

⑥

聚丙烯纤维的共混改性

章 红 (上海石化工业学校 200540)

41-43,61

摘 要

TQ342.62

本文简要介绍了聚丙烯纤维的共混改性,讨论了相容性对聚丙烯共混物性能的影响,并对不同的共混改性进行简要的技术描述和讨论,认为共混改性是聚丙烯纤维最简单和最具工业化生产价值的改性方法。

关键词: 聚丙烯 共混 改性

合成纤维,

纤维,

1 前言

聚丙烯纤维是合成纤维中发展最快的品种之一,与聚酯、聚酰胺纤维等相比,尽管目前的生产规模还相对较小,但由于其具有诸如比重轻、无毒性、耐腐蚀、电绝缘性优越等优良性能,加之原料成本低、产品价格低廉、用途广泛,正越来越受到人们重视。但它又存在明显的缺点,如耐老化性差、低温易脆、抗静电性差、难染色、不吸湿等,大大限制了它在服用和工业领域的应用。近年来国内外掀起了对聚丙烯纤维改性的热潮并取得很大成效。在各种改性方法中,共混改性以其方法简单、成本低、无污染而被广泛采用。

共混改性是化纤改性的常用方法之一。对于工业化生产装置一般采用机械共混法,即将各聚合物组份在混合设备中均匀混合;也有采用共聚—共混法,即将两种需共混的高聚物的单体先按一定的比例制成共聚物,再用此共聚物与其中一种或两种高聚物共混,此方法可改善高聚物共混体系的相容性。以两种或两种以上的高聚物制成的共混纤维兼有这些高聚物的特性,因而使母体纤维增添了新的性能,扩大使用范围。

聚丙烯共混纤维的性能取决于共混组份的性质、比例和共混状态。当共混组成一定时,共混状态对其性能有重要影响,而共混状态及组份的相容性与混合方式有关。对于聚

丙烯纤维,应用共混纺丝法可改善它的染色性、吸湿性、抗静电性、防污性以及阻燃性等,不少品种已工业化生产。因而,现在聚丙烯纤维不仅应用于烟用过滤嘴、地毯等少数领域,还作为高档内衣、高级运动服、高档装饰材料、妇女卫生用品、军需用品的原料,广泛应用于服用、工业用和日常消耗品领域中。

2 相容性对聚丙烯共混物性能影响

影响共混改性的因素很多,其中配方设计是一个重要因素。两种相容性好的高聚物可以很好地共混,但对其性能改善的效果不突出;两种相容性差的高聚物不能很好地共混,也达不到对其性能进行改善的效果,因此最好选择半相容性的高聚物共混体系。加入合适的中间体是调节共混物相容性、改善材料性能的一个常用方法^[1]。

在研究聚丙烯与其它材料共混时,研究者们最关心的是各组份的相容性及其对共混材料性能的影响。根据热力学原理,两种高聚物的相容性大小可以用它们的溶解度参数来衡量。两者的溶解度参数越接近,它们的混合热焓越小,则该两种高聚物相容性越好。Small 首先提出,可根据内聚能密度具有加合性,从聚合物的结构单元来估算高聚物的溶解度参数 δ (而分子量对高聚物的溶解度参数影响不大)^[2]:

$$\delta = (d \times \sum G_i) / M$$

— 41 —

式中, d 为聚合物密度, G_i 为化学基团的克分子吸引常数, M 为重复单元分子量。

由上式可以计算出一些常见成纤高聚物的溶解度参数 δ , 如表 1 所示。

表 1 一些常见成纤高聚物的溶解度参数 δ

高聚物	聚丙烯	聚乙烯	尼龙 66	乙基纤维素
δ (卡/厘米 ³) ^{1/2}	8.1	8.1	13.6	8.3
高聚物	聚对苯二甲酸乙二醇酯	聚丙烯腈	聚乙烯醇	
δ (卡/厘米 ³) ^{1/2}	10.7	15.4	23.4	

尽管 PP 与 PE 都是极性线型高聚物, 重复单元结构相近, 而且具有相同的溶解度参数, 但它们的共混物仍不是完美的相容体系。因为除溶解度参数以外, 高聚物的相容性还与其分子量、结晶性、大分子聚集状态等有关。事实上, 聚乙烯的实测溶解度参数为 7.9。

一般来说, 聚丙烯可与乙-丙共聚物、聚异丁烯、聚丁二烯、聚醋酸乙烯、聚酰胺以及聚氯乙烯、聚乙烯、液晶共聚物等共混。

3 聚丙烯纤维共混改性技术

3.1 聚丙烯与聚酰胺的共混

聚丙烯与聚酰胺共混后可以提高聚丙烯的耐热性、耐磨性和着色性。为了增加 PP 与 PA 的相容性, 最好采用带有少量接枝马来酸酐(MAH)的 PP 作为反应性增溶剂, 依靠 PP 链上的酸酐与聚酰胺链端的氨基发生化学反应而增溶^[3]。据报道^[4], 用 PP-g-MAH(马来酸酐接枝聚丙烯)与 PA6 共混得到了性能优良的共混物。与 PA 相比, 此共混物的吸湿率明显降低, 冲击强度(干态和湿态)均优于 PA6。例如日本东丽株式会社所生产的 PA66/PP 合金, 与普通的 PA66 相比, 其刚性高、尺寸稳定性好, 吸湿性下降 2/3, 但拉伸强度和弯曲模量有所下降。

由 PP/PA 共混组成的单纤可用作刷子、筛网用丝以及纺织品。这种单纤可由 20% 的 PP 和 80% PA6 共混单纤组成。这种共混物提高了丙纶的力学性能, 可扩大其使用范围。另外, PP 与 PA6 共混可以对聚丙烯的 ζ

位改性, 使丙纶具有较好的表面染色性^[5]。

3.2 聚丙烯与聚乙烯的共混改性

聚丙烯与聚乙烯类的共混物属于多相体系, 其性质与其组份的比例有关。其共混物的密度 $\rho_m = 0.9029 + 0.0544W_{PE} \%$ 其中 $W_{PE} \%$ 为聚乙烯的重量百分比。PP/PE 共混物的拉伸强度一般随 PE 含量的增加而下降。共混聚丙烯的韧性有所改善。例如, 混入 10~40% 高密度聚乙烯的聚丙烯共混物, -20℃时落球冲击强度比聚丙烯提高 8 倍以上, 且加工流动性增加。

PP 与 PE 均为结晶性高聚物, 但各类型 PE 的结晶度有所不同。所以 PP/PE 共混物的形态较复杂, 研究也较困难。尽管从热力学角度来说, PP 和 PE 的溶解度参数相近, 但一般认为 PP/PE 共混物是相容性不良的多相体系, 且共混物中的两组份是各自结晶的。一般需用有高效混炼作用的双螺杆或四螺杆挤压机进行共混后, 才能很好地使它们共混。有研究结果表明^[6], 在 HDPE 含量为 20% 以内, PP/HDPE 共混物的拉伸强度随 HDPE 含量的增加而提高。

PP/PE 共混纤维还可改善其染色性。以 97% 的聚丙烯和 7% 的乙烯丙烯酸甲酯共混物纺制的纤维, 其着色率 L 值达到 34.1^[7]。

在工业化装置中, 采用低熔点极性添加剂, 如特种聚乙烯、聚乙烯和聚醋酸乙烯共混物, 以 3%~10% 的添加量混入聚丙烯切片中, 可以有效提高纤维的断裂强度, 并降低热粘法加工非织造布过程中的热粘温度, 从而可以改善纤维成网后的柔软性, 改善手感。

对于聚丙烯和聚乙烯的共混, 在现有的生产装置上最具吸引力, 由于工业化的装置具有一定的规模, 纺丝过程中聚丙烯和聚乙烯的含水率都很低, 可以不用另投入规模化的切片干燥装置, 因而可以有效降低生产成本, 提高产品的市场竞争能力。

3.3 不同规格的等规聚丙烯的共混改性

不同分子量的等规聚丙烯共混纤维具有

永久卷曲、膨松、柔软和保暖性好等特点。聚丙烯与某些改性聚丙烯共混可得到热稳定性好、易染色的共混纤维。这类改性的聚丙烯是由聚丙烯先经氯化或氧化,然后接上乙烯基吡啶(或其衍物),或接上乙烯基吡啶(或其衍物)与丙烯酸酯类化合物的共聚物而得到的。如聚丙烯与烯属烃基咪唑衍生物(如 N-乙基-2-甲基咪唑)的聚合物或共聚物共混后纺成的丙纶,可提高耐光性。

3.4 聚丙烯与聚酯的共混改性

在聚丙烯中加入聚酯(PET)可制成用分散性染料染成鲜艳、色谱齐全的共混纤维,有效地改变了聚丙烯纤维的染色性,而其它物理性能仍良好。有研究表明^[4],PP/PET 共混纤维的染色性能如表 2 所示。这种纤维可在常压下用分散染料染色,染色牢度也达到使用要求。研究表明,在一定范围内,随着 PET 含量的增加,PP/PET 共混纤维的上染率亦随之增加,PP/PET 共混纤维的染色均匀性好。用光学显微镜放大一百倍观察染色 PP/PET 纤维的横截面,可以看到在共混纤维中,染上色的组份均匀地分散在另一组份中。PP 纤维、PET 纤维和 PP/PET 共混纤维的物理机械性能列于表 3 中。

表 2 PP/PET 纤维与 PET 纤维上色率比较

染料名称	PP/PET 纤维	PET 纤维
E-FBL 蓝	76	76
E-RCFL 黄	88	90
S-BWEL 红	74	74
S-aRL 黄棕	78	54

国内有人将聚酯(PET)、共聚酯(PET-A)、Br-Sb-P 复合阻燃剂等与聚丙烯共混后制得阻燃聚丙烯纤维。研究发现,PP 是连续相,PET 和 PET-A 完全相容,并作为分散相精细分散在 PP 相之间,共聚体属于基体—网

状微纤结构。由其纺出的纤维手感好,极限氧指数达到 27%。

将乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(EVA)加入聚丙烯中,制得易染色的共混纤维。研究表明,EVA 的共混比例可高达 30%。它是两相结构,各自保持自己独立的超分子结构。与 PP 纤维相比,该共混纤维的结晶度和取向度有所下降,而吸湿性有较大改善。

聚丙烯纤维位于纤维摩擦带电序列的负电荷末端,因此,当它与一种纤维摩擦时,自身产生电荷。没有经过改性处理的聚丙烯纤维的体积比电阻为 $6.5 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$,介电常数为 2,在纺织加工过程中会造成很大的困难。将抗静电剂和助染剂同聚酯类的高聚物混合,制成母粒,以 6% 的添加量在纺丝时共混,可以将体积比电阻值降低到 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

具有挑战意义的是,如果聚丙烯纤维的抗静电性能可以达到类似聚酯纤维水平,其不仅在非织造布业占重要地位,同时在民用纺织领域内的所占比重将会大大拓展。

4 结束语

聚丙烯纤维的共混改性业已引起国内外专家学者的广泛兴趣,不少研究人员已将研究成果应用于工业化生产。近年来,采用无机微粒和有机物加上可共混载体的方法已经开发和试验成功多项有价值的高附加值产品,如远红外保健产品、抗菌系列产品、荧光增白产品,与可流动石蜡混合制成微孔吸附纤维^[8],混入有香料的聚乙烯原料以生产具有香味的纤维等。随着工业化生产的不断完善和改进,聚丙烯纤维将成为聚酯纤维的强有力的竞争对手。采用共混改性的方法会有较大幅度的技术进步和提高。(下转第 61 页)

表 3 PP 纤维、PET 纤维和 PP/PET 共混纤维的物理机械性能

纤维	纤度 (dtex/t)	断裂强度 (cN/dtex)	断裂伸长 (%)	模量 (cN/dtex)	回潮率 (%)	密度 (g/cm ³)
PP	55.56/12	3.53~5.3	59~68	26.6	0	0.8945
PP/PET	55.56/12	3.53~4.94	30~50	31.8	0.4	0.9133
PET	55.56/30	4.06~5.12	20~30			

3.6 卷绕成型

卷绕辊的速度低于 GR_2 的速度,用于调节 T_3 张力,使卷绕成形良好。 T_3 张力一般控制在 $0.15 \sim 0.22 \text{ cN/dtex}$ 。 T_3 张力太大会出现凸肩,退筒困难等现象;太小则会出现塌边、切换断头等现象。

4 结论

1. 根据 CDP 的不同特点,一步法可生产出阳离子染料可染聚酯 FDY,且质量优良。

2. 为稳定生产在工艺上要选择适当的参数,如:降低 CDP 切片的含水率;在粘度降适宜的范围内,提高纺丝温度;降低冷却风速,提高风温,及根据拉伸速度的大小,相应降低后拉伸倍数等。

参 考 文 献

- [1] 张树钧等.改性纤维与特种纤维.中国石化出版社,1995.27
- [2] 王显楼等.涤纶生产基本知识.纺织工业出版社,1993.278

ONE - STEP PROCESS ON PRODUCTION OF CATIONIC - DYEABLE MODIFIED PET FDY

Zhang Qing (Dalian Synthetic Fibre Research Institute)

Abstract

The production technology of cationic - dyeable modified PET FDY by one - step process is discussed. The effects of moisture content of dried CDP chip, uniformity intrinsic viscosity, melt temperature, heat - drawing and heat - setting temperature as well as draw ratio on production stability are involved.

(上接第 43 页)

参 考 文 献

- [1] Jone Wiley & Sons, Inc. 1997, (63):133 ~ 135
- [2] 吴培熙,张留城.聚合物共混改性.中国轻工业出版社 (1996)

- [3] 特开昭 61 - 111,346
- [4] 俞强,刘春林.中国塑料,1993,(2):14
- [5] 高桥哲也等.纤维学会志,1994(50):248 ~ 255
- [6] 崔香福,陈文淑.塑料科技,1988,(1)
- [7] Sheth Paresh J, Kolm Roger R. US 5,468,259(1995)
- [8] 陈念.合成纤维,1996(2):30 ~ 35

THE BLEND - MODIFICATIONS OF POLYPROPYLENE FIBER

Zhang Hong (Shanghai Petrochemical Industry School)

Abstract

In this article the blend-modifications of polypropylene fiber were introduced briefly. The influences of compatibility on the properties of the blend materials were discussed. The different ways of blend-modification were described. It was pointed out that blend-modification might be the simplest and the most worthwhile method of modification of polypropylene fiber.

小 资 料

亚洲已内酰胺现有生产能力

		(千吨)
企业名称	工厂所在地	年生产能力
韩国已内酰胺	韩国蔚山	120
中国石化	台湾高雄	60*
	头分	60
巴陵石化	中国岳阳	50
南京化工	中国南京	50
中国大陆其它地区		15 ~ 20
泰国已内酰胺	泰国 Rayon	70
印度化肥、化工	印度 Kerala	50
印度矿产、化肥	印度 Baroda Vadodara	72
日本宇部兴产	日本宇部	200
日本东丽	日本名古屋、东海	174
日本三菱化学	日本黑崎	110
日本住友化学	日本新居浜	80

* 预定关闭

(陈佩兰供稿)