

抗静电聚丙烯纤维的研究

III. PP-PSUE 共混纤维的结构与性能

谢新光 钟启清

(四川联合大学纺织研究所, 成都, 610065)

摘要: 研究了聚丙烯与抗静电剂 PSUE 共混纤维的抗静电性能、耐水洗性能、力学性能、结晶性能、染色性能及形态结构。研究表明, 当抗静电组分加入量在 4.0%~5.0% (质量) 时, 共混纤维具有较好的抗静电性能及耐水洗性能, 纤维体积比电阻降至 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$; PSUE 分散于体系的无定形态之中, 呈相分离态, 其分子不能砌入 PP 晶格, 共混纤维的染色性能与纯聚丙烯纤维相比有较大幅度的提高。

关键词: 共混纤维 聚丙烯纤维 抗静电性能 结晶性能 染色性能 形态结构

聚丙烯纤维具有质轻、保暖、耐磨、回潮率低、强度高、疏水性好等特点, 但由于吸湿、吸水性差, 易积聚静电, 染色性差, 因而限制了其应用。近年来, 在工艺上已广泛采用抗静电改性剂与聚丙烯切片共混纺丝的方法来克服上述缺点^[1,2]。本文研究了 PP-PSUE 共混纤维的抗静电性能、耐水洗性能、力学性能、结晶性能、染色性能及形态结构, 初步探讨了抗静电机理。

1 实验

1.1 原料

聚丙烯切片, 北京燕山石化公司产; 抗静电剂 PSUE, 自制。

1.2 仪器

YG-321 型纤维比电阻仪, 常州纺织仪器厂产; YG-001A 型纤维电子强力仪, 江苏太仓纺织仪器厂产; 721-A 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂产; D/max-III A 型 X-射线衍射仪, 日本理学产; X-650 型扫描电子显微镜, 日本日立产。

1.3 测试

采用嵌段共聚物 PSUE 作为抗静电改性剂, 通过与 PP 切片共混进行熔融纺丝, 制得抗静电改性 PP 纤维。

按文献[3]分别测定纤维的比电阻、长丝力学性能及纤维上染率。比电阻测试 RH 75%。

纤维结晶度通过 X-射线衍射仪测定^[4]。

共混纤维截面经 DMF 刻蚀后喷金, 作 SEM

形貌观察, 并与纯聚丙烯纤维对比。

2 结果与讨论

2.1 比电阻

由于抗静电剂 PSUE 的加入将影响到 PP 的结构规整性, 降低了纤维的结晶度, 从而影响共混物的可纺性以及纤维的力学性能等, 因而对 PSUE 的添加量有一定的限制。本实验选用 PSEU-5" 作为抗静电改性剂, 考察了不同添加量对纤维体积比电阻的影响, 结果见表 1。

表 1 PSUE 添加量对纤维抗静电性能的影响

Tab. 1 Effect of PSUE content on antistatic property

纤维(Fiber)	PSUE, %	$\rho_v / \Omega \cdot \text{cm}$
PP	0	7.77×10^{13}
PP-PSUE-5"	2.0	2.31×10^{12}
PP-PSUE-5"	3.0	2.94×10^{10}
PP-PSUE-5"	4.0	7.14×10^9
PP-PSUE-5"	5.0	5.04×10^9

由表 1 可知, 随着 PSUE 在共混纤维中含量的增大, 纤维体积比电阻下降, 当添加量为 4.0%~5.0% 时, 体积比电阻下降了 4 个数量级, 已基本达到抗静电性能要求, 因此, 综合考虑, 抗静电剂适宜的添加量约为 4.0%~5.0%。

2.2 水洗性能

在纤维的加工使用中, 都要经历水洗、染色等湿处理, 容易将亲水性的抗静电剂洗去, 因而抗静

收稿日期 1997-05-22; 修改稿收到日期 1998-05-08。

作者简介 1997 年第 2 期。

电剂的耐湿处理性能便十分重要。PP-PSUE 共混纤维水洗前后的体积比电阻列于表 2。

表 2 共混纤维的耐水洗性能

Tab. 2 Wash durability of the blend fiber

纤维 Fiber	PSUE, %	$\rho_v / \Omega \cdot \text{cm}$	
		水洗前 Before washing	水洗后 After washing
PP	0	7.77×10^{13}	8.19×10^{13}
PP-PSUE-3 [#]	4.0	1.23×10^{10}	1.07×10^{10}
PP-PSUE-4 [#]	4.0	6.51×10^9	7.35×10^9
PP-PSUE-5 [#]	4.0	7.14×10^9	7.98×10^9
PP-PSUE-6 [#]	4.0	9.66×10^9	1.05×10^{10}
PP-PSUE-7 [#]	4.0	8.19×10^9	8.82×10^9

由表 2 可知, PP-PSUE 共混纤维经水洗后, ρ_v 基本上没有大的变化, 说明抗静电剂 PSUE 的耐久性较好。PSUE 在常温下只能被水溶胀而不溶于水。虽然 PSUE 可缓慢溶于沸水, 但在共混纤维中, 岛相的 PSUE 被海相的 PP 所包围, 大大阻碍了 PSUE 在沸水中的溶解; 而且, 即使共混纤维表面有少量的 PSUE 流失于沸水中而形成了一系列 0.6~6 μm 的微坑穴(图 2b), 这些微坑穴却又对纤维的吸湿率和保水率有贡献。

纤维的吸湿性不但与化学结构有关, 还与纤维的聚集态结构(如晶区、非晶区组成)和形态结构(如微孔、裂纹、空洞及沟槽)有关。纤维的吸水、保水性, 与纤维的形态结构有很大关系。PP-PSUE 共混纤维水洗后, 其抗静电性能没有大的变化。

2.3 结晶性能

图 1 为不同 PSUE 含量的 PP-PSUE 共混纤维的广角 X 射线衍射谱, 由此图计算出的纤维相对结晶度见表 3。

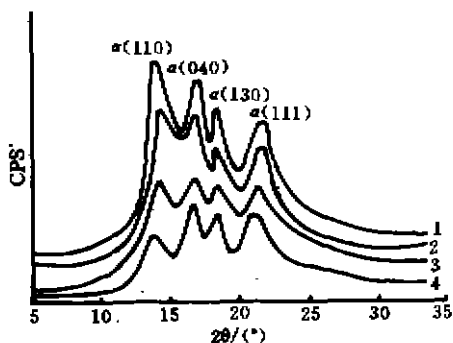


图 1 PP-PSUE 共混纤维的广角 X 射线衍射谱

Fig. 1 WAXD curves of PP-PSUE blend fiber

PSUE: 1. 0%; 2. 3.0%; 3. 4.0%; 4. 5.0%

由图 1 可见, 谱图中 4 个主要的衍射峰与等

规聚丙烯 4 个 α 晶型的特征峰位置完全一致, 由此可判断共混纤维的晶型主要为 α 晶型, 四个衍射峰分别由 α 型的 110, 040, 130, 111 等晶面贡献而得。这表明抗静电剂 PSUE 的链节在结晶过程中并不能砌入晶格, 没有形成 PSUE 与 PP 的共晶或混晶。PSUE 的主要链节为 PEG, SIPE 等, 其中含有大量的 C—O—C, —COO—, —NHCOO— 和苯环, 而 PP 主要为碳链, 因而 PSUE 链节不能砌入 PP 晶格。

表 3 PP-PSUE 共混纤维结晶度

Tab. 3 Crystallinity of PP-PSUE blend fiber

PSUE, %	结晶度, % Crystallinity	PSUE, %	结晶度, % Crystallinity
0	31.4	4.0	28.5
3.0	27.3	5.0	26.8

表 3 说明, 抗静电剂 PSUE 的加入使 PP 的结晶度有所下降, 但并不显著, 这与共混体系中 PSUE 的含量较低有关。较低含量的 PSUE 并不足以使海相中的 PP 结晶能力大幅度下降。实验所测的结晶度普遍偏低(晶态聚丙烯纤维结晶度通常 50%~70%), 这固然与 X 射线法测得结晶度只是一种相对方法有关, 也与本实验纺丝、拉伸、热处理条件与工业生产不同有关。

2.4 染色性能

聚丙烯纤维没有任何与染料分子相结合的极性基团, 即没有染色席位, 而且聚丙烯纤维的结晶度比较高, 结构紧密, 疏水性极大, 因此染料分子只能扩散或渗入至无定形区, 而不能砌入晶格。所以, 目前一般常用的染料, 甚至分散性染料, 也几乎不能使聚丙烯纤维染色。利用共混方法, 可改善其染色性。

间苯磺酸钠和聚乙二醇是常用来改善纤维染色性能的物质。PP-PSUE (PSUE 添加含量为 4.0%) 共混纤维的染色性能列于表 4。

表 4 共混纤维的染色性能

Tab. 4 Dyeing property of the blend fiber

阳离子	上染率, % (Dye uptake)	
	PP	PP-PSUE
孔雀绿 (Cationic peacock green)	1.50	18.98
金黄 X-GL (Cationic gold)	1.04	22.58
艳红 5GN (Cationic brill red)	2.44	28.66
艳蓝 RL (Cationic brill blue)	2.52	20.50

从表 4 可见, 共混纤维的上染率比纯 PP 纤维有大幅度的提高。由于 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团的存在,

染色时,阳离子染料中的发色基团置换出 Na^+ ,与纤维中的阴离子形成牢固的离子键。此外,PSUE中的氨基甲酸酯键亦有利于染料分子的结合。非晶的PSUE在PP基体纤维中的存在,使体系的结构规整性下降,扩大了纤维的无定形区,有利于染料分子的扩散,也是共混纤维上染率比纯聚丙烯纤维高的原因。

尽管如此,共混纤维的上染率仍然不高,这主要是因为PSUE(尤其是SIPE链节)在纤维中的含量很低,若提高其含量,可进一步改善纤维的染色性能。其次,染浴中阳离子表面活性剂的存在,虽然起到了缓染作用,但却由于其与阳离子染料争夺染色席位后,不易被染料阳离子所置换,从而影响了共混纤维的上染率。

2.5 力学性能

纤维的力学性能与织物性能之间关系密切,它不仅影响织物的强度,而且还影响织物的挺括性、悬垂性和回弹性等^[5]。将初生纤维在110℃空气中拉伸6倍,初生纤维的拉伸性能很好(见表5),无断头、毛丝现象。

表5 共混纤维的力学性能

Tab. 5 Mechanical property of the blend fiber

纤维 Fiber	PSUE, %	断裂强度/ (N·drex ⁻¹) Breaking strength	断裂伸长率,% Elongation at break
PP	0	12.69	21.47
PP-PSUE-1 [#]	4.0	9.32	26.41
PP-PSUE-5 [#]	3.0	10.98	24.66
PP-PSUE-5 [#]	5.0	8.37	26.85
PP-PSUE-8 [#]	4.0	9.54	25.46

由表5可见,抗静电剂PSUE的加入,使共混纤维的断裂强度有所降低,断裂伸长率有所增大,这是由于抗静电剂在体系中起到一定的增塑作用,同时,PSUE破坏了PP的结构规整性,结晶度下降,导致了断裂强度的降低。

2.6 抗静电机理探讨

纤维的抗静电性能与抗静电剂在纤维中的分散性有很大的关系,为此,选用了添加剂为PSUE-5[#]、添加量为4.0%的共混纤维在扫描电镜下分别观察其横截面的形貌,见图2。

对照图2a和图2b可见,PP-PSUE共混纤维出现了明显的两相分布,PSUE以“岛”状分布在PP的“海”相之中,形成“海-岛”型结构。可以认为,在整个共混纤维的纵向方向上,PSUE形成了

微纤结构,并在横向上有联系,构成了网络状分布。这样的织态结构使得从纤维表面到内部基体形成了一个较为完整的抗静电剂网络。

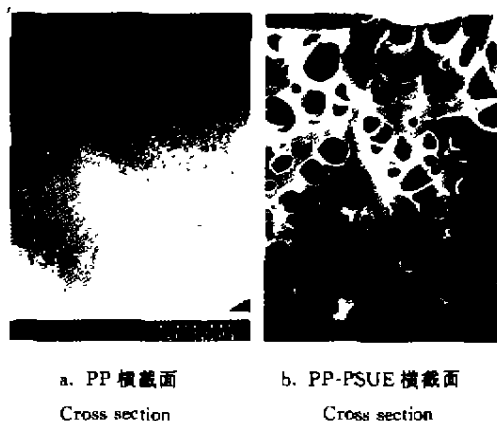


图2 PP与PP-PSUE扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrographs of PP fiber and PP-PSUE fiber

纤维的抗静电性能是对其能否将已产生的静电荷及时地泄散的能力的表征。共混PP-PSUE纤维的抗静电性能与PSUE的吸湿性有密切关系,而PSUE分子中存在大量的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 有利于提高吸湿能力。纯乙二醇由于有较高的结晶度,掩盖了醚键的吸湿功能,吸湿率较低^[6]。共混以后,乙二醇组分结晶度大大降低,处于非晶区的醚键增多,增加了与空气中水分子的结合机会,使共混纤维吸湿率提高。此外,PSUE大分子链中含有一定数量的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团,遇水可离解,众多的导电离子进一步提高了纤维静电荷的泄漏速度。

静电的泄漏既可以通过纤维表面,也可以通过共混纤维内部的抗静电剂网络,形成了多种泄漏电荷的途径,从而达到了抗静电的目的。而且,PP基体内抗静电剂网络的形成,防止了抗静电剂的轻易流失,因而抗静电性能持久。

3 结论

a. PP-PSUE共混纤维的体积比电阻随PSUE添加量的增加而减小,当添加量为4.0%~5.0%时,共混纤维 ρ_v 降至 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。水洗前后纤维 ρ_v 没有大的变化。

b. 共混纤维结晶度与纯聚丙烯纤维相比稍有下降,晶型不变,表明PSUE不能砌入PP晶格,没有形成共晶或混晶。

c. 共混纤维的染色性能与纯聚丙烯纤维相比有较大幅度的提高,力学性能稍有下降。

d. 共混纤维的抗静电机理为离子导电与吸湿导电协同作用的结果。

参 考 文 献

- 1 贺俊胜, 刘越, 庄慧卿等. 抗静电可染丙纶的结构和性能. 合成纤维工业, 1996, 19(3), 17~19
- 2 郭静, 高桂芬, 金辉等. 可染共混丙纶的研究. 合成纤维, 1994, 19(5), 12
- 3 陈稀, 黄象安. 化学纤维实验教程. 北京: 纺织工业出版社, 1988. 165~310
- 4 吴人洁. 现代分析技术在高聚合物中的应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 338
- 5 Gupta Satish Kumar, V B. The Effect of Heat Setting on the Structure and Mechanical Properties of Poly(Ethylene terephthalate) Fiber. V. Tensile Properties Other than Modulus and their Dependence on Structure. J Appl Polym Sci, 1981, (26), 1865~1905
- 6 陈零, 顾利霞. PA6-PEG 共聚纤维和 PA6-PEG/PA6 共混纤维的物理与力学性能. 合成纤维工业, 1994, 17(2), 15~17

STUDY ON ANTISTATIC PP FIBER

III. STRUCTURE AND PROPERTIES OF PP-PSUE BLENDING FIBER

Xie Xinguang and Zhong Qiqing

(Textile Institute, Sichuan Union University)

ABSTRACT: The antistatic behavior, wash resistance, mechanical property, crystalline behavior, dyeability and morphology of PP fiber blending with PSUE were studied. It was shown that the blending fiber had good antistatic behavior and wash resistance when antistatic component content reached 4.0%~5.0%. The bulk specific resistivity of blending fiber descended to $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. The macromolecule of PSUE couldn't enter the crystal lattice of PP, and became separated phase in the amorphous region of PP fiber blending with PSUE. The dyeability of blending fiber was much higher than that of PP fiber.

Subject Terms: blend fiber; polypropylene fiber; antistatic property; crystallinity; dyeing property; morphology

广 告 索 引

- | | |
|--|---|
| 1. 常熟市无纺机械设备有限公司
..... 封面, HB9 | 14. 温州市东海化纤设备厂 HB2 |
| 2. 南京艾迪尔科技有限公司 封二 | 15. 广州华南海股份有限公司传感器厂
..... HB3 |
| 3. 常熟市化纤设备厂
常熟市徐市机械厂 封三 | 16. 海达科技有限公司 HB4 |
| 4. 宜兴市前观助剂厂 封四 | 17. 浙大人工环境工程技术有限公司
..... HB5 |
| 5. 岳阳石油化工总厂工程塑料应用开发
中心 插一 | 18. 江苏省纺织集团化纤工程有限公司
..... HB6 |
| 6. 浙江皇马化工集团 插二 | 19. 浙江省造纸研究所 HB7 |
| 7. 江苏白熊机械(集团)公司
张家港市二轻机械厂 插三 | 20. 上海东湘化纤工程有限公司 HB8 |
| 8. 宜兴市周铁染料助剂厂 插四 | 21. 上海惠尔达科学仪器有限公司 HB10 |
| 9. 德国聚合物工程公司 插五 | 22. 浙江大学材料技术工程公司 HB11 |
| 10. Dynisco 公司 插六 | 23. 大连北方测量及控制系统公司 HB12 |
| 11. 卡博特公司 插七 | 24. 上海石化科技开发有限公司 HB13 |
| 12. 扬州惠通聚酯技术有限公司 插八 | 25. 浙江省化工研究院 HB14 |
| 13. 北京服装学院化纤机械研究所
北京方胜新技术公司 HB1 | 26. 大连合成纤维研究所 HB15 |
| | 27. 盐城华强化纤机械有限公司
盐城市化纤电器专件厂 HB16 |