

热收缩性聚丙烯纤维的研究*

付中玉 田慕川 张大省 殷玉红 (北京服装学院 100029)

摘 要

研究了适于纺制高收缩聚丙烯纤维的树脂的性能特点。添加改性组分共混纺丝可以进一步提高所得纤维的热收缩性。对热收缩聚丙烯纤维的聚集态结构特点和热收缩过程中的结构变化进行了研究。结果表明:结晶速率小的聚丙烯树脂所得纤维的热收缩率高,添加适当的改性剂共混纺丝得到了收缩率近 30% 的聚丙烯纤维;具有潜在热收缩性的聚丙烯纤维聚集态结构具有结晶度低、晶粒尺寸小、非晶区取向程度高的特点,热收缩过程是结晶度变大、晶粒尺寸变大、结构趋于完善的过程。

关键词: 聚丙烯纤维 热收缩 改性

中图分类号: TQ 342.4

1 前言

合成纤维的差别化一直是合成纤维工作者研究的热点之一,高收缩纤维是差别化纤维中的一种。在我国高收缩的腈纶和涤纶已开发成功,规模生产,并得到了广泛应用^[1,2]。对于高收缩丙纶,国外也早已有报导^[3],国内仅见对其收缩机理的研究^[4],所用聚丙烯为常规树脂并添加改性剂。本文通过对不同牌号的聚丙烯树脂纺丝性能和所得纤维热收缩性能的考察和比较,研究了高收缩丙纶的结晶动力学特点。通过添加适当的改性组分进行共混纺丝,进一步提高了聚丙烯纤维的热收缩性,在实验室的条件下,得到了收缩率近 30% 的聚丙烯长丝。应用 X-光衍射仪、偏光显微镜等测定试样的超分子结构,并对具有潜在收缩性的聚丙烯纤维热收缩前后的结构特点进行了讨论。

2 实验

2.1 原料

聚丙烯树脂: 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。

改性剂: A、B、C、D 为聚烯烃; E 为共聚烯烃。

2.2 仪器和设备

JY-1A 型结晶速度仪; X-光衍射仪: 日本理学电机 D/MAX-B 型; XPL-1 偏光显微镜;

SSY-1 声速仪。

纺丝机: FM-400 型熔融纺丝机,螺杆直径 25mm, L/D=25, 四区加热, 北京服装学院化纤机械实验室研制;

拉伸机: ① VC441 改造的双区拉伸加捻机, ② 自制拉伸装置。

3 结果与讨论

3.1 聚丙烯树脂的结晶性能对纤维热收缩性能的影响

不同牌号的聚丙烯树脂,在相同的纺丝工艺条件下,其纤维热收缩情况见表 1。由表 1 可见,用不同牌号聚丙烯树脂制备的纤维的热收缩性大不一样,差别最大可达十几倍之多。

为进一步探讨聚丙烯树脂性能与其纤维热收缩率之间的关系,对聚丙烯树脂的结晶动力学进行了研究,测定了其等温结晶的半结晶时间 $t_{1/2}$ 。由表 2 可以看出,在相同的温度下,4[#] 聚丙烯树脂的半结晶时间最长,也就是其结晶速度最慢。根据高收缩纤维收缩的机理,纤维聚集态结构特点应为结晶度低而非晶区取向程度高,而树脂的半结晶时间比较长即结晶速度比较慢有利于使所

* 中国石化股份有限公司科技研发基金资助项目(201020)

作者简介: 付中玉(1956-),女,河北省抚宁县人,高级工程师,主要从事纤维材料改性研究。

得纤维为低结晶度结构。因此,对于制取高收缩聚丙烯纤维,选用4[#]聚丙烯树脂最为合适。

表1 不同牌号聚丙烯树脂制备的纤维的热收缩率

聚丙烯树脂	拉伸倍数	沸水收缩率(%)	115℃干热收缩率(%)
4 [#]	4	13.24	18.1
	5	12.64	18.52
	6	13.68	18.41
3 [#]	4	1.64	0.88
	5	1.64	1.56
	6	1.4	1.25
2 [#]	4	7.52	9.8
	5	7.04	10.2
	6	6.88	12.5

表2 不同牌号聚丙烯树脂的半结晶时间 $t_{1/2}$

温度(℃)	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
75	1.3	2.32	1.84	3.2
80	1.8	2.2	3.4	5.65
85	3.0	3.5	3.8	4.8
90	4.0	4.8	4.9	5.8
95	5.2	6.8	4.7	9.5
100	8.5	8.3	7.3	26.5
105	14.6	17.0	13.7	23.3
110	34.5	35.0	26.2	48

综合分析表1、2的结果可知,结晶速度小的聚丙烯树脂更适于制得热收缩率高的聚丙烯纤维。不同牌号的聚丙烯树脂具有不同的结晶速率的原因可能包括:分子量及其分布不同、催化剂的差异以及含有的杂质等等。本研究中聚丙烯树脂结晶速度的主要影响因素是大分子链的规整性及其分子量。4[#]聚丙烯树脂是一种改性树脂,大分子链的规整性下降而且其分子量较其它聚丙烯树脂高,使结晶速度较慢。因此,对于制取高收缩聚丙烯纤维,应首选链的规整性相对较低、分子量相对较高的聚丙烯树脂。

3.2 改性剂的种类与添加量对纤维热收缩性能的影响

在聚丙烯树脂中加入改性剂会改变其结晶性能和结晶结构。选择合适的改性剂,使所得纤维的大分子排列有序程度降低,增加无定形区含量,从而可制取高收缩聚丙烯纤维。表3为3[#]聚丙烯树脂添加等量的不同改性剂,共混纺丝后所得试样的热收缩率。由表3可知,与纯的聚丙烯纤维相比,添加改性剂B、C、E的纤维的热收缩率均有较大提高,其中改性剂C的加入使聚丙烯纤维热收缩率提高最多。

表3 不同改性剂对3[#]聚丙烯纤维热收缩性能的影响

改性剂	沸水收缩率(%)	115℃干热收缩率(%)
纯3 [#] PP	1.64	0.88
A	1.55	1.76
B	14.24	13.48
C	14.52	17.3
D	2.12	—
E	12.56	14.72

改性剂的添加量对聚丙烯纤维热收缩性能的影响见表4、5。结果表明拉伸倍数相同的情况下,随着改性剂加入量的增加,聚丙烯纤维的热收缩率逐渐增大,但是当添加量超过9%时,随着添加量的增加这种变化已不明显。表5中试样最大干热收缩率达29.16%。改性剂的添加量不仅对聚丙烯纤维热收缩性能影响很大,也会影响可纺性和纤维的力学性能。因此,改性剂的添加量的确定需综合考虑。

表4 改性剂C添加量对不同拉伸倍数的4[#]聚丙烯纤维热收缩性能的影响

改性剂C添加量(%)	拉伸倍数	沸水收缩率(%)	115℃干热收缩率(%)
3	4	2.4	5.2
	5	16.4	16.9
	6	17.2	14.9
6	4	6.7	—
	5	22.5	18.9
	6	20.9	10.8
9	4	23.3	20.4
	5	23.3	19.4
	6	22	19.4
12	4	23.1	7.4
	5	19.5	18.7
	6	19.6	16.6

表5 改性剂C添加量对拉伸3倍的4[#]聚丙烯纤维热收缩性能的影响

改性剂C添加量(%)	沸水收缩率(%)	115℃干热收缩率(%)	121℃干热收缩率(%)	132℃干热收缩率(%)
0	17.72	16.92	17.52	19.68
3	24.2	23.5	24.36	26.48
6	25.52	26.12	27.2	29.16
9	24.7	—	27.44	28.96

3.3 高收缩聚丙烯纤维聚集态结构特征

3.3.1 结晶结构

聚丙烯纤维是以等规聚丙烯为原料经熔融纺丝加工而成。由于聚丙烯大分子链上有不对称碳原子,故其结晶结构也比较复杂。随加工条件不同有四种结晶变体即 α 、 β 、 γ 、 δ 变态,其中 α 晶态属单斜晶系,是一种最稳定的晶态; β 晶态是六方

晶系,它是在具有相当高的冷却速度或在聚合物中含有容易形成晶核的成核剂存在下挤压成形时才能形成^[5]。

实验中以 4* 聚丙烯树脂为基本原料,对所得高收缩聚丙烯纤维的结晶结构进行了研究,图 1 (a)是成品丝 X-光衍射曲线,(b)是试样在 132℃ 的温度下处理收缩以后的 X-光衍射曲线。比较可知:成品丝的 α 晶含量比较少,含有 β 晶,收缩以后稳定的 α 晶增多。这是因为纤维热收缩的过程中,既有 β 晶向稳定的 α 晶转变,又有非晶部分的取向大分子链解取向,热处理提供了足够的能量促使解取向的大分子链发生有规则折叠排列而结晶,并进一步使结晶结构趋于稳定和完美。

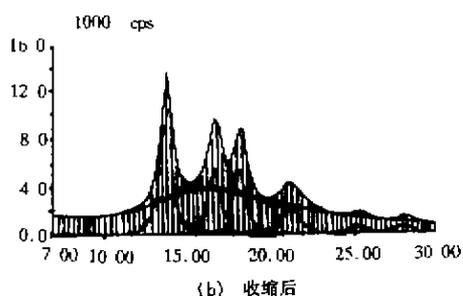
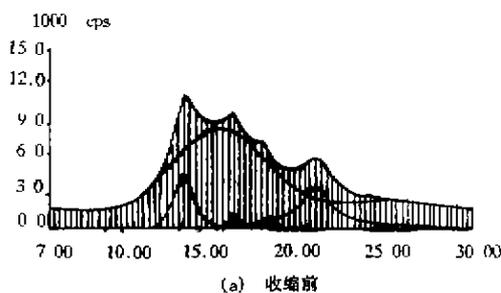


图 1 热收缩聚丙烯纤维 X-光衍射曲线

3.3.2 结晶度和晶粒尺寸

由 X-光衍射数据得试样的结晶度和晶粒尺寸,见表 6。

表 6 拉伸 3 倍的 4* 聚丙烯纤维的结晶度和晶粒尺寸

改性剂 C 添加量	收缩前			130℃ 干热收缩后		
	0	3%	6%	0	3%	6%
结晶度(%)	41.2	43.4	41.0	53.7	61.3	50.7
晶粒尺寸(Å)	—	37.2	45.8	62.4	65.5	74.4

由表 6 可知:具有潜在收缩性聚丙烯纤维的结晶度在 45% 以下,晶粒尺寸 50Å 以下,而热处理收缩后,纤维结晶度为 50% 以上,晶粒尺寸为 60Å 以上。这表明具有潜在收缩性聚丙烯纤维的结晶度明显偏低而晶粒尺寸偏小。收缩以后的聚

丙烯纤维结晶度和晶粒尺寸都有较大幅度增加。

3.4 取向结构

高收缩聚丙烯纤维的取向结构是在纺丝拉伸过程中得以形成和发展的。纤维总的平均取向用双折射表征,晶区取向用双折射(Δn_c)和取向因子(f_c)表征,非晶区也以双折射(Δn_a)和取向因子(f_{am})表征,测定结果见表 7。

表 7 4* 聚丙烯纤维的双折射与取向因子

改性剂 C 添加量 (%)	拉伸倍数	总取向		非晶取向		晶区取向	
		$\Delta n \cdot 10^2$	$\Delta n_c \cdot 10^2$	$\Delta n_a \cdot 10^2$	f_{am}	$\Delta n_c \cdot 10^2$	f_c
3	4	2.26	2.00	0.427	2.53	0.817	
3	5	3.04	3.12	0.667	2.86	0.922	
3	6	3.64	4.06	0.868	2.83	0.914	
3	3	2.84	3.11	0.664	2.77	0.894	
6	3	3.55	4.07	0.870	2.80	0.903	

注:拉伸倍数为 3 的试样用 VC441 改造的双区拉伸加捻机拉伸,其它试样用自制拉伸装置拉伸。

由表 7 可以看出,具有潜在收缩性的聚丙烯纤维确实具有非晶区高取向的结构。也正是这种结构在加热过程中发生变化——解取向,从而赋予纤维高收缩性。

4 结论

1. 相同工艺条件下,聚丙烯树脂因结晶性能的差异纺制的纤维热收缩性能不同。在聚丙烯树脂中加入改性剂 C 可明显提高所得纤维的热收缩率。改性剂的加入量不宜过高,低于 10% (重量百分比)为宜。本研究可获得干热收缩率近 30% 的聚丙烯纤维。

2. 对于制取高收缩聚丙烯纤维,应首选结晶速度小、分子量相对较高的聚丙烯树脂。

3. 收缩性聚丙烯纤维的聚集态结构的特点是:结晶度低、晶粒尺寸小、非晶区取向程度高。

4. 收缩性聚丙烯纤维的收缩过程是结晶度变大、晶粒尺寸变大、结构趋于完善的过程。

参 考 文 献

- [1] 张贵彬. 合成纤维. 1997, 26(1): 35-38
- [2] 任铃子. 合成纤维工业. 2000, 23(1): 14-21
- [3] [捷]O·帕吉尔特编,威树先译.《聚丙烯纺织品与应用》. 纺织工业出版社. 1989
- [4] 李合银等. 合成纤维工业. 1997, 20(3): 17-21
- [5] 赵华山等.《高分子物理》. 纺织工业出版社, 1982. 181, 200, 242

STUDY ON THE THERMAL SHRINKAGE POLYPROPYLENE FIBER

Fu Zhongyu Tian Muchuan Zhang Dasheng Yin Yuhong
(Beijing Institute of Clothing Technology 100029)

Abstract

In this paper structures and properties of thermal shrinkage PP fiber were studied. The results showed that the fiber prepared by PP resin of low rate of crystallization possessed higher rate of shrinkage and a shrinkage of 30% was obtained by using the PP resin blended with certain amount of modifiers. It was observed that PP resins with high potential shrinkability showed a lower degree of crystallization, smaller crystal size and higher degree of orientation in the amorphous regions. During the process of the shrinkage, the degree of crystallization and the crystal size were increased resulting in an increase of the extent of crystalline perfection of the PP fibers.

Key words: polypropylene fiber thermal shrinkage modification

(上接第24页)

PREPARATION OF ANION - EXCHANGE FIBER AND STUDY OF ITS INFLUENCE ON THE EXCHANGE PROPERTIES OF FLUORION

Tao Tingxian Wu Zhichuan (Anhui University of Technology and Science 241000)
Zhao Zeqing (Donghua University 200051)

Abstract

Chelat fiber with amidoxime group, which is obtained from chemical modification of PAN fiber, is treated with ferric chloride to prepare anion - exchange fiber. The conditions of preparation influenced on fluorion exchange property of anion - exchange fiber are analyzed. The results show that the fiber has features of fast and large fluorine ion exchange capacity and easy regeneration. The highest exchange capacity is 30mg/g and exchange percent is over 90.

Key words: amidoxime fiber anion - exchange fiber fluorine ion



WELL START ENTERPRISES

WHOLLY OWNED BY ALICE TAM & COMPANY LIMITED

Head Office: 1798 Clear Lake Avenue, Milpitas CA95035, U.S.A

美国总部 Telephone: (408)946-9277 Fax: (408)946-9545

E-mail: wseusa@jps.net Web Site: www.jps.net/~wseusa

上海代表处 上海市漕溪路250号银海大楼A1113室 邮编: 200235

电话 (021)64825227 64362736 64510028-2113

传真 (021)64081460 E-mail wellstart@263.net.cn

伟事达企业推荐

美国DM&E超短纤维切断系统

超短纤维一般指切断长度小于20mm的任何短纤维。这些产品的规格要求纤维形式和切断长度的多样性,其应用范围主要是吸水芯材(无尘纸,用于卫生用材料、个人护理及高档家庭生活用品等)、纸制工业过滤器及混凝土加固等。

成立于1975年的美国DM&E公司,是目前世界上最大的短纤维切断刀盘和相关设备的生产商之一。DM&E采用世界上使用最为广泛的放射式刀片(Radial blade)的切断原理,主要生产40系列、60系列及90系列超短纤维的切断机,其独特设计的聚集式超短切断刀盘,并配以极其精密稳定的张力控制站以及在线切断负载实时指示,可用于加工各种材料的短纤维,包括涤纶、丙纶、粘胶纤维及腈纶短纤等等,切断纤维长度从3mm到254mm,处理的总旦数范围从小于100,000旦至8,000,000旦。

主要客户包括国际知名企业如美国DuPont、Wellman,日本的Mitsubishi Rayon等等。

DM&E超短纤维切断系统的实际生产能力:

切断长度/纤维形式	生产能力
3mm 双组份纤维Bicomponent	935kg/h
3mm 丙烯酸纤维Acrylic	595kg/h
4mm PET聚酯	1670kg/h
6mm PET聚酯	2045kg/h
6mm 聚丙烯Polypropylene	2003kg/h
6mm 粘胶纤维Viscose rayon	1300kg/h
7mm 丙烯酸纤维Acrylic	2540kg/h
8mm 粘胶纤维Viscose rayon	1300kg/h
10mm Cellulosic	3206kg/h
12mm PET聚酯	3340kg/h

详细资料备索

专业代理: 德国吉玛(ZIMMER)公司化纤工程项目及欧美地区先进化纤纺机设备和关键部件,同时经营各类纺织化纤原料(如PTA, QTA EG、改性添加剂和粘胶木浆粕等)的进口和纤维产品出口