

Cargill Dow 开发新型 PLA, 获准在日本食品包装

Cargill Dow 公司是“美国农业综合企业 Cargill 公司”和“Dow 化学公司”的合资企业, 双方各占股份 50%。此合资企业近期成功地开发了新型 PLA (为 polylactide 的缩写, 即聚丙交酯, 请注意: 它与聚乳酸 polylactic acid 有区别), 现已获得日本政府的批准, 可用作食品包装材料, 其品牌为 NatureWorks; 可从新鲜水果到“生鱼片冷饭团 (sushi)”广阔的食品范围里应用。

Cargill Dow 在日本地区的总经理 Masayoshi Oku 称, NatureWorks PLA 在商业上包装领域中的应用, 是一个重大的里程碑, 有了它, 食品零售商可简便地摒弃以石油为原料的食品包装材料, 而用这种以谷物为原料的材料来代替, 它是塑料中的一种, 可使食品保鲜; 可生物降解, 不污染环境; 使用安全、方便。他深信必将在市场上取得消费者的认可。

(黄兴山)

专题综述

聚丙烯纤维改性与聚丙烯细旦长丝 专用料的开发

江镇海 (南化集团公司氮肥厂)

20 世纪 90 年代, 世界丙纶工业发展迅速, 成为仅次于涤纶的第二大化纤产品。2001 年世界丙纶总需求量超过 5 百万吨, 预计在今后 10 年中, 市场需求量年增长率仍保持在 5% 左右。按人均消费量计, 美国和西欧是最大的消费市场。由于其原料来源广泛易得, 具有质量轻、保暖性好、高拉伸强度、高抗起球性和高耐磨性、耐化学药品腐蚀性、抗霉性、与火焰接近时可以自熄等优点, 尤其是近年以来开发的聚丙烯 (PP) 细旦纤维还具有手感好、芯吸、导湿、透气等特性, 穿著舒适, 所以其使用范围已从工业、农业、建筑、装饰等领域发展到了服装领域。丙纶具有相当大的发展潜力。

聚丙烯纤维具有优良的加工性能和物理机械性能, 其应用范围不断扩大。但聚丙烯纤维不含极性基团, 与极性基团结合困难。为了提高其活性、拓宽应用领域, 通常需要对聚丙烯纤维进行改性处理。目前, 一般采用等离子体表面改性、助剂改性和共混改性等方法对聚丙烯纤维的性能进行改进。

1 等离子体表面改性

等离子体表面改性是一种新型改性方法, 改性效果好。等离子体表面改性聚丙烯纤维可提高其表面的浸润和粘附性。

在固定条件下, 改变气氛 (氧气或氮气) 对聚丙烯纤维进行等离子体改性, 发现空气或氮气等离子体处理都能引入极性基团, 形成新的表面结构, 从而使聚合物表面活性、吸湿性、酸性和活性染料在聚丙烯纤维上的染色性以及纤维的着色性均得到提高。与此同时, 也能提高聚丙烯纤维的亲水性, 降低了它的接触角。

氩是一种惰性气体, 在氩等离子体处理聚丙烯后, 由于氩等离子体释放的 UV 光子有足够的能量可以打开 C-C 键和 C-H 键, 从而形成自由基。自由基可以重新组合, 产生不饱和物或交联物, 或改变聚丙烯的化学结构使等离子体能更快地进入聚丙烯的表面, 增加了聚丙烯的表面反应活性, 使聚丙烯表面具有更好的粘附性。

采用氩、氧、氦等离子体处理聚丙烯表面还能提高聚丙烯纤维的表面张力。其中氩处理效果较好,较大地提高了其活性和染色性。

2 助剂改性

助剂改性聚丙烯纤维使其具有多种新性能,如抗冲击性能、抗静电性能、抗菌性、消臭保健和驱蚊性能等。采用 0.25% β 晶型成核剂改性聚丙烯纤维,加入成核剂改性后,生成改性的 β 晶型聚丙烯纤维,降低了聚丙烯分子量及其分布,提高了聚丙烯纤维的可纺性,其抗冲击性能大大提高。

Hoechst 公司开发的一种粒状抗酯肪族阴离子磺酸盐类静电剂,用于改性聚丙烯纤维能改善其流动性、色料分散性和共混物的兼容性。复配抗静电剂对聚丙烯纤维的改性使纤维体积电阻率提高,加入的添加剂促进了硬脂酸甘油酯的纤维表面迁移,从而使聚丙烯纤维的抗静电性能得到提高。

利用陶瓷物质的抗菌功能改性的聚丙烯纤维有很好的抗菌性能。在切片中混入远红外辐射特征的陶瓷微料来改性聚丙烯纤维,制得的远红外纤维具有保健的功效。而加入高比重的陶瓷微粒,还可以改善织物的悬垂性能。将混有高浓度微细铜粉的聚丙烯和具有高粘度羟基的聚合物与聚酯混合,制成皮芯结构的改性聚丙烯纤维,具有消臭和抗菌性能。而含羟基的聚丙烯纤维除了消臭外,还可以兼作热熔性粘合剂,制成抗菌性无纺布。

碱性聚酰胺改性聚丙烯纤维,经共混纺粘制成酸性可染聚丙烯纤维,其染色性好、色泽鲜艳,其吸湿性及抗静电性能也有所改善,能满足良好的纺丝性能的需要。

采用驱蚊剂、抗氧化剂及相对分子质量调节制成的驱蚊母粒,然后用其对聚丙烯纤维改性,从而得到驱蚊聚丙烯纤维。该种纤维对人体安全、无副作用。

助剂改性聚丙烯纤维,提高了聚丙烯的活性,使聚丙烯纤维具有许多新的性能。改性后的聚丙烯纤维产品不仅具有优良的可染性,色泽鲜艳,还可具有抗菌性、驱蚊性和环保性等。

3 共混改性

通过加入具有染色基团的第二组分与等规聚丙烯树脂共混纺丝制得的改性聚丙烯纤维,用分散染料和阳离子染料染色可染性良好,染色均匀,色牢度好。

采用无机粒子共混改性聚丙烯纤维,具有电磁屏蔽效果。

采用熔融纺丝法加入荧光粉,对聚丙烯纤维进行改性,制得的聚丙烯纤维具有持久的荧光特性和荧光防伪性。

采用添加陶瓷粉改性聚丙烯纤维制得远红外纤维,具有蓄热保湿性能,同时也具有保健功效。

采用马来酸酐接枝的聚丙烯与聚丙烯共混,改善了聚丙烯的流动性,降低了聚丙烯的熔体粘度及出口胀大比。

将一定比例的复配香料与载体分散剂以及特殊添加剂混合均匀,采用共混方法加入香母粒对聚丙烯纤维改性,得到的聚丙烯超细纤维具有芳香气味。

以远红外聚丙烯废料为原料,制成再生远红外丙纶短纤维,其熔体流动性、拉伸性以及纺丝耐高温性能均得到提高。

将聚乙烯与聚丙烯共混能改变卷绕丝的聚丙烯纤维结构,使聚丙烯纤维的卷绕丝断裂伸长率和可拉伸性均得到改善。

共混改性法综合多种(2种以上)材料的优点,使聚丙烯的性能更加凸现,大大拓宽了聚丙烯纤维的应用领域,因而,它是一种有效的聚丙烯纤维改性途径。

采用次氯酸钠氧化的方法对超细聚丙烯纤维进行表面改性,改性后的聚丙烯纤维在碱性介质中用阳离子金黄 X-GL 染色,具有良好的色牢度。

聚丙烯氯化改性,生产工艺简单、产品优良、应用范围广泛。

采用茂金属催化剂改性后的聚丙烯具有更好的挤压加工性能。制得的改性聚丙烯纤维其微晶和微孔更小,具有优异的透明性和光泽,有较强的抗水抗透性和较好的透气性。

采用十八酸处理的碳酸钙填料对聚丙烯改性,其抗冲击力显著改善,使用含有碳酸钙填料改性聚丙烯纤维,其拉伸性能得到明显的改善。

4 获得适合纺丝的聚丙烯细旦长丝方法

4.1 用高效催化剂控制聚丙烯分子量

高效催化剂调氢法。1996 年,Exxon 公司率先用茂金属催化剂工业化生产了茂金属聚丙烯(MPP)可专用于生产 PP 纤维。用单活性中心的茂金属催化剂可直接在聚合釜中生产分子量分布为 2 的聚丙烯,茂金属催化剂除了限定分子量及其分布,还能控制聚丙烯的空间有规立构,通过调整全同立构的长度,还可限定熔点等性能。用茂金属催化剂可以生产各种不同性能的聚丙烯,大大提高其可纺性,从而提高纺丝速度,降低可纺制的 PP 纤维的细度。

4.2 常规氢调法

聚合过程中通过调节加入的氢气量直接聚合达到所需的分子量。这种方法生产的聚丙烯分子量分布宽,具有较多高分子尾端,纺出的卷绕丝容易形成 α 晶型结构,不利于后续加工。

4.3 将较大分子量的 PP 聚合物降解得到所需分子量的 PP

将特定分子量聚丙烯在造粒时添加一定量的化学降解剂,与聚丙烯均匀混合后造粒,制得可控流变聚丙烯。

目前,国内企业多用常规氢调法生产纺丝级聚丙烯树脂,由于其流动性差、分子量分布宽,纺丝温度高,纺丝速度低等原因,已不能满足现代纺丝工艺的需要。丙纶高速纺丝、细旦和超细旦无纺布工艺开发以来,随着丙纶纤维向更广阔的领域发展,对聚丙烯树脂提出了更高的要求。新产品及新的加工工艺要求聚丙烯原料具有分子量分布较窄,喷丝板孔道流动性好和优异的耐老化性,以适合 PP 细旦纤维生产的需要。

20 世纪 80 年代末,我国石化企业首次试制出可控流变聚丙烯纤维专用树脂,用于高速纺细旦纤维的生产,但由于当时市场容量小而搁浅。如今,国内市场对丙纶细旦长丝专用树脂的年需求量已达到 2 万吨以上,因此市场前景广阔。

中石化集团公司根据市场需要,采用化学降解法改性聚丙烯树脂,降低其分子量和粘度,提高流动性,开发生产出聚丙烯细旦长丝专用树脂 TJ1036。TJ1036 的熔体流动指数为 22g/10min~26g/10min,分子量分布小于 3.8,等规指数大于 97%,粒料灰份小于 200 μ g/g,产品具有可纺性优良、纺丝和后加工稳定等优点,适用于细旦丙纶长丝生产。

在获得适合纺丝的聚丙烯原料的方法中,用茂金属催化剂生产的 MPP 分子量分布窄,纺丝性能好,但生产方法受催化体系和反应条件的限制,在目前条件下工业化生产困难。用常规氢调法生产高熔体流动指数(MI)的 PP(聚丙烯),方法简单,但分子量分布过宽,影响可纺性和成品丝的质量,不适合细旦 PP 长丝的生产。而用化学降解法生产的较高熔体流动指数(MI)的聚丙烯,可根据不同用户的需要,调节分子量大小及其分布。这种产品分子量分布窄,可以满足 PP 细旦长丝对原料的需求,这里所采用

的降解剂为过氧化物。

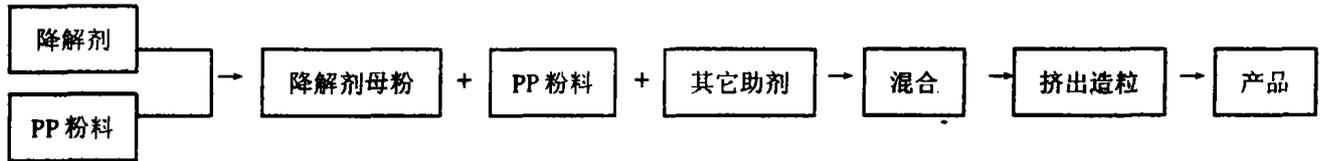


表1 TJ1036 的主技术指标

项目	指针	项目	指针
熔体流动指数 (g/10min)	22~26	等规指数 (%)	>97
分子量分布	<3.8	粒料灰份 (μg/g)	<200

表2 TJ1036 产品性能指针

项目	试验料性能指针	TJ1036性能指针	测试标准
熔体流动指数(MI)(g/10min)	24.3	22.0~26.0	GB3682-83
拉伸屈服强度 (MPa)		>30	GB13022-91
等规指数 (%)	98.9	>97.0	GB2412-80
分子量分布	3.6	<3.6	凝胶渗透色谱
粒料灰份 (μg/g)	169	<200	GB9345-88

表3 POY、DTY 质量指针

项目	POY		DTY	
	产品指针	企业标准	产品指针	企业标准
纤度 (dtex)	4.4	4.4	2.5	2.5
强度 (cN/dtex)	1.74	>1.6	3.12	>2.9
伸长率 (%)	262.0	250~280	45.6	42.0~50.0

按照以上拟定的生产工艺路线,将降解剂与其它助剂加入到基料 T30S 的粉料中,生产高溶体流动指数 (MI) 产品 TJ1036 共 100 吨,与在小型双螺杆挤压机上生产的试验产品有很好的重复性,达到预期的性能指针。试验表明, TJ1036 的熔体流动指数高,分子量分布窄,适合细旦长丝的生产。

TJ1036 产品经在某纺织厂细旦长丝纺丝机上试用表明,工艺生产稳定,纺丝性能良好,断头率低,成品丝强度高,色泽均匀,组件使用周期长,纺丝耗电有所下降。TJ1036 产品综合效果好于国内其它同类产品,能够满足 2dtex~3dtex 的 PP 细旦长丝的生产。PP 细旦长丝用于制作远红外保健内衣时质量优良,产品质量可满足用户的要求,具有广阔的市场前景。

5 结束语

聚丙烯纤维改性方法具有多样性,改性后的聚丙烯纤维具有的新性能相当多的已能满足纺丝、纺织及制成品的性能要求,产品具有可纺性优良,纺丝和后加工工艺稳定等特点,适用于细旦丙纶长丝生产,市场前景光明。

清梳联技术发展及对提高产品质量的影响

费青 (中国纺织科学研究院)

清梳联的开发和推广应用是当代棉纺织技术的重要发展之一,它有利于实现棉纺自动化、连续化,工艺上先进合理,以逐步开松的工艺取代了“开松—压紧—开松”的落后工艺,避免了退卷时粘层和换卷时接头不良等引起的梳棉喂棉不匀问题。它的采用有利于提高成纱质量和减少细纱断头,有利于提高劳动生产率、减轻劳动强度、节省车间占地面积、缩短工艺流程。特别是由于近年来金属针布、高产梳棉机的出现和化纤的大量应用,使清梳联的采用显得更为迫切和重要,清梳联已成为实现纺织厂现代化的重要标志。