

光敏变色聚丙烯纤维的研究

冯社永 倪恨美 梁春梅 顾利霞
(中国纺织大学材料学院 上海 200051)

摘 要

本文采用共混熔融纺丝法比较成功地制得了两种具有良好光致变色能力的光敏变色聚丙烯纤维:经阳光照射后,一种由白色变为蓝色,另一种由黄色变为绿色。文章探索了它们的纺丝及拉伸工艺条件,研究了光敏剂的不同加入量对于纤维变色性能、力学性能以及其结构的影响。并测试了该纤维的耐皂洗性和光照耐久性。

关键词: 光敏变色 聚丙烯纤维 共混熔融纺丝

1 引言

光敏变色亦称光致变色,是指某些物质在一定波长的光的照射下会产生变色,而在另一种波长的光或热的作用下又会可逆地变到原来颜色的现象。自从1899年W. Markwald^[1]首次发现某些固体或液体化合物具有光致变色性质以来,光致变色技术已被广泛应用于许多领域中,如图像显示、光信息存储、可变光密度的滤光、摄影模板和光控开关等,并发挥了重要作用。

近些年来,由于生活水平的提高和科学技术的发展,人们对纤维制品功能性的追求增强了,对其颜色的要求也由实用型转向舒适型。由于光致变色现象正迎合了人们的这种消费心理,所以,光敏变色纤维材料的研究与应用便引起了人们的极大兴趣。

目前,世界许多发达国家在光敏变色纤维材料的研究和开发方面已做了大量工作,它们所取得的许多成果在实际生活中也已得到了应用^[2]。我国对于可逆变色材料方面的研究起步较晚,而有关光敏变色纤维材料的研究报告更是寥寥无几。因此,对光敏变色纤维材料进行研究和开发具有重要的理论和应用意义。为此,本文对光敏变色聚丙烯

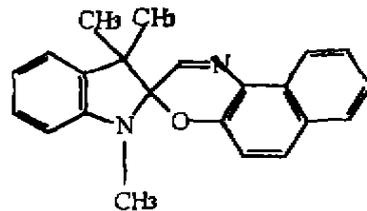
纤维的研制作了一些探索。

2 实验

2.1 原料

① Y2600T型聚丙烯切片:上海金山石油化工总公司生产

② 光致变色螺噁嗪化合物 1,3,3-三甲基螺[吲哚啉-2,3'-[3H]-萘并[2,1-b][1,4]噁嗪](简称光敏剂):自制^[3],为淡黄绿色固体,熔点 133~134℃,在 250℃ 以下不分解。当溶解在有机溶剂中,或以极细微的非晶形态均匀分散在聚合物介质中时,经阳光(紫外线)照射后能够由无色迅即变为蓝色,光照停止,又迅即恢复无色。其结构式为:



③ 黄色色母粒:由中国纺织大学树脂厂提供,其中颜料与聚丙烯的质量比为 3:7

2.2 纺丝与拉伸

纺制光敏变色聚丙烯纤维的两组样品的

组成与比例分别如表 1、2 所示,其中所列光敏剂比例是其与聚丙烯切片的质量之比。

表 1 第一组纺丝样品的组成与比例

样品号	1	2	3	4	5
聚丙烯切片质量(g)	200	200	200	200	200
光敏剂比例(%)	0	0.5	1	2	3
光敏剂质量(g)	0	1	2	4	6

表 2 第二组纺丝样品的组成与比例

样品编号	6	7	8
聚丙烯切片质量(g)	200	200	200
光敏剂质量(g)	4	4	4
色母粒与光敏剂质量比	0.3:1	0.6:1	1:1
黄色色母粒质量(g)	1.2	2.4	4

注:表 2 中光敏剂与聚丙烯切片的质量比为 2%

纺丝前,先按照每个样品的比例将所需的原料在容器中进行搅拌、摇动,使它们均匀混合。然后将样品进行纺丝。第一组和第二组样品的纺丝均在 MST C-400 小型熔融纺丝机上进行。

两组纤维的拉伸是在不同的拉伸机上进行的。第一组是在中国纺织大学化纤研究所自制双区拉伸机上进行拉伸的;第二组是在“纤维改性材料”国家重点实验室 Barmarg3013 型拉伸机上进行拉伸的。

2.3 纤维的性能测试及结构分析

纤度的测定:在缕纱测长机上卷取一定长度的纤维,称重,求得纤维的单丝纤度。

纤维力学性能的测试:在日本 AUTOGRAPH SHIMADZU AGS-500ND 力学测试仪上测试纤维的断裂强度和断裂伸长。

纤维的 DSC 实验:在 V2.01 Dupont-9900 差热分析仪上进行,升温速度 10℃/分,氮气保护,升温范围为从室温到 300℃。

X 衍射实验:在 D/MAX/B-2 型 X 射线衍射仪上进行测试,光源为 CuK α 射线(铜靶),波长 1.542 埃。

耐皂洗性实验:将第一组样品纺丝得到的 4 个样品纤维,分别卷取一定的长度,在温热的肥皂水中进行洗涤。每次持续 15 分钟,再用水清洗,自然晾干。每洗 3 次与未经皂洗的同类样品在阳光照射下比较,观察纤维

在变色效果上的变化。皂洗共进行 20 次。

光照耐久性(紫外光):把第一组样品纺丝得到的 4 个样品纤维分别卷取相同长度的丝束两个,分为 A 和 B 两组。A 组 4 束丝分别放在培养皿中,置于室外,连续接受太阳光的照射。B 组 4 束丝避光保存。每隔一段时间将两组丝置于阳光下比较变色效果。以此来评定变色纤维的光照耐久性。

3 结果与讨论

3.1 纺丝和拉伸工艺^[4]

本研究纺制了两组光敏变色纤维;第一组为白色纤维,由光敏剂与聚丙烯切片共混熔融纺丝得到,在阳光照射后能够由白色变为蓝色;第二组为黄底色纤维,由光敏剂、聚丙烯切片与黄色色母粒三元共混熔融纺丝得到,在阳光照射后由于光敏剂产生的蓝色与黄色母粒的配色效应能够由黄色变为绿色。

第一组白底色纤维的纺丝和拉伸工作共包括五个不同光敏剂含量的样品(其中 0% 光敏剂含量的样品即为纯聚丙烯纤维)。在纺丝和拉伸时,五个样品采用了完全相同的条件。其纺丝条件为:喷丝板 28 孔,卷绕速度 400 米/分,纺丝三个区域设定温度为:220℃、240℃及 240℃;其拉伸条件为:拉伸速度 150 米/分,拉伸倍数 3.0 倍,热盘温度 70℃,热板温度 100℃。从实验的情况来看,各个样品的可纺性和拉伸性能均较好,纺丝与拉伸进行得都比较顺利。

在整个纺丝和拉伸过程中,所采用的最高温度为 240℃。由于在 250℃ 以下光敏剂是不发生分解的,因此,在这样的条件下,光敏剂的变色性质不会受到影响。所以,采用这些纺丝和拉伸条件,基本达到了纺制光敏变色聚丙烯纤维的目的。

第二组黄底色变色聚丙烯纤维的纺制工作是在白底色纤维成功纺制的基础上展开的。它的纺丝工作共进行了两次。在第一次纺丝中将光敏剂投入量固定为 1%,而改变

了黄色色母粒的投入量纺制了一组纤维,发现光敏剂投入量偏少,由黄色变至绿色的变色效果不明显。于是将光敏剂投入量增加到2%,并重新设定了三个不同黄色色母粒与光敏剂比例的样品进行了第二次纺丝。

黄底色纤维的纺丝设备和条件与白底色纤维完全相同,但其拉伸则是在不同的设备上进行的。其拉伸条件为:拉伸速度140米/分,拉伸倍数3.3倍,热盘温度70℃,热板温度100℃。从这些实验数据可以看出,它们的拉伸条件与白底色纤维稍有不同,但相差不大,都是常规聚丙烯纺丝所能够采用的拉伸条件。总的实验情况表明:黄底色纤维的纺丝与拉伸进行得也比较顺利。

将第一组纺丝所得的五个纤维样品置于阳光下,可以看到,除了纯丙纶试样外,其余四个样品均立即变色:2号样品颜色稍淡,呈淡蓝色,效果不太好;3号样品呈紫色,趋蓝色,变色效果良好;4号样品和5号样品颜色相近,比3号略深些,呈紫色。通过观察变色效果,可以看出,3号样品已基本满足了纤维变色的需要。考虑到既要达到良好的变色效果,又要尽可能节省光敏剂,选择光敏剂的投放比例为1~2%是比较合理的。

对比黄底色纤维组的三个纤维样品在光照下的变色效果,可以看到:6号变色最明显,呈绿色;8号稍显绿色;7号居中,显淡绿色。由此可以看出,利用配色原理进行光敏变色纤维材料的研制,必须恰当地选择好光敏剂、色母粒以及成纤高分子聚合物的投入量之比,才能使光敏变色纤维材料达到良好的光致变色性能。

3.2 纤维的力学性能

断裂伸长和断裂强度都是表征纤维力学性能的重要指标。表3和表4分别列出了第一组的五个样品和第二组的三个样品的有关测试结果。

常规丙纶的断裂强度和断裂伸长分别在3.1~4.5cN/dtex和15~35%的范围^[4]内。

从表3可知,白底色纤维组的这两项指标都在此范围内,这说明光敏剂的适量加入对纤维的力学性能不会造成太大影响。

表3 第一组变色纤维的纤度和强伸度的测定值

样品号	1	2	3	4	5
单丝纤度(dtex)	2.63	2.66	2.68	2.59	2.64
断裂强度(cN/dtex)	3.94	4.01	3.89	3.94	4.03
断裂伸长率(%)	23.3	24.5	22.5	23.9	23.2

黄底色纤维的断裂强度数据同样证明了上述结论,但它们的断裂伸长却相对较高,这与拉伸工艺设定有关,与光敏剂的适量加入没有太大关系。

表4 第二组变色纤维的纤度和强伸度的测定值

样品号	6	7	8
单丝纤度(dtex)	2.66	2.64	2.66
断裂强度(cN/dtex)	3.05	3.13	3.19
断裂伸长率(%)	67.8	71.1	73.3

3.3 光敏剂的加入对纤维结晶性能的影响

3.3.1 DSC 实验结果

差热分析共进行了三个聚丙烯纤维样品的测试:

A. 聚丙烯; B. 聚丙烯+1%光敏剂; C. 聚丙烯+1%光敏剂+2%黄色色母粒。DSC实验的相关数据如表5所示。

表5 DSC测试结果比较

样品号	熔点(℃)	净PP热焓(J/g)
A	166.79	120.7
B	167.13	120.6
C	166.98	120.8

按照结晶理论^[5],高聚物的熔点与晶体结构的完整性及晶体的大小有关,晶体结构越完整越大,它的熔点就越高;反之,结晶存在缺陷,晶体越小,熔点就越低;如果加入的光敏剂进入晶格,必然影响结晶,导致结晶缺陷,它的熔点就会产生波动,而结晶溶解的吸收热与其结晶度有关,结晶度高则吸收热就多。从表中所列分析数据可以看出:以上三个样品的熔点和熔融吸收热十分接近,没有出现任何大的波动。由于光敏剂的加入量很少,仅为1%,所以这组数据只能表明适量光敏剂的单独加入,或与黄色色母粒的一同加

人不会引起聚丙烯纤维在熔点和熔融吸收热上有大的变动,即对聚丙烯纤维的结晶性能影响不大。但不能说明光敏剂加入量增加时的情况。依据前面纺丝实验的结果,在纺制光敏变色聚丙烯纤维时光敏剂的最佳加入比例为1~2%,在这个范围内,光敏剂的加入不会对纤维的结晶性能产生很大影响。

3.3.2 X衍射实验结果

根据高分子两相模型^[5],纤维是由晶区和非晶区组成的。采用X衍射法能够测定光敏剂的加入对纤维结晶情况的影响;小分子是进入晶区抑或是在无定形区内。如果加入的光敏剂进入晶区,图谱中的衍射峰会产生偏移。表6为第一组5个样品各自的X衍射图谱中4个衍射峰所对应的 2θ 角。

表6 第一组样品X衍射图谱中四个峰所对应的 2θ 角数据(单位:度)

衍射峰号	1	2	3	4
1号样品	14.02	16.7	18.28	21.62
2号样品	14.02	16.58	18.18	21.32
3号样品	13.76	16.4	17.98	21.3
4号样品	13.88	16.32	18.22	21.32
5号样品	13.84	16.46	18.26	21.06

由表6所列数据可以看出:随着光敏剂含量的增加,每个样品的图谱中各个衍射峰所对应的 2θ 角数值并没有发生很大的变化,基本相近。这表明光敏剂的加入并没有影响聚丙烯的晶型,因此光敏剂分子未切入晶格,而只是分散在聚丙烯纤维的无定形区。

3.4 变色纤维的耐皂洗性和光照耐久性

3.4.1 耐皂洗性能

将皂洗试样每洗3次与未皂洗的同类试样进行一次变色效果的比较,每次比较都发现它们在阳光下的变色效果都基本相同,共进行了20次皂洗,亦未见纤维的变色效果有大的变化。据此可以认为光敏变色聚丙烯纤维的耐皂洗性能良好,皂洗对纤维的变色效果不产生什么影响。

3.4.2 光照耐久性

在空气中,光敏剂极易受到氧的侵蚀而

产生衰变,从而失去光致变色能力,这是光敏变色纤维材料存在使用寿命的根本原因。对置于室外接受阳光(紫外线)连续照射的A组四束丝样每隔一段时间与避光保存的B组丝样进行一次比较,观察其变色效果的衰变时间,结果如表7所示。

表7 第一组变色纤维在连续光照下的衰变时间

样品	2号	3号	4号	5号
衰变时间	7天	10天	14天	19天

从表7可见:光敏变色纤维样品光照变色的耐久性除了与光敏剂本身的寿命有关外,还与光敏剂的浓度有很大关系:光敏剂浓度增加,样品的可视性变色寿命也愈久。

实验的结果表明:目前所纺制的光敏变色聚丙烯纤维在使用耐久性方面尚不十分理想,还不能完全满足实际的需要,如何提高光敏剂使用寿命还需要进一步研究。

4 结论

1. 采用共混熔融纺丝的方法比较成功地纺制了两种具有良好光致变色能力的光敏变色聚丙烯纤维。所采用的纺丝拉伸设备和工艺条件与常规丙纶基本相同。

2. 适量光敏剂的加入不会对聚丙烯纤维的力学性能产生大的影响,光敏变色聚丙烯纤维的力学性能满足纺织工艺的要求。

3. 适量光敏剂的加入不会对聚丙烯纤维的结晶性能产生大的影响。光敏剂在聚丙烯纤维中不切入晶格,只存在于无定形区。

4. 光敏变色聚丙烯纤维的变色效果不受皂洗影响,但变色耐久性尚不够理想,还需要进一步的研究提高。

参 考 文 献

- [1] H Durr, H Bouas-Laurent Ed. Photochromism-molecules and systems, Amsterdam Elsevier, 1990
- [2] M Edward. Amer Text Inter, 1987, 16(9): 162
- [3] Feng Sheyong, Gu Lixia. J China Text Univ (Eng. Ed.), 1997, 14(2): 6
- [4] 董纪震等. 合成纤维生产工艺学(上下册). 第二版, 纺织工业出版社, 1993
- [5] 何曼君等. 高分子物理. 复旦大学出版社, 1991

THE STUDY OF PHOTOCHROMIC POLYPROPYLENE FIBERS

Fen Sheyong Ni Henmei Liang Chunmei Gu Lixia

(College of Polymer Material Science and Technology, China Textile University)

Abstract

In this article, blend-melt-spinning was adopted to successfully spin two kinds of photochromic polypropylene fibers with nice photochromism; when irradiated with the sun light (UV light), one turned from white to blue, the other from yellow to green. Their spinning and drawing conditions were investigated. The effects of the addition of the photochromic compound of different amount on the photochromic properties, the mechanical properties and the structures of polypropylene fibers were studied. The influence of soap washing on the photochromic properties and the photochromic endurance of the photochromic polypropylene fibers were also investigated.

国内消息

FK6V-700 皮辊型加弹机的主传动改造

我厂于1994年初从无锡纺机厂购得FK6V-700皮辊型加弹机三台,该机运行两三年后,经常会出现由于主电机过热而跳闸。起初我厂的维修人员没有考虑该机型设计的不合理性,而去查电机的好坏,通风的强弱,控制系统是否正常,费了好大周折,亦没有把问题解决掉。

我厂还有三台无锡纺机厂生产的FK6M-700皮圈型加弹机,该机与皮辊型的机械传动系统、电气控制系统是一模一样的,唯一的差别是一个用的是皮圈,一个用的是皮辊。但皮圈型加弹机很少出现由于主电机过热而跳闸。由此我们想到,皮辊型加弹机跳闸是由于用了皮辊的结果,这反映到电气上,就是通过主电机的电流太大的结果。我们把两种机型的电流作了比较,结果列于下表。

	车速 (米/分)	电流(A)	
		[皮辊]	[皮圈]
空载	300	14	14
	400	21	21
压上一罗拉	400	24	22
压上一、二罗拉		32	27
压上一、二、三罗拉		36	33
压上一、二、三罗拉	500	38	34

表中电流是指三相电流中某一相电流的有效值。从上表可以看出,在空载时,相同车速情况下,电流I是一样的,可以肯定,机械传动、电气系统都

无故障,电流增加幅度的大小取决于是皮圈还是皮辊。而主电机额定功率为19.5kW 额定电流是49A,在正常工作时,某一相电流最大值为:

$$I_{\max} = 0.86I_N = 0.186 \times 49 = 40A$$

所以当一、二、三罗拉皮辊压上时(还不包括卷绕及筒管)已达38A,已接近40A,电机由于自身保护很容易跳闸。反之,皮圈型仅有35A,余量大,因而就不会出现跳闸。

总之,我们可以得出这样的结论:皮辊型加弹机经常跳闸是由于主电机额定电流大小所致,设计时放的余量不足,机械、电气均无故障。

改造方案基本上有两种:

1. 在相同车速下使电机转速升高。这就要求主电机皮带轮齿数减小或从动轮齿数增大,或两者同时加以改变。这是因为 $P=UI$, 在同样车速下,由于皮带轮齿数减小,这就会使电机转速 $n \uparrow \rightarrow$ 电枢电压 $U \uparrow$, 因为 P 不变,这就会使 $I \downarrow$ 。

2. 更换功率较大的电机。由于在相同车速下, M 不变,大电机 C_M 较大,根据 $M=C_M I$ 得出 $I \downarrow$, 还由于大功率电机达不到额定电流,发热也不会太重,效果较好。

本厂采用了第二种方案,效果较好。

(盐城化纤集团有限公司涤纶二厂加弹车间
辅 阳供稿)

欢迎订阅 1999 年度《合成纤维》