

远红外丙纶纤维专用料的研制

陈枫 姚斌 许秋康

(扬子石油化工股份有限公司研究院, 南京, 210048)

摘要:选择粒径分布适中的远红外发射微粉,采用一种新型的工艺方法对微粉进行有效的表面处理,在保证远红外发射率的前提下,从根本上解决了微粉在聚丙烯中分散不均和超细粉结团的问题,使得专用料的可纺性大幅提高,既可用于生产短纤维,也可用于生产长纤维。

关键词: 丙纶 纤维 远红外 微粉 专用料 研制

远红外纤维织物是一种具有优良的保健作用,同时兼具保温加热和抗菌作用的新型功能纤维。依据长短波红外辐射的医疗保健作用机理^[1],在纤维中加入常温远红外发射率较高的无机化合物的微粉^[2],从而改善纤维的常温远红外发射性能,使纤维的远红外发射率和吸收率显著提高^[3,4]。这项研究于 20 世纪 80 年代中期首先在日本开发,20 世纪 90 年代初远红外纤维和织物在我国也得到了研究与开发。在聚丙烯纤维领域中,远红外丙纶纤维开发起步较晚,有关的制造方法与性能的系列研究报告目前还较少,尤其对远红外纺丝专用料的研制报道就更少^[5~8]。该专用料是通过在聚丙烯中添加一种远红外发射波长为 5~25 μm 的远红外发射微粉(以下简称“微粉”)制成的纺丝专用料。由于微粉的粒度细,在聚丙烯中分散不均,加工困难,目前国内许多研究单位采用常规的表面处理方法处理微粉,所得专用料大多用于生产短纤维^[9]。另外,在纺丝过程中也存在许多问题,如原料可纺性差、成品率低、纺丝周期短、换板频繁、生产成本高等。

采用一种新型的工艺方法,使微粉得到有效的表面处理,在保证远红外发射率的前提下,从根本上解决了微粉在聚丙烯中分散不均和超细粉结团的问题,从而提高了专用料的可纺性,使专用料不仅用于生产短纤维,而且用于生产长纤维。

1 试验部分

1.1 原材料

聚丙烯 F401,扬子石油化工股份有限公司;远红外发射微粉;偶联剂;助剂。

1.2 主要设备和仪器

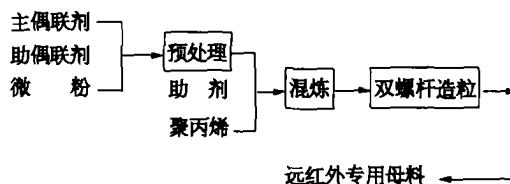
ZE-25 型同向双螺杆混炼型挤出机,西德

Berstorff 公司生产;GRH-10D 型高速混合器,额定转速 570~2 500r/min;6542/001 型熔体流动速率仪,意大利 CEAST 公司;CJ-250N 型拉力机,河北承德拉力机厂; $\Phi 20$ 型纺丝试验机,江苏省纺织研究所研制;热辊三辊牵引机,美国;巴马格高速卷绕机,西德巴马格公司;FTS-7 型傅立叶红外光谱仪,美国 BIO-RAD 公司。

1.3 工艺条件

该工艺采用 2 步法(见图 1),首先将微粉经偶联剂预处理后,按一定的质量比与聚丙烯树脂及助剂混和均匀,经双螺杆挤出造粒,得到远红外专用母料;再将母料与聚丙烯混合即得远红外专用料。

第 1 步:



第 2 步:

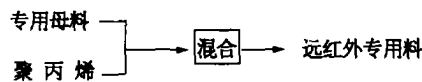


图 1 2 步法工艺流程

造粒工艺参数:一区温度 185~190 $^{\circ}\text{C}$,二区温度 190~200 $^{\circ}\text{C}$,三区温度 210~215 $^{\circ}\text{C}$,四区温度 215~220 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为 40~42r/min。

1.4 主要分析测试方法

熔体流动速率(MFR)按 GB/T 3682-83(89)

收稿日期:2004-01-15。

作者简介:陈枫,工程师,1993年毕业于江苏石油化工学院高分子材料专业。现在扬子石油化工股份有限公司研究院塑料加工中心,从事塑料加工改性及应用研究工作。

规定进行测试; 拉伸屈服应力、断裂伸长率按 GB/T 1040-92 规定进行测试; 纤维细度按 GB/T 14343-93 规定进行测试; 纤维强力按 GB/T 14344-93 规定进行测试; 远红外发射性能按津 Q/YQ 4161-94(天津硅酸盐研究所企业产品标准)规定进行测试。

2 结果与讨论

2.1 专用料的制备

2.1.1 远红外发射微粉的选择

远红外发射微粉中功能性添加成分是由下述物质中的至少 2 种组成。一是常温下近红外发射率高的物质, 如 ZrC , $ZrSiO_4$ 等, 二是磁性物质, 如 Fe_2O_3 , CoO 等, 三是常温下远红外发射率高的物质, 如 Al_2O_3 , ZrO , MgO , TiO_2 等。这些物质具有不同的化学和物理性质以及不同的远红外辐射范围。

远红外发射微粉的生产厂家很多, 加工方法各不相同, 通常选用粒径小、分布窄、发射率高的微粉。如果粒径分布过窄, 容易在纺丝中堵塞喷丝孔, 造成断丝, 同时产生不尽人意的纤维接触手感和差的纤维加工性; 粒径过小, 则容易产生聚结作用。因此, 要获得分散均匀且可纺性良好的远红外纤维, 必须对微粉的平均粒径及其分布有严格的控制, 理论上要求平均粒径在 $0.02 \sim 2.00 \mu m$, 最好在 $0.50 \sim 1.00 \mu m$, 且粒径分布范围为 $0.01 \sim 1.00 \mu m$ 。首先, 从微观上对供选择的 3 种微粉在同等条件下进行电镜观察(见图 2~图 4), 并进行粒径分布测试(见表 1)。

表 1 远红外发射微粉的粒径分布

项目	粒径/ μm			
	8~6	6~4	4~2	≤ 2
1# 微粉质量分数, %	1.8	1.2	2.3	94.7
2# 微粉质量分数, %	1.2	2.4	11.2	85.2
3# 微粉质量分数, %	1.2	6.7	9.9	82.2

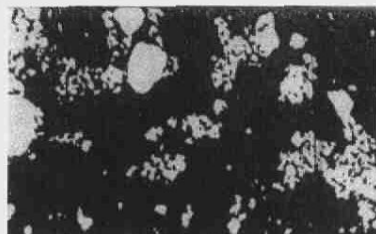


图 2 1# 微粉的电镜照片

由表 1 的测试数据看, 1# 微粉粒径最细, 粒径分布最窄; 但从电镜照片上来看, 1# 微粉的粒径最大, 这是因为微粉的极性较强, 粉末越细, 比表面积

越大, 表面能也越高, 从而导致微粉颗粒的聚集; 3# 微粉的粒径最粗, 粒径分布较宽; 而 2# 微粉的分散和大小均匀, 发射率也高。综上所述, 2# 微粉为最佳选择。

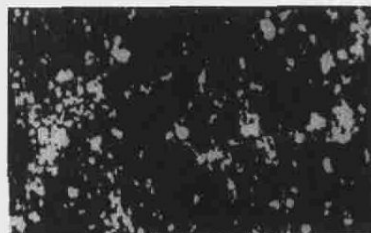


图 3 2# 微粉的电镜照片

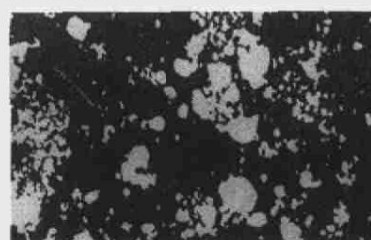


图 4 3# 微粉的电镜照片

接着, 对 3 种微粉进行远红外发射性能测试, 结果见表 2。

表 2 3 种微粉的远红外发射率

项目	1# 微粉	2# 微粉	3# 微粉
远红外发射率, %	83	85	85

2.1.2 远红外发射微粉的表面处理

聚丙烯是有足够高相对分子质量的线性非极性聚合物, 而远红外发射微粉是一种多组分的无机混合物, 由极性基团组成, 它与聚丙烯之间在化学结构和物理形态上存在着显著差异, 缺乏亲和性。由此可见, 仅仅控制微粉的粒径分布和粒径大小, 并不能获得分散均匀性和良好的可纺性。因此, 要增进两者的亲和力, 必须使用偶联剂对微粉进行表面预处理, 改善聚丙烯分子链与微粉颗粒之间的混溶性, 使微粉均匀分散在聚丙烯中, 而不严重地影响到聚丙烯的分子结构, 从而改变其分散或凝集的特性以及共混系统的流动性。

偶联剂是在无机材料和有机材料或者不同的有机材料复合系统中, 能通过化学作用把两者结合起来, 或者能通过化学反应使两者的亲和性得到改善, 从而提高复合材料功能的物质^[7,8]。偶联剂种类繁多, 常规用的包括硅烷系列、钛酸酯系列、铝酸酯系列、硬脂酸酯系列、酸酐化烯烃以及复合型的偶联剂等。

2.1.2.1 粗选偶联剂

根据上述分析,所加偶联剂在结构上的最大特点是分子中具有两类特征基团,其中一类为极性,亲微粉;另一类为非极性,亲聚丙烯。只有这样,才能使两者的界面结合力大大增强,从而保证共混后专用料的可纺性。

此外,选择偶联剂还应考虑以下因素:(1)偶联剂的加入对聚丙烯填充体拉伸强度和伸长率的影响;(2)加偶联剂后材料的可纺性及后处理工艺要得到保证;(3)加偶联剂后材料的远红外发射率要求在80%以上。

由此,挑选了3种主偶联剂和一种助偶联剂,采用相同的工艺条件制成专用料,并进行电镜分析和拉伸性能测试(见图5~图7)。

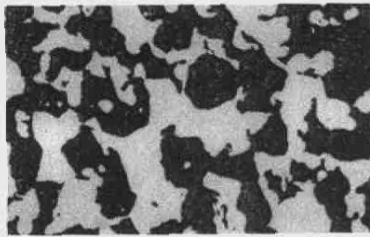


图5 使用1[#]偶联剂的专用料电镜照片

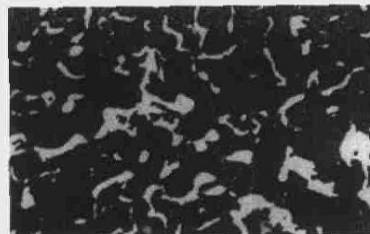


图6 使用2[#]偶联剂的专用料电镜照片

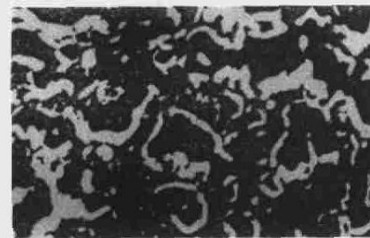


图7 使用3[#]偶联剂的专用料电镜照片

从电镜照片上看到,3种偶联剂都能改善微粉在聚丙烯中的分散程度,其中使用1[#]偶联剂的专用料体系分散均匀性较差。由表3可知,3种偶联剂对填充体拉伸强度的影响差别不大,其中使用1[#]偶联剂的填充体系的伸长率仅为18%,远小于其他2种偶联剂的填充体系。因此,初步考虑选用2[#]偶联剂和3[#]偶联剂。

表3 偶联剂对专用料性能的影响

偶联剂类别	MFR/ [g·(10min) ⁻¹]	拉伸强 度/MPa	伸长 率,%
1 [#] 偶联剂	27.5	33.7	18.0
2 [#] 偶联剂	22.1	30.6	320.0
3 [#] 偶联剂	21.0	34.0	200.0

注:1[#]~3[#]偶联剂中还加有助偶联剂。

2.1.2.2 确定最佳偶联剂

将制得专用料进行纺丝试验,结果见表4。

表4 偶联剂对专用料可纺性的影响

偶联剂类别	MFR/ [g·(10min) ⁻¹]	相对强 力/(CN·dt ⁻¹)	伸长 率,%
2 [#] 偶联剂	22.1	无法纺丝	无法纺丝
3 [#] 偶联剂	21.0	3.69	62.7

*2[#]~3[#]偶联剂中还加有助偶联剂。

由表4可知,3[#]偶联剂最佳。

2.1.2.3 确定偶联剂加入量

图8为偶联剂对填充体系拉伸性能的影响。

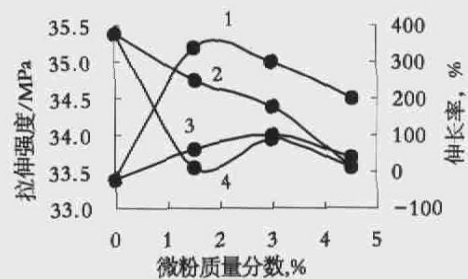


图8 偶联剂对PP/微粉填充体系拉伸性能的影响

1,3—拉伸强度;2,4—伸长率

注:2,3为微粉经偶联剂预处理;1,4为微粉未经偶联剂预处理。

图8中经过预处理的填充体系拉伸强度比未经预处理的填充体系拉伸强度略有下降,伸长率大幅提高。这是因为微粉经预处理后,表面能降低,从而改善了在聚丙烯中的分散均匀性,整体性能较好,可纺性提高;而未经处理的微粉颗粒则容易发生堆积,形成应力集中点,填充体的拉伸强度反而比前者大,但由于存在应力集中点,伸长率大大降低,直接影响了材料的可纺性。

图9为偶联剂加入量对聚丙烯/微粉填充体系力学性能的影响,由图9不难看出,偶联剂预处理微粉后,所得共混体系的拉伸强度相差不大,而伸长率各不相同。综合拉伸强度和伸长率2个指标,偶联剂加入质量分数为1.5%时,共混体系性能最好。由此可见,偶联剂用量过小,部分微粉颗粒表面不能被偶联剂包覆,从而使微粉和聚丙烯分子之间的粘

结力较小,起不到应有效果;而用量过大,则使性能下降,直接影响其可纺性,并造成偶联剂的浪费。这是因为过量的偶联剂一部分能在微粉表面形成多分子表面物理吸附层,即表面薄弱层,共混体性能变差;另一部分在高温分解,从而引入杂质,纺丝性能变差。

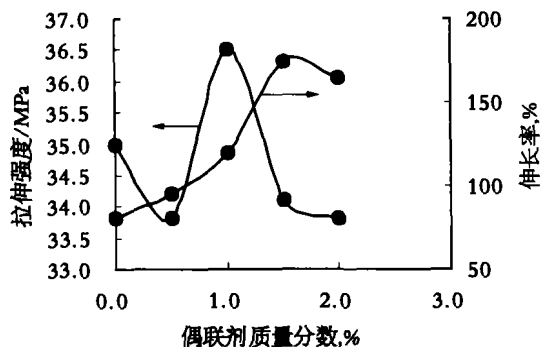


图9 PP/微粉体系拉伸性能与偶联剂加入量关系

2.1.3 表面处理的工艺过程

由于微粉很细,密度小,比表面积大,加入量大,不易与聚丙烯混合均匀。因此,特殊的共混过程,要选择特殊的表面处理工艺参数(如转速、温度等)。

预处理的工艺路线见图10。

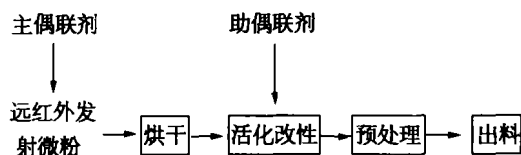


图10 预处理工艺路线

经过筛选最佳混合条件见表5。

表5 表面处理的最佳工艺

类别	转速/(r·min ⁻¹)	温度/°C	时间/min
高速混合器	高档	80~100	15~20

2.1.4 远红外发射微粉加入量的确定

微粉的加入量一般是根据用户要求的发射率决定的,一般要求发射率在80%以上。加入量太小达不到要求,而加入量太大则成本过高,且影响专用料的可纺性。

由图11看出,随着填充量的增加,体系的拉伸强度先增后减,这是由于少量的填充对体系有增强作用,但是随着填充量增加,聚丙烯含量相对减少,聚丙烯和微粉颗粒界面粘结缺陷会进一步增加,因此,拉伸强度的增加会随之趋缓,随着微粉填充量的继续增加,拉伸强度开始下降。

表6为偶联剂质量分数为1.5%时,微粉加入

量对填充体系的影响。由表中不难看出,唯有微粉质量分数为2%~3%时,才能同时满足可纺性和远红外发射率的要求。

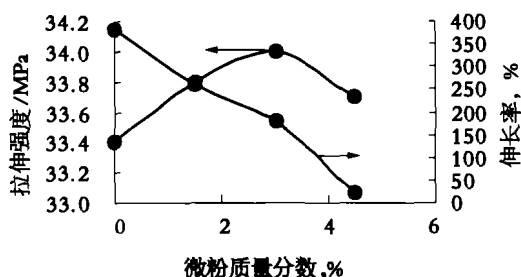


图11 PP/微粉体系拉伸性能与填充量关系

表6 微粉量对体系力学性能及远红外发射率影响

微粉质量分数/%	MFR/[g·(10min) ⁻¹]	远红外发射率/%	拉伸强度/MPa	伸长率/%
1.5	25.0	76	33.8	380.0
2.0	24.0	84	34.6	260.0
3.0	21.0	86	34.0	180.0
4.5	25.0	86	33.7	22.0

2.1.5 专用料配方的最终确定

在前述条件试验基础上,全面考虑后初步确定了远红外丙纶纤维专用料的最佳配方,见表7。

表7 专用料的最佳配方

种类	PP	2# 微粉	3# 偶联剂及助偶联剂	抗氧化剂等
加入量/质量份	100	2.0~3.0	0.045	0.1

按最佳配方制得专用料并纺成丝,经测试,纤维的全波长远红外发射率为86%,由此确定专用料的最佳配方成立。

2.2 专用料的产品性能

将制备的专用料在江苏省纺织研究所的纺丝机上进行了纺丝小试生产,结果见表8。

表8 专用料成品丝的性能

项目	纤度	断裂强力/cN	断裂伸长率/%	断裂强度	发射率/%
数值	128.7	475	62.7	3.69	86

注:纤度单位为Dtex,断裂强度单位为cN/dtex。

由于该专用料的后加工要求强度高,采用不同的牵伸工艺可生产低旦丝。

3 结论

a) 采用复合型偶联剂,得到了可纺性能好的

远红外丙纶纤维专用料,从根本上解决了微粉在聚丙烯中分散不均的问题。

b) 所用的偶联剂,具有对微粉与对聚丙烯基体平衡的亲水性。

c) 经预处理的远红外丙纶纤维专用料,在确保可纺性的同时,也保证了远红外发射率。

d) 该专用料的强力高,后加工更容易。

参 考 文 献

- 1 张兴祥,段谨源.远红外织物的保健作用探析.红外技术,1994,16(5):27~31
- 2 张兴荣.红外辐射加热材料.红外技术,1987,9(1):45~49
- 3 卢为开,李铁津,张泽清.远红外辐射加热技术,上海:上海科

学技术出版社,1983.1~22

- 4 王琴云,戴莹瑛.远红外辐射材料在合成纤维中的应用.合成纤维工业,1994,17(4):43~46
- 5 张兴祥,段谨源,齐鲁等.远红外丙纶的性能研究.合成纤维工业,1996,19(3):9~12
- 6 张兴祥.远红外纤维和织物及其研究与发展.纺织学报,1994,(1):51~52
- 7 李和玉,齐鲁.远红外丙纶可纺性研究.石化技术与应用,1999,17(2):86
- 8 李和玉,齐鲁.远红外丙纶纤维及织物的开发.石化技术与应用,2000,18(1),22~23
- 9 傅永林.偶联剂在塑料复合材料中的应用.中国塑料,1991,5(3):20

PREPARATION OF FAR INFRA-RED POLYPROPYLENE FIBER SPECIAL MATERIAL

Chen Feng Yao Bing Xu Qiukang

(Research Institute of Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing, 210048)

ABSTRACT

With the moderate particule size of far infra-red radiation superfine powder, the surface of the powder was treated by a new technique. The moderate infra-red radiation for PP fiber was ensured. The powder could be uniformly dispersed in PP resin. The superfine powder gathering into mass was avoided. This special material has the good far infra-red radiation ratio and fiber processibility.

Keywords: polypropylene fiber; far infra-red; superfine powder; fiber; special material; preparation

广 告 目 录

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| 封面 科亚公司(彩色) | c13 2004 第 5 届中国国际塑料、橡胶工业展览会(彩色) |
| 封 2 兰泰塑料机械有限公司(彩色) | c14 第四届上海橡塑工业展(彩色) |
| 封 3 上海永星科技发展有限公司(彩色) | c15 北京万方数据股份有限公司(彩色) |
| 封 4 南京航空航天大学信立塑料机械厂(彩色) | c16 江苏南大紫金智能科技有限公司(彩色) |
| c1 南京康发橡塑机械制造有限公司(彩色) | c17 南京波力迈塑料机械有限公司(彩色) |
| c2 南京鼎天机械制造有限公司(彩色) | c18 《现代塑料加工应用》杂志广告(彩色) |
| c3 张家港万塑机械有限公司(彩色) | c19 中国橡胶杂志(黑白) |
| c4 上海亚泰仪器仪表工业公司(彩色) | c20 兰泰塑料机械有限公司(黑白) |
| c5 南京瑞亚高聚物装备有限公司(彩色) | c21 张家港亚太轻工机械制造有限公司(黑白) |
| c6 南京新时代机电工贸公司(彩色) | c22 南京诺信化工有限公司(黑白) |
| c7 扬子研究院透明聚丙烯专用料(彩色) | c23 大连塑料机械厂(黑白) |
| c8 扬子研究院 PPR/PPB 管材专用料(彩色) | c24 北京实达丰商贸有限公司(黑白) |
| c9 扬子研究院聚烯烃管材(彩色) | c25 扬子石化股份有限公司研究院塑料加工中心(黑白) |
| c10 扬子研究院五层共挤复合膜(彩色) | c26 南京锦天塑胶有限公司(黑白) |
| c11 扬子研究院 YEM4803T 高性能 HDPE 树脂(彩色) | |
| c12 亚太展览会广告(彩色) | |