

# 聚丙烯纤维的拉伸强度和耐光老化性能

付中玉<sup>1</sup>, 李丽娟<sup>2</sup>

(1. 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室, 北京 100029; 2. 北京服装学院材料工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 从制备、结构和性能表征等方面讨论了聚丙烯纤维的拉伸强度和耐光老化性能. 结果表明, 用适宜的聚丙烯切片以及添加适量的 EVA 或 SiO<sub>2</sub>, 经高倍牵伸可制备高强聚丙烯纤维; 添加光稳定剂可有效地提高聚丙烯纤维的耐光老化性能, 并且纤维强度较高. 耐光老化性能的试验结果表明, 户外老化和氙灯老化时间较长, 而紫外老化时间短且效果明显.

**关键词:** 聚丙烯纤维; 拉伸强度; 耐光老化性能

**中图分类号:** TQ342.62

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-0564(2004)04-0022-05

高强聚丙烯纤维在产业用纤维领域中具有极大竞争潜力, 可以部分代替价格昂贵的尼龙和涤纶工业丝, 用作各种工业吊带、建筑业安全网、汽车及运动的安全带、船用缆绳, 冶金、化工、食品及污水处理等行业的过滤织物, 加固堤坝、水库、铁路、高速公路等工程的土工布, 汽车和旅游业用的蓬苫布, 以及用于高压水管和工业缝纫线等产业领域<sup>[1]</sup>. 聚丙烯高强丝具有比重轻、吸湿小、强度高、耐磨、耐酸碱、热导率低等优点, 但由于聚丙烯分子链结构存在着叔碳原子, 所以相当不稳定. 聚丙烯的光老化速度是令人吃惊的. 因此, 随着高强聚丙烯纤维应用领域的不断扩大, 对聚丙烯纤维强度和耐光老化性能的研究越来越为人们所关注.

20 世纪 90 年代以来, 国内外相继开发出了丙纶高强丝专用纺丝设备及工艺技术. 其中英国 ESL 公司的二步法技术生产的聚丙烯纤维, 最高强力值可达 73.3 cN/tex. 中国纺织科学研究院生产的丙纶高强丝成套设备, 价格最低, 仅为国外同类设备价格的 1/3~1/2, 但该设备生产出的纤维强力值可达 70.6 cN/tex<sup>[1]</sup>. 另外, 还有用分子量  $M_w = 12.8 \times 10^4$  的 PP 切片纺丝并经 7.0 倍拉伸制得强度 8.2 cN/dtex 的丙纶工业丝<sup>[2]</sup>的报导, 该研究指出原料的熔融指数应在 10~20 g/10 min, 同时也有用高熔融指数即较低分子量的 PP 切片制得强度 8.5 cN/dtex 和 11.6 cN/dtex 的高强聚丙烯纤维的报导<sup>[3]</sup>. 华南理工大学研究了添加 EVA 对 PP 色丝力学性能的影响, 指出当 EVA 添加量为 2%, EVA 中 VA 含量为 18% 时, 共混色丝有最佳的力学性能<sup>[4]</sup>. 华东理工大学对纳米 SiO<sub>2</sub> 增强 PP 的效果进行了研究, 指出了纳米 SiO<sub>2</sub> 能大幅度提高 PP 的强度和模量<sup>[5]</sup>. 在改善聚丙烯耐光热(氧)老化方面, 目前用于工业生产的方法主要是添加稳定剂.

本文就提高聚丙烯纤维的强度和耐光老化的综合性能, 从制备、结构和性能表征等方面进行了实验, 得到了强度较高且较耐光老化的试样.

收稿日期: 2004-04-16

作者简介: 付中玉(1956-), 女, 高级工程师.

联系电话: 010-64288276(64288294)

## 1 实验

### 1.1 实验原料

聚丙烯切片:PP71035,辽阳石化公司生产;EVA:乙烯醋酸乙烯共聚物,市售;纳米 SiO<sub>2</sub>:市售;抗氧剂:市售;光稳定剂:市售.

### 1.2 实验仪器和设备

小型长丝纺丝机,螺杆直径  $D = 30$  mm,  $L/D = 24$ ;TF100-08 型拨叉式平卷牵伸机;氙灯老化装置:日本 SUGA 株式会社;WEL-6 \* S-HC 日晒牢度仪;简易紫外老化装置:紫外灯功率 1 000 W,波长主峰在 360 nm,套管水冷,试样距紫外灯管 55 cm. X-射线衍射仪 D/MAX-B,日本理学电机株式会社(Rigaka);偏光显微镜;JSM-6360LV 型扫描电镜.

### 1.3 聚丙烯纤维的制备

按照表 1,表 2 的组成制备聚丙烯纤维;原料在纺丝前进行混合;A 组,B 组纺丝温度分别为 270 ℃,245 ℃;牵伸倍数分别为 6.3 倍,6.7 倍.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚丙烯纤维的强度

由表 1 的数据可知,聚丙烯纤维的强度并未因抗氧剂、光稳定剂的加入而降低,并且在实验范围内,随着光稳定剂加入量的增加,聚丙烯纤维的强度增加——添加 0.25% 光稳定剂的试样 A<sub>4</sub> 比纯聚丙烯试样 A<sub>0</sub> 的强度增加达 17.3%. 由表 2 的数据可知,添加 1% EVA, 0.1% SiO<sub>2</sub> 亦未降低试样的强度;试样 B<sub>3</sub> 的强度比纯聚丙烯试样 B<sub>0</sub> 增加 9.5%;二组试样的强度均高于 7 cN/dtex.

表 1 A 组试样的组成和拉伸断裂强度及应变

试样	各组分相对加入量			断裂强度 /(cN·dtex <sup>-1</sup> )	断裂应变 /%
	$m$ (聚丙烯)/g	$m$ (抗氧剂)/g	$m$ (光稳定剂)/g		
A <sub>0</sub>	100	0	0	7.42	19.57
A <sub>1</sub>	100	0.10	0.10	7.88	18.39
A <sub>2</sub>	100	0.10	0.15	7.78	19.56
A <sub>3</sub>	100	0.10	0.20	8.34	18.93
A <sub>4</sub>	100	0.10	0.25	8.70	18.84

表 2 B 组试样的组成和拉伸断裂强度

试样	各组分相对加入量				断裂强度 /(cN·dtex <sup>-1</sup> )	断裂应变 /%
	$m$ (聚丙烯)/g	添加剂	抗氧剂/%	光稳定剂/%		
B <sub>0</sub>	100	0	0	0	7.27	17.56
B <sub>1</sub>	100	1% EVA	0	0	7.49	19.24
B <sub>2</sub>	100	0.1% SiO <sub>2</sub>	0	0	7.69	18.33
B <sub>3</sub>	100	0.1% SiO <sub>2</sub>	0.10	0.20	7.96	19.21

## 2.2 聚丙烯纤维的结晶结构和显微形态

图1为 $B_0$ 、 $B_2$ 试样卷绕丝的X射线衍射曲线,用计算机分峰法计算出结晶度和衍射峰位置.结果表明: $B_0$ 的结晶度为47.6%,晶型以 $\alpha$ 晶为主;添加0.1%纳米 $\text{SiO}_2$ 的 $B_2$ 的结晶度下降至32.7%,晶型改变为拟六方晶——这对后续高倍牵伸是有利的结构基础.

$B_2$ 、 $B_3$ 试样的扫描电镜照片如图2所示.可以看出纳米 $\text{SiO}_2$ 团聚微粒约为 $0.7\sim 0.8\ \mu\text{m}$ .有研究表明:纳米 $\text{SiO}_2$ 可提高PP的结晶温度和结晶速度,并使球晶细化;纳米 $\text{SiO}_2$ 刚性微粒在PP连续相中以微粒团聚体形态分布,构成团聚体的平均微粒数约为6~7个,微粒与PP基体表现出较强的结合.

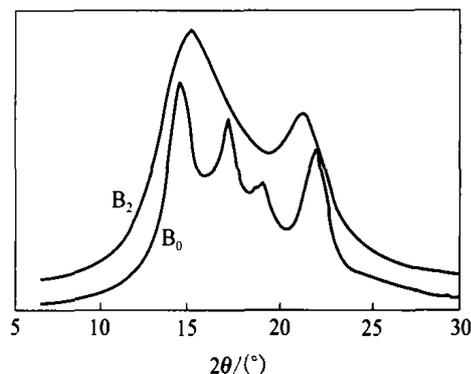
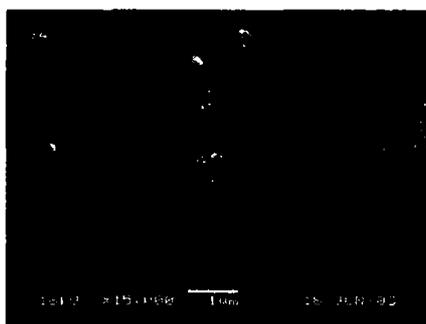
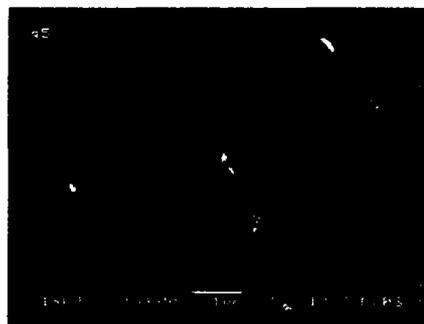


图1  $B_0$ 、 $B_2$ 试样卷绕丝的X射线衍射曲线



(a)  $B_2$ 牵伸丝横截面



(b)  $B_3$ 牵伸丝横截面

图2 纤维显微形态

## 2.3 制备高强聚丙烯纤维的影响因素

### 2.3.1 纺丝速度对卷绕丝可拉伸性能的影响

随着纺丝速度的提高,卷绕丝的取向度增大.当纺丝速度超过700 m/min后,卷绕丝的预取向度较高且晶体结构多为 $\alpha$ 晶形,可拉伸性能明显变差.本实验选用500 m/min纺丝速度时,所得卷绕丝具有较好的拉伸性能.

### 2.3.2 牵伸工艺对制备高强聚丙烯纤维的影响

#### 2.3.2.1 牵伸温度的设定根据

初生纤维应力-应变曲线对温度非常敏感,特别是在 $t_g$ 附近.初生纤维拉伸时,拉伸温度在 $t_g$ 以上,而且在多级拉伸时,拉伸温度要逐级提高.显然,拉伸温度应低于非结晶高聚物的粘流温度或结晶高聚物的熔点,否则不可能进行有效的拉伸取向.有研究表明:提高次晶纤维的取向,并使之转化成 $\alpha$ -单斜晶体,可以形成高强的连续长丝.在达到一定的拉伸比之前,由次晶转化为单斜晶体是相当少的,因此第一级拉伸温度设为 $60\ ^\circ\text{C}$ ,可保证产生高的取向度,但仍然是次晶;而在第二级拉伸时,温度为 $140\ ^\circ\text{C}$ ,这时经过拉伸的次晶转换成高取向的单斜晶体,使纤维获得高强<sup>[6]</sup>.因此,本实验第一、二、三级拉伸温度分别为 $60$ 、 $70$ 、 $120\ ^\circ\text{C}$ .总牵伸倍数为6.3的 $A_4$ 试样的断裂强度达到了 $8.70\ \text{cN/dtex}$ .

### 2.3.2.2 牵伸速度设定的根据

对于部分结晶的初生纤维,拉伸速度不宜太快或太慢.拉伸速度太快会产生很大应力,并使细颈区局部过热,产生不均匀流动,造成纤维形成空洞甚至产生毛丝断头;拉伸速度太慢,产生缓慢流动,纤维的拉伸应力不足以破坏不稳定结构并随后使它重建,最终导致尽管拉伸倍数很高,但取向效果并不大的结果;拉伸速度适中,呈现塑性流动,应力足以使不稳定的结晶结构破坏,并随后得到重建;在细颈区因建立了最佳热平衡,没有显著的张力过度,所以得到的纤维缺陷较少.因此本实验采用 300~400 m/min 的牵伸速度.

### 2.3.2.3 牵伸倍数对聚丙烯纤维强度的影响

表4是试样 A<sub>0</sub>, B<sub>0</sub> 在不同牵伸倍数下的拉伸断裂强度.

由表4可见,强度随牵伸倍数增大而增加,但牵伸倍数过高,会出现破坏(即出现毛丝),如本实验中牵伸 7.0 倍时,纤维强度反而有所降低.本实验中能达到最高强度的拉伸倍数为 6.3 倍和 6.7 倍.

表4 不同牵伸倍数下试样的强度

试样	牵伸倍数						
	4.5	5.0	6.0	6.3	6.5	6.7	7.0
A <sub>0</sub>	4.36	4.46	6.82	7.42	6.45	6.09	-
B <sub>0</sub>	-	-	6.50	7.18	7.19	7.27	6.94

## 2.4 高强聚丙烯纤维的耐光老化性能

试样的户外大气暴露实验结果如表5.

表5 户外大气暴露(1 200 h)实验结果

试样	断裂强度保留率	试样	断裂强度保留率
A <sub>0</sub>	73.6	B <sub>0</sub>	83.9
A <sub>1</sub>	70.4	B <sub>1</sub>	96.2
A <sub>2</sub>	84.9	B <sub>2</sub>	82.7
A <sub>3</sub>	80.6	B <sub>3</sub>	94.5
A <sub>4</sub>	76.5		

由表5可以看出,添加光稳定剂可以提高聚丙烯高强丝的耐老化性能.经 50 d(1 200 h)的户外大气暴露实验, A 组试样的数据表明,光稳定剂的较佳添加量为 0.15%; B 组试样的数据表明,添加光稳定剂的试样 B<sub>3</sub> 的断裂强度保留率在 94% 以上,与其对照的试样 B<sub>2</sub> 的断裂强度保留率已降至 82.7%.值得注意的是试样 B<sub>1</sub>, 添加了 1% EVA 而未添加光稳定剂,其断裂强度保留率最高,有待进一步研究.

对 A 组试样还进行了氙灯老化、紫外老化实验,结果如表6,表7.较长时间的老化结果均表明, A<sub>2</sub> 试样的断裂强度保留率最高,与大气暴露实验结果一致.

表6 氙灯老化实验结果

%			
老化时间/h	试样	断裂强度保留率	断裂伸长保留率
40	A <sub>1</sub>	98.50	104.13
	A <sub>2</sub>	97.99	101.85
	A <sub>3</sub>	97.64	98.22
	A <sub>4</sub>	96.77	99.04
80	A <sub>1</sub>	96.86	95.65
	A <sub>2</sub>	99.52	101.38
	A <sub>3</sub>	98.49	94.92
	A <sub>4</sub>	98.98	99.58

表7 紫外老化实验结果

%			
老化时间/min	试样	断裂强度保留率	断裂伸长保留率
90	A <sub>1</sub>	95.49	94.12
	A <sub>2</sub>	92.63	90.06
	A <sub>3</sub>	94.90	92.44
	A <sub>4</sub>	97.31	92.31
180	A <sub>1</sub>	90.98	88.54
	A <sub>2</sub>	92.17	91.16
	A <sub>3</sub>	86.01	82.20
	A <sub>4</sub>	93.31	92.97
270	A <sub>1</sub>	84.64	77.71
	A <sub>2</sub>	85.37	78.67
	A <sub>3</sub>	82.23	74.58
	A <sub>4</sub>	81.66	72.36

由以上结果比较不同老化实验方法可知,紫外老化实验具有用时短、效率高的特点。

### 3 结论

1)由较低相对分子质量的聚丙烯切片制得低取向的次结晶卷绕丝,这是制备高强聚丙烯纤维的必要条件。

2)添加纳米 SiO<sub>2</sub> 能改变聚丙烯卷绕丝的结晶形态,降低结晶度,从而使后牵伸顺利进行,得到强度较高的纤维。

3)光稳定剂能有效地增强聚丙烯的耐光老化性能,本实验中光稳定剂的理想添加量为 0.15%。

4)户外老化和氙灯老化所需时间较长,紫外老化所需时间短且效果明显。

#### 参 考 文 献

- [1] 林其梭,谭武. 丙纶高强丝应用初探[J]. 合成纤维工业, 1994, 17(4): 28-32.
- [2] 赵军,车剑峰,侯建国. 二步法丙纶高强工业丝纺丝工艺研究[J]. 合成纤维, 2000, 29(6): 32-33.
- [3] Tomka G J. Polypropylene - the World's Strongest Fiber? [J]. Textile Asia, 1996, 27(12): 50-54.
- [4] 严玉蓉,游革新. PP/EVA色丝力学性能研究[J]. 合成纤维工业, 2001, 24(4): 32-33.
- [5] 吴唯,徐承德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究[J]. 高分子学报, 2000(1): 99-103.
- [6] Wang L C, Dobb M G, Tomka G J. Polypropylene Fibres: Exploration of Conditions Resulting in High Tenacity [J]. J Text Inst(Part1), 1996, 87(1): 1-12.

(下转第 55 页)

## Optimal Design of Geometrical Size of Disk Cam with Translating Follower

CHEN Ming-yan

(Department of Fundamental Courses, Beijing University of Clothing Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** On the condition of  $\alpha_{\max} \leq [\alpha]$ , aimed at the minimal prime circle radius, the optimal solution of basic size of disk cam with translation follower was calculated and so the cam system with compact structure and gently weight was obtained.

**Key words:** translating follower; disk cam; pressure angle; prime circle radius; the eccentricity

\*\*\*\*\*

(上接第 26 页)

## Study on Tenacity and Ultraviolet Resistance of Polypropylene Fibers

FU Zhong-yu<sup>1</sup>, LI Li-juan<sup>2</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing 100029, China;

2. Department of Materials Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Obtained high tenacity and ultraviolet resistance polypropylene by adding EVA or SiO<sub>2</sub>, antioxidants and light stabilizers in lower molecular weight PP chips. The results showed that the lower orientation structure of spun yarn was necessary for the production of high tenacity PP yarn.

**Key words:** polypropylene fibres; tenacity; ultraviolet resistant