

可控光-生物双降解聚丙烯纤维及其制品研究

杨志云

(上海市纺织科学研究院 上海 200082)

摘要:介绍了可控光-生物双降解聚丙烯纤维及其制品的研制方法、降解机理及产品的存放性能和降解性能。还给出了降解产品的应用领域,分析了应用前景。

关键词:可控降解;聚丙烯纤维;光降解;生物降解

中图分类号: TQ342.62; TS102.526 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2044(2004)05-0056-02

Study on light-degradable & biodegradable polypropylene fiber/fabric product

YANG Zhi-yun

(Shanghai Textile Research Institute, Shanghai 200082, China)

Abstract: In this article, the method in developing light-degradable & biodegradable fiber/fabric product, its mechanism of degradation, and degradation property were introduced. What's more, the usage and prosperity were given.

Key words: controlled degradation; polypropylene fiber; light-degradation; biodegradation

1 前言

处理塑料制品所造成的白色污染是当务之急。国外目前主要采取回收再利用、循环使用、焚烧等方法,对不能集中回收的,采用降解高分子材料代用。据介绍,可控降解高分子材料的研制,已成为20世纪90年代世界瞩目的重大课题之一。美国Ethicon公司、英国ICI公司、日本第一工业制药公司、德国Keifenbauser公司等都在从事这一课题的研究工作,日本通产省已投资1亿美元,实施为期7年的开发计划。在我国,近年来也有一些单位着手研究可降解高分子材料如长春应用化学所、上海有机所、吉林塑料所等,他们现阶段所研制的可降解高分子材料,主要是以PE、PVA、PVC为基材的包装材料和地膜材料,目前还未见有可控降解纤维与其制品信息报道^[1]。

上海市纺织科学研究院研究采用共混改性法,使纤维及其制品具有良好的可控光-生物双降解性能。这种改性纤维的物理机械性能、保存性均较好,且对皮肤无毒副作用,可广泛用于卫生用品、地膜等一次性产品。

2 纤维及其制品的研制

可控降解高分子材料的研制有两种方法,即添加型和合成型。为了缩短工艺流程,降低成本,我们采用添加型。其工艺流程如下:

PP切片+改性PP母粒→纺丝→可降解非织造布→卫生巾、失禁垫、手术服等。

3 生物降解的发生机理

在生物降解起始阶段的水解过程中,非晶相引起晶相破坏的非生物化水解是重要的。生物降解的引发机理是产生 O_2^- 而发生的氧化反应, O_2^- 是一种可溶于水且反应活性相当低的氧化剂,它能迅速扩散到水性介质中,在聚合物表面能很容易地与活泼氢反应生成更富反应性的过氧化氢自由基 HOO^- 。

HOO^- 不象过氧化物,它是一可溶于碳氢化合物且能扩散到聚合物内的物质,在聚合物中它与聚合物结构上的活泼氢进一步反应生成过氧化氢 H_2O_2 ,反应产物与过渡金属具有很高的反应性,且能发生光解反应生成氢氧自由基 HO^- 。 HO^- 自身是一种高效的氧化反应引发剂,“孔雀尾”状的自由基及由其引发产生的物质在由表面扩散而入的氧的参与下,引起一系列氧化连锁反应,生成过氧化物,这些过氧化物是导致高聚物分子量降低及可被生物吸收羧酸形成的最终原因。值得注意的是,虽然过氧化物可能由生物化反应产生,但并非完全如此。Lemaire教授在其论文中指出,聚烯烃生物降解的起始阶段完全是非生物化的,它极大程度上依赖于过渡金属和紫外线的存在。过渡金属和紫外光均是烷氧基及氢氧自由基形成的强催化剂。反应开始发生在聚合物表面,随着聚合物分子量降低,逐渐侵入聚合物本体。聚合物表面在水性介质中膨胀,低分子量羧酸被微生物除去^[2]。

4 产品性能

4.1 产品的存放性能

由于产品从生产、流通,直到最终客户手中需要一定时间,即便在最终客户手中,也可能会存放一定时间,所以产品在这段时间内其物理机械性能不应发生太大变化。鉴于此,我们测定了相关产品在室内一般情况下保存一段时间后的物理机械性能变化。

表1 25g/m²的纺粘布存放时间对性能影响的测试结果

纺粘布	存放时间	拉伸断裂强力(N)		断裂伸长率(%)	
		纵向	横向	纵向	横向
1 [#]	未存放	38	44	76	83
2 [#]	未存放	38	44	76	83
1 [#]	12个月	44	41	63.4	64.6
2 [#]	12个月	40	27	69.5	47.1
1 [#]	16个月	4.2	41.9	73	62
2 [#]	12个月	34.9	31.0	65	51

注:1.由纺织工业南方科技测试中心测定,所采用标准为ZBW 04002;

2.1[#]和2[#]纺粘布中的添加剂含量分别为3%和5%。

收稿日期:2003-09-26

作者简介:杨志云(1973-),女,河北无极人,工学硕士,上海市纺织科学研究院工程师,主要从事特种纺织品、纺织助剂的研究开发工作。

由表1可知,两种产品在保存16个月时,其纵向拉伸断裂强力损失不大,但横向拉伸强力则均降低,尤其是2#产品。由此可见,添加剂含量对产品的存放性有一定影响,改性添加剂含量越大,产品存放性越差,适当选择添加剂含量,则此类产品可长期存放。

4.2 产品的降解性能

产品的降解性又可分为几个方面:(1)产品的可降解性;(2)产品降解的可控性;(3)产品的降解程度。

通过适当选取改性添加剂,我们获得了具有很好可降解性的聚丙烯纤维及其制品。对于产品降解的可控性,主要是指某类产品在使用后能在规定时间内降解到规定要求,其中也包括产品在存放过程及使用过程中的降解性,理论要求在这两个过程中降解程度越小越好,最低限度应不致影响产品的正常使用。由前面的存放性研究可知,这类产品的存放性良好,又因这类产品系“用即弃”产品,故其使用时间较短,所以,一般情况下这两个过程的降解能满足要求,对于降解可控性研究只须放在产品使用后的处理过程。影响这一过程降解可控性的主要因素有添加剂含量、处理过程中的温度、湿度、有氧状况等因素,我们则主要研究添加剂含量与降解可控性的关系。关于产品的降解程度,由前面的降解机理分析可知,产品经光、热氧化及生物降解等,最终成为可被自然界吸收的二氧化碳和水。目前,我们研究产品的降解性能主要以产品可降解为能被自然界吸收的粉末为准,所采用的测试产品降解性能的方法有自然曝晒法、紫外曝晒法和土埋法。

由表2、表3可知,25g/m² 纺粘布具有很好的可控降解性,1#、2#两种非织造布在60天内均可降解成为可被自然界消吸的粉末,但因2#中所含添加剂量较1#稍多一些,所以2#降解稍快一些,但最终降解结果差不多。由于不同产品要求的降解速度不同,所以根据特殊要求可生产不同添加剂含量的产品。

表2 25g/m² 纺粘布的日晒性能测试结果

时间 (天)	纺粘 布	拉伸断裂强力(N)		断裂伸长率(%)		拉伸强力损失(N)	
		纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
未晒	1#	44	41	63.4	64.6	0	0
	2#	40	27	69.5	47.1	0	0
15	1#	37.4	39.8	48	58	-15	-2.9
	2#	29.3	33.3	40	40	-26.8	+23.3
30	1#	13.8	10.9	6	6	-68.6	-73.4
	2#	9.5	9.0	5	6	-76.2	-66.7
42	1#	2.5	5.4	2	3	-94.3	-86.8
	2#	3.9	4.4	3	4	-90.3	-83.7
60	1#	已成粉末,无法测其强力和伸长					
	2#	已成粉末,无法测其强力和伸长					

注:采用标准、测试单位和产品编号同表1。

表3 紫外光加速老化实验

老化时间(h)	空白试样	纺粘布
90	无变化,无裂缝出现,无脆化情况	出现裂缝且发生横向断裂
120	无明显变化,无裂缝出现,无脆化情况	除横向断裂外,试样面出现小洞且试样脆化,手碰脱落

注:测试仪器为QUV加速老化实验机,试样规格为10cm×4cm;
测试条件:紫外曝晒4h,温度60±2℃;冷却喷淋4h,温度50±2℃,连续循环进行,共120h(紫外波长340nm)。

表4是可控PP纤维的降解情况,由表4可知,在紫外照射下,空白试样拉伸断裂强力及伸长有所降低,且其化学结构有所变化,但这几方面的变化远远低于PDS-122所发生的变化,因此,改性纤维PDS-122具有很好的可降解性。

表4 UV-340nm 仪光照测试结果

光照时间(h)	指 标	空白	PDS-122 改性纤维
0	断裂强力(cN)	671.30	599.76
	伸长率(%)	90.8	81.96
	羰指数	1.00	1.15
16	断裂强力(cN)	590.45	314.44
	伸长率(%)	89.2	9.14
	羰指数	1.63	5.00
24	断裂强力(cN)	581.88	171.36
	伸长率(%)	52.14	3.29
	羰指数	0.80	30.0
32	断裂强力(cN)	619.0	54.68
	伸长率(%)	77.30	0.95
	羰指数	1.11	14.00
40	断裂强力(cN)	546.36	6.08
	伸长率(%)	19.65	0.85
	羰指数	2.88	14.00

注:1. PDS-122 紫外快速照射40h后,纤维强度仅为原来的1%,呈粉碎状;

2. 测试仪器为INSTRON强力仪,参考标准GB8427。

所研制的可控降解PP纤维及其制品具有很好的可纺性、存放性和可控降解性,又因所用添加剂无毒性,且聚丙烯本身也无毒性,故所得产品也无毒性。所得改性产品在使用期内具有与普通纤维及其制品类似的特性和功能,使用功能完成后,在自然环境下,可自行迅速光氧化和生物降解,没有任何污染。

5 可控降解纤维及其制品的应用与开发

可控降解纤维及其制品主要用做“用即弃”产品,这类产品涉及医疗卫生、包装材料、农业等领域,其具体用途包括:医疗卫生领域的手术服、隔离服、医用床单及床罩、尿布、卫生巾包布、失禁垫、卫生短裤、口罩等,包装材料如茶叶袋、垃圾袋等,农业方面的草籽布、育秧布等。

6 结 语

用添加剂可控降解剂共混改性法制得的改性可控光-生物双降解聚丙烯纤维及其制品具有很好的可纺性、可控降解性、存放性、无毒性,它可在普通纺织聚丙烯纤维及其制品的设备上进行生产,无需额外投资,另因产品中改性添加剂含量甚微,所以产品成本较之常规产品的成本提高不多,但产品的附加值提高很多。

随着人们环保意识的增强,可控降解聚丙烯纤维及其制品的推广应用必将具有巨大的商业价值和环保意义。

参考文献:

- [1] 梁兴荣. 国内外降解塑料发展动向[J]. 广州化工, 1993, (2): 1-9.
- [2] M VERT, et al. Biodegradable polymers and plastics [C]. London: Cambridge, 1992. 291-296.