

共混丙纶的结构和亲水性

朱本松 李小宁 包来康 陶钟梅

(北京服装学院, 100029)

用X衍射、扫描电镜、差热分析、光学显微镜对共混丙纶的形态、结构进行了研究。结果表明, P-36D/PP和P-528/PP共混丙纶, 均为基体-微纤型两相结构。P-36D和P-528的加入, 对共混丙纶的结晶性影响不大, 对形态结构有很大影响。共混丙纶的亲水性(吸湿性和保水性)与纤维的形态、结构、组成高聚物的性质以及共混比有着密切关系。

P-528/PP共混丙纶的亲水性, 明显高于P-36D/PP共混丙纶。

关键词: 聚丙烯 共混物 结构 亲水性 丙纶

1 前言

随着生活水平的提高, 穿着舒适性成为人们对服装的第一要求。舒适性服装, 必须具有吸收气态和液态汗水的性能。纤维因化学结构和微细结构吸收气态水的性质, 叫纤维的吸湿性。又因微孔、空洞、沟槽吸收、保存液态水的性质, 叫纤维的吸水性和保水性。一般用纤维的亲水性来代表纤维的吸湿性和吸水、保水性^[1]。

丙纶由于纤维中分子规整性高, 结构紧密, 缺乏亲水性基团, 纤维表面光滑等原因, 使其吸湿吸水性很差, 服用性能受到很大限制。

为提高丙纶的亲水性, 国内外有过许多研究报道^[2-6], 多数采用物理及化学的方法, 改变纤维的形态结构和增加亲水基团。本研究以两种性质完全不同的高聚物作为第二组分, 与等规聚丙烯进行共混纺丝, 制取P-36D/PP和P-528/PP共混丙纶。并探讨它们的形态、组成及高聚物性质对吸湿率和吸水保水率的影响。

2 实验

2.1 原料

等规聚丙烯(简称PP): 美国PC932, $M_n = 22$;

P-36D: $M_n = 10-12$, 市售普通聚合物;

P-528: $M_n = 2.5 \times 10^4$, 市售普通聚合物。

2.2 共混切片制备

按表1条件先进行人工混合, 然后用德国进口的Brabender挤出机进行熔融共混造粒。

表1 共混组成比及共混温度

样 品	P-36D/PP	P-528/PP
共混组成比	3/97 5/95	5/95 10/90
	7.5/92.5 15/85	20/80
共混温度/℃	240—260	220—240
备 注		加1%增塑剂

2.3 纺丝

用自制的气压式纺丝机纺丝。共混切片在一定温度和氮气保护的料管中保持5min,

收稿日期: 1991-11-20

北京服装学院87级本科毕业生

使切片充分熔融后加压纺丝。

纺丝条件:

温度:P-36D/PP 280℃;

P-528/PP 220℃;

压力:0.5—0.8MPa;

速度:300—400m/min;

喷丝头规格:孔径 Φ 0.3mm;长径比3。

2.4 纤维溶出减重率测定

一定量的共混丙纶,放入浴比为50:1的室温溶剂中浸渍3 min,将第二组部分溶出。浸渍后纤维用同样溶剂洗涤两次,再用蒸馏水洗两次,烘干称重,根据纤维溶出前后重量的变化计算得到纤维的减重率。根据第二组分的溶出量和添加量计算得到第二组分的溶出率。

2.5 纤维吸湿率和保水率测定

分别根据文献[10]和[11]方法测定。

2.6 差热分析

用北京光学仪器厂生产的PCR-1型差热仪测试。参比物为 Al_2O_3 ,升温速度10℃/min。

2.7 广角X衍射强度测定

用日本东芝制ADG-301型X衍射仪,镍过滤器,采用 $CuK\alpha$ 辐射,波长 $\lambda = 0.15418nm$,电压35kV,电流16mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ - 35^\circ$ 。

2.8 纤维形态测定

纤维样品用EPON812树脂包埋固定。切片后样品用德国Leitz公司制造的ORTHOLUX I POL-BK偏光显微镜观察照像。

3 结果与讨论

3.1 共混丙纶的结构

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(如结晶区、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。共混丙纶的聚集态结构和形态

结构,主要决定于共混物组成及其相溶性。

3.1.1 共混丙纶的相溶性

聚合物相溶性,一般有热力学相溶性和工艺相溶性。热力学相溶性好的聚合物,一定有很好的工艺相溶性。根据Hildebrand公式^[12],当两种聚合物的溶解度参数 δ_1 和 δ_2 相等时,这两种聚合物完全相溶。聚合物的溶解度参数可以从文献中查到,也可以用Small和Van Krevelen估算法得到^[13]。共混丙纶各组分高聚物的溶解度参数分别为 $\delta_{PP} = 8.44$ (文献值8.3), $\delta_{P-36D} = 10.94$, $\delta_{P-528} = 19.15$ 。共混组分高聚物溶解度参数差绝对值分别为 $|\delta_{PP} - \delta_{P-36D}| = 2.5$, $|\delta_{PP} - \delta_{P-528}| = 10.71$ 。由此可见,P-36D/PP和P-528/PP共混物,均为热力学非相溶体系。

3.1.2 共混丙纶的形态结构

试验纺制的P-36D/PP和P-528/PP共混丙纶的形态结构,如图1—3所示。由图可见,共混纤维的横截面呈典型海岛两相结构。P-36D和P-528为分散相,PP为连续相。有清晰的相界面和明显的相分离裂痕。纤维的纵向呈微纤状。

由图1和图2可见,相同纺丝条件下制成的共混丙纶分散相粒子尺寸,P-528/PP明显大于P-36D/PP。这可能是由于 $|\Delta\delta_{P528/PP}| \gg |\Delta\delta_{P36D/PP}|$ 。在热力学上,P-528与PP的相溶性比P-36D与PP的差。共混中,P-528比P-36D难以分散均匀,而容易产生凝聚,使P-528分散粒子变粗。共混丙纶用溶剂溶出处理后,由于分散相P-36D和P-528的溶出,使纤维纵表面和横断面都出现大量的空洞、微孔和沟槽。但是,由于两种共混体系的分散情况不同,共混纤维经过溶出处理后形成的空洞、微孔及沟槽的分布和大小,有明显的不同。P-36D/PP共混纤维,由于分散相细而均匀,呈微纤状。相分离形成的裂纹容易贯通,有利于溶剂向纤维内部扩散,有利于P-36D的均匀溶出,所以经过溶出处理后的纤维,在纤维内

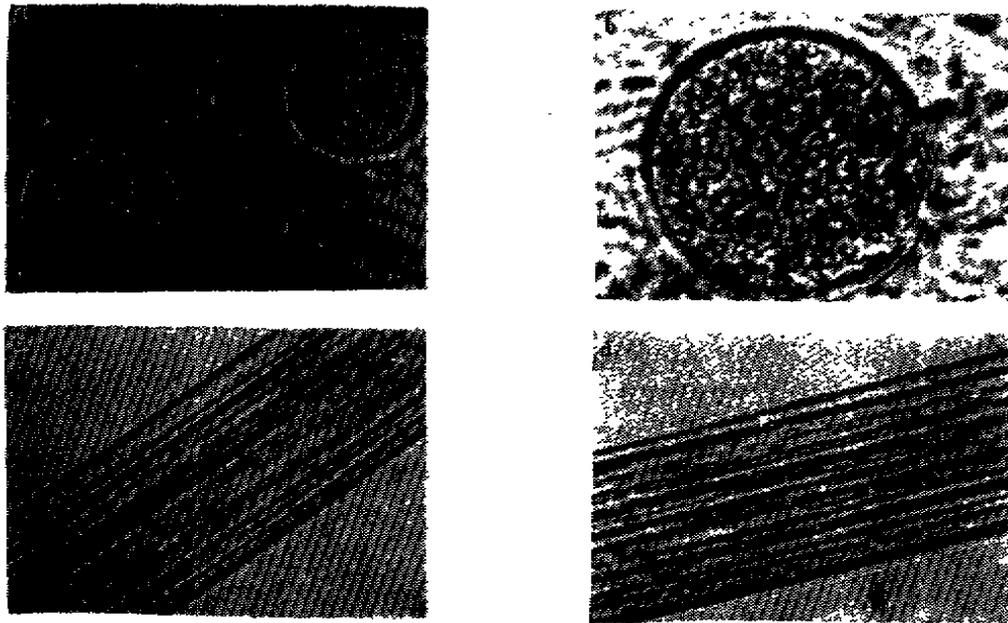


图1 P-36D/PP=15/85共混丙纶溶出处理前后纵表面、横断面照片(600倍)
a.c. 溶出处理前, b.d. 溶出处理后 (下同)

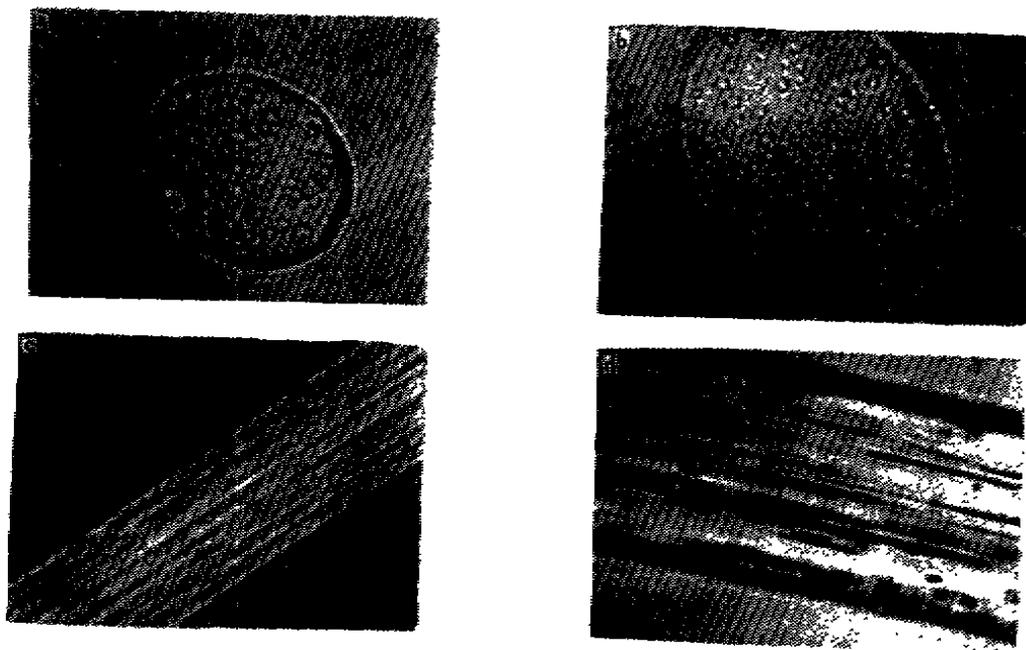


图2 P-528/PP=10/90共混丙纶溶出处理前后纵表面、横断面照片(600倍)

部和外表面,都形成大量的空洞、微孔和沟槽。对于 P-528/PP 共混纤维,由于分散相比较粗,相分离形成的裂纹无法贯通,不利于溶剂向纤维内部扩散。P-528的溶出,主要发生在纤维的表面。观察到的空洞、微孔和沟槽,集中在纤维的表面。

由图3可见,不论纤维的横断面或是纵断面,都可以明显看到由于相分离所产生的裂纹。这种裂纹和沟槽均匀分布在纤维的纵、横断面上。这主要是由于两种共混组分的非相容性和纤维冷却成形过程中收缩性能不同所造成的。



图3 P-36D/PP 共混物断面电镜照片

a. P-36D/PP=3/97,横,(7500倍);

b. P-36D/PP=15/85,纵,(2000倍)

纤维亲水性主要发生在聚合物非晶区。因此,共混丙纶的结晶形态,晶区的分布等,对纤维的亲水性也有一定的影响。P-36D 为非极性、非晶态高聚物;P-528为极性部分结

晶高聚物;PP 为高结晶高聚物。由图4可见, P-36D/PP 共混物的 X 光扫描曲线,并没有由于 P-36D 的加入改变曲线峰值位置。P-36D/PP 共混组成从 3/97 增加到 15/85, X 光扫描曲线(曲线 2—5)的形状与纯 PP 曲线

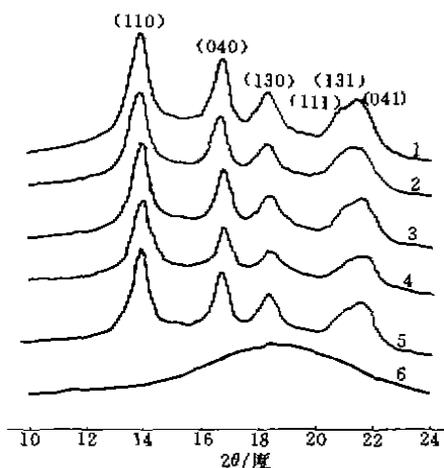


图4 不同共混比 P-36D/PP 共混物 X-射线衍射图

1. 纯 PP; 2. P-36D/PP=3/97;
3. P-36D/PP=5/95; 4. P-36D/PP=7.5/92.5;
5. P-36D/PP=15/85; 6. P-36D/PP=100/0

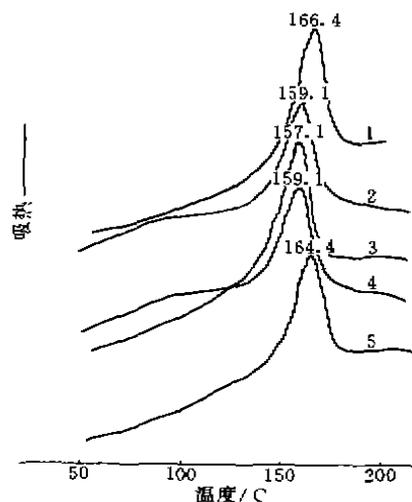


图5 不同共混比 P-36D/PP 共混纤维的 DTA 谱图
序号意义同图4

(曲线1)完全一样,是典型的 α 型结晶,说明P-36D/PP共混物结晶时,P-36D没有进入PP的结晶,不出现P-36D/PP的混晶,形成PP晶区与P-36D非晶区均匀共存的结构。

由图5、图6可见,随共混丙纶第二组分含量增加,共混物熔点下降,均低于纯PP的熔点。这说明P-36D和P-528的加入,可能降低了PP结晶的完整性和晶片厚度。图5中曲线5出现熔点上升的原因还不清楚,有待进一步研究。

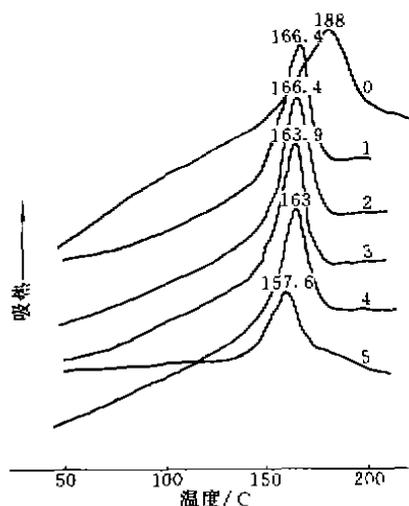


图6 不同共混比P-528/PP共混纤维的DTA谱图

0. 纯P-528 1. 纯PP;
2. P-528/PP=5/95; 3. P-528/PP=10/90;
4. P-528/PP=20/80; 5. P-528/PP=30/70

3.2 共混丙纶的亲水性

3.2.1 共混物组成对吸湿率和保水率的影响

共混丙纶组成与纤维吸湿率和保水率的关系,如表2所示。由表可见,P-36D/PP共混丙纶的吸湿率和保水率,比纯丙纶有明显提高。当P-36D/PP为5/95时,纤维的吸湿率和保水率最大,前者为纯丙纶的6倍,达到0.3556%;后者为纯丙纶的2.5倍,达到14.34%。出现极大值的原因,是由于P-36D/

PP组成比为5/95时,分散相尺寸比较小,相分离产生的裂纹和微孔尺寸适合纤维的吸湿和保水。因为P-36D和PP为非极性高聚物,共混丙纶的吸湿率和保水率,完全取决于纤维的形态结构,即纤维的空隙率和空隙尺寸。

表2 共混丙纶减重处理前吸湿率和保水率

共混体系	组成比	吸湿率, %	保水率, %	
			a	b
P-36D/PP	0/100	0.0613	5.61	4.03
	3/97	0.1711	9.91	6.61
	5/95	0.3556	14.34	9.77
	7.5/92.5	0.1978	9.84	7.14
	15/85	0.2847	11.28	8.69
P-528/PP	5/95	3.2003	15.81	9.30
	10/90	5.2632	22.18	16.28
	20/80	8.2139	13.87	11.78

注: a 离心脱水35min; b 离心脱水60min。

P-528/PP共混丙纶的吸湿率随共混组成比增加而明显增加。当P-528/PP为10/90时,吸湿率超过维纶;当组成比为20/80时,其吸湿率超过棉。因为P-528为极性亲水性高聚物,P-528/PP共混丙纶的吸湿率,主要取决于强亲水性高聚物的有效含量,当然与纤维的形态结构也是有关系的。而P-528/PP共混丙纶保水率和组成的关系,和纤维的吸湿率不同,当P-528/PP为10/90时,纤维的保水率最大,是纯丙纶的4倍,达到22.18%。组成比增大,纤维保水率迅速下降。因为纤维的保水率主要取决于纤维的形态结构。微孔尺寸过大,不利于纤维吸水保水,P-528含量大于10%,分散粒子变粗,纤维的有效空隙率降低,使保水率下降。

3.2.2 溶出处理对共混丙纶吸湿率和保水率的影响

表3是共混丙纶溶出处理后纤维的吸湿率和保水率。P-36D/PP共混丙纶减重率随共混组成比增加而增加。P-36D的溶出率与共混组成比没有明显规律,一般只能溶出43%—74%。溶出处理后纤维的吸湿率,除

P-36D/PP=5/95时变化不大外,其它都明显低于溶出处理前。而纤维的保水率,除 P-36D/PP=5/95的有所降低外,其它都明显高于相应的溶出处理前的保水率。由于溶出处理,使纤维中许多微孔和裂纹扩大,变成大的空洞、裂缝和沟槽(见图1照片)因而降低了纤

维的吸湿性,增加纤维的吸水保水性。对于组成比为5/95时出现的现象,还有待进一步考察。

P-528/PP 共混丙纶的减重率和 P-528 的溶出率,随共混组成比增加而增加。溶出处理后,纤维吸湿率和保水率随组成比变化

表3 共混丙纶减重处理后吸湿率和保水率

共混体系	组成比	纤维减重率, %	添加组分溶出率, %	吸湿率, %	保水率, %	
					a	b
P-36D/PP	3/97	2.2303	74.34	0.0875	10.80	6.56
	5/95	2.7912	55.82	0.3489	11.43	7.46
	7.5/92.5	3.2230	42.97	0.1458	12.94	9.16
	15/85	8.6944	57.96	0.2063	17.30	11.97
P-528/PP	5/95	0.6740	13.48	0.6875	18.77	12.14
	10/90	3.2765	32.77	1.6667	22.52	16.61
	20/80	10.1751	50.88	2.2663	14.35	12.24

注: a, b 含义同表2。

的规律相似,与 P-36D/PP 共混丙纶一样,溶出处理后纤维吸湿率降低,保水率增加。由于 P-528 是强亲水性极性高聚物,所以经溶出处理后, P-528/PP 共混丙纶的吸湿率有明显降低,约降低 70%—80%。而保水率增加不明显。

3.2.3 第二组分高聚物性质对共混丙纶吸湿率和保水率的影响

从纤维吸湿和保水机理,说明高聚物性质对共混丙纶的亲水性有很大影响。试验结果也证实了这一点。图7和图8是溶出处理前后两种共混丙纶的吸湿率和保水率随共混组成比变化曲线。由图7可见, P-528/PP 共混丙纶的吸湿率远大于 P-36D/PP 共混丙纶。前者随共混第二组分含量增加,吸湿率明显增加,而后者第二组分含量对纤维的吸湿率影响不大。这是由于第二组分高聚物性质不同,纤维的吸湿机理不同所致。前者主要靠强亲水性极性高聚物 P-528 吸湿,当然也有毛细孔吸湿作用。后者完全靠毛细孔吸湿作用。因为 P-36D 为疏水性非极性高聚物,其吸湿率为0。

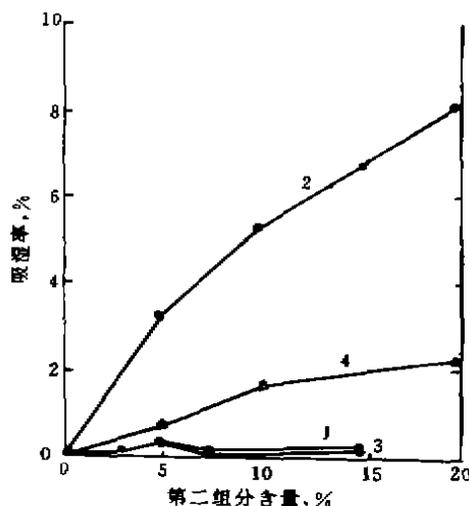


图7 不同共混物吸湿率与组成比关系

1. P-36D/PP; 2. P-528/PP;
3. P-36D/PP; 4. P-528/PP

1, 2 减重处理前; 3, 4 减重处理后

由图8可见, P-528/PP 共混丙纶保水率大于 P-36D/PP 共混丙纶。纤维的保水率与共混组成比关系都出现极大值。前者出现在组成比为10/90, 后者出现在5/95。因为前者的保水率不但与 P-528 含量有关,还与相分

离形成的微孔尺寸有关。而后者只与纤维中微孔尺寸有关。P-36D/PP 共混丙纶经溶出处理后,保水率随共混组成比变化规律与溶出处理前不同,不出现极大值,随 P-36D 含量增加,纤维保水率相应增加。这是由于纤维溶出处理后,空洞率增加的原因(见图1照片)。

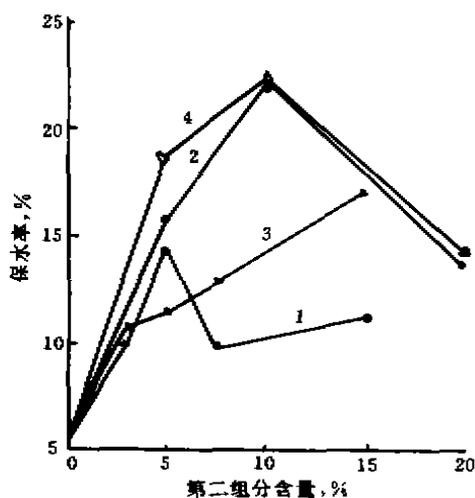


图8 不同共混物保水率与组成比关系

1. P-36D/PP; 2. P-528/PP; 3. P-36D/PP; 4. P-528/PP
1,2 减量处理前; 3,4 减量处理后
1000 r/min, 离心脱水35min

由以上可见,两种共混丙纶吸湿性和保水性出现如此大的不同,主要是由于高聚物性质不同,纤维形态结构不同所造成的。与前面所讨论两种共混丙纶形态结构的差异是完全一致的。

4 结论

a. P-36D/PP 和 P-528/PP 共混丙纶,为非相溶共混体系。在本实验组成比范围内,共混纤维横截面呈典型海岛型两相结构,P-36D 和 P-528 为分散相,PP 为连续相。分散相的纵向结构呈微纤状。

b. 共混丙纶在纺丝成形中,由于相分离和两相高聚物收缩性的不同,在纤维内外

形成大量微孔和裂纹,为提高共混丙纶的亲水性提供了良好条件。

c. 共混第二组分高聚物的亲水性,对共混丙纶的吸湿率和保水率有很大影响。P-528/PP 共混丙纶的吸湿率和保水率,远大于 P-36D/PP 共混丙纶。

d. P-528/PP 共混丙纶的吸湿率,随 P-528 含量增加而增加,保水率在 P-528/PP = 10/90 时出现最大值。经溶出处理后,纤维吸湿率明显下降,保水率变化不大。

P-36D/PP 共混丙纶的吸湿率和保水率,在 P-36D/PP = 5/95 时都出现最大值,经溶出处理后,纤维吸湿率变化不大,保水率除 P-36D/PP = 5/95 的有所下降外,均有明显提高。

e. P-36D/PP 和 P-528/PP 共混丙纶的亲水性机理不同,但都明显提高丙纶的亲水性。P-36D/PP 共混丙纶,组成比以 5/95 为最佳,纤维吸湿率达 0.36%,保水率达 14.34%,不需进行溶出处理。P-528/PP 共混丙纶,组成比以 10/90 为宜,经过溶出处理后,纤维吸湿率达到 1.67%,保水率达 22.5%。

参 考 文 献

- 1 大口正隆.《纤维学会志》,1981,37(7),252
- 2 JP,69-21167
- 3 JP,80-137208
- 4 JP,80-137209
- 5 JP,77-15627
- 6 JP,73-27608
- 7 Leugering H J. *Makromol. Chem.*, 1967,109,204
- 8 陈稀等.《合成纤维》,1990,(4),4
- 9 李祥通等.《合成纤维》,1982,(3),6
- 10 江建明等.《合成纤维工业》,1990,13(5),1
- 11 林伟平等.《合成纤维工业》,1990,13(1),36
- 12 吴培照.《聚合物共混改性原理及工艺》.北京:轻工业出版社,1984.23-40
- 13 Van Krevelen D W. 著,许元泽等译.《聚合物性质》.北京:科学出版社,1981.95-104

STRUCTURE AND HYDROPHILIC PROPERTY OF BLENDED POLYPROPYLENE FIBER

Zhu Bensong, Li Xiaoning, Bao Laikang and Tao Zhongmei
(Beijing Institute of Clothing Technology)

ABSTRACT

The morphology and structure of P-36D/PP and P-528/PP blended polypropylene fiber were investigated by means of X-ray diffraction, SEM, DTA and optical microscope. Results show that the PP blended fiber is a matrix-fibril biphasic structure. The introduction of P-36D and P-528 to PP has no significant effect on crystalline structure of the fiber, but the morphological structure of the fiber is greatly influenced. The hydrophilicity (hydroscopicity and hydro-retain property) of the PP blended fiber is closely related to its morphological structure, composition, blend ratio as well as nature of the polymer.

The hydrophilic property of P-528/PP blended fibre is superior obviously to that of P-36D/PP fibre.

Key Words: PP; blend; structure; hydrophilicity

·国外消息·

一种新型簇绒地毯织机

《纺织界》1992年第1期报道,在1991年国际纺织机械展览会上,位于英格兰柏莱克朋的库柏(Cobble)簇绒机公司推出一种新型簇绒机 ST91,该机器全宽5m,能生产出1m宽并带有交织图案的地毯,其图案通过液压操纵针床移位机构来控制。

同传统产品相比,ST91的特色是其具有位于两端的新型支撑腿和一个中间支撑腿,两端支撑腿内装有一个深油箱和压力管线过滤器,使得机器的找平更容易进行。

ST91的一个很重要方面是新型割绒系统,过去的割绒系统中,为了有助于纱线的切割,采用的是较为垂直的割刀运动方式,而该机器上使用的 NOVA 系统具有更完善的剪切动作,使割绒更为利落。

该系统的其它优点是:具有更好的操作与维修空间;组装刀和钩的刚性更好;减少了噪音和磨损;速度上的潜力得到更进一步挖掘。

(燕山石化公司地毯厂 李斌供稿)

·国内简讯·

全国丙纶生产技术与发展座谈会

在江苏常熟召开

第二届全国丙纶专业会于1992年6月9—12日在江苏常熟召开。与会代表共180多人,来自全国有关大专院校、从事丙纶科研生产的120多个单位。

有十个单位的代表在会上交流了丙纶生产技术经验,研究分析了我国目前丙纶生产中存在的问题,探讨并展望了我国丙纶生产的发展方向。

会议期间,还举办了丙纶服用、产业装饰用、无纺布、烟用丝束等四个小型座谈会。代表们既彼此交流了信息,又加强了联系和相互合作。

这次大会对我国今后加快丙纶发展步伐,提高丙纶生产技术和开拓丙纶产品品种及应用领域,指导各厂家引进技术、设备选型等方面,无疑起着良好的作用。

(江苏省清江合成纤维厂 辛静芬供稿)