

文章编号:1005-4014(2005)01-0046-04

# 用聚氨酯对聚丙烯纤维共混改性<sup>\*</sup>

王双睿,徐德增,杨恩宁

(大连轻工业学院 化工与材料学院,辽宁 大连 116034)

**关键词:**共混改性;纤维;聚丙烯纤维;聚氨酯**摘要:**通过用共混聚氨酯对聚丙烯纤维改性的实验研究,制备出适用于共混两组分的相容剂为聚丙烯/聚氨酯的接枝物(PP-g-PU),并通过红外光谱(FTIR)分析,确定了共混组分比例对聚丙烯纤维的增强改性效果:当聚氨酯(PU)加入量(质量比例)为4%时,共混聚丙烯(PP)纤维的流变性、可纺性、断裂强度最好。**中图分类号:**TQ342.62 **文献标识码:**A

## Blended modification of polypropylene fiber by using polyurethane

WANG Shuang-ru, XU De-zeng, Yang En-ning

(School of Chemistry Engineering &amp; Material, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

**Key words:** blended modification; fibre; polypropylene fiber; polyurethane**Abstract:** Though experimental investigation for the blended modification of polypropylene with polyurethane, we obtained the compatibilizer of PP-g-PU. In order to enhance the modification effect, suitable proportion of blending ingredients were determined by using FTIR. It reveals that co-polypropylene fiber achieves the best rheological behavior, spinning capability, and rupture strength at the proportion of 4% of PU in mass.

聚丙烯(PP)是由丙烯单体聚合而成的一种热塑性通用高分子化学材料,等规聚丙烯比重轻、无毒性、易加工、力学性能好等优异性能,是化学纤维及复合材料的重要原料<sup>[1]</sup>。但是由于等规聚丙烯本身结构原因,纯聚丙烯纤维也存在一些致命弱点:不含活性官能团、染色性差、断裂强度不高、回弹性差、手感硬、吸湿性和抗静电性差,等。从而大大限制了它在服用纤维和工业丝等方面的应用范围和效果。

人们为了提高聚丙烯纤维的应用性能,不断进行物理和化学改性研究<sup>[2~7]</sup>,取得了一定的成绩,使得聚丙烯纤维的可染、可纺、阻燃性及其他特殊性能大大提高。但是,作为纤维最主要物理性能的断裂强度的改善,目前国内国际上的研究还远远不够。与其他聚丙烯纤维的改性相比,这方面的研究工作应该更深入进行。以往为提高聚丙烯纤维的机械强度,人们只是在纺丝工艺中寻求解决方法,即多级拉伸法<sup>[8]</sup>,这种方法能在一定程度上提高聚丙烯纤维的断裂强度。但是,在分

子结构的微观层次上的研究和讨论则远远不够。

共混改性的研究方法是较有实际成效的改性方法,加入的共混组分即可达到组成的变化,又可达到化学结构的变化,是目前高分子材料研究的新趋势。本文即是在此领域所做的研究,而所用的共混聚氨酯PU的方法对聚丙烯PP进行增强改性是目前国内、外还不曾报道的新思路和新方法。通过本文的研究发现,加入纤维级聚氨酯料可以有效地对聚丙烯纤维进行强度改进。

## 1 试 验

### 1.1 PP-g-PU 接枝反应

#### 1.1.1 原 料

马来酸酐化聚丙烯(MPP):南京聚隆化学工业公司;聚氨酯(切粒,纤维级):沈阳化工学院;过氧化苯甲酰(BPO):广州市新港化工厂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):天津市华东试剂厂,分析纯;二甲苯:郑州市化学试剂厂。

\* 收稿日期:2004-12-09

作者简介:王双睿(1972~),男,硕士研究生。

### 1.1.2 接枝反应

将 PU 热溶于二甲苯中;将一定比例的 MPP 加入并持续搅拌,待 MPP 完全溶解后将 BPO 加入体系中,并补加 MPP。反应后的溶液用 DMF 进行抽提,得到的产物为白色粉末。

### 1.1.3 产物的表征

用美国产 Spectrum One-β 型傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 对产物进行组成分析,进以表征接枝物的存在。

## 1.2 PP/PU 共混挤出

### 1.2.1 原料

聚丙烯(切粒,纤维级):大连石化集团有机合成厂;聚氨酯(切粒,纤维级):沈阳化工学院;PP-g-PU 接枝物:自制。

### 1.2.2 PP/PU 共混挤出/拉伸

将单螺杆挤出机设定至工艺温度和工艺转速,把加入了 PP-g-PU 接枝物的聚丙烯和聚氨酯切粒混合后加入挤出机进行共混挤出,得到 PP 的共混改性纤维的初生纤维 (UDY)。将 UDY 丝进行热拉伸,拉伸倍数为 3~6 倍,得到改性 PP 的拉伸丝。

### 1.2.3 PP/PU 共混纤维的性能测试

用 YG024 III 型单纱强力机进行拉伸强度测试;用日本岛津公司的 CFT-500 型流变仪进行流变性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PP-g-PU 接枝物的 FTIR 分析

如图 1,将原有的 MPP(图 1 中上部谱线)和后来实验制得的接枝物(图 1 中下部谱线)分别进行红外光谱对比分析,有如下不同点:MPP 在 1 800、1 742  $\text{cm}^{-1}$  两处的特征峰在 PP-g-PU 的红外光谱图不可看到;而在 PP-g-PU 的红外光谱图中出现了如下新峰 1 731、1 703、3 415、1 617、1 535、1 221  $\text{cm}^{-1}$ 。

MPP 的酸酐环在 1 800、1 742  $\text{cm}^{-1}$  两处是两个羟基振动偶合双峰,这是 MPP 的特征吸收峰<sup>[9]</sup>。对应接枝物 PP-g-PU 的红外光谱图可见,

在 1 731、1 703  $\text{cm}^{-1}$  两处出现两个新峰,这是开环的 MA 形成的酯键  $\text{C}=\text{O}$  的吸收峰,这个吸收峰较 MA 环的特征吸收峰向低波数发生位移,证明是 MA 开环,与聚氨酯发生接枝反应,生成新的化学键<sup>[10]</sup>。

在接枝物 PP-g-PU 的红外光谱图中,3 415  $\text{cm}^{-1}$  处出现的新峰是酰胺中 N—H 的伸缩振动,吸收带增宽是因为 PU 结构中形成氢键的原因。1 617  $\text{cm}^{-1}$  处的新峰是酰胺中的  $\text{C}=\text{O}$  吸收;1 221  $\text{cm}^{-1}$  处的新峰是酰胺中的 C—N 伸缩振动;1 535  $\text{cm}^{-1}$  处的新峰是酰胺中的 N—H 弯曲振动。上述的 4 个新峰均为 PU 的特征吸收峰,由此可证明了 PU 链接在了 MPP 打开的 MA 基团上,形成了接枝物 PP-g-PU。

### 2.2 PP-g-PU 接枝物的反应方程式

聚丙烯与聚氨酯的接枝物实际是以马来酸酐化聚丙烯 MPP 为基体进行的接枝反应,严格来说应写成 MPP-g-PU。但是由于其接枝率较低<sup>[11]</sup>,并且 MPP 也是对 PP 与其他极性聚合物共混时起相容作用的<sup>[12,13]</sup>,所以写成 PP-g-PU。

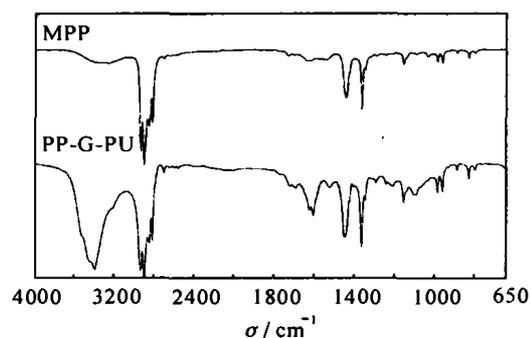
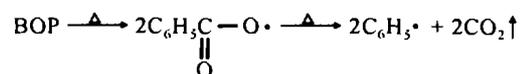


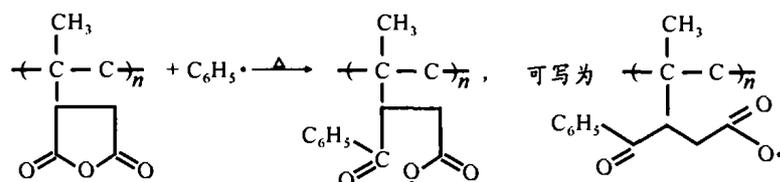
图 1 PP-g-PU 接枝物的红外光谱图

接枝反应是利用自由基反应原理,在聚氨酯主链的碳上抽氢,再将 MPP 的 MA 激活而开环,这样在一定条件下两个活泼基键合,从而使 PU 链接到 MPP 上,具体方程和步骤如下:

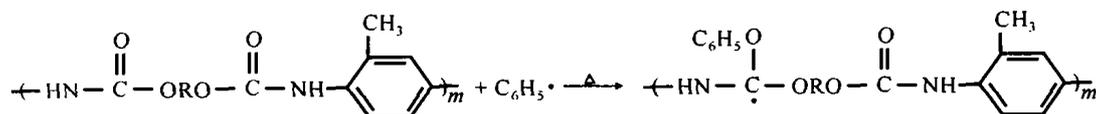
BPO 分解、引发:



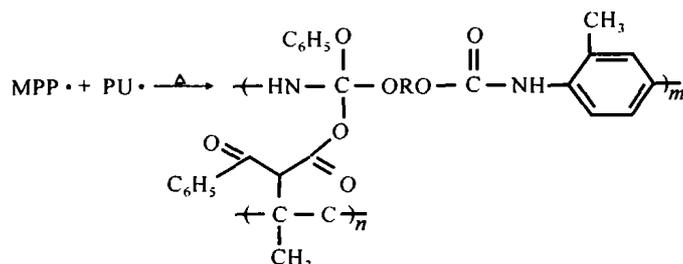
MPP 自由基开环引发:



PU(TDI类)自由基引发:



接枝:



### 2.3 PP/PU 共混物流变性分析

聚合物的流变性反应的是其形变和流动的性能,通过研究共混物的流变性,对于深刻了解其加工过程的流变行为和规律,选定合理的加工工艺,获得性能良好的产品等都具有重要的意义。

共混物按 PU 的质量含量不同分为 0%、2%、4%、6%、8% 几个组分。不同的剪切压力对应不同的流量,经计算<sup>[14]</sup>得到其流动曲线如图 2。

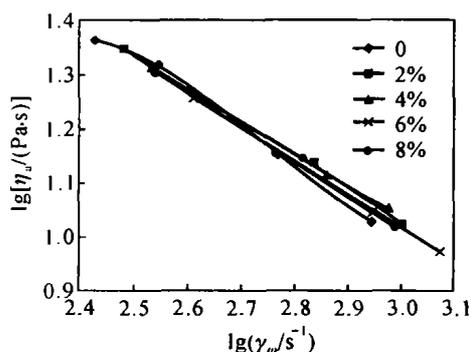


图 2 PP/PU 共混物  $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}_w$  曲线图

由图 2 可见,PP/PU 共混物在一定的剪切速率( $\dot{\gamma}_w$ )下表现出典型的切力变稀的特性(也称为假塑性),并且是处于非牛顿区的流动行为,即 0%~8% 的配比共混物是处于可加工范围内的。在相同的剪切速率下,PP 的表现粘度( $\eta_a$ )最大,随着 PU 共混比的增大,共混物的粘度下降。从图 3 可看到,随着 PU 含量的增大,非牛顿指数  $n$  也是逐渐增大的,在 4% 处有一个极大值,之后仍呈增大的趋势。这是由于 PP 的分子对称性比 PU 好得多,并且链结构是柔性主链;而 PU 主链是柔性链和刚性链相互嵌段。所以纯 PP 材料的  $n$  最小,当 PU 含量变大, $n$  值也随之变大。并且

共混物的流动性能是较好的,适于进行流动加工。

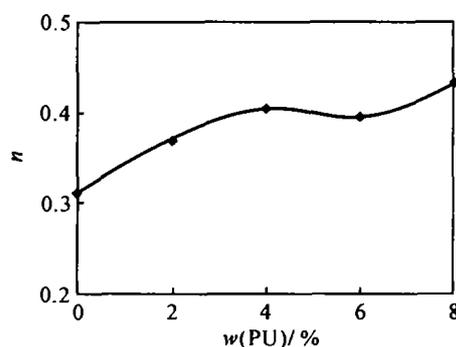


图 3 PP/PU 共混物非牛顿指数与 PU 质量分数的关系曲线图

### 2.4 PP/PU 共混纤维分析

以 PP-g-PU 作相容剂,将 PP/PU 以一定混合比混合,用单螺杆挤出机进行共混纺丝,考察用 PU 进行共混改性后的 PP 纤维的纺丝情况和性能。

#### 2.4.1 PP/PU 共混纤维可纺性分析

熔纺纤维的可纺性一般意味着能形成纤维,即适于制造成纤维的意思,其实质是指流体承受稳定的拉伸操作所具有的变形能力,即流体在拉伸作用下形成细长丝条的能力。各组分的可纺性对比情况见表 1。

表 1 PU% 各组分的可纺性分析表

PU%	丝条状况	可纺性
0	稳态连续	好
2	稳态连续	好
4	稳态连续	好
6	非稳态连续	不好
8	液滴断裂	差

由表 1 可见,在 PU 的配比量不超过 4% 时,熔体细流能保持正常的纺丝条件,这是成纤聚合物的必要条件。而超过了则不利于稳态纺丝。当

混合比过大(如 8%)时,在纤维的径向上,PU 是作为一种杂质存在,极大地破坏了 PP 纤维的结构,应引起内聚破坏,所以可纺性变差。

#### 2.4.2 PP/PU 共混纤维断裂强度分析

将共混纤维按照 UDY-DT 的加工路线进行后加工,然后考察牵伸丝的断裂强度,如图 4。

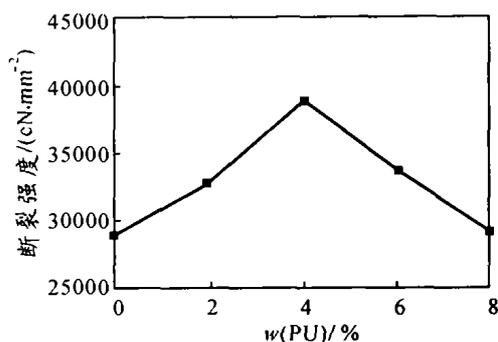


图 4 PP/PU 共混纤维断裂强度曲线图

由图 4 可见,共混纤维的断裂强度先随 PU 含量的增大而增大,至 4% 时达到最大的断裂强度(单位:cN/mm<sup>2</sup>);之后随着 PU 含量再增大而减小。

按照“相似相容”原理<sup>[15]</sup>,聚氨酯和聚丙烯的溶解度参数相近,是可以进行相容共混的。而 PP 主链较比 PU 链的规整性好得多,结晶度也高。单从结晶与强度的关系看,PP 作为很高结晶度的聚合物,其强度却不很高。共混加入的 PU 不利于 PP 提高其结晶度,但是可能改变了初生纤维的取向度,并伴随着极性键的加入和氢键的生成,从高聚物的破坏和理论强度方面来看,加入的柔性链和其极性基团,既降低了化学键和氢键的破坏,又阻碍了分子间的滑脱,从而起到了增强的作用。

### 3 结 论

(1)用 MPP 与 PU 通过自由基反应可生成 PP-g-PU 接枝共聚物。

(2)用一定配比的 PP 与 PU 进行共混改性,可有效地提高 PP 的断裂强度,其中,当 PU 的质量比例为 4% 时,增强的改性效果最好。

#### 参考文献:

[1] 林敏怡, 郭国铭. 丙纶高强丝的生产及应用[J]. 广东化纤, 1997, 12(2): 39-43.

- [2] 沈新元, 吴向东, 郭 静, 等. 高分子材料加工原理 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2000. 3-6.
- [3] RJEBA A., LETARTE S., TAJOUNTE L. Polypropylene natural aging studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2000, 107(3): 221-230.
- [4] KWANG-PILL L., HAE-JEONG K., DUCK-LAE J., et al. Adsorption behavior of urokinase by the polypropylene film with amine, hydroxylamine and polyol groups [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 60(3): 473-482.
- [5] STAKNE K., SMOLE M S., KLEINSCHKE K S., et al. Characterisation of modified polypropylene fibres [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(10): 2167-2169.
- [6] 傅和青, 黄 洪, 陈焕钦. 改性聚丙烯纤维研究进展 [J]. 合成纤维工业, 2003, 26(6): 39-41.
- [7] ZUIDERDUIN W C J., WESTZAAN C., HALAS J., et al. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles [J]. Polymer, 2003, 45: 261-275.
- [8] BETTINI S H P., AGNELLI J. Evaluation of methods used for analyzing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing [J]. Polymer Testing, 2000, 19(3): 3-15.
- [9] 王连军, 姚荣兴. 粗旦丙纶强力丝的生产初探 [J]. 合成纤维, 2004, 27(2): 29-30.
- [10] 孟令义, 何永炳. 有机光谱分析 [M]. 武昌: 武汉大学出版社, 1997. 21-29.
- [11] 刘治球. 聚丙烯接枝聚氨酯的合成、表征及微观结构研究 [D]. 广州: 中山大学化学与化学工程学院, 2001.
- [12] 薛 锋, 潘 雁, 傅伟文. 马来酸酐功能化聚丙烯的研究进展 [J]. 广州化学, 2002, 27(4): 52-56.
- [13] 徐 鼎, 史铁钧, 吴德峰. 聚丙烯的接枝改性及其进展 [J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(5): 57-60.
- [14] 王立岩, 郭 静. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料流变性能及抗紫外性能的研究 [J]. 大连轻工业学院学报, 2004, 23(2): 136-139.
- [15] 王双睿, 张 博. 影响海岛法纺 PET 超细纤维剥离性的因素 [J]. 聚酯工业, 2003, 16(3): 29-31.