聚物使 MBS 在 PP 中形成了对共混物韧性有利的、较小且均匀的颗粒, 提高了两相界面间的粘合力。在 PP 中加入聚酰胺等含氮类聚合物共混纺丝可制得酸性染料可染丙纶。为改善可纺性和体系的相容性, 某些专家^[1] 认为加入第三组分作为相容剂(分散剂), 如乙酸盐和乙烯共聚物、乙烯吡啶和丙烯酸甲酯共聚物等可较好地解决可纺性等问题。朱本松^[9] 对 PS/PP 共混体系的相容性和相态结构的研究表明, 添加了 SEP 和 SEBS 两种嵌段共聚物作为相界面活性剂, 不但提高了混合效果, 而且使相界面粘合力有了明显的提高, 使 PS 分散粒子变小, 相界面变得模糊, 形状不规则, 界面相分离产生裂痕现象明显减少。为制取具有特殊性能的 PS/PP 共混纤维提供了实用的工艺条件和理论基础。

1.2 共混聚丙烯纤维的结构与性能

纤维的性能不但与化学结构有关, 还与纤维的聚集态结构和形态结构有关, 而共混丙纶的聚集态结构(结晶区非结晶区组成)和形态结构(如微孔、裂纹、空洞及沟槽)主要取决于共混物组成、相容性及

加工条件。因此, 人们在研究改性 PP 性 PP 时, 对纤维的结构与性能及其与加工工艺的关系做了大量的研究。

刘汉兴^[19]、李合银^[6] 等人对丙纶可染纤维的结构与性能研究认为 PP/PET 共混纤维属于基体—微纤型两相结构, PET 以无定型状态精细均匀地分散在 PP 连续相中, 由于 PP 和 PET 热性能、界面性能的差异, 共混物内部两相之间存在大量相界面, 界面间存在大量微型纹孔隙。这种孔隙可作为染料扩散渗透的通道, 使染料很容易地从纤维表面扩散到纤维内部, 分散相 PET 吸附染料达到上染目的, 以无定型态存在的 PET 只对纤维的纵向结构有影响, 而对横向结构(微纤大小)并无影响, PET 只存在于 PP 片晶之间。只要控制好混料比和工艺条件, 用直接共混法能得到比较均匀的共混体系。研究还表明, 非晶区取向和断裂强度、模量等力学性能几乎成线性关系, 符合一般规律。当 PET 含量达到 8%~10% 时, 可染丙纶可用分散染料染色。

高绪珊^[6,7]、童俨^[8] 等在研究了 PP/PR-86 共混抗静电丙纶的结构与性能后指出, PP 中加入少量 PR-86(1%~3%) 制得抗静电 BCF 长丝, 使 PP 结晶度增加, 结晶粒子尺寸减小, 在模拟纺丝机上制得的纤维的结晶为拟六方型, 而 BCF 机上因受到拉伸变形及热处理使纤维结晶为单斜晶型, 其 c 轴取向和 a 轴取向的比例随纺丝条件的不同而变化, PP 和 PR-86 抗静电剂未发生化学反应, 是独立进行结晶的。SEM 电镜观察到 PP/PR-86 共混纤维为明显的海岛结构, 海相为 PP 而岛相为 PR-86(微纤)。其中“岛”呈现出不规则的细长状, 不连续但是有一定的交联网状结构, 交联的程度随着 PR-86 含量的增加而增加。S—S 曲线研究结果表明, 由于 PR-86 的加入, 致使纤维的断裂强度和初始模量有所提高, 并且出现了类似硬弹性的第二弹性区。应用 DSC-Ⅱ 型差示扫描量热仪对不同含量 PR-86 的热性能测试发现, 共混纤维具有两个熔融峰, 一个是 PP, 另一个是 PR-86, 这也说明了两组分各自形成稳定的晶型。

阎卫东^[12] 在对 PP/DADB 共混纤维初生丝的聚集态结构研究时不仅发现了 PP 的晶体, 而且发现了另一种不同的晶体, 这可能是 DADB 的晶体, 也可能是加入添加剂后 PP 的变形晶体, 进一步说明了 PP/DADB 为了不相容体系。加入 DADB 后共混纤维的总结晶度明显下降, 但 α 晶和次晶的尺寸基本上都变大, 晶粒沿垂直于纤维轴方向堆砌, 使得沿纤维轴方向的取向下降。由此说明了 DADB 的加

人使得 PP 及其规整的结构被破坏,大分子被打松散,染色时染料分子易于从染浴中转移到纤维当中去。次晶含量相对整个结晶来讲比例增加,这样有利于后加工工艺条件的选择。

朱本松^[20]等人研究了 P-36D/PP 和 P-528/PP 两种共混丙纶结构与亲水性的关系。认为共混纤维的横截面是典型的海岛两相结构,添加物为分散相,PP 为连续相,有清晰的相界面和明显的相分离裂痕,纤维的纵向呈微纤状。共混丙纶用溶剂将添加物溶出处理后,使纤维纵表面和横截面都出现了大量的孔洞、微孔和沟槽。它们为提高丙纶的亲水性及保水性提供了良好条件。P-36D 为非极性非晶态高聚物,加入到 PP 后,没有改变 PP 的晶型,说明共混物结晶时,P-36D 没有进入 PP 的结晶,不出现 P-36D/PP 的混晶,而形成 PP 晶区与 P-36D 非晶区均匀共存的结构。PP 中加入 P-36D 和 P-528(极性结晶聚合物)后共混物的熔点下降,均低于 PP 的熔点,可能是由于降低了 PP 结晶的完整性和晶片厚度。当 P-36D 在共混物中含量为 5% 时,纤维吸湿率达 0.36%,保水率达 14.34%,不需要溶出处理。P-528/PP 共混丙纶,组成比以 10/90 为宜,经溶出处理后纤维吸湿率达到 1.67%,保水率达 22.5%。

2 共混改性聚丙烯纤维的开发

2.1 共混改性 PP 纤维的制造方法

PP 共混体系的纤维成形一般用熔融纺丝法,添加剂与 PP 的混合方式主要有以下几种。

2.1.1 母粒法

将改性添加剂、载体用混合机混合均匀,加入相应的助剂,用双螺杆挤出机熔融造粒得到高浓度改性母粒,然后按一定比例加入到 PP 切片中共混纺丝。一般在挤出机后应配有静态混合器,使共混熔体质量均匀。

2.1.2 全造粒法

将改性剂、PP 切片及助剂放在一起混合均匀,用双螺杆挤出机挤出造粒,得到改性 PP 粒料,然后用该共混改性料进行纺丝。

2.1.3 直接混合法

将改性剂、助剂按一定比例直接混入 PP 切片中,进行共混纺丝,最后在设备上装有静态混合器。

2.1.4 纺前注射法

将共混添加组分用输料螺杆定量注入螺杆挤出机中,与 PP 熔体混合,同时在螺杆挤出机中逐渐熔融混合搅拌均匀。

2.1.5 其它方法

将改性剂包覆到 PP 切片表面上进行纺丝的方法以及将改性剂制成微胶囊再混入 PP 切片中共混纺丝的方法。

2.2 共混改性聚丙烯纤维的开发

关于共混改性丙纶的文献和专利很多,下面仅介绍几种开发较成功的品种。

2.2.1 原液着色丙纶

由于 PP 结构紧密而且大分子没有极性基团,很难染色。为此人们将颜料混入 PP 切片中共混纺丝,使纤维具有各种颜色。目前该品种在世界丙纶总量中占有相当大的比例,也是最早最常用的有色丙纶品种。

2.2.2 可染丙纶

80 年代中期,人们合成了许多与染料具有亲和性的可染共聚物,将之用于与聚丙烯共混纺丝。当均匀分布于纤维中的可染共聚物构成的细微结构上染时,视觉上就象是整根纤维上染了。根据添加组分的种类,可制成分散染料、酸性染料、阳离子染料等可染丙纶^[14,15,16]。早在 60 年代,大量专利文献^[2]指出添加金属盐如丙酸镍、乙基戊酸镍等小分子有机盐可制得可染丙纶,选用特殊的染料上染,染得的纤维色彩、色牢度好,色泽较广泛。虽然到目前为止研究成果众多,但因为技术路线长,生产成本低,可染丙纶的推广应用尚有很大困难。

2.2.3 抗静电丙纶

将不同的抗静电剂添加到 PP 中共混纺丝,可得到不同抗静电性能的丙纶纤维。我国自 80 年代以来成功地开发出了几个品种。如北京服装学院研究的 PR-86 抗静电剂用于丙纶 BC 的生产,纤维的体积比电阻 $< 10^{10-12} \text{cm} \cdot \Omega$ 。山东省化纤所研究的复合型丙纶抗静电母粒可应用于 BCF、细旦丙短纤维,当添加量为 3.5%~5% 时,纤维的体积比电阻 $< 10^6 \text{cm} \cdot \Omega$ 。

2.2.4 抗菌丙纶

中国纺织大学选用 ABD 抗菌剂与 PP 共混纺丝,所得抗菌丙纶抗菌效果显著,抗菌谱广,且有较好的物理力学性能^[21]。山东莱芜丙纶厂自选抗菌剂与 PP 共混纺丝制得抗菌丙纶短纤维,可做成无纺布用于卫生材料^[22]。

2.2.5 远红外丙纶

远红外丙纶是一种新型功能纤维,常温下这种纤维可吸收和发射出波长为 2.5~25 μm 的远红外线,其中 1~14 μm 远红外线对人体最有益,易被人

体吸收,具有一定的保健保温和抑菌功能^[1]。我国天津、山东、江苏、广东等地已成功开发出产品品种,形成商品的有长丝,也有短纤。

2.2.6 阻燃丙纶^[10,24,25]

化学纤维的阻燃方法常用的有共聚、共混和表面处理三种,面对聚丙烯纤维的阻燃方法,目前国内外绝大多数采用共混法,即在PP粉料中加入阻燃剂,经共混造粒后进行纺丝,或制成高浓度阻燃母粒然后与PP切片共混纺丝。阻燃剂通常为卤素化合物与协效剂复配物,如八溴醚-Sb₂O₃-有机锡、六溴环十二烷和三氧化二锑等。我国已有多家企业生产丙纶阻燃母粒和阻燃丙纶,如江苏纺科所、北京化纤所、天津合成材料研究所等,山东省化纤所研制的纳米复合阻燃母粒使纤维的LOI>30%,可纺性、稳定性都适合工业化生产,可用于BCF、长丝和短纤。

3 结束语

随着生活水平提高,消费者对着装的舒适性、卫生性、安全性、保健性功能的要求越来越高,由此迫使合成纤维改性的步伐将进一步加快。与化学改性相比,共混法工艺简单,变换品种灵活、经济、实用,因此具有十分重要的地位,我们应发挥这一技术优势,开发更多的改性纤维以满足消费者需求。

参考文献:

- [1] D.R. Paul, et al. Polymer Blend [M]. New York, Academic Press, 1978:158-174
- [2] R. Paul et al. Synthetic Fibre [M]. New York, Academic Press, 1997:27-33
- [3] [美]马克塔著,吴宏仁,等译.聚丙烯纤维的科学与工艺[M].北京:纺织工业出版社,1987.2-16.
- [4] 王玉忠,等.PBT和PP共混物流变性的研究[J].合成纤维工业,1988,11(5):36-39

- [5] 李合银,等.可染丙纶研究[J].合成纤维,1985,(3):9-13.
- [6] 李合银,等.阻燃剂对可染丙纶成纤性能的研究[J].合成纤维工业,1988,11(2):9-15.
- [7] 高绪珊,等.PP共混纺丝纤维结构和性能的研究-热性能、力学性能、形态结构[J].合成纤维,1990,19(3):12-15.
- [8] 童俨,等.PP共混纺丝纤维结晶性的研究[J].合成纤维工业,1988,11(5):30-34.
- [9] 朱本松,等.关于PS/PP系共混物的研究.第1报:PS/PP共混体系的相容性和相态结构[J].合成纤维,1989,18(1):20-28.
- [10] 陆书明,等.阻燃聚丙烯纤维的研制[J].合成纤维,1989,18(1):8-13
- [11] 齐鲁,等.远红外丙纶纤维的力学特征[J].合成纤维工业,1998,21(4):8-10.
- [12] 闫卫东,等.PP/DADB共混体系结构与性能研究[J].合成纤维,1998,27(5):9-13.
- [13] Ahluwail, et al. Melt Rheological Property of Polypropylene Maleated-PP [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 71:1641-1648.
- [14] 梁文忠,等.PDS-受阻酚共混聚丙烯纺丝研究-卷绕线的结构对拉伸性能的研究[J].合成纤维,1987,(6):5-10.
- [15] 李合银,等.丙涤共混熔体的制备及其流变性能[J].合成纤维,1986,(1):31-36
- [16] 郑植艺,等.丙涤共混阻燃纤维相态结构的研究[J].合成纤维,1990,19(1):35-39
- [17] 汤俊宏,等.可染型聚丙烯纤维的研究[J].合成纤维工业,1995,21(1):24-26
- [18] 王珂,等.马来酸与PP接枝共聚物对PP/MBS共混体系形态结构的影响[J].现代塑料加工应用,1992,(4):9-12
- [19] 刘汉兴,等.丙涤共混长丝结构和性能的研究[J].合成纤维,1985,(4):6-11
- [20] 朱本松,等.共混丙纶的结构和亲水性[J].合成纤维工业,1992,15(5):25-30
- [21] 江建明,等.氯化聚乙烯(PPCL)-聚吡咯(PPy)导电膜的力学性能[J].合成纤维,1996,25(4):14-18
- [22] 邓清文,等.抗菌丙纶短纤维的研制[J].山东化纤,1999,5(2):14-15
- [23] 郑植艺,等.可染阻燃丙纶的阻燃方法及切片复配工艺研究[J].合成纤维,1988,(2):17-22
- [24] 李合银,等.阻燃可染丙纶长丝的研究[J].合成纤维,1989,18(3):6-13.

Study and Development of Modification Blended Polypropylene Fiber

XING Li-hua, LIU Yue

(Shandong Chemical Fibre Research Institute, Weifang 261031, China)

Abstract: This article introduces the current situation of modification blended polypropylene fibers at home and abroad. The structures and properties of modification blended polypropylene fiber are studied and detailed, some excellent fibers of this rape are discussed also.

Key words: polypropylene; blend; fiber