

新型改性烟用聚丙烯纤维的结构和性能表征

江南大学教育部生态纺织重点实验室 葛明桥 曹远虑 李永贵

目前,世界上烟用滤嘴纤维材料主要有醋酸纤维和聚丙烯纤维两种。由于醋酸纤维具有很好的弹性和热稳定性,有特殊的形态结构和化学组成,是一种理想的烟用滤嘴材料。但是生产醋酸纤维所用的原料是优质木浆,其来源有限;且醋酸纤维生产工艺流程长、“三废”污染严重、投资大、产品成本高,所以许多国家一直在研究开发其它合成纤维材料做烟用滤嘴。聚丙烯纤维原料丰富,生产成本低,易于成型加工,具有较好的物理机械性能;制成烟用滤嘴后其成本只有醋酸纤维滤嘴的50%左右,因而受到烟草公司的青睐。但是,聚丙烯纤维对烟气缺少选择性吸附,滤嘴综合性能不够理想,只能用于中低档卷烟。为此,如何对聚丙烯进行处理,提高其吸附性能,成为促进聚丙烯纤维在高档香烟中推广应用的一项重要课题。国内外许多专家和学者对其进行了大量的研究。通过在滤嘴中添加一些多孔的吸附剂如活性炭、海泡石、蒙脱石、有机硅、阴离子交换树脂等,在一定比例条件下可以有效地降低烟气中的醛、芳烃以及烟碱和焦油量。用含有锌、铁、锰、镁、钾的无机盐与烟用粘合剂混合激活的聚丙烯丝束作卷烟滤棒,可以降低焦油、烟碱以及烟气中的总粒相物。利用碳酸钠溶液浸渍滤嘴材料,得到沉降了微小碳酸钠针形晶体的表面,可以有效降低烟气中的粒相物,且可有效去除HCN。但是,采用热致相分离和共混纺丝方法制得改性烟用聚丙烯纤维过滤丝束的研究还未见报道。本文主要研究改性烟用聚丙烯纤维的形态结构和物理性能。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

聚丙烯(pp),牌号Z30S,中国石化上海石油化工股份有限公司生产。稀释剂A是一种具有低相对分子质量、高沸点的聚合物,在高温时可与聚丙烯形成均相溶液,在低温时与聚丙烯不相容。改性添加剂B是一种带有多种极性基团的聚合物,对烟气中的有害成分能够选择性吸附。此外,在纺丝过程中,加入一定量成核剂C,制得改性聚丙烯纤维。

1.2 改性烟用聚丙烯纤维的制备

为了提高改性各组分分散的均匀性，需先制成改性母粒。将聚丙烯与 A、B、C 按一定配比进行预处理，用双螺杆挤出机制得改性母粒。改性母粒与纯聚丙烯共混制成改性聚丙烯粒子，再进行纺丝。最后，用热的无水乙醇作萃取剂萃取稀释剂 A。通过变换 A 和 B 的百分含量，得到不同种类的改性烟用聚丙烯纤维。

1.3 测试仪器和测试方法

改性烟用聚丙烯纤维的表面经喷金处理后采用荷兰 Fei 公司 Quanta-200 型扫描电子显微镜观察其表面形态。

改性烟用聚丙烯纤维经 Y172 型哈氏切片机切片后采用日本 Union 公司 DZ3 型视频变焦显微镜观察其截面形状。

采用英国 CAMTEL 公司的 CDCA-100F 型纤维表面动态张力仪测定改性烟用聚丙烯纤维的接触角。测定介质为蒸馏水，纤维上下运动速率均为 0.2mm/s。

2 结果与讨论

2.1 热致相分离法制备改性烟用聚丙烯纤维的热力学基础及其作用机理

80 年代初, Castro 发表专利指出: 一些结晶性的高聚合物与某些高沸点的小分子化合物(稀释剂) 在升高温度下(一般高于结晶聚合物的熔点) 形成均相溶液, 降低温度又发生固-液或液-液相分离, 然后脱除稀释剂而形成微孔聚合物。微孔是由稀释剂所占的位置在被除去后形成的。这种由于温度改变驱动的相分离方法称为热致相分离法。聚丙烯作为一种结晶性高聚合物, 与某些稀释剂混合后在高温时可以形成均相溶液, 在降低温度后也可以发生固-液相分离, 脱除稀释剂后形成微孔。

聚丙烯/稀释剂的固-液相分离是一结晶过程。由于目前缺乏完善的描述结晶热力学的理论, 大多数学者采用熔点降低理论来解释。熔融物中聚丙烯的熔点 T_m 和稀释剂的组成 Φ_d 之间的关系如下式:

$$T_m = \frac{1}{\frac{RV_u}{\Delta H_u V_d} (\Phi_d - x\Phi_d^2) + \frac{1}{T'm}} \quad (1)$$

式中: $T'm$ 为纯聚丙烯的熔点; V_d 为稀释剂的摩尔体积; V_u 为熔融体系的摩尔体积; ΔH_u 为熔融体系的摩尔热焓; Φ_d 为稀释剂的体积分数; x 为 Flory-Huggins 相互作用参数。

根据 (1) 式，可以作出聚丙烯-稀释剂体系的固-液相分离图，如图 1 所示，其中 Φ_p 为聚丙烯的体积分数。从图 1 可以看出：随着 x 增大，发生固-液相分离的温度提高。当 $x < 0$ 时，曲线为凸弧；当 $x > 0$ 时，曲线为凹弧；当 $x = 0$ 时，曲线为直线。

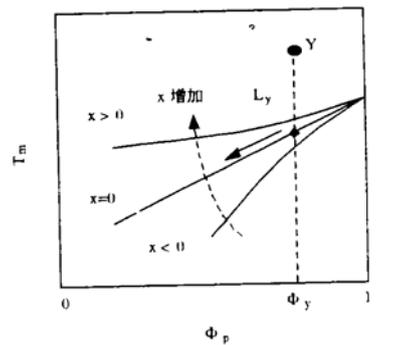


图 1 聚丙烯-稀释剂体系的固-液相分离平衡相图

在 $x=0$ 时，当加热到 Y 点所代表的温度时，形成组成为 Φ_y 的均相溶液，随着温度的降低，体系发生固-液相分离，形成以 L_y 所代表的欠高聚物相和纯聚丙烯相。欠高聚物相由稀释剂膨胀熔融高聚物组成，纯高聚物相是结晶高聚物。随着温度的进一步降低，新形成的欠高聚物相沿熔点线发生固-液相分离直至偏晶点 Φ_y ，纯聚丙烯相的组成不变，但是含量不断增加。

该相分离由最先的异相成核开始结晶，先形成富聚合物相的晶核；然后由于纯聚丙烯的结晶过程，形成纯聚丙烯晶核，并不断长大，形成片晶。片晶与片晶聚集形成球晶。在此结晶过程中，稀释剂被截留在片晶和球晶间，萃取出稀释剂后形成球晶缝隙状结构。

2.2 改性烟用聚丙烯纤维的表面形态

图 2 为用 Quanta-200 型扫描电子显微镜观察到的改性烟用聚丙烯纤维的表面形态图。其中图 2 (a) 为萃取稀释剂前改性烟用聚丙烯纤维的表面形态。从图可以看出：纤维表面有一些大小不一的孔洞、微孔和裂缝，微孔尺寸分布较宽，小的不到 $0.1 \mu\text{m}$ ，大的超过 $3 \mu\text{m}$ 。这些孔洞、微孔和裂缝是由于稀释剂 A 与聚丙烯在低温时发生相分离造成的。图 2 (b) 为萃取稀释剂后改性烟用聚丙烯纤维的表面形态。从图可以看出：经溶剂萃取后，聚丙烯纤维表面出现大量的孔洞、裂缝和沟槽，孔的尺寸介于 $0.1 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 之间。这大大增加了改性烟用聚丙烯纤维的比表面积。

根据分析，烟用二醋酸纤维表面也存在许多尺寸介于 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 的微孔。由此可见，

改性烟用聚丙烯纤维有类似于醋酸纤维的表面形态。

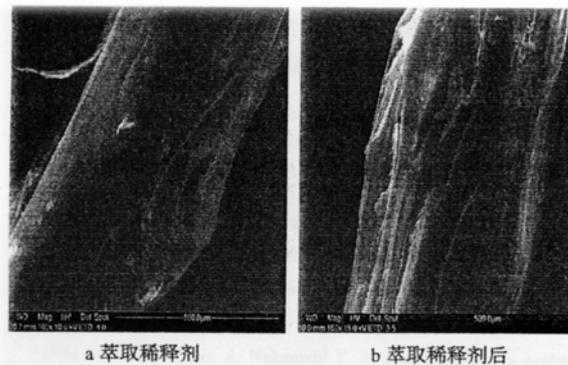


图 2 改性烟用聚丙烯纤维的表面形态 (放大倍数 1700 倍)

2.3 改性烟用聚丙烯纤维的截面形状

图 3 为用 DZ3 型视频变焦显微镜观察经萃取剂萃取后的改性烟用聚丙烯纤维的截面形状图。图中黑白界限比较明显，有类似于海岛纤维的形态结构。形成这种类似于海岛纤维结构的主要原因有：一是稀释剂与聚丙烯发生了相分离，其中黑色部分表示聚丙烯连续相，白色部分表示萃取稀释剂后形成的的大小不等的微孔；二是在聚丙烯结晶时，稀释剂被排斥在晶片之间，聚丙烯晶片间的联系减弱，在牵伸力的作用下，这些晶片容易被均匀拉开形成微孔。



图 3 改性烟用聚丙烯纤维的截面形状 (放大倍数 1700 倍)

此外，从图 3 还可以看出：改性烟用聚丙烯纤维的横截面边缘有许多大小不等的凹槽和裂缝。这与用 Quanta-200 型扫描电镜分析的表面形态的结论相一致，从而进一步验证了改性聚丙烯纤维的表面有许多大小不等的孔洞、微孔和裂缝。

2.3 改性烟用聚丙烯纤维的极性

图 4 为用 CDCA-100F 型纤维表面动态张力仪测定改性烟用聚丙烯纤维对水的接触角随浸入浓度的变化关系曲线。在图 4 中，曲线 a 表示聚丙烯纤维的前进接触角 θ_a ，曲线 b 表示聚丙烯的后退接触角 θ_b ，两者之差 $\Delta\theta = \theta_a - \theta_b$ 为接触角滞后性。从图 4 (1)、(2) 可以看出：未改性的聚丙烯纤维的前进接触角和后退接触角约为 98° 和 92° ；而经过改性的聚丙烯纤维的前进接触角和后退接触角约为 93° 和 63° 。接触角滞后性由未改性时的 5° 增加到改性后

的 29° 。其主要原因分析如下：一方面是由于改性烟用聚丙烯纤维的表面粗糙度增加，导致纤维的前进接触角和后退接触角发生了变化，而后退接触角减小的幅度较大，因而其接触角滞后性也相应的增加；另一方面是由于改性烟用聚丙烯纤维表面的不均匀性和多相性，在相的交界处存在能垒，液体的前沿往往停留在相的交界处。前进角主要反应的是与液体亲和力弱的那部分固体表面的性质，而后退角主要反应的是与液体亲和力强的那部分固体表面的性质。在改性烟用聚丙烯纤维中，由于加入了带多种极性基团的高聚物 B，其与测试介质水的亲和力较强，因而其后退接触角减小的幅度较大，而前进接触角减小的幅度较小。

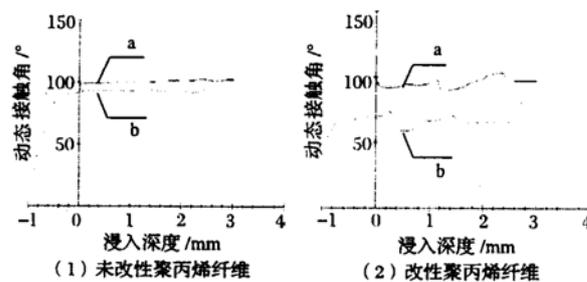


图4 聚丙烯纤维对水的接触角随浸入深度的关系

同时，根据 Neumann 方程：

$$\cos\theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \exp\left[-0.00015(\gamma_l - \gamma_s)^2\right] \quad (2)$$

式(2)中： θ 为固体表面的接触角； γ_l 为液体的表面能； γ_s 为固体的表面能。虽然上式不能直接计算出 γ_s ，但采用逐渐逼近法经计算机编程就可以很方便地求出来。由上式可以看出，随着 θ 的降低， γ_s 逐渐升高。这说明由于带多种极性基团的高聚物 B 的加入，使改性烟用聚丙烯纤维表面的极性得到了提高。

3 结论

本文提出一种制造新型烟用滤嘴材料的新方法，即采用热致相分离和共混纺丝方法制备新型改性烟用聚丙烯纤维过滤丝束。改性烟用聚丙烯纤维表面有大量的、大小不等的孔洞、微孔和裂缝，具有类似于醋酸纤维的表面形状；截面有许多大小不等、形状不同的微孔，具有类似于海岛纤维的截面形态。与未改性的聚丙烯纤维相比，改性烟用聚丙烯纤维的后退接触角由 92° 降低到 63° ，接触角滞后性由 5° 增加到 29° ，纤维的极性增加，有利于提高其吸附过滤性能。

原载：《合成纤维》2006 年第 11 期