自然世有用聚丙烯红维加进展

刘 越1,王安平2

(1.山东省化学纤维研究所,山东 潍坊 261031;2.山东纺织职业学院,山东 潍坊 260000)

摘 要:介绍了由于聚丙烯纤维产品在非织造布中的应用一直保持高速发展态势的情况,分析了聚丙烯纤维得以发展的动因,指出了只有不断开发聚丙烯纤维新产品,才能使聚丙烯在非织造布领域得到广泛的应用。

关键词:非织造布:聚丙烯纤维;技术进展

中图分类号: TQ342.62 文献标识码: A 文章编号: 1005-2054(2003)03-0030-04

1 概述

自从 1957 年 Montecatini 公司开始聚丙烯的 工业化生产以来,聚丙烯纤维就以其原料来源丰 富、性优价廉而得到广泛应用,并且多年以来一直 以惊人的速度不断拓展着其应用领域,即使是在 2001 年全球性化学纤维工业总体不景气的背景 下,聚丙烯纤维仍然有上佳的表现(其产量情况见表 1)^[1]。从表 1 中可以看出,聚酯 1%的产量增长率仅仅是由于中国 21%的单一高速发展所带动,而聚烯烃纤维(其中聚丙烯占 95%以上)除美、加两国有 8%的降低外,其余地区、国家都有不同程度的增加。

表 1 全球 2001 年合成纤维产量

(kt)

795 171	聚酯纤维			聚烯烃纤维1			聚酰胺纤维			聚丙烯腈纤维		
项目	2000	2001	± %	2000	2001	± %	2000	2001	± %	2000	2001	± %
西欧2	1 421	1 281	- 10	1 598	1 596	±0	697	619	- 11	841	807	- 4
东欧	250	244	-2	159	180	+ 13	221	216	-2	113	91	- 19
美/加	1 733	1 389	- 19	1 528	1 407	- 8	1 310	1 119	- 15	154	137	- 11
拉美	723	667	- 8	343	351	+2	199	169	15	220	202	- 8
中国	5 242	6 325	+ 21	860	914	+6	390	406	+6	488	519	+ 6
台灣	2 570	2 422	-6	148	151	+ 2	436	419	-4	106	126	+ 19
韩国	2 216	2 029	- 8	91	106	+ 16	298	239	- 20	119	76	- 36
日本	665	628	-6	186	188	+ 1	186	171	- 8	382	370	- 3
其他3	4 253	4 251	± 0	882	924	+ 5	326	303	-7	248	227	- 8
总计	19 071	19 244	+ 1	5 796	5 815	± 0	4 063	3 660	- 10	2 670	2 555	- 4

注:数据来源于美国华盛顿 Fiber Organon, 2002, No. 6。

其中1.包括膜纤维/带材;2.包括土耳其;3.包括亚洲、非洲及澳大利亚。

在聚丙烯纤维的各种应用领域中,应用于非 织造布行业的市场情况无疑是最为引人注目的, 这不仅是由于聚丙烯纤维本身的特性及其技术的 不断进步,还得益于聚丙烯非织造布具有较高的 性价比、市场环境及新产品的不断开发。

2 聚丙烯纤维在非织造布中的应用

收稿日期:2003-03-17

作者简介:刘越(1965-),男,主要从事纤维材料改性研究工作,高级工程师。

从结构来看,由于聚丙烯结构中携带甲基基团的 叔碳原子最易受到自由基的攻击,因而聚丙烯纤 维对光氧化较为敏感易发生降解,并且热的影响 可以加速这一降解过程。加之聚丙烯纤维具有染 色性差等特性,因此其在服用领域方面没有得到 多大发展。但是对于如医卫用布、产业用土工布 等非织造布领域因为应用上的特点,对其显出更 大的宽容性,从短纤针刺、一步及多步法成网、纺 粘法、熔喷法到 SMS、SMMS 等各种生产工艺,加 工出众多为社会各领域所接受的产品。聚丙烯非 织造布一直以令人吃惊的高速度蓬勃地发展着,如在非织造布最为发达的西欧市场,该地区大约有 130 家生产商,2000 年非织造布产量比 1999年增加了 13%,达 103 万 t (2.58 亿 m²),在其所使用的各种原料中,聚丙烯纤维占到 46%,其西欧非织造布用原料消耗情况见表 2 所示。从日本纺粘非织造布市场情况看,2000 年达 9 万余 t 的纺粘非织造布产量中,以聚丙烯纤维为原料的 竟占了 55%的份额(表 3)。

表 2 2000 年西歇非织造布用原材料消耗

项目	消耗量/kt	比率/%
豪丙烯纤维	472	46
東離	226	22
双组份纤维	31	3
錦纶	10	1
粘胶纤维	92	9
其他化纤	62	6
木浆	113	11
天然纤维	10	1
矿物纤维	10	1
总计	1 020	100

表 3 2000 年日本纺粘非织造布原材料的消耗情况

項 目	消耗量/t	比率/%
聚丙烯纤维	50 765	55
聚酯纤维	32 305	35
偏纶纤维	3 692	4
铜氨纤维	3 692	4
粘胶纤维	1 846	2
总计	92 300	100

3 应用于非织造布的聚丙烯纤维发展动因

应用于非织造布行业的聚丙烯纤维得到迅猛发展是有其基础的,主要表现在以下几个方面。

3.1 技术进步是非织造布用聚丙烯纤维发展的 基础

非织造布用聚丙烯纤维的迅猛发展,得益于 技术的不断进步,包括聚合用催化剂、聚合技术、 纤维功能性添加剂等等的不断创新。

3.1.1 ZN催化剂不断推陈出新

从 1953 年德国科学家 K. Ziegler 发明低温聚 乙烯聚合用金属催化剂,加之意大利科学家 G. Natta 研究的结果,齐格勒—钠塔(ZN)催化剂目前已发展到第五代新型催化剂,而发展的结果不仅仅是催化活性由 PP:催化剂 = 15kg:1g 提高到 PP:催化剂 = 100kg:1g,等规度指数由 90%变为 99%,而且聚合物的性能也有了较大改善,所有这

些都为聚丙烯纤维的持续发展提供了动力。

3.1.2 茂金属催化剂的应用

聚丙烯原料的生产中,对其品质的改善方面 最为明显的要数新型茂金属催化剂的应用。

1980年,Kaminsky和 Sinn 发现茂金属络合物双环戊二烯基二氯化锆在乙烯聚合中表现出极高的活性。1985年 Hoechst 公司开始了茂金属催化剂的研究,经过 10 多年的探索,制得的桥式双基锆结构催化剂在聚丙烯产品的相对分子量和催化活性方面第一次达到了工业化使用要求。1997年 Hoechst 公司与 BASF 公司的 PP 活性剂生产商合并为新的公司—Targor 公司,其产品(m-iPP)使用"Metocen"商标。

ZN-催化剂属非均相多晶格型,由于每一晶格活性中心会催化形成不同分子量及不同立构规整性的分子,因此最后的聚合物实际是包含一系列不同分子量及不同规整度的混合产品,某些甚至含有高达6%~7%的无规聚丙烯。

而茂金属催化剂是单晶格型,它只有一个催化中心,它所形成的聚丙烯分子几乎是同一分子量及立构规整性结构的纯(>99.5%)品种,其产品与 ZN 型催化聚丙烯具有截然不同的性能。

首先,m-iPP具有较窄的分子量分布(Mw/Mn=2.5)和较低含量的低聚物及无规聚丙烯,拉伸粘度低(表 4)^[2],其熔体具有良好的拉伸性。因此,可生产细旦、薄型的非织造布,特别窄的分子量分布可使其分子链具有较高的取向度,从而可使生产的纤维具有较高的强度。

表 4 MetoceneQ50249 与 ZN-PP 性能对比

指标	Q50249	ZN—PP	
结构特征			
MFR/(g/10min)	30	25	
熔体温度/C	145	163	
X.S/(%wt)	0.5	4.0	
I. V. /(dl/g)	1.1	1.3	
PI	2	2.4	
Mw/Mn	2.03	4,66	
Mn/(g/mol)	89 000	37 800	
Mw/(g/mol)	180 700	176 200	
Mz/(g/mol)	292 000	351 500	
纺丝实验			
纺丝孔径/mm	0.6	0.6	
泵供量/(g/min)	1	1	
喷丝头温度 /C	250	250	
车速/(m/min)	2 700	2 700	
纤度/dtex	3.8	3.8	
强度/(cN/tex)	32	21	
伸长/%	125	180	

其次,由于茂金属对氢原子的高控制能力可

第 11 卷第 3 期

使聚合物具有较好的流动性,这样就可以省去 ZN催化聚丙烯加工时用过氧化物来降解聚合物 的工序,特别适用于熔喷法非织造布。

第三是茂金属催化聚丙烯其挥发性物质和低分子量残渣的含量较低,从而可制得具有良好手感的纤维。而且,一般的 m-iPP 呈现出较低的蜂熔点(通过使用不同的茂金属催化剂,可以制出熔点在 130℃~160℃间的不同 m-iPP,其 Tm较 ZN 型低 15℃),可以提高它与 PE、聚丙烯共聚物等低熔点聚合物共混的可能性。

正因为有上述众多优点,m-iPP将成为聚丙烯工业未来发展的焦点所在。

3.1.3 纤维共混改性技术的应用

从多年的探索实践来看,采用功能性添加剂进行聚丙烯纤维的共混改性,可以说是最经济高效的差别化途径。即在保证聚丙烯纤维使用性能的前提下,纺丝加工时共混以功能添加剂,从而赋予纤维新的功能并由此拓宽其应用领域。这方面的研究已经取得了很大的进展,如 Cytecs 工艺公司生产的(通过美国 FDA 认可)低聚三氮杂苯类结构高分子量组胺稳定剂(HALS)CyasorbUV-3346、CyasorbUV-3529,可以很好地保护聚丙烯纤维,大大降低紫外线降解的影响^[3];可染性方

面,比利时纺织研究中心的 Chromatex 添加剂以及国内山东省化学纤维研究所开发的新型 PP 可染添加剂都较好地突破了聚丙烯纤维不可染的鸿沟,做到了聚丙烯纤维可以同其他合成纤维一样地按传统工艺进行染色加工。而此前的着色聚丙烯纤维,只能是通过色母粒熔体着色工艺完成,但实际上该方式存在着颜色变换时间及原材料的消耗问题,除非一定批量的生产才具经济性;另外,开发的一种聚丙烯纤维用抗静电剂可将纤维静电指标降低7个数量级;除此而外,耐高温添加剂在聚丙烯非织造布领域也有实际的应用,如德国 Ecofil 有限公司推出的耐高温聚丙烯 TROL 可以承受高达 255℃的加工温度(较常规 PP 高80℃)。所有这些无不赋予其巨大的应用潜力。

3.2 生态性的聚丙烯纤维符合现代化纤工业发 展趋势

聚丙烯纤维得以迅速发展的原因,不但取决于其性能的不断完善,更重要的是聚丙烯纤维是一种生产能耗低和环境友善性或者说最为生态所接受的合成纤维材料(表 5)^[5]。加之聚丙烯废弃产品回收技术的不断完善,都为其可持续性发展提供了更大的保证。

	ऋ ३					
項目	资源消耗量	生产能耗	相对耗水量	75-1-17 Ats BK and	****	
9 11	/(t 石油/t 纤维)	/(MJ/kg 纤维)	/(t水/t纤维)	对环境影响	资源竞争力	
涤纶	100	100	100	100	强	
锦纶	163	148	105	中	次强	
腈纶	151	165	135	大	弱	
豪丙烯纤维	86	57	25	小	最强	
at t- mile	木材 5.6m³/t	111	300	大	Ab ===	
粘胶 	棉短绒 1.4t/t				较弱	

表 5 几种合成纤维资源相对消耗及竞争力对比

注:以上数据为以涤纶为 100 的相对数。

3.3 新品种的开发与应用加速进一步的发展

聚丙烯纤维除了大量单独应用于非织造布产品外,还与其它纤维结合开发出新功能性产品。如 Sanelink 公司采用 50/50 比例的亚麻/PP 混合经热压加工成汽车衬里毯,与传统材料相比,总重量减轻 20%,但却具有更高的撕裂强力;美国公司采用纺粘 PP 与纯棉纤网 C 复合形成 2 层(C/PP,两者比例可以不同)或 3 层(C/PP/C)的复合结构产品,它不但具有与棉针织物及水刺织物类似的手感,而且还具有极好的断裂强力及伸长性,非常适合于卫生用品的加工;印度使用椰子壳纤

维与 PP 混合后经针刺加工生产非织造布纤维板 及乳胶泡沫板等,也取得了较好的社会效益及经济效益。

4 结论

从聚丙烯纤维的发展历程看,我们可以得出如下结论:聚丙烯纤维的发展得益于非织造布产品的大量应用,而聚丙烯纤维的创新反过来又促进了非织造布产品的发展,包括不断推陈出新的 ZN 型聚合用催化剂、茂金属催化剂以及各种 PP 功能改性添加剂的应用。当然,聚丙烯纤维所表现出的生态可持续性也为其将来的巨大发展提供

了可靠的保障。■

参考文献:

- [1] Textile fiber world production 2001, C.F.I., 52(4):211.
- [2] P. Herben, A. Lonardo. Adding value to the PP textile industry: the Metocene way, C.F.I., 52(5):318~319.
- [3] J. M. Eng, S. B. Samuels, I. Vulic, Developments in UV Stabilization of PP Fibers. C.F.I., 48(6):514~517.
- [4] 刘越,徐发欣,张新民.抗静电可染棉型 PP 短纤维的研制 [J].合成纤维工业,1995,18(1):1~5.
- [5] 曲宗禄,姜化文.化学纤维的竞争力分析及前景[J].合成纤维工业,1995.18(1):33~39.

Development of Polypropylene Fiber Used in Nonwovens

LIU Yue, WANG An-ping

(Shandong Chemical Fiber Research Institute)

Abstract: The application of polypropylene fiber in nonwovens is developed quickly. The development reason of polypropylene is analyzed. The writer pointed that polypropylene fiber will be used in the field of nonwovens expansively by developing new product.

2004 年《毛纺科技》征订启事

《毛纺科技》杂志创刊于 1973 年,由中国纺织工业协会主管,中国纺织信息中心和北京毛纺织科学研究所主办,全国毛纺织科技信息中心《毛纺科技》编辑部编辑出版,是毛纺工业系统的全国性专业技术刊物。本刊为纺织工业类的全国中文核心期刊,己人编《中国学术期刊(光盘版)》、"中国期刊网"和"万方数据数字化期刊群",并获中国纺织总会优秀期刊奖、《CAJ-CD规范》执行优秀奖等殊荣。

本刊立足于为读者服务、为企业服务的宗旨,主要报导毛纺织染及相关专业的学术论文、科研报告及成果,毛纺工业的新工艺、新设备、新技术、新产品,国内外毛纺织染科技动向,引进设备的消化吸收,以及企业的技术经济分析和质量管理等。内容涉及到毛精纺、毛粗纺、毛针织等领域,分为毛纺原料及初加工、梳毛及纺纱、织造工艺、染整工艺、产品开发、综合报导、技术革新及国内外动态等栏目。面向国内毛纺织、毛针织、服装等企业的广大专业技术人员,科研院所、大专院校的科研人中及各种层次的读者。

创刊 30 年以来,《毛纺科技》一直受到各界的关注和支持,在促进我国毛纺工业的科技进步,推动国内外新技术的交流与推广,加强各级领导的宏观决策能力,增强企业的活力和市场竞争力,创造社会效益和经济效益等方面起到了很好的作用,受到广大读者的好评。

《毛纺科技》为大 16 开 64 页,自 2004 年起改为月刊出版。刊号为 ISSN1003 - 1456/CN11 - 2386/TS,国内外公开发行。国内统一报刊邮发代号为 2 - 195,每期定价 8 元,全年 12 期 96 元。 欢迎读者通过全国各地邮局订阅,也可在本刊编辑部办理邮购。

联系人:侯经初

地 址:北京市朝阳区延静里中街 3 号主楼 6 层 605 室《毛纺科技》编辑部

邮 编:100025 电 话:010-65913844 010-65017776/78-8034

传 真:010-65913844 E-mail:mfkj333@sina.com.cn