

文章编号:1006-3080(2005)02-0168-05

可染聚丙烯纤维高速纺丝研究

徐斌, 董擎之*

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要:以苯乙烯辅助马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-(MAH-co-St))为相容剂与聚丙烯(PP)、尼龙6(PA6)、改性共聚酯(HCDP)按一定配比共混纺丝,实验表明该共混体系具有良好的相容性。改性聚丙烯纤维的染色性能得到明显改善,可以被分散染料染成深色,并且其抗静电性能明显提高。通过流变性能测试,拟定了主要纺丝工艺,并分析了纺丝温度、纺丝速度、纤维纤度等参数对纤维结构和性能的影响。实现了在高速纺丝条件下制备可染聚丙烯纤维,为工业化生产可染聚丙烯纤维作出了有益的探索。

关键词:聚丙烯纤维; 高速纺丝; 相容性; 流变性能; 抗静电; 可染性

中图分类号: TQ342.9

文献标识码: A

High-Speed Spinning of Dyeable Polypropylene Fiber

XU Bin, DONG Qing-zhi*

(School of Materials Science and Engineering, East China University of
Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this paper the compatibility of blending system of polypropylene(PP), Nylon 6(PA6), modified copolyester (HCDP), modified polypropylene (PP-g-(MAH-co-St)) was improved apparently using PP-g-(MAH-co-St) as a compatilizer at some blending ratios. The dyeability and anti-static property could be improved effectively, and the modified PP fiber could be dyed by disperse dyes. The main spinning processes were studied, and the influencing factors on structure and properties of the modified PP fiber, such as spinning temperature, spinning speed and linear density, were discussed in terms of the rheological properties of the blending system. The blending system can be spinned at high-speed to produce modified PP fiber, and the research of industrialization is carried out.

Key words: polypropylene fiber; high-speed spin; compatibility; rheological properties; anti-static; dyeability

聚丙烯纤维的研究始于20世纪50年代,在60年代才实现工业化生产,但其发展迅速,已成为合成纤维中的第四大品种^[1]。聚丙烯纤维具有质量轻、强度高、保暖性好、耐化学腐蚀等优点,且原料来源丰富、价格低廉,在装饰、产业、服装领域有巨大的市场。但聚丙烯分子中没有任何可与染料分子结合的极性基团或反应性基团,并且聚丙烯纤维结晶度高,

结构紧密,染料分子不能扩散或渗透到纤维内部,缺乏可被染色的条件;而且聚丙烯纤维的静电现象严重,织物易起毛、起球、吸灰、沾污,并且不易洗去,影响了外观和使用效果,这些缺点都限制了聚丙烯纤维的应用。如何能以廉价可靠的方法使通常的染色技术应用到聚丙烯纤维,已成为近年来的研究热点。

采用能和染料结合的聚合物与聚丙烯共混是目前改进聚丙烯纤维染色性能最为有效的方法,但是大多数极性聚合物与聚丙烯不相容,使得纺丝困难,或者只能在低速条件下纺丝,不具备实用价值。所以

收稿日期:2004-04-02

作者简介:徐斌(1974-),男,江苏南京人,硕士,从事高分子材料共混改性的研究。

改善共混体系的相容性,实现高速条件下纺制改性聚丙烯纤维是实现可染聚丙烯纤维工业化生产的关键。本文以苯乙烯辅助马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-(MAH-co-St))作为相容剂,并引入带有酸性染料染座的尼龙 6(PA6)和阳离子染料染座的改性共聚酯(HCDP),按照一定配比与聚丙烯(PP)共混纺丝,使纺丝速度达到 3 600 m/min,并且有效改善了改性聚丙烯纤维的染色性能和抗静电性能。

1 实验部分

1.1 原料与设备

PP(牌号 Y2600),熔融指数(MFI)=10.01,上海金山石化提供;PA6,MFI=11.08,辽宁锦州石化提供;HCDP,MFI=8.77,第三单体间苯二甲酸乙二酯-5-磺酸钠(SIPE)含量为 9%(质量百分比,下同),特性粘度 $[\eta]=0.32$ dL/g,自制;PP-g-(MAH-co-St),MFI=12.27,接枝率约为 3%左右,自制。

EX30/25D 高速纺丝卷绕机,德国 AUTOMATIK 公司生产;TE34×34 同向啮合双螺杆混炼挤出机,化学工业部挤压机械研究所生产。

1.2 改性聚丙烯纤维的制备

将 PP、PA6、HCDP、PP-g-(MAH-co-St)按一定配比混合均匀,80℃下真空干燥 12 h,然后在 TE34×34 双螺杆挤出机上 240℃下共混造粒,得到的改性聚丙烯共混物颗粒在 115℃下真空干燥 24 h,然后在 EX30/25D 高速纺丝机上进行纺丝。

1.3 性能测试

(1) 流变性能:在 XLY-2 型毛细管流变仪(吉林大学科学仪器厂)上进行粘度测试,毛细管半径 0.5 mm,长度 40 mm,料筒截面积为 1 cm²,柱塞下降全程为 2 cm。

(2) 纤维体积比电阻:用 YG-321 型纤维比电阻仪(常州纺织仪器厂)进行测试。纤维经充分洗涤除去表面油剂,再经充分干燥,在测试环境下平衡 48 h 后进行测试,测试环境温度(20±2)℃,湿度 60%~65%。

(3) 纤维吸湿率:用重量分析法进行纤维吸湿率测试。纤维经充分洗涤、干燥至恒重后称重得 m_1 ,然后放入 SM-SH010 型恒温恒湿箱(上海实验仪器总厂)在(20±2)℃,湿度 60%~65%的环境下平衡 48 h 至恒重,称重得 m_2 ,吸湿率=1-(m_1/m_2)。

(4) 纤维强度和伸长率:用 XL-1 型纤维拉伸仪(上海利浦应用科学技术研究所)测试改性纤维的拉伸强度和伸长率,拉伸速度为 500 mm/min。

(5) 结晶度:采用广角 X 射线衍射进行分析。日本 Rigaku X 射线衍射仪,Cu 靶,Ni 滤色,40 kV,50 mA, $2\theta=5^\circ\sim 35^\circ$ 。结晶度表征参见文献[3]。

(6) 声速取向因子:用 SOM-2 型声速仪(吉林大学科学仪器总厂)测定声速取向因子 f_s [2]。

(7) 纤维上染率:分别选用酸性染料、阳离子染料、分散染料和活性染料在常压下沸染 90~100 min,用 721 型分光光度计(上海实验仪器总厂)测定染色前后染液的光密度,求得染率[3],以考察不同染料对改性聚丙烯纤维的染色性能。

2 结果与讨论

2.1 共混纺丝方案的选择

由于 HCDP 中有阳离子染料可染基团,提高共混体系中 HCDP 的加入量,可以改善阳离子染料对纤维的染色性能,并且可以进一步降低 PP 的结晶度,改善分散染料的染色性能,但是随着 HCDP 含量上升,会降低共混体系的相容性和纤维的力学性能,尤其对纤维的力学性能影响非常明显。

共混体系中的 PA6 和 PP-g-(MAH-co-St)在共混过程中能够反应形成 PP-g-PA 接枝物,PP-g-PA 接枝物分散在相界面上,增加了两相间的结合力[4];同时 PA6 中氨基与 HCDP 中的酯基形成氢键而结合,由于接枝物 PP-g-(MAH-co-St)中的聚丙烯交联网络与聚丙烯基体有良好的相容性,通过 PP-g-(MAH-co-St)在 HCDP 和 PA6 两组分与 PP 基体之间形成“桥梁”作用,从而将共混体系中各个组分连接起来并使之呈网状结构分散在 PP 基体中,使整个共混体系呈现出良好的相容性。但是 PA6 和 PP-g-(MAH-co-St)的加入量不能太大,因为共混体系是热力学不相容体系,如果加入量过多,在共混时会使得各组分相分离的倾向增大,分散相尺寸增大,反而使得共混体系的相容性下降。

根据以上分析及以往纺丝经验,当 PA6 和 HCDP 含量分别为 4%,而各添加组分总含量为 10%左右时,共混体系的相容性较好,可在高速条件下纺丝,且改性后对聚丙烯纤维的强度影响不大。将各组分按照一定配比共混纺丝,纺丝温度为 240℃,调节计量泵泵供量使纤维纤度接近,实验结果如表 1(表中单位 dtex 为分特,表示纤维纤度)。

从表 1 可以看出,当 $m(\text{PP}):m(\text{HCDP}):m(\text{PP-g-(MAH-co-St)}):m(\text{PA6})=90:4:2:4$ 时,共混体系具有良好的相容性,纺丝时最高纺速可达 3 600 m/min,并且纤维的力学性能与纯 PP 纤维

表 1 改性聚丙烯纤维力学性能

Table 1 Mechanical properties of modified PP fiber

$m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g-}(\text{MAH-co-St})) : m(\text{PA6})$	Highest spinning speed / ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	Linear density / dtex	Relative tenacity / ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)	Elongation at break (%)
Pure PP	4 000	4.01	2.16	90.8
91 : 4 : 1 : 4	2 400	3.62	1.71	110.2
90 : 4 : 2 : 4	3 600	3.27	1.99	113.8
88 : 4 : 4 : 4	2 800	3.62	1.77	126.7

相比无明显下降,能够满足实际使用的要求。此外,共混改性后的聚丙烯纤维强度低于纯聚丙烯纤维,断裂伸长率却有较大的提高,说明共混改性后的聚丙烯纤维的结晶度降低,无定型区增大,导致纤维强度降低,伸长率增大。

2.2 共混体系纺丝温度分析

根据高聚物共混原理,只有共混体系的各个组分在设定的纺丝条件(纺丝温度、剪切速率)下,熔体间粘度关系符合 $\eta_{\text{改性剂}} \leq \eta_{\text{基体}}$,即分散相(改性剂)熔体粘度接近或略小于基体熔体粘度时,共混体系才可能具备良好的可纺性,否则难以成纤^[5]。

设定实验温度为 265 °C,改变测定压力 Δp (即改变剪切应力 σ_w),分别对表 1 中各共混体系进行流变性能测试,并作出表观粘度的对数($\lg \eta_a$)与剪切速率($\dot{\gamma}'_w$)的关系曲线,所得结果如图 1 所示。

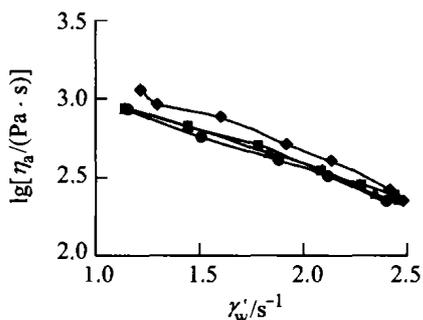
图 1 共混体系 $\lg \eta_a$ 与 $\dot{\gamma}'_w$ 关系曲线

Fig. 1 Relationship of $\lg \eta_a$ and $\dot{\gamma}'_w$ of blending systems $m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g-}(\text{MAH-co-St})) : m(\text{PA6})$; ◆—Pure PP; ■—88 : 4 : 4 : 4; ▲—90 : 4 : 2 : 4; ●—91 : 4 : 1 : 4

由图 1 可以看出,随着 $\dot{\gamma}'_w$ 的增大, η_a 逐渐减小,说明不同配比的共混改性聚丙烯熔体均属切力变稀流体,其流动呈现假塑形流动,选择合适的纺丝条件使各组分的表观粘度符合共混纺丝的要求,对于实现高速条件下纺丝十分重要。

随着温度的变化,共混体系中各组分粘度接近的位置及最佳可纺区的范围会发生移动^[5],根据实验所得结果,当 $\Delta p = 30 \text{ kg/cm}^2$ (即 $\sigma_w = 18\,420 \text{ Pa}$)

时,分别作出各共混组分 $\lg \eta_a$ 与温度的关系曲线,如图 2。由图 2 可见,当温度趋于 240 °C 时,各共混组分的表观粘度趋向接近,根据高聚物共混原理,这对确定共混体系最佳可纺区和拟定纺丝工艺有较大的参考价值。根据以上分析,可以拟定 PP(Y2600)、PA6、HCDP、PP-g(MAH-co-St) 共混体系的最佳纺丝温度范围为 240~245 °C。

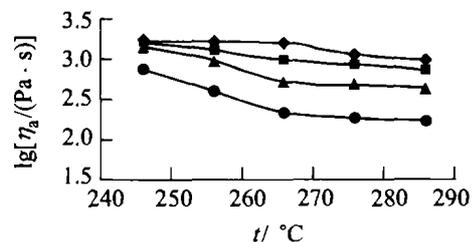
图 2 各共混组分 $\lg \eta_a$ 与温度的关系曲线

Fig. 2 Relationship of $\lg \eta_a$ and temperature of blending components

◆—HCDP; ■—PP(Y2600); ▲—PA6; ●—PP-g(MAH-co-St)

考察温度对共混体系流变性能的影响时,也考虑粘流活化能。在 $\sigma_w = 18\,420 \text{ Pa}$ 恒定时,求得各个共混组分含量不同的共混体系在不同温度下的 $\lg \eta_a$,作出 $\lg \eta_a$ 与 $1/t$ 的关系曲线,从图中直线的斜率可求得共混体系的粘流活化能 ΔE_η ,结果如表 2 所示(表中 R 为摩尔气体常数)。

表 2 共混改性聚丙烯粘流活化能

Table 2 Melt activity energy of modified PP melt

$m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g-}(\text{MAH-co-St})) : m(\text{PA6})$	$\frac{\Delta E_\eta}{R} \times 10^3$	$\Delta E_\eta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
91 : 4 : 1 : 4	3.795	31.552
90 : 4 : 2 : 4	3.811	31.685
88 : 4 : 4 : 4	3.840	31.926

从表 2 可以看出,在剪切应力恒定的条件下,改变共混体系中相容剂 PP-g(MAH-co-St) 的含量对熔体的粘流活化能有一定影响,但相容剂在 1%~4% 的范围内变化时,粘流活化能变化幅度不大,说

明在该组成范同内体系的表观粘度对温度不敏感,要提高熔体的加工流动性,仅仅改变温度是不够的,还必须考虑其他影响因素。

2.3 纺丝温度对纤维性能的影响

以 $m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g}(\text{MAH-co-St})) : m(\text{PA6})$ 为 90 : 4 : 2 : 4 的共混体系考察纺丝温度对纤维性能的影响,纺丝速度 2 800 m/min,计量泵泵供量 21 g/min,所得结果见表 3。

从表 3 看出,纺丝温度为 240~250 °C 时对提高纤维强度有利,但温度超过 250 °C 时,纤维强度有降低的趋势,纤维的断裂伸长率随纺丝温度升高而增加,这可能是因为温度较低时熔体细流挤出喷丝孔时的粘度较高,熔体在喷丝孔壁上滑移较大,提高温度可以减少不规则流动,改善熔体流动性。

PP 熔体的粘流活化能比其他高聚物高 2 倍以上^[6],因此温度控制对共混体系的可纺性十分重要。随着纺丝温度降低,纤维取向度提高,而引起大分子取向诱导结晶以及分子取向后结晶转变温度降低,结晶度提高^[7],从而使得纤维的强度增大,伸长率减小。体积比电阻随纺丝温度的升高有增大的趋势,抗静电性能下降,但是变化不明显。由表 3 可知,纺丝温度为 240~250 °C 时改性纤维的力学性能较好,这与流变性能分析的结果一致。

2.4 纺丝速度对纤维性能的影响

以 $m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g}(\text{MAH-co-St})) : m(\text{PA6})$ 为 90 : 4 : 2 : 4 的共混体系考察纺丝速度对纤维性能的影响,纺丝温度 240 °C,调节计量泵泵供量使纤维纤度接近,结果如表 4 所示。

由表 4 可知,共混体系在不同纺速下纺丝时,随着纺丝速度的增加,改性聚丙烯纤维的声速取向因子提高,结晶度也提高,使得纤维的强度增大,伸长率减小。体积比电阻随纺丝速度的增大有减小的趋势,抗静电性能提高。

2.5 纤维纤度对纤维性能的影响

以 $m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g}(\text{MAH-co-St})) : m(\text{PA6})$ 为 90 : 4 : 2 : 4 的共混体系考察纤维纤度对纤维性能的影响,纺丝温度 240 °C,纺丝速度 2 800 m/min,调节计量泵泵供量改变纤维纤度,结果如表 5。纺丝温度、速度一定时,随纤维纤度增加,其相对强度降低而断裂伸长率有增加的趋势。这是因为随着纤维纤度增加,熔体细流冷却减慢,轴向速度梯度减小,有利于大分子解取向,同时由于纺程上固化区长度缩短,导致纺程上张力降低,改性纤维取向减小,结晶度降低。体积比电阻随着纤维纤度的降低有减小的趋势,抗静电性能提高。

2.6 改性聚丙烯纤维的染色性能

将 $m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g}(\text{MAH-co-St})) : m(\text{PA6})$ 为 90 : 4 : 2 : 4 的共混体系在 240 °C 下以 2 800 m/min 的纺速纺丝,计量泵供量为 21 g/min,所得改性聚丙烯纤维分别用酸性染料、分散染料、阳离子染料和活性染料染色并测定上染率,实验结果如表 6。从表 6 可以看出,活性染料对改性聚丙烯纤维几乎无作用,而分散染料对改性纤维有较好的染色效果,同时酸性染料和阳离子染料对改性纤维的染色效果也有明显的改善。这是因为共混所用的聚合物含有极性基团,由于极性基团的不相容

表 3 纺丝温度对纤维性能的影响

Table 3 Effect of spinning temperature on properties of fiber

$t/^\circ\text{C}$	Linear density/ dtex	Elongation at break (%)	Relative tenacity/ (cN · dtex ⁻¹)	Crystallizability	f_s	Specific resistance/ (10 ⁹ Ω · cm)	Moisture (%)
240	3.67	152.2	1.70	43.7	0.56	38	1.37
250	3.66	168.1	1.70	41.9	0.53	19	1.35
260	3.74	163.3	1.66	40.3	0.49	14	1.45

表 4 纺丝速度对纤维性能的影响

Table 4 Effect of spinning speed on properties of fiber

Spinning speed/ (m · min ⁻¹)	Linear density/ dtex	Elongation at break (%)	Relative tenacity/ (cN · dtex ⁻¹)	Crystallizability	f_s	Specific resistance/ (10 ⁹ Ω · cm)	Moisture (%)
2 400	4.01	155.0	1.32	40.8	0.50	6.1	1.31
1 800	3.67	152.2	1.70	43.7	0.56	38	1.37
3 200	3.62	126.7	1.71	45.2	0.59	44	1.40
3 600	3.27	113.8	1.99	46.1	0.60	16	1.53

表 5 纤维纤度对纤维性能的影响

Table 5 Effect of linear density on properties of fiber

Pump flux/ (g · min ⁻¹)	Linear density/ dtex	Elongation at break (%)	Relative tenacity/ (cN · dtex ⁻¹)	Crystallizability	f_s	Specific resistance/ (10 ⁹ Ω · cm)	Moisture (%)
15	2.69	132.4	1.77	46.6	0.61	2.7	1.57
18	3.15	149.2	1.70	45.3	0.58	3.6	1.43
21	3.67	152.2	1.70	43.7	0.56	3.8	1.37
25	4.37	144.4	1.65	39.8	0.49	17	1.36

表 6 各种染料上染率

Table 6 Dyeing absorbance of dyes

Fibers	Absorbance of dyes (%)					
	Disperse red H-BGL	Disperse blue 2BLY	Disperse black H2BL	Cationic SD blue	Acid red A4	Reactive orange KN5R
PP fiber	27.7	26.4	31.2	3.1	7.7	3.5
Modified PP fiber (No dyeing auxiliary)	72.1	74.5	70.7	30.3	55.8	6.5
Modified PP fiber (3% dyeing auxiliary)	79.7	81.0	80.6	36.5	62.1	8.8

性,共混后使聚丙烯结晶度降低,无定型区增加,使得纤维中存在大量的裂隙,染料容易向纤维内部扩散并附着;此外,共混体系中 HCDP 带有阳离子染料可染基团,而 PA6 带有酸性染料可染基团,因此 HCDP 和 PA6 的引入提供了可与染料分子结合的染座,可以有效改善阳离子染料和酸性染料对改性聚丙烯纤维的染色性能。

使用染色助剂(匀染剂)的目的在于减缓上染速度,以利于染料分子向纤维内部渗透,提高染色的均匀性和牢度。不使用匀染剂时,上染速度虽快,但因染料分子难以进入纤维内部,仅附着于纤维表面,所以染色牢度不好;加入匀染剂后,上染率提高相当明显。由表 6 可知,改性聚丙烯纤维更适合用分散染料染色,而酸性染料和阳离子染料对改性纤维的上染率也有明显提高,但不适用于活性染料染色。

3 结 论

(1) 以 PP-g-(MAH-co-St)作为相容剂与 PP、HCDP、PA6 共混后纺丝,此共混体系具有良好的相容性,可以实现高速条件下纺丝。共混体系 $m(\text{PP}) : m(\text{HCDP}) : m(\text{PP-g-(MAH-co-St)}) : m(\text{PA6})$ 为 90 : 4 : 2 : 4 时,最高纺丝速度达到 3 600 m/min,并且改性后纤维的相对强度无明显下降,能够满足实际使用的要求。最佳纺丝温度为 240~245 °C。

(2) 随着纺丝温度降低、纺丝速度增大和纤维纤度降低,改性聚丙烯纤维强度增大,伸长率减小,体积比电阻也有减小的趋势,抗静电性能提高。改性聚丙烯纤维体积比电阻可达到 10⁹~10¹⁰数量级,明显优于纯聚丙烯纤维(10¹⁴数量级),并且其吸湿率达到 1.5%左右,比纯聚丙烯纤维(吸湿率几乎为零)有很大提高,纤维的抗静电性能得到明显改善。

(3) 改性聚丙烯纤维可以用分散染料染成深色,酸性染料和阳离子染料对改性纤维的染色能力也有明显提高,但不适用于活性染料染色。

参 考 文 献:

- [1] 张留成. 高分子材料导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 152-154.
- [2] 陈 稀, 黄象安. 化学纤维实验与教程[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1988. 176-251.
- [3] 许赤峰, 郑利民. 酸性可染丙纶染色工艺的探讨[J]. 中国纺织大学学报, 1998, 24(5): 104-106.
- [4] 宋国君, 任长娟, 吕翠莲, 等. PP-g-MAH 原位反应增容 PP/PA6 共混纤维的研究[J]. 塑料科技, 1995, (2): 9-12.
- [5] 吴立峰. 合成纤维着色技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996. 187-188.
- [6] 董攀之. 聚丙烯切片流变性能研究[J]. 金山化纤, 1995, 14(1): 1-4.
- [7] Jinan C, Kikutant T, Takaku A. Nonisothermal orientation-induced crystallization in melt spinning of polypropylene[J]. J Appl Polym Sci, 1989, 6(37): 2 633-2 697.