

聚丙烯纤维产品的新进展

张循海¹ 哈云利¹ 李青山^{1*} 万禾晶² 彭淑莉²

(¹ 齐齐哈尔大学材料科学与工程系, 161006 ² 哈尔滨团结丙纶有限公司, 151000)

摘要 阐述聚丙烯纤维产品的新进展,介绍了近几年来新型超细聚丙烯短程纤维、高强高模量聚丙烯纤维及新型多聚丙烯纤维的开发与应用。预计了在21世纪,聚丙烯纤维的应用会得到更大的发展。

关键词 聚丙烯纤维 进展 功能

聚丙烯(PP)是20世纪50年代末投入商品化运行的,几十年来,聚丙烯及其加工产品飞速发展。据统计,1998年世界聚丙烯纤维产量达491.40万t,已成为合成纤维第二大品种。其中,聚丙烯纤维占90%以上,其它以聚丙烯类扁丝为主,不足10%。

60年代聚丙烯纤维开始进入市场,聚丙烯扁丝逐渐顶替黄麻而成为麻袋行业的基本原材料,加拿大Cellanese公司于1962年开发出聚丙烯短程纺丝,同期膨体连续长丝(BCF)开始用于地毯行业。目前,世界上90%的地毯底布和25%地毯面纱是由聚丙烯纤维制作的。

70年代初,PP细旦纤维的开发首先在美国、意大利、捷克等国家兴起,此时装饰用、土工用非纺造产品崭露头角。

80年代中期,混凝土增强聚丙烯纤维取得了进展,美国、西欧已开始用于建筑行业。

90年代以来,随着聚丙烯纤维品种的多样化和纤维性能的不断改进,PP非纺造布应用引起了人们极大的兴趣,特别是超细旦聚丙烯短程纤维、高强高模量聚丙烯纤维及新型多功能聚丙烯纤维的开发与应用^[1]。

1 聚丙烯纤维在国内市场现状及前景

据《纺织新产品信息》报道,20世纪末全世界合成纤维总消费量为3260万t,其中聚丙烯纤维15%左右,按此比例计算,我国聚丙烯纤维需求量约45万t,而据国家纺织工业局统计,全国现有聚丙烯纤维生产线12条,年产能力5万t。聚丙烯纤维是国家重点建设的五大合成纤维中的一种,由于其独特优点,将越来越多的被人们所接受。从1999年国内聚丙烯合

Progress and Development of Disperse Dyes

Chen Lubai Jian Wei

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian Science University, Dalian, 116012)

Abstract The recent development of disperse dyes was summarized, including their use on the traditional Polyesterfiber and Microfiber, the use in Ink-jet Printing disperse dyes and the Dye Diffusion Thermal Transfer were also introduced.

Keywords Disperse dye, Microfiber, Ink-jet printing, Dye diffusion thermal transfer

成纤维市场看,重点在江浙、山东一带,据调查了解,山东省1998年聚丙烯纤维厂大多数停产,从1999年基本恢复生产,2000年个别产品已达到预付款提货。紧俏产品是1.67分特(38毫米)荧光增白纤维,同时3~4分特普白纤维用于针织、土工布原料用量也稳步增长。

2 新型超细聚丙烯短程纤维的开发与应用

近年来,国际上已开发成功了1D以下的超细旦聚丙烯短程纤维,并开发出了针织内衣、袜子、毛巾、牛仔服、T恤等系列产品,由于超细旦聚丙烯短程纤维具有良好的“芯吸效应”和疏水性能,其手感、保暖性优于棉花,商品名称定为“超棉纶(见表1)”。超细旦聚丙烯短程纤维的诞生和发展被誉为化纤工业的一次革命,被世界公认为“21世纪高科技纤维”。国家纺织工业局已将超细旦聚丙烯短程纤维及其深加工产品的开发、产业化列入纺织工业2010年长远发展规划^[2]。

表1 各种纤维物理指标对比表

项目	指标	超棉纶	棉花	羊毛	涤纶	腈纶	锦纶
密度	g/cm ³	0.91	1.50-1.54	1.32	1.36	1.17	1.14
热导率	空气=1	6.0	17.5	7.3	7.0	8.0	10.0
干燥速度	%/m	11.1	8.7	6.8	8.85	10.15	10.85
强度	g/D	4.5-7.5	3.0-4.9	1.0-1.7	4.7-6.5	2.5-5.0	4.5-7.5
弹性模量	g/D	1.8	1.2		1.2		1.25-1.30
吸湿性	20℃65%	0.01	8.0-9.0	10-12	0.4-0.5	0.9-2.0	4.5
透湿性	cm ³ h/g	14.9	19.88	19.95	15.2	17.95	20.2
保湿性	min	21.78	19.3	21.82	18.1	19.63	19.83

1999年,哈尔滨化学纤维厂与中国纺织大学材料学院合作研究聚丙烯改性技术,生产出0.7D~0.

9D超细旦聚丙烯短纤维(其性能见表2)。

表2 超细旦PP短纤维性能^[3]

产品名称	细度 /dtex	长度 /mm	伸长 /%	超长 /%	倍长 /mg/100g	含油 /%	比电阻 /Ω·cm	强度 /CN/dtex
超细旦聚丙烯短纤维	1.07	31.3	50	0.3	7.6	1.0	1.6×10 ⁷	3.46

全国现有细旦聚丙烯纤维生产线5条,年生产能力5万t,从总量看,我国超细旦聚丙烯短程纤维生产能力仅占合成纤维生产能力的0.3%,预计20世纪末我国超细旦PP短程纤维需求量为14~18万t,由此看来,其发展前景十分广阔

在过去的5年中,中科院、东华大学等推出的高科技成果解决了聚丙烯纤维细旦、超细旦化的难题,使原料来源广泛、价格便宜的聚丙烯产品在高档服用领域得到了应用,成为新一代兼具舒适、美观并可赋

予一定功能的纤维新材料。

3 高强度高模量聚丙烯纤维的开发与应用

为了进一步提高纤维的强度和模量。一些学者通过对聚丙烯纺丝和拉伸、热处工艺过程的合理控制,从提高大分子链伸展程度和结晶度着手,已经获得生产高强度的合理途径,如用相对分子质量大于

40万,等规度99%以上的聚丙烯树脂,在280℃下挤压纺丝,在低卷曲下得到六方晶体,再进行较低温度下的一级拉伸之后在较高温度下二级拉伸,得到高度取向的单斜晶体纤维,从而制得8.4 CN/dtex的高强纤维。又如采用相对分子质量为35万,等规度大于94%的聚丙烯进行纺丝,随后在135℃下拉伸34倍,可制得10.6 CN/tex, 84.77~97.13 dN/tex,断裂伸长18%~24%的超高强长丝^[4]。

日本使用全同立构的聚丙烯系纤维,通过在高于结晶温度的加热条件下(145℃),用大于10倍的比进行拉伸,开发出强度104 MPa,模量高达12.74 GPa,热收缩率为4.5%的高强度高模量聚丙烯长丝。这种纤维的结晶度高达75%,100%为 α 晶,不仅具有良好的力学性能而且具有更强的耐化学药品性,如对芳香有机溶剂苯类亦有极强耐久性,这一产品的开发成功,使聚丙烯纤维在工业应用领域中跨上了一个新的台阶^[5]。也有报道奥地利Asota股份有限公司开发了高强聚丙烯短纤维,纤度1~6 CN/dtex,强度6延伸度小于30%,可用于室外纺织品、绝缘材料及土工纺织品上。

最新报道^[6],日本宇部东化成公司基于新的取向技术使结晶最佳化。开发出一种商标为“Simtex”高强度聚丙烯纤维,其断裂强度8.9~11 CN/dtex(首次达到8.9 CN/dtex的聚丙烯纤维),杨氏模量为通用聚丙烯纤维的4倍,热收缩性比通用聚丙烯纤维降低50%。不仅具有优良的力学性、溶剂用过滤器及工业用纱,代替目前应用的尼龙、聚酯纤维。

共混改性也是一种提高聚丙烯纤维力学性能的方法。如通过在纤维级聚丙烯中加入2%~8%的无规聚苯乙烯,经过纺丝、拉伸实验,获得可拉伸性改善的改性纤维^[12]。

4 新型多功能聚丙烯纤维的开发与应用^[7,8]

抗菌是纺织品发展提出的又一新要求。聚丙烯抗菌改性大多采用与抗菌剂共混纺丝的方法,而方法的关键是选择一种理想的抗菌剂,即要求选用耐高温而且与聚丙烯有良好的相容性及分散性的抗菌剂。东华大学根据抗菌剂本身的有效性、毒性、广谱性、成本及稳定性,研制成功一种新型高聚物型抗菌剂

(ABD),并将ABD与聚丙烯共混纺丝,在250℃的纺丝条件下,热稳定性及可纺性良好,制得抗菌效果显著、抗菌广谱且单丝纤度小于1.2 CN/dtex的抗菌聚丙烯纤维^[9]。奥地利Asota公司推出了抗霉菌聚丙烯纤维Asota AM及具有抗霉菌兼顾防污的聚丙烯纤维Asota AMPlus。瑞士山道士公司推出了两种用于聚丙烯纤维抗菌化学药品MBP96-60, MBP97-65。上海合纤所对市场已有的抗菌剂进行了研究筛选改造得了可熔纺用的抗菌剂。美国FFT公司的SALUS纤维使用了获美国EPA批准的安全性抗菌剂,可耐反复洗涤。也可以借用陶瓷物质的抗菌功能开发抗菌纤维。

共聚改性也是一种有效的方法,但工艺较为复杂,成本也高。据报道,日本室素公司采用复合纺丝法制取抗菌抗聚丙烯纤维及美国的抗菌缝合线都有良好的抗菌性。

当前抗菌织物(纤维)主要应用在服装和医疗卫生方面。但随经济发展和新产品的开发,必将在抗菌混凝土、全新概念的抗菌汽车、抗菌织物制成的过滤介质等方面也有大的发展。

4.1 易染聚丙烯纤维的开发

聚丙烯大分子中不含极性基团或可反应官能团,而且聚合物结构中缺乏适当容纳染料分子的位置,故染色困难。提高抗聚丙烯纤维染色性主要有以下途径:

(1)采用与丙烯酸、丙烯腈、乙烯基吡啶等共聚或接枝共聚的方法,在聚合物上引入可接受染料分子的极性基团。

(2)在熔体挤出时混入少量染料接受剂。一般引入有机金属化合物或阳离子有机氮化合物,如硬脂酸镍、硬脂酸锌。东华大学应用聚烯烃添加剂并选择了合适的相容剂进行了聚丙烯的可染改性获得了较大成功,制得单丝纤度1.2 dtex可染聚丙烯纤维。又如,在聚丙烯主链上嵌入4.5%~5%的高分子季铵盐,可制取化学变性的聚丙烯纤维具有高的亲水性和稳定的抗静电性。

(3)在聚丙烯中加入其它高聚物进行共混纺丝,如有用共聚酰胺对聚丙烯进行共混改性,从而得到可染蓬松的聚丙烯纤维。

4.2 阻燃聚丙烯纤维的开发

普通聚丙烯纤维其极限氧指数17~18.6,是一

种比较易燃的纤维。为了使聚丙烯纤维达到阻燃的要求,一般采用共混改性法。如利用国内研制成功的聚丙烯纤维阻燃母料开发的聚丙烯纤维,其极限氧指数 26~28,而聚丙烯和聚酯纤维的极限氧指数可达 26 以上。表 3 所示为几种国产聚丙烯纤维的一些物理机械性能。从表可知,这些聚丙烯纤维不仅燃烧性能达到阻燃,而且它们的物理机械性能也大体满足加工和使用的需要。

表 3 几种国产阻燃聚丙烯纤维的物理机械性能

纤维	线密度/dtex	伸长/%	强度/CN/dtex
短纤维	17.6	119	28.3
长丝	80.0	29.0	46.9
	106	53.0	43.1
	153	55.25	30.5
BCF 丝	21.1	48.2	16.0

瑞士 Ciba 公司提供一种无卤阻燃剂,兼顾紫外线稳定剂和阻燃剂性能;Calp 公司阻燃剂 FR600 也显示了良好的性能,用它们制出的聚丙烯纤维都具有优良的阻燃性能。

4.3 远红外聚丙烯纤维的开发

作为一种重要的功能纤维,远红外聚丙烯短纤维于 80 年代中期在日本得到广泛的研究和开发,钟纺公司和可乐丽公司等通过在聚丙烯中混入具有较高远红外发射率的陶瓷微粒的方法制出远红外聚丙烯短纤维。远红外聚丙烯纤维粒料具有较高的相对分子质量、较高的熔体粘度,熔体流动性差,故需要较高的熔体温度才能使熔体具有必要的流动性并顺利纺丝^[10]。

这种纤维通过吸收人体发射的远红外线和向人体发射远红外线,可使纤维织物的保暖率提高 10%~50%。90 年代初,国内的少数单位也开展了这方面的研究工作。如天津石化公司化纤厂开发出 1.5~2.0 CN/dtex 的远红外聚丙烯纤维;北京涤纶厂于 1996 年开发研制出各种质量标准的远红外聚丙烯纤维^[11]。

4.4 防辐射聚丙烯纤维的开发

最近,国内有的纺织院校利用聚丙烯和固体 X 射线屏蔽剂材料复合制成具有防 X 射线功能的纤

维。成品纤维的线密度可在 2.2 dtex 以上,断裂强度可达 20~30 CN/dtex,断裂伸长率 25%~45%,与纤维纺丝后加工的伸长倍数有关。国内也有人开展了中子辐射防护的研究,采用硼化物、重金属化合物与聚丙烯等共混后熔法纺制皮芯型防 X 射线纤维。该纤维中碳化硼含量 35%,强度 23~27 CN/tex,断裂伸长 20%~40%,可加工成针织布、机织布、非织造布,用于原子能反应堆周围,其中子辐射防护屏蔽率可达 44% 以上,而且具有一定的防 X 射线功能。

5 结束语

(1)聚丙烯纤维超细旦化并结合可染色,远红外发射保健或抗菌、抑菌等新技术新功能的开发应用是目前国际上聚丙烯纤维研制和发展的热点和最新进展。

(2)聚丙烯的理论强度约为 4 GPa,相应的单丝强度约为 6 CN/dtex,说明:用聚丙烯生产高强度纤维潜力还远未得到充分利用,进一步开发的方向为聚合物优化,特别是相对分子质量和相对分子质量分布。

(3)当前新型功能纤维应用在服装、医疗卫生工业等各个方面。但随经济发展和新产品的开发,必将有大的发展。

参考文献

- 1 芦尝椿.合成纤维,2000(29):4
- 2 关于哈尔滨化学纤维厂丙纶分厂启动生产的报告.哈尔滨化学纤维厂,2000.8.25
- 3 关于哈尔滨化学纤维厂系列产品项目建议书.哈尔滨化学纤维厂,2000.3.1
- 4 肖长发等.化学纤维概论.北京:中国纺织出版社,1997
- 5 J. E. Chung Thermo-responsive polymeric mialle, Polymer, 2000, 49(3):142
- 6 合成纤维,2000(29):2
- 7 陈彦模、朱美芳等.合成纤维工业,2000(23):1
- 8 陈运能、范雪荣、高卫东.新型纺织原料.北京:中国纺织出版社,1998.10
- 9 江建明、陈彦模等.合成纤维,1997(4):1~8
- 10 董纪震、赵耀明等.合成纤维生产工艺学(下册).第二版.北京:中国纺织出版社,1994

有机低分子三阶非线性光学材料的研究与发展*

黄敏¹ 高建荣^{1*} 李民²

(¹浙江工业大学化工学院,310032 ²富阳农村能源建设办公室,311400)

摘要 介绍了有机低分子三阶非线性光学材料的原理,根据分子结构特征对各类有机三阶非线性光学材料的分子设计、结构与性能关系研究及开发现状等作了综合评述。

关键词 非线性光学 有机材料 分子设计

在众多快速发展的高新技术领域中,光电子技术将是21世纪的核心技术之一。其中非线性光学是不可缺少的关键学科。非线性光学是研究在强光作用下物质的响应与场强呈现的非线性关系的科学,是现代光学的一个新领域^[1,2]。

随着激光技术的发展,对作为激光技术的重要物质基础的非线性光学材料(NLO材料)的研究已成为当代高新技术研究的一大热点。近年来,有机非线性光学材料的研究是一个非常活跃的领域。主要原因是某些有机材料具有比无机材料大得多的非线性光学系数。在激光的倍频,集成光学和光学通信等方面

有着潜在的应用前景。人们预计不久的将来在西方技术发达国家将会形成一类完整的高技术产业——光电子工业,它包括光通讯、光信息、光储存及全息术、光计算机、激光武器及激光医学等^[3,4]。

1 材料的三阶非线性光学效应及原理

本质上,所有的物质在强光照射下都有非线性光学响应。但要观察到它们的非线性光学效应,所要求的光场功率可相差几个量级,这是由组成物质的原子

11 霍英,杨胜利.合成纤维工业,2000(23):3

Membrane, Polymer 1995, 44(10):662~665

12 T. Kawada Progress in Fiber Technology for Chroune Fibers - New Paradigm townrd High Performance

(收稿日期 2000-11-14)

Advancement in Polypropylene Fiber Production

Zhang Xunhai¹ Ha Yunli¹ Li Qingshan¹ Wan Hejing² Peng Shuli²

(¹Department of Material Science and Engineering, Qi Qi HaEr University,

²Tuanjie Polypropylene fiber co. Ltd 151000)

Abstract The latest progress and application in polypropylene fiber was introduced. The development of novel polypropylene power - microfilament, polypropylene fiber with high intensity and high modulus, new functional polypropylene fiber and view long - range foreground of polypropylene fiber in 21 century were also introduced.

Keywords Polypropylene, Advancement, Function

* 浙江省自然科学基金项目(1999-299003) 1* 本刊通讯编辑