

聚丙烯纤维的发展：性能、应用与回收

B. Schmenk 等著

刘 越 译
李 理 校

表 1 聚丙烯纤维的技术指标

	纤维	长丝 (普通)	长丝 (高强)
纤度强度 (cN/tex)	13 ~ 60	15 ~ 60	70 ~ 95
最大荷载伸长率 (%)	30 ~ 350 ¹⁾	20 ~ 150	8 ~ 10
纤度 (dtex)	0.8 ~ 140 ²⁾ (~400) ³⁾		
重要的耐热性	在一定情况下, 长期温度 > 120℃ 时, 强度受损 (取决于所用热稳定剂)		
抗紫外线性	不稳定性较低, 但是借助合适的稳定剂的帮助可以达到极高的抗紫外线性能		
结节强度 (%)	70 ~ 90		
勾结强度 (%)	85 ~ 95		
抗磨性	好		
湿强 (%)	100		

注: 1) 350% 最大伸长对应于最小拉伸 (对卫生用纤维网);

2) 用于地毯的 140 dtex 粗纤维;

3) 400 dtex 的单丝及用于特殊针刺毡的短纤维。

表 2 聚丙烯纤维的某些物理常数

项 目	指 标
密度 (g/cm ³) 20℃ 时	0.90 ~ 0.905
吸湿性 (%) 21℃/65% R. H. 时	0
24℃/95% R. H. 时	0
脆性温度 (℃)	< 0 (!)
软化温度 (℃)	150 ~ 160 ¹⁾
熔点 (℃)	160 ~ 175 ²⁾
电阻率 (Ω · cm)	> 1 013
比热 (kJ/kg · K)	1.6 ~ 2.0
导热率 (J/m · s · K)	0.1 ~ 0.3

注: 1) 短期加热到 150℃ 可能无明显强度损失;

2) 茂金属型可能会有不同熔点 (到 50℃ 或低些)。

1 性能

1.1 技术数据

热塑性熔纺纤维的技术性能一般在很大程度上取决于聚合物类型、纺丝条件及所用的添加剂。这也意味着最终产品的性能可以受到各个加工阶段的影响。其最终的结果就是不同聚丙烯纤维的技术性能随着各自生产参数和工艺选择的不同而有较大差异。

1.1.1 显微/光学分析

纤维表面是光滑的。纤维横截面取决于喷孔的形状。除圆形外还有三角形、扁平形、环形 (中空纤维) 以及其他可能的形状。

1.1.2 技术指标

纤维的技术指标 (表 1), 特别是最大拉伸荷载和在最大荷载时的伸长率, 会随着拉伸的程度以及同时施加的热不同会有较大的差别, 用较高强度和较少延伸率进行长丝的生产, 除标准强度类型外, 还包括技术用品种。

1.1.3 物理常数 (表 2)

1.1.4 化学性能

燃烧测试: 聚丙烯的燃烧类似于聚乙烯纤维的燃烧性能。

着火前: 收缩, 熔融。

在火焰中: 燃烧。

移去火焰: 继续慢慢燃烧。

气味: 在熄灭时发出类似于石蜡的气味。

残渣: 黑球。

LOI 值 (限氧指数): 18% ~ 19%。

耐化学品性: 在室温下具有极佳的耐受所有有机溶剂、酸及碱溶液的性能。只有较高氧化性

物质,例如高浓度硝酸或漂白碱液在升高的温度下,外加有机溶剂如烃及氯化烃,在大于 100℃ 的温度下能攻击聚丙烯(溶胀然后溶解)。

耐微生物性:非常好。

1.2 聚丙烯纤维的改性

纤维的性能在很大程度上取决于所用的生产工艺以及聚合物的结构。另外还取决于所选择的合适加工工艺。下面的参数对于聚丙烯纤维适应特殊的需求而言是重要的:

- 挤出机型号;
- 冷却及空气流;
- 熔融温度;
- 拉伸和牵伸(取向工艺);
- 熔体压力;
- 染色及整理方法;
- 喷丝孔形状。

聚合物的性能(摩尔重量、分子量分布、立构规整度)取决于所用催化剂及聚合工艺技术。

聚丙烯广泛的应用领域可以在聚丙烯的多种性能上做出如下结论,即在其生产和加工阶段性能的可调节性。在这一领域的探索至今仍没完结,不同的改性手段及其所表现出的性能举例如下。

1.2.1 染色性能

通常聚丙烯的染色是采用有机和无机颜料以纺前染色方式完成。这种工艺具有染色牢度极好的特点,而对于批量非常小的生产,例如对于流行服装的应用,由于颜色变换时相对花费较高,纺前染色是不合适的。对于不常换色(特别是在卫生、地毯以及土木领域)的大批量的聚丙烯纤维的应用具有重大意义。

不经改性的 PP 是很难在染浴中染色的,染色结果具有低的固色率而且染色不均匀。有两种因素决定了这种性能:

牵伸 PP 纤维具有高晶度;

由于在 PP 和功能染色基团之间缺乏强力分子间力,因此纤维与染料间亲和性极差。

但是目前使 PP 纤维能够浴染的方法已经做了许多研究:

通过长链烷基替代以增加染料分子的疏水性;

氯化处理 PP 的染色;

与 PET 共混,就可以用分散染料进行染色。

1.2.2 抗环境影响的性能

1.2.2.1 抗光线及紫外光线

光及紫外线稳定剂可以保护 PP 免受光氧化物降解及褪色。这种保护性能对于 PP 纤维用于室外、地毯及机动车辆内部装备时尤为重要。

1.2.2.2 耐热性

为保证工艺的稳定和满足纤维热性能及纤维生产过程中的要求,热稳定剂早已发明并被应用。根据所应用的领域,长期热稳定性仍然需要合适的辅助添加剂,以求得进一步的改善。

1.2.2.3 抗微生物性

抗菌剂可以限制微有机物(细菌和真菌)在 PP 纺织品上的长期生长。这点对运动服和学校及医院的地毯特别重要。而最新的进展则是针对于永久性地将抗菌剂埋入聚合物基体中。

1.2.2.4 阻燃性

阻燃添加剂是根据应用,由于严格的安全要求而必须添加的阻燃剂。这一性能对于例如公共建筑用覆盖材料以及车辆及航空飞机内部饰材而言是重要的。传统的阻燃剂系列以卤素化合物作为阻燃化合物。今天,阻燃性较高同时对紫外线稳定的纤维的开发仍是一个难题,这一问题看来已通过最近的开发而得到解决。无卤素型阻燃添加剂目前也已有应用。

1.2.2.5 抗静电性能

抗静电剂通常含有疏水基团,当它处于纤维表面时由于它们可与水分结合,因而减少纤维表面阻力及静电。通常,用于地毯的大批量 PP 纤维不需要进行整理,因为它与摩擦对象橡胶(鞋底)的摩擦起电现象并不严重。

1.2.3 考虑机械性能时的 PP 纤维改性

1.2.3.1 蠕变性

蠕变是材料在一恒定长期载荷下的塑性变形。它被认为是一种拉伸加工的伸长。这一行为源自长链聚合物的半结晶结构,这种结构为大分子移动提供了多种可能。对于目前多数 PP 应用,蠕变行为已不是问题,但是对于未来的应用,它的重要性增加了。

V. B. Gupta 描述了改进蠕变行为的多个试

验。较高取向,高分子量 PP 具有窄摩尔重量分布,在荷载下要比不具备这些特征的 PP 表现出较少的形变。目前有四种方式:交联、共聚、应用添加剂及共混(如 PP + 聚乙烯,PP + 聚苯乙烯)。

1.2.3.2 拉伸

等规立构 PP 实际上具有非常的可延伸性,尽管剩余形变非常高。G. W. Coates 和 R. M. Waymouth 认为,具有交替等规立构和无规立构区域的 PP 具有热塑弹性体性能。他们借助合适的催化剂成功地开发出了这种弹性 PP。当这种特殊纤维类型进入生产阶段时,聚丙烯纤维的应用领域必将得到大幅扩展。在这方面的探索仍处于

初级阶段。

1.2.4 对纺丝油剂的要求

纺丝油剂可以产生特殊的加工性能。而且,这些油剂对环境的友好性、无毒性 and 生物降解性也是重要的。无摩擦加工取决于如下纺丝油剂性能:快速而均匀的润湿、成膜及调整摩擦特性(纤维与纤维,纤维与金属)。

2 应用及使用范围

作为一种纤维,聚丙烯在一个相对较短的发展时期开拓出一个广阔的领域。表 3 给出了纤维性能、应用及生产工艺之间内在关系的简单评述。

表 3 应用、性能、生产工艺的比较

应 用	所 需 性 能	生 产 工 艺
家用纺织品:绒头丝用于地毯,填充材料短纤维	丰满、轻量	BCF 纺丝
家用纺织品:地毯衬垫	高强度	FOY 工艺
家用纺织品:地毯衬垫,包装材料	廉价,高强	膜裂工艺
家用纺织品:家具装饰罩布	高耐磨性	纺粘,短纤网,FOY,短纤丝
Nappy 纤维网	疏水性,亲肤性	纺粘,纤维网
滤网,医用品,卫生用品,用即弃产品	细、均匀结构	熔喷纤维网
医用品,卫生用品,用即弃产品	高强与细支数结合	SMS(纺粘与熔喷纤维网复合品)
土工布,排水栅栏,防腐	高强	纺粘,纤维网
产业用纺织品,带,绳,粗缆	高强,耐化学品及微生物,疏水性	FDY 工艺,单丝
运动服,短袜	轻量,不吸水	FOY,短纤

2.1 应用领域

2.1.1 家用纺织品和服装

贵金属催化剂、现代化加工技术、新的添加剂及染色方法使 PP 有利于纺织应用。这里,最重要的在于地毯及地毯背衬织物方面。现代变形工艺以及纺前染色的改善使得 PP-BCF 纱极适合于地毯绒头材料。特殊的家用纺织品所需要的特性都可以借助现代人造 PP 纤维获得。例如丙纶褥子布可以长期与产生不友善气候的室内尘螨、细菌及霉菌等断绝关系,减少许多过敏者的过敏源。

其他家用纺织品包括:洁净布、床单以及床上仿亚麻制品、枕套及褥罩织物、浴室垫以及网眼窗帘布等。PP 纤维由于对染料的亲和力较差因而较少用于服装方面。第一套由 PP 加工而成的服装为保暖内衣。如今,功能性运动服、短袜以及长袜等多为 PP 纤维制得。用于 PP 生产的特殊设

计的机器已投入应用,可以得到所需的高纤维品质和所需的纤维细度。而变形加工及整理方面的进展使我们确信在不远的将来 PP 将用于改进服装的品质。

2.1.2 医疗及卫生用品

2.1.2.1 卫生用品

卫生用品如卫生巾、清洁毛巾等构成 PP 重要的应用领域。这些产品目前多为复合结构,通常用 PP 纤维网作为其外层,中间置入含有超吸水层的另一种物质结构。

2.1.2.2 医疗用品

由于已知通过身体接触而导致疾病的传播机会的增加,因而在医疗防护上的需求得以较大增长。而且由于不同的性能,PP 极适合于加工医疗保护产品如外科手术服和工作服。

尽管在应用上具有实际价值,但是医用或个

人用的吸收性用即弃产品(尿布、尿失禁垫片和医院床单等)仍是颇有争议的。它们多数为许多含有不同材料的层组合而成,因而使得废物处理较为困难。医用纺织品可分为四大类:(1)非置入材料;(2)外部躯体装置(人造器官);(3)置入材料;(4)健康及卫生产品。聚丙烯产品可以用于上述所有类别(表4)。

表4 PP产品在医学方面的应用

非置入材料	人造器官	置入性材料	健康及卫生产品
矫形术材料	机械肺	手术缝线	中空 PP 纤维烟嘴
绷扎带		(非吸收性)	防护服
橡皮膏			各种类型连接套网

2.1.3 产业用纺织品(多为非织造布)

2.1.3.1 车辆内饰

目前每辆汽车平均使用 15 kg ~ 20 kg 合成纤维,相当于世界化学纤维总产量的 5%。汽车内部各包覆部分(行李仓、地面组件、侧包覆)要求非常严格。它们必须固着稳定、耐久、耐受光褪色和抗撕裂,而且必须要具有隔音绝热、精确的尺寸稳定性、合适的重量而且可经济地生产。而 PP 纤维的应用特别符合上述各种要求。这些包覆组件用纺织物层压而成以便能产生愉悦的气氛,聚丙烯既可用作基层也可用作表面材料。这种相同类型材料的结合特别易于加工,而且可以作为新基层的原材料。按此方式,可形成一闭合循环圈,符合旧车废物回收的要求。

2.1.3.2 土工织物

PP 土工织物特别用于园林及道路结构(宽达 8.5 m 的机织布、非织造布、经编针织物及网),它具有两种功能:一方面它有机机械加固功能,也就是说力的吸收可由高强度和高弹性的土工织物来完成。这些性能对于加强路基或对于稳定斜坡都是相当重要的。另一方面土工织物用于过滤和渗透;这里好的纺织渗透性是相当重要的。纺织品的过滤和渗透单元替代了矿物过滤单元,按此方式在较长一段时间内保持了渗透功能。

2.1.3.3 船用绳索及粗缆(单丝)

PP 低密度性能特别适合于这一终端应用(PP 绳索能浮在水面上),加之纺前染色的纤维所具有的极佳的耐光性、耐霉菌和其他微生物性。

2.1.3.4 用于建筑结构的纺织品

PP 纤维或者裂膜型纤维用来防止混凝土养护过程中收缩龟裂,而且还用于增强(与其他纤维结合使用)。混凝土是一种极为有效的建筑材料,它最大的优点在于其压缩应力吸收能力强。其缺点在于有限的抗拉强度、脆性、收缩倾向及缺乏抗挠强度。混凝土用 PP 纤维加强可以改善上述缺陷。在这些应用中,PP 具有良好的物理、机械及化学性能。特别是在多层结构中,应用含有 PP 的混合纤维,是目前重点研究的课题。

2.2 PP 纤维特性小结

PP 纤维的特性包括低比重,高强度,塑性形变倾向,热成形能力,低熔点,低热导率,低阻燃性,低限氧指数,低表面张力,极好的耐化学品性,高的耐磨损性,好的耐微生物霉菌性,皮肤友善性,在染浴中差的可染性,极细的纺丝能力(微细丝),可原纤化,通过添加合适的添加剂后具有非常高的紫外线适应性,同时具有非常好的成本效益性。

3 回收性及环境问题

考虑到 PP 的化学及物理结构及性能,聚丙烯是一种适合于回收的材料。材料的回收意味着新的聚丙烯产品的生产可以应用用过的或者旧的聚丙烯产品或工艺中废弃的产品。

通过降低分子量或者窄化分子量分布,再挤出可以改变原材料。这对于需要高 MFI 的特殊应用场合特别有用。不利的因素在于:强度、稳定性、色牢度会产生部分损失,收缩会增加。在再挤出加工过程中为了提高性能需要添加一些添加剂。有关聚丙烯纤维在挤出和纺丝能力的权威性研究指出,仅仅在第六次循环回收时,才会显著地损害性能。再进一步循环,纺丝将不再可能进行,这是由于分子量显著降低和熔体粘度下降使得加工工艺不稳定。

然而,从原则上来说,在品质上与初级原材料制成的产品具有可比性的产品才可以用单一成分,经仔细准备的 PP 回收料加以生产,这对于生产商而言,只有在重新利用具有经济性时才是可行的。

就此而论,对于单一组分的选择上后勤是最大的问题。如上所述,在加工链的早期 PP 中会混入其他材料。这些“外来”材料在再成粒(regranulation)及二次加工中会带来一些问题:效率降低,最终产品性能下降。不同的加工阶段常常涉及材料混合,而这使得分离困难,如果不可能分离的话。例如在地毯加工过程中,背衬与绒在多数情况下采用不同的材料。对于车用材料,内部包覆部分及其纺织覆盖层都用 PP 制备,这种单一组分的结合在后面的处理中将不必报废处理,而且是作为原材料重新用于汽车内饰,因此形成封闭的回收循环。目前电池和饮料容器中的 PP 回收已达到较大规模。

C. P. Schobeseberger 报道过 PP 遮阳篷或适合各种需要的室外织物,这些都可以全部回收。一方面,其他可回用的 PP 产品可能长期贮存在垃圾场。这类 PP 废弃物的处理不成问题。它们对环境无害,因为它在废物垃圾场的条件(湿度、细菌、热、光照)下不发生分化。另一方面,PP 废品燃烧可用于能源回收目的。这种回用形式又可描述为热回收。按此方式,PP 燃烧产生较少的有害物质,而它的热值与燃油热值相当。

4 统计数据与附表

在纤维工业,聚丙烯在过去的 10 年中有了重

要的进展。全球预测,PP 产量略低于 500 万 t,低于聚酯的 1 600 万 t,而处于第二的位置。在 PP 生产量中约有 43% 为长丝(包括 BCF、单丝及纺粘布)。因此,1997 年聚丙烯覆盖了全部纤维需求的 23% 或者化学纤维需求的 35%,产业循环预测表明进一步的增长,不只是在于进一步的技术进步,特别是在茂金属催化剂领域,也在于相当好的材料回收性。

表 5 为西欧纺织 PP 纤维消耗量。表 6 为世界聚烯烃纤维生产量分布(数据中含有少量的 PE 纤维),涉及 1997 年和 1998 年的数据及 2000 年预测值,以国家或地区为单位的长纱、短纤和裂膜纤维的分布情况。引用的图表涉及聚烯烃纤维的总产量,PE 纤维含量非常少。表 7 列出了 PP 纤维的生产商、商标名称以及纤维形式。

表 5 1997 年西欧 PP 纤维消耗量

品 种	消耗量(kt)	百分比(%)
短纤维	470	29
复丝	270	17
纺粘、熔喷非织造布	250	16
扁丝	225	15
裂膜纱	160	11
胶带	100	7
单丝	50	3
其他	20	2
合计	1 545	100

表 6 全世界聚烯烃纤维的生产量

(kt)

产 地	长 丝 纱			短 纤 维			裂膜/扁丝		
	产 量		产能	产 量		产能	产 量		产能
	1997 年	1998 年		2000 年	1997 年		1998 年	2000 年	
西欧	408	415	580	431	462	575	386	336	412
土耳其	106	154	192	33	40	55	65	105	120
东欧	36	35	54	44	44	78	72	75	153
北美									
美国	599	653	835	283	290	378	316	319	420
加拿大	31	36	40	28	29	32	17	19	22
拉丁美洲	88	88	115	14	16	21	163	163	170
亚洲									
中国	380	376	460	128	125	150	340	343	420
日本	68	65	90	61	58	78	38	36	44
韩国	44	43	46	8	8	12	37	32	42
中国台湾	55	56	65	5	9	12	67	68	78
其他	75	68	92	10	9	17	199	189	239
非洲/中东/澳大利亚	73	78	92	19	21	24	44	51	71
总计	1 963	2 067	2 661	1 065	1 111	1 431	1 744	1 736	2 190

资料来源: Fiber Organon, 1999 年 6 月(修正数据)

表 7 世界 PP 纤维的商标、生产商(国家)及产品形式一览表

商 标	纤维形式	生产商(国家)	商 标	纤维形式	生产商(国家)
Akvaflex	M	Norfil-Norpack A/S(挪威)	Mitsubishi Pylene	F	Mistubishi Rayon Co.(日本)
Alpha	F/S	Amoco Fabrics & Dibers Co.(美国)	Mondoza	F	Petroquimica Cuyo Saic(阿尔及利亚)
Amco	M	American Manufacturing Co.(美国)	Nobelex	F/S	Istrochem(苏里南)
American	M	American Manufacturing Co.(美国)	Nouvelle	F/S	FiberVision Inc.(美国)
Arlene	F	Aquafil SpA(意大利)	Novatron	S	PFE Ltd.(英国)
Asota	S	Asota GmbH(奥地利)	Olefinesse	F	Billemann KG(德国)
Astra	S	Drake Extrusion Ltd.(英国)	Patlon	F/S/M	Amoco Fabrics & Fibers Co.(美国)
Beamette	M	Wnyn-TEX, Inc.(美国)	Pliana	F/S	Industrias Polifil SA(墨西哥)
Bluebell	F/S/M	Belfast Ropework Plc(英国)	Polyklon	S	Meraklon SpA(意大利)
Bonafil	F	Bonar Textiles Ltd.(英国)	Polyost PP	S	Polyost NV(比利时)
Bondtei	M	American Manufacturing Co.(美国)	Polypro	M	Columbian Rope Co.(美国)
Charisma	S	Drake Extrusion Ltd.(英国)	Polyprop-Omni	F/M	Fibrasomai SA(墨西哥)
Chisso Polypro	F/S	Chisso Polypro Fiber Co.(日本)	Polystar	F	Fibres South, Inc.(美国)
Crowelon	M	Crowe Rope Industries Co.(美国)	Polysteen	S	Steen & Co. GmbH(德国)
Daiwabo Polypro	S	Daiwabo Co.(日本)	Polytie	M	Poti-Twine Corp. Ltd.(加拿大)
Danaklon	S	FiberVisions, Inc.(美国)	Polyunion	F	Polyunion Kunststoffwerk GmbH (德国)
Depas	F	Depas Plastic(土耳其)	Poly-Twine	M	Poly-Twine Corp.(加拿大)
Downspun	S	PFE Ltd.(英国)	Popril	S	Magyar Viscosagyár(匈牙利)
Duraplen	M	Filpersa(萨尔瓦多)	Prolen	F	Chemosvit(苏里南)
Duron	F	Drake Extrusion Ltd.(英国)	Propilan	S	Propilan SA(西班牙)
Elustra	F/S	FiberVisions Inc.(美国)	Protel	F/S	Amoco Fabrics & Fibers Co.(加拿大)
Elsan	S	Elsan Eliaf(土耳其)	Pylon	S	Kohap Co.(韩国)
Emu	F	Boral Kinnears Pty.(澳大利亚)	Quintana	F	Meraklon SpA(意大利)
Fiber Force	S	Novex Systems(加拿大)	Radilene	F	Deufil GmbH(德国)
Fixset	S	Drake Extrusion Ltd.(英国)	Reilen-PP	S	Reinhold KG(德国)
Floterope	M	American Manufacturing Co.(美国)	Sadrifil	S	DS-Fibres NV(比利时)
Gülsan	F	Gülsan Sentetik(土耳其)	SAFF	S	Steen & Co. GmbH(德国)
Gymlene	S	Drake Extrusion Ltd.(英国)	Sahis	F	Filament Fiber Technology Corp.(美国)
Helta	S	Drake Extrusion Ltd.(英国)	Salus	F	Filament Fiber Technology Inc.(美国)
Herculon	F/S	FiberVisions, Inc.(美国)	Sarlon	F	Sarlon Industries Pty.(澳大利亚)
Hiralon	F/M	Hirata Spinning Co.(美国)	Soften	F	SAR SpA(意大利)
Hy	S	FiberVisions A/S(丹麦)	Sopilen	F	Soproni(匈牙利)
Istrakin	M	Paular SA(西班牙)	Spiralok	M	Poli-Twine Corp.(加拿大)
Istrona	F	Istrochem(苏里南)	Strofil	M	Vinisa(阿尔及利亚)
Laveten	M	Primo Sverige AB(瑞典)	Tecnisilk	F	Polisilk SA(西班牙)
Leolene	F	Drake & Co. of Golcar Ltd.(英国)	Telar	F	Filament Fiber Technology, Inc.(美国)
Levilene	F	SAR SpA(意大利)	Terclon	F	Polyfil NV(比利时)
Liplon	F/M	Tai-Ray Co.(日本)	Tippfil	S	Tiszai Vegyi(匈牙利)
Marquesa Lana	F/S	Shaw Industries, Inc.(美国)	Toabo Polypro	S	Toa Wool Spining & Weaving Co. (日本)
Marvess	F/S	Amoco Fabrics & Fibers Co.(美国)	Trentino	F	Aquafil SpA(意大利)
Meraklon	F/S	Meraklon SpA(意大利)	Ube-Nitto Polypro	F/S	Ube-Nitto Kasei Co.(日本)
Microlene	S	Meraklon SpA(意大利)			

注: F——长丝, M——单丝, S——短纤维。

资料来源: Chem. Fiber Intl., 2002, 50(5), 233~253