

98, 21(3)
1998/9250Y/02/003
抗静电聚丙烯纤维的研究 (1-55)

I. 抗静电剂 PSUE 的合成与表征

1-5
谢新光 钟启清TQ 342.62
(四川联合大学纺织研究所, 成都, 610065)

摘要:通过酯交换和加聚反应合成了一种新型聚丙烯纤维抗静电剂 PSUE, 探索出了较适当的反应条件。利用 IR、DSC、TG 等分析测试方法表征了聚合物的结构和耐热性。结果表明, PSUE 的溶液聚合优于本体聚合, PSUE 是一种无规多嵌段共聚物, 与聚丙烯切片共混后, 可纺性良好, 共混纤维的比电阻比聚丙烯纤维下降了 3~4 个数量级。

关键词: 抗静电剂 聚丙烯纤维 合成

聚丙烯纤维由于原料来源丰富、纤维具有质轻、强度高、耐化学腐蚀等优良特性, 因而在我国合成纤维中发展较快。但聚丙烯纤维吸湿性极低, 缺乏可染席位, 因此, 存在着易起静电和染色困难等缺点, 不利于纺织加工和应用。

为了解决上述问题, 国内外进行了很多研究^[1,2], 其中以在聚丙烯切片中加入抗静电剂浓缩母料共混纺丝, 制得抗静电聚丙烯纤维, 其方法简便, 抗静电性能持久, 发展最快。制备抗静电聚丙烯纤维关键是要选用性能理想的抗静电剂。本研究合成了一种新的高分子抗静电剂 PSUE, 用于聚丙烯纺丝, 在添加质量为 4%~5% 时, 制得体积电阻 (ρ_v) 为 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的改性聚丙烯纤维, 其 ρ_v 比纯聚丙烯纤维下降了 4 个数量级, 纤维经水洗, ρ_v 无明显变化, 具有较好的抗静电性能和耐水洗性能。使用阳离子染料染色, 上染率显著提高, 改善了纤维的染色性能。本文报道抗静电剂 PSUE 的合成与表征。

1 实验

1.1 合成试剂

对苯二甲酸二甲酯 (DMT), AR, 韩国产; 2, 4-, 2, 6-二甲基甲酰胺 (DMF), AR, 成都化学试剂厂;

甲苯二异氰酸酯 (TDI), CP, 华中师范大学化工厂;

乙二醇 (EG), CP, 广东汕头新宁化工厂;

间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠 (SIPM), CP, 外购;

聚乙二醇 (PEG) \bar{M}_n 1 000, 4 000, 10 000, 日本产;

亚磷酸三苯酯 (TPP), 中国医药总公司供应站; 三氧化二锑, CP, 广东新港化工厂; 等规聚丙烯 (PP), 北京燕山石化公司; 醋酸锌, AR, 广东汕头濠达化工厂; 醋酸钠, AR, 重庆化学试剂总厂。

1.2 抗静电剂 PSUE 的合成

1.2.1 酯交换反应

在反应釜中投入 DMT, SIPM, EG 进行酯化反应至完全^[3]。

1.2.2 聚加成反应

a. 本体法^[4] 加入 PEG, 升温, 滴入 TDI, 反应至完全后出料, 得成品。

b. 溶液法 酯交换完成后, 投入 PEG, 抽真空至体系无泡。再加入精制后的 DMF^[5], 搅拌至溶解完全。缓慢滴加 TDI, 控制滴加速率, 防止体系暴聚。保温进行反应至完全后, 减压抽除 DMF, 出料, 得成品。

1.3 PSUE 结构表征

1.3.1 红外光谱

在 Nicolet FT-IR 红外光谱仪上测定化合物的红外光谱。

1.3.2 特性粘数

收稿日期 1997-06-12; 修改稿收到日期 1997-12-12。

作者简介见 1997 年第 2 期。

以 DMF 为溶剂,用乌氏粘度计测定溶液法和本体法合成的化合物的特性粘数,测定温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

1.3.3 DSC 分析

国产 CDR-1 型差热扫描量热仪,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛。

1.3.4 TG 分析

国产 WRT-2 型热重分析仪,升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛。

1.4 抗静电性能测试

采用常州纺织仪器厂 YG-321 型纤维比电阻仪。称取试样 $15 \pm 0.1\text{g}$,在空气中平衡 24 h,测试电压 100,50 V,记录 1 min 时表指针读数。测试时相对湿度为 75%。

2 结果与讨论

2.1 PSUE 分子结构

抗静电剂 PSUE 是一种嵌段共聚物,其结构通式如下:



式中 U——氨基甲酸酯;

SIPE——间苯二甲酸双羟乙酯-5-磺酸钠;

BHET——对苯二甲酸双羟乙酯。

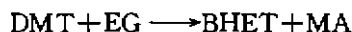
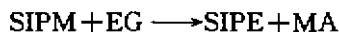
PSUE 的嵌段结构受投料顺序、反应条件等因素的影响,其结构可以是规整的嵌段共聚物,也可以是无规的嵌段共聚物。

在设计 PSUE 分子时,引入氨基甲酸酯段的目的是有两个:第一,进一步提高染色性能;第二,充分利用 TDI 与羟基的高反应活性,使合成不必在高温、高真空条件下进行,反应条件温和。

2.2 合成条件

2.2.1 合成路线

SIPM 与 EG 进行酯交换后分别生成 SIPE 和 BHET;



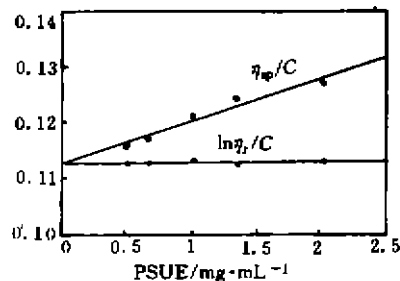
所得 BHET 和 SIPE 再与 PEG 一起和 TDI 反应,制得 PSUE;



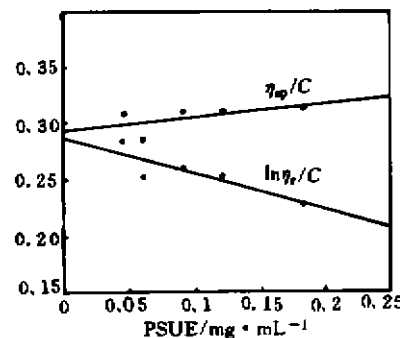
2.2.2 PSUE 合成实施方法的选择

酯交换阶段,从馏出 MA 的量达到理论量的 90%^[3],表明酯交换反应是完全的。

氢位移聚合反应阶段,测定上述两种方法制得的 PSUE 的 $[\eta]$,结果如图 1 所示。



a. 本体法(Bulk process)



b. 溶液法(Solution process)

图 1 PSUE 的 DMF 溶液 η_{sp}/C -C 和 $\ln \eta_r/C$ -C 关系

Fig. 1 The plots of η_{sp}/C and $\ln \eta_r/C$ versus C for PSUE-DMF solution

由图 1 可知,本体法 $[\eta]$ (0.1128 dL/g) 远小于溶液法 $[\eta]$ (0.2918 dL/g),这表明溶液法制取的 PSUE 具有较高的相对分子质量。本体法的优点是聚合产物无需后处理,因此较简单;但是,由于体系粘度较高,聚合热不易散发,常导致暴聚,反应难于控制;本体法合成的 PSUE 颜色较深。

溶液法合成的 PSUE,由于使用了溶剂,聚合热可及时散发,反应平稳,易于控制;溶液聚合的 PSUE 颜色较浅,相对分子质量较高。较高的相对分子质量对于抗静电剂的耐久性是有利的。溶液聚合的缺点在于聚合完成后,需将溶剂除去才能得到产物,有溶剂回收问题。

本实验选取了溶液法作为 PSUE 的主要合成方法。

2.3 PSUE 结构表征

2.3.1 红外光谱

从图 2 可知,PSUE 在波数为 3278.3 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,这是由 N-H 伸缩振动 $\nu(\text{N-H})$ 产生的,而 1538.6 cm^{-1} 处的吸收峰则

是由 N—H 变形振动 δ (N—H) 产生的, 表明分子中存在氨基—NH—; 在 2912.0 cm^{-1} 处有一强吸收谱带, 这是由 ν (C—H) 引起的; 在 1724.7 cm^{-1} 处吸收峰应归属于芳香酯的 ν (C=O); 图谱中的 1604.4 cm^{-1} 属于苯环的 ν (C=C) 伸缩振动; 因分子结构中同时存在苯环的间位三取代 (SIPE) 与对位取代 (BHET), 因此, 图谱中 $900\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 有一系列吸收峰, 各吸收峰位置受分子整体结构影响较大, 此区域光谱非常复杂, 无法一一细分, 都归属于苯环面外弯曲振动 γ (C—H) 及环的变形振动 δ (环)。来自于 2,4-TDI, 2,6-TDI 苯环的 γ (C—H) 出现在 450 cm^{-1} 处。 1105.0 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于醚键的伸缩振动 ν (C—O—C), 而 1348.1 cm^{-1} 处的吸收峰则属于苯甲酸酯—COO—的 ν (C—O)。磷酸盐反对称伸缩振动 ν_s (S=O) 出现在 1230.9 cm^{-1} 处, 对称伸缩振动 ν_s (S=O) 出现在 1044.8 cm^{-1} 处。

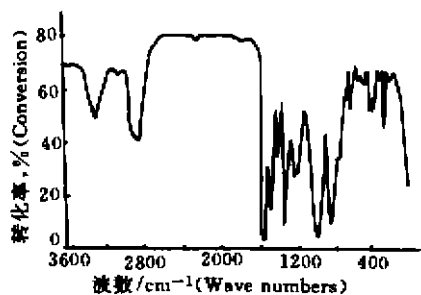


图 2 PSUE 的红外光谱图

Fig. 2 IR curve of PSUE

此外, 红外光谱图中并没有出现异氰酸酯基—N=C=O 的特征吸收峰 ν_s ($2270\sim 2240\text{ cm}^{-1}, s$) 及 ν_s ($1390\sim 1350\text{ cm}^{-1}, w$), 表明反应中加入的 TDI 中的—N=C=O 基团已反应完全。图谱中 3300 cm^{-1} 以上的吸收峰已很弱, 而这一带正是羟基的特征吸收峰 ν (OH) 应该出现的地方, 这表明 PSUE 中羟基浓度很低, 已基本反应殆尽。

以上分析表明, PSUE 是一种聚合物, 而不是 PEG, SIPE, BHET 及 TDI 的简单混合物, 它们之间是通过化学键键合在一起的。且 PSUE 能溶于 DMF, 是线型高聚物。

2.3.2 热重分析

从图 3 可以看出, 在 $90\sim 175^\circ\text{C}$, 聚合物失重 4.76% , 这是抗静电剂所吸附的水分以及残留在

体系中的少量溶剂受热蒸出的结果 (101.3 kPa 下, 水沸点 100°C , DMF 沸点 153.0°C)。 $175\sim 248^\circ\text{C}$ 出现一个平台, 聚合物没有失重, 这表明在 248°C 以前, 聚合物是稳定的, 没有热分解现象。而在 $248\sim 701^\circ\text{C}$, 聚合物热失重达 87.71% , 这是聚合物的热分解造成的。

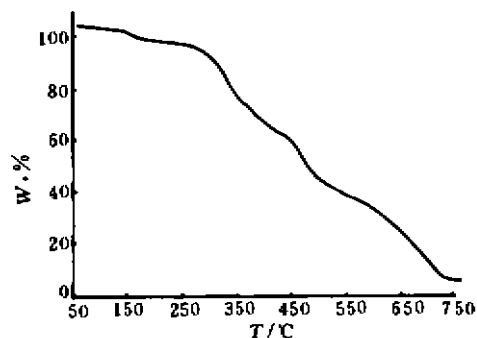


图 3 PSUE 热失重曲线

Fig. 3 TG curve of PSUE

PSUE 中耐热性最差的键为氨基甲酸酯键, 它可耐 241°C 的峰温。这与 PSUE 在 248°C 以后开始分解是一致的。对于常规聚丙烯纺丝温度 $220\sim 240^\circ\text{C}$, 可以认为 PSUE 是稳定的。

2.3.3 差示扫描热分析

从图 4 可见, 从 $110\sim 160^\circ\text{C}$, PSUE 聚合物出现较强吸热峰, 峰形较复杂, 这主要是由于体系内残留的 DMF 受热蒸出, 吸收了大量的蒸发热所致。同时, 体系内也可能有部分 PEG 链段的结晶熔化吸热和 PSUE 软化熔融吸热所作的贡献。多种因素致使吸热峰峰形复杂。此后的 DSC 曲线仍一直往上升, 表明 PSUE 继续软化熔融, 但无明显的熔融峰, T_g 亦不甚明显, 结晶峰也不明显。

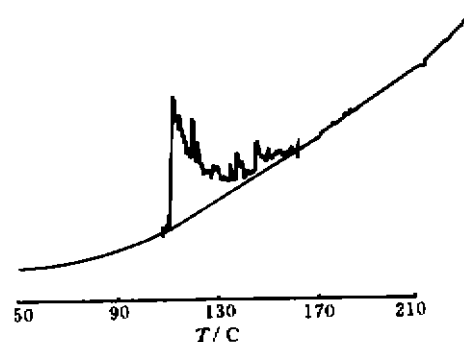


图 4 PSUE 的 DSC 谱图

Fig. 4 DSC curve of PSUE

上述现象与 PSUE 的分子结构有密切关系。

PSUE 分子链中有大量 SIPE 的苯环三取代和氨基甲酸酯链段中的苯环 1,2,4-和 1,2,6-三取代, 这些三取代苯环规整性和对称性都较差, 结晶难以进行。同时, SIPE 链段中含大量的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团, 这是一个强极性基团, 它的存在使分子间作用力增大, 链的旋转困难, 阻碍了分子运动, 进一步降低了聚合物结晶能力。另一方面, 引入 PSUE 分子中的 PEG 链段较为柔顺, 但由于 PEG 链段

只是散布于整个大分子中, 中间夹杂着许多苯环, 使得 PEG 链段的结晶能力亦大为降低。

2.4 PSUE 链组成分析

组成 PSUE 大分子各嵌段都具有特定的功能, 为了获得优良的抗静电性能, 必须找到最佳 PSUE 的链组成。为此, 采用正交实验法^[7], 进行合成实验。表 1 为正交实验方案及实验结果, 表 2 为因素水平表, 结果分析见表 3。

表 1 $L_9(3^4)$ 正交实验方案及结果

Tab. 1 Orthogonal experimental results

PSUE 型号(Code)	x	y	\bar{M}_n	I_n	$\rho_v / \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_m / \Omega \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$	AI
1 [#]	1	1	3	2	1.02×10^{10}	9.18×10^9	89.80
2 [#]	2	1	2	1	1.79×10^{10}	1.61×10^{10}	82.10
3 [#]	3	1	1	3	1.23×10^{10}	1.11×10^{10}	87.70
4 [#]	1	2	1	1	6.51×10^9	5.86×10^9	93.49
5 [#]	2	2	3	3	7.14×10^9	6.43×10^9	92.86
6 [#]	3	2	2	2	9.66×10^9	8.69×10^9	90.34
7 [#]	1	3	2	3	8.19×10^9	7.37×10^9	91.81
8 [#]	2	3	1	2	1.13×10^{11}	1.02×10^{11}	-13.00
9 [#]	3	3	3	1	9.16×10^{10}	8.24×10^{10}	8.40

表 2 各因素水平参数表

Tab. 2 Level parameters of various factors

水平 Level	因素(Parameter)			
	x	y	\bar{M}_n (PEG)	I_n (NCO/OH)
1	0	6	1 000	1.3
2	0.5	8	4 000	1.4
3	1	10	10 000	1.5

表 3 正交实验结果分析

Tab. 3 Analysis of orthogonal experimental results

项目 Item	AI			
	x	y	\bar{M}_n	I_n
\bar{K}_{1j}	91.70	86.53	56.06	61.33
\bar{K}_{2j}	53.99	92.23	88.08	55.71
\bar{K}_{3j}	62.15	29.09	63.69	90.79
R_j	37.71	63.14	32.02	35.08

表中各项意义说明如下:

(1) SIPE 在 PSUE 中的链节数定为 1。

x —— BHET 与 SIPE 链节数之比;

y —— PEG 中 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 与 SIPE 链节数之比;

\bar{M}_n —— PEG 的平均相对分子质量;

I_n —— 表观异氰酸酯指数, 即 $-\text{NCO}$ 对 $-\text{OH}$ (SIPE、BHET 和 PEG) 的摩尔数之比;

(2) 为便于数据的处理, 定义抗静电指数 $AI = 100 - \rho_v / 10^9$, AI 值越大, 则表明共混纤维抗

静电性能越好。

(3) ρ_v 、 ρ_m 分别为含 4% PSUE 的 PP-PSUE 共混纤维的体积比电阻和质量比电阻。同等条件下, 纯聚丙烯纤维的 $\rho_v = 7.77 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_m = 6.99 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{g}/\text{cm}^2$ 。

(4) \bar{K}_{1j} 、 \bar{K}_{2j} 、 \bar{K}_{3j} 分别表示第 j 列的因素取 1, 2, 3 水平时, 进行实验所得结果的平均值, R_j 为第 j 列因素的极差:

$$R_j = \max\{\bar{K}_{ij}\} - \min\{\bar{K}_{ij}\}$$

由表 3 可见, 影响因素的主次关系为 $y > x > I_n > \bar{M}_n$ 。说明在 SIPE 含量相对固定时, 影响最大的是 PEG 的含量, 而 PEG 段的相对分子质量大小影响最小。

从表 3 还可得出抗静电剂最佳组合为 $x = 0$, $y = 8$, $\bar{M}_n = 4 000$, $I_n = 1.5$ 。 x 值为 0 表明, BHET 段含量应为 0。实验加入 DMT 主要是因为 SIPM 可溶于 BHET (由 DMT 酯交换而得), 从而使均相的酯交换反应速率大大高于异相, 缩短了 SIPM 的酯交换时间。但由表 3 可见, 加入的 BHET 对共混纤维的抗静电性并无益处 (高静电聚酯纤维的基本链节即为 BHET), 所以建议 x 值取 0.5 较为合适。

3 结论

a. PSUE 的合成有酯交换和聚加成反应两

步;可采用本体法聚合,也可采用溶液法聚合,而溶液聚合产物相对分子质量较高,颜色浅,反应条件温和,是主要的合成方法。

b. 用正交实验法确定了各组分对产物抗静电性能的主次关系为 $y > x > I_n > \bar{M}_n$ 。最佳抗静电剂 PSUE 的组成为 $x = 0$, $y = 8$, $\bar{M}_n = 4\ 000$, $I_n = 1.5$ 。

c. PSUE 是 PEG, PSIFE, PU 和 BHET 的嵌段共聚物,有较好的耐热性,在 248℃ 以下无明显热分解。

d. 在聚丙烯中加入 PSUE 4%~5% 共混纺丝,可使聚丙烯纤维的体积比电阻下降 3~4 个数量级,具有较好的抗静电性能。

参 考 文 献

- 1 刘越,徐发欣,张新民. 抗静电可染棉型聚丙烯短纤维的研制. 合成纤维工业,1995,18(1):1
- 2 郭静,高桂芬,金辉等. 可染共混聚丙烯纤维的研究. 合成纤维,1994,19(5):12
- 3 谢新光,张强,陈宏军. 新型抗静电涤纶的研制. 合成纤维工业,1997,20(2):6~10
- 4 赫普伯恩 C 著. 聚氨酯弹性体. 高景晨等译. 北京:轻工业出版社,1987. 280~290
- 5 有机化学实验技术编写组. 有机化学实验技术. 北京:科学出版社,1978. 126~127
- 6 Wisberger A. Organic Solvents (3rd Ed). Wiley, New York, 1971. 446, 857
- 7 庄楚强,吴亚森. 应用数理统计基础. 广州:华南理工大学出版社,1992. 443~446

STUDY ON ANTISTATIC POLYPROPYLENE FIBER

1. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTISTATIC AGENT PSUE

Xie Xingguang and Zhong Qiqing

(Textile Institute of Sichuan Union University, Chengdu)

ABSTRACT: A new type of antistatic agent named poly(5-sulphoisophthalate sodium salt-urethane-ethylene glycol-ethylene terephthalate)(PSUE) was synthesized by ester interchange reaction and hydride shift polymerization reaction. The proper reaction conditions were studied. The structure and thermal stability of PSUE were characterized by IR, DSC, TG, etc. It was shown that solution polymerization was better than bulk polymerization. PSUE was a kind of atactic block copolymer. The spinnability of PP chips blending with PSUE was fine. The bulk specific resistance of blending fiber descended by 3~4 orders of magnitude than that of pure PP fiber.

Subject Terms: antistatic agent; polypropylene fiber; synthesis

①

国内简讯

98,21(3)-5

TSI-X

消光丙纶 BCF 通过鉴定

由山东省枣庄市天鹅地毯总厂研制的消光丙纶 BCF,于 1998 年通过省级鉴定,现已开始批量生产。

我国目前对生产消光丙纶 BCF 还处在初期阶段,国内虽然有部分厂家也正在研制该产品,但品质均欠佳,消光效果不理想。枣庄天鹅地毯厂利用从德国纽马格公司引进的三色丙纶 BCF,通过多次试生产,反复调整生产工艺,把拉伸比提高了 0.2,消光剂的添加量大于 0.8%。终于生产出物理性能和外观指标均达到部优标准,二氧化钛含量也达到引进优等品标准的消光丝。用该消光丝

98,21(3)-5

TSI-D

生产出的消光地毯,消光效果明显,可同国外消光丙纶地毯相媲美。

(山东枣庄天鹅地毯总厂 胡子坡 供稿)

②

我国最大的丙纶细旦短纤维生产线 在兰州建成投产

据报道,最近,甘肃省兰港石化有限公司在兰州建成投产 1 万 t/a 规模的丙纶细旦短纤维生产线,这是目前国内单线生产能力最大的丙纶细旦短纤维生产线。

该生产线引进意大利法瑞公司的工艺技术,总投资 8 400 万元人民币。经试生产表明,设备运行良好,产品质量优良,技术达到国际先进水平。

(通讯员 方成 供稿)