

CaCO₃/聚丙烯共混制备多孔聚丙烯纤维的研究

大连轻工业学院材料科学与工程系 杨恩宁 郭静

前言

聚丙烯纤维的特殊性能使它在最近的几十年中有了飞速的发展，不过其吸湿性差、蜡感强等缺点也限制了它更广泛的应用。人们在注意到这种情况以后也用了许多改性方法。考虑到经济、环保等客观因素，本文采用 CaCO₃ 作为成孔剂制备多孔聚丙烯纤维。主要是通过 CaCO₃ 均匀混在熔融的聚丙烯中，拉伸成中空纤维，用盐酸进行后处理，混在中空纤维中的 CaCO₃ 溶出后就形成多孔。这种方法简单易行，不会对环境造成污染，而且原料低廉易得。改性后的聚丙烯纤维有着更加优异的吸湿性和柔和的光泽。

1 实验

1.1 实验原料

聚丙烯切片：70218，熔融指数 18.7g/10min， $T_m=167^{\circ}\text{C}$ ，辽化产；
CaCO₃：粒径 $<1\mu\text{m}$ ，密度 2.71 g/cm³，吉林新博化学工业有限公司；
盐酸：公主岭市化学试剂厂。

1.2 试样的制备

将聚丙烯切片与 CaCO₃ 粉末相混合，在螺杆挤压机中挤出，形成共混物。

1.3 共混物的性能测试

1.3.1 共混物的流动性

利用日本岛津 CFT-500 型毛细管流变仪测定共混物的表观黏度。

测试温度： $230\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ， $270\pm 0.2^{\circ}\text{C}$

测试压力： $1.96\times 10^5\sim 1.18\times 10^6\text{Pa}$ ；

毛细管规格：长径比 $L/D=10/0.5$ 。

1.3.2 共混物的密度的测试

利用韦氏天平测定。

重液：水；轻液：乙醇。

共混物的理论密度计算公式：

$$1/\rho = (w_1/\rho_1) + (w_2/\rho_2)$$

式中： ρ ——共混物的密度；

ρ_1 ——聚丙烯的密度；

ρ_2 ——CaCO₃的密度；

w_1 ——聚丙烯的质量分数；

w_2 ——CaCO₃的质量分数。

1.3.3 力学性能的测试

在测定速度为 500mm/min，定长为 100 mm 的条件下，在 YG024 型电子单纱强力机上测试纤维的力学性能。

1.3.4 回潮率测试

将用 6%的盐酸处理过的共混纤维在标准温湿度下平衡 72h，按下式计算回潮率：

$$\text{回潮率} = (w_1 - w_0) / w_0 \times 100\%$$

式中： w_1 ——吸湿平衡时纤维的质量，g；

w_0 ——为干燥后纤维的质量，g。

1.3.5 共混纤维表面形态的观察

在电子显微镜下观察盐酸处理后的纤维的表面形态。

2 结果与讨论

2.1 共混物的流动曲线

分别于 230℃和 270℃下测定含 CaCO₃ 1%、3%和 5%的共混物的流动曲线如图 1 和图 2。由图 1 和图 2 可见：共混物的流动性质与聚丙烯类似，也是切力变稀流体。相同温度和剪切应力条件下，CaCO₃ 含量增加共混物流体的表观黏度下降。这是因为 CaCO₃ 的存在增大了聚丙烯的大分子链之间距离，使大分子链之间缠结几率下降，黏度降低。

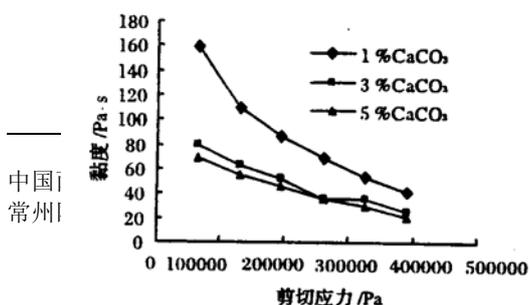


图 1 230℃共混物的流动曲线

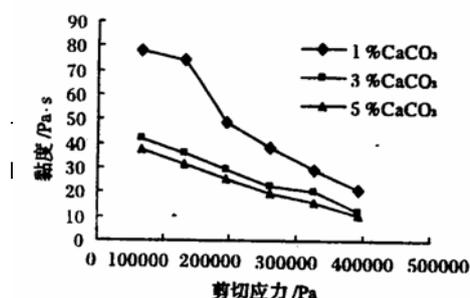


图 2 270℃共混物的流动曲线

样品	线密度 /dtex	实测密度 /g · cm ⁻³	理论密度 /g · cm ⁻³	理论与实际 偏差率/%
聚丙烯	—	0.910	—	—
含 1% CaCO ₃ 聚丙烯	20.08	0.909	0.916	0.77
含 3% CaCO ₃ 聚丙烯	22.83	0.914	0.929	1.60
含 5% CaCO ₃ 聚丙烯	22.67	0.919	0.941	2.39

观察图 1 和图 2 可见：CaCO₃ 含量不同，对表观黏度的影响结果也不同。CaCO₃ 含量由 1% 增加到 3%，表观黏度变化较大；而 CaCO₃ 含量由 3% 增加到 5%，表观黏度的变化相对减小。这主要是由于 CaCO₃ 表面能的存在，使 CaCO₃ 含量增加到一定程度以后，发生团聚，对表观黏度的影响程度变小。

对比图 1 和图 2 可见：温度提高，共混物的表观黏度减小，这与一般聚合物的流动性规律一致。

2.2 共混物的密度

聚丙烯、CaCO₃ 及其共混物的实测密度与理论密度如表 1。

表 1 共混物的密度

由表 1 可见：共混物的密度随 CaCO₃ 含量增加而增大，实测密度小于理论密度。导致这种现象的原因一方面是由于 CaCO₃ 在聚丙烯中起到成核剂的作用，其存在导致结晶更加完善，密度升高；另一方面的原因是 CaCO₃ 本身的密度较高。实测密度小于理论密度的事实说明 CaCO₃ 与聚丙烯间还存在相隙，理论与实际偏差率随 CaCO₃ 含量增大而增大说明 CaCO₃ 含量增加会增加相隙产生的几率。

2.3 共混纤维的力学性能

将 CaCO₃ 与聚丙烯共混纺丝，所得到的纤维力学性能如图 3。

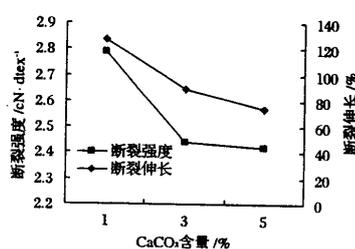


图 3 共混纤维的力学性能

随着 CaCO_3 的增加，纤维的断裂强度、断裂伸长率相应下降。这是由于不相容的 CaCO_3 的加入增加了纤维的相隙，这些相隙容易造成应力集中，致使纤维断裂强度和断裂伸长下降。

2.4 共混纤维的回潮率

用 6% 的盐酸处理 CaCO_3 与聚丙烯共混纤维，所得共混纤维的回潮率如图 4。由图 4 可见：随着 CaCO_3 含量的增加，共混纤维的回潮率增大。这主要是由于 CaCO_3 含量增加，经过酸处理后的纤维孔越多，比表面越大，吸湿性越好。

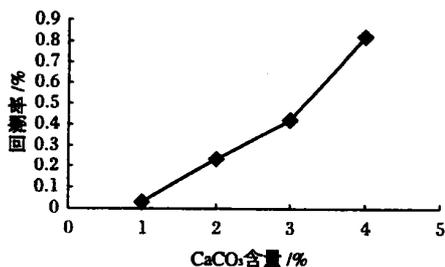


图 4 共混纤维的回潮率

2.5 共混纤维的表面形态

经盐酸处理后的聚丙烯和 CaCO_3 /聚丙烯共混纤维的表面形态如图 5。由图 5 可见：经盐酸处理后聚丙烯表面无明显变化，纤维表面光滑；而 CaCO_3 /聚丙烯共混纤维的表面有明显的微孔存在。这是由于存在于共混纤维中的 CaCO_3 与盐酸产生了如下化学反应： $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ，反应产生的 CaCl_2 为水溶盐， CO_2 为气体，这两种产物伴随反应过程的进行脱离纤维表面并在纤维表面留下微孔。

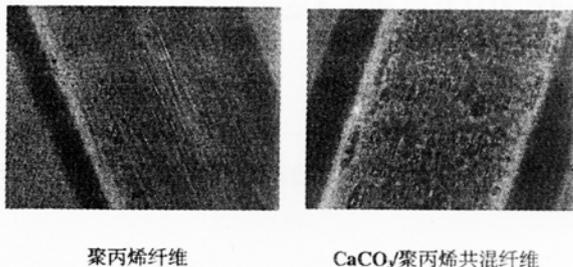


图 5 酸处理后聚丙烯纤维与 CaCO_3 /聚丙烯共混纤维的表面形态

(放大 1000 倍)

3 结论

1. CaCO_3 /聚丙烯共混物为切力变稀流体，表观黏度随着 CaCO_3 的增加而下降。
2. CaCO_3 /聚丙烯共混物的密度随着 CaCO_3 含量的增加而增大。
3. CaCO_3 /聚丙烯共混物的断裂强度、断裂伸长率随着 CaCO_3 含量的增加而减小。
4. CaCO_3 /聚丙烯共混纤维的回潮率随着 CaCO_3 含量的增加而增大。