

文章编号: 0253-9721(2007)07-0058-04

# 超支化聚合物对 PP 染色性及流变性的影响

胡明, 徐德增, 郭静

(大连轻工业学院, 辽宁 大连 116034)

**摘要** 将超支化聚合物应用于聚丙烯纤维(PP)的共混改性,共混比例为 2%~10%。实验结果表明:超支化聚合物的加入改善了 PP 的染色性,当超支化聚合物的质量分数为 8%时,PP 的上染率达到 70%。共混体系为非牛顿假塑性流体,其表观黏度随剪切速率的增大而减小;随着超支化聚合物含量增大,共混物非牛顿流动指数上升,剪切速率上升,流变性能改善;共混物黏流活化能可达 47.83 kJ/mol,黏温依赖性随着超支化聚合物含量的增加而增大。超支化聚合物含量为 2%~4%时,拉伸强度上升约 10%。

**关键词** 超支化聚合物;染色性;流变性;力学性能

中图分类号:TQ342.62 文献标识码:A

## Dyeability and rheological property of PP modified with hyperbranched polymer

HU Ming, XU Dezeng, GUO Jing

(Dalian Institute of Light Industry, Dalian, Liaoning 116034, China)

**Abstract** The hyperbranched polymer was blended PP at the proportion of 2% - 10% to improve the properties of PP. It was found that the hyperbranched polymer improved the dyeing property of PP with dye-uptake up to 70% when the content of hyperbranched polymer was 8%. The blend systems are non-Newtonian pseudoplastic fluid, and its apparent viscosity decreases as the shear rate increases. The non-Newtonian index and the shear rate of the blend increase as hyperbranched polymer content enhance, and the rheological property is improved. The viscous flow activity energy ascends to 47.83 kJ/mol, and the temperature dependence of viscosity increases with hyperbranched polymer content increasing. When the content of hyperbranched polyamide is 2%, the tensile strength is increased by about 10%.

**Key words** hyperbranched polymer; dyeing property; rheological property; mechanical property

聚丙烯纤维(PP)分子结构紧密,分子链上没有与染料分子结合的基团,染料分子难以渗透并固着在纤维内部,因此解决其可染问题成为人们关注的焦点<sup>[1-3]</sup>,其中以改性剂共混的方法上染率更高。超支化聚合物是一类新崛起的聚合物<sup>[4]</sup>,它具有三维结构和大量端基,溶解性高、黏度低、化学反应活性强<sup>[5]</sup>,将超支化聚合物与 PP 共混后纺丝,有利于改善 PP 的染色性能,而且能改善 PP 的流动性益于加工。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

超支化聚合物(超支化聚酰胺)助剂(自制);

71735 号聚丙烯(PP,辽阳石化有限公司烯烃厂)。

CDR-4P 差动热分析仪(上海精密科学仪器有限公司);CFT-500 毛细管流变仪(日本岛津公司);722 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);YG024 型单纱强力仪(安丘市经纬纺织仪器有限公司)。

### 1.2 改性 PP 及其性能测试

#### 1.2.1 造粒及纺丝

将细化处理后的超支化聚合物以不同比例与 PP 混合,用螺杆将其共混,铸带后造粒,得到多种比例的共混物。将共混母粒放入纺丝机纺丝,经过后处理得到改性后的 PP 纤维。

#### 1.2.2 共混物染色性能的测试

采用 722 型分光光度计,分别测定染色前后染

液的最大吸收波长,并在此波长下测其光密度。染色温度为 90~100 ℃,染液质量浓度为 0.1 g/L,染色时间为 1 h。

### 1.2.3 共混物流变性能的测试

采用 CFT-500 型毛细管流变仪,将 1.0~1.4 g 含超支化聚合物质量分数分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的共混物加入流变仪,流变仪压力分别为 2、4、6、8、10、12 kg,实验温度分别为 180、200、220 ℃。通过实验,得到的体积流速和表观黏度能够反映共混物的流变性能。

### 1.2.4 共混纤维力学性能的测试

采用 YG024 型单纱强力仪在室温,拉伸速率为 300 mm/min 的条件下对含不同比例超支化聚合物的纤维进行拉伸测试,得到强度曲线。

## 1.3 计算公式

$$V_w = 4 Q \pi R^3$$

$$\tau_w = \Delta P R / 2 L$$

$$n = d \lg \tau_w / d \lg V_w$$

式中: $V_w$  为剪切速率( $s^{-1}$ ); $Q$  为体积流量( $mm^3/s$ ); $R$  为毛细管半径(mm); $L$  为毛细管长度(mm); $\tau_w$  为剪切应力(Pa); $\Delta P$  为挤出压力( $9.8 \times 10^4$  Pa); $n$  为非牛顿流动指数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超支化聚合物对 PP 染色性能的影响

图 1 为超支化聚合物质量分数对 PP 上染率的影响。由图可见,上染率随着超支化聚合物质量分数的增加而上升,质量分数为 8% 时,上染率达 70%。这是因为加入的超支化聚合物分子链上有胺基,能与酸性染料中的羧基和羟基反应,可作为染座,改善了 PP 的染色性能。

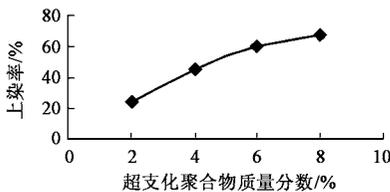


图 1 超支化聚合物质量分数对 PP 上染率的影响

Fig. 1 Effect of hyperbranched polymer on the dye uptake of PP

超支化聚合物具有大量可反应的末端基,其与染料分子反应使得染料能固着在纤维上。大量的支化结构使其热性质与 PP 有明显差异,因此共混纤维

内部两相之间存在大量的相界面,界面间形成大量微型裂纹及孔隙,因而为染料渗透提供了通道。而分散性染料是一种分子结构简单、水溶性低的非离子型染料,在染液中主要以微小颗粒呈分散状态,溶解后的染料进入这些通道中扩散,染料分子进而能够顺利渗透到纤维内部。加热后,一方面使染料分子和聚合物大分子运动加剧,扩散能力增强。另一方面,高温下超支化聚合物与 PP 由于热膨胀系数不同,促使相界面间隙率增加,染料与纤维内表面接触间隙增多,染料向纤维内部扩散速度加快,上染率提高。当超支化聚合物质量分数达到一定程度时,上染率的上升趋势变缓,这是因为少量的超支化聚合物与 PP 相面的孔隙已经形成,继续加入超支化聚合物对相面的影响减小,其上染率的增加更多只依赖端基与染料分子反应的作用。

## 2.2 超支化聚合物对 PP 流变性能的影响

### 2.2.1 剪切应力对剪切速率的影响

图 2 为剪切应力与剪切速率的关系。可以看出,剪切速率随超支化聚合物质量分数的增加而增加,加入超支化聚合物明显地改善了 PP 的流变性。另外,剪切速率  $V_w$  随着剪切应力  $\sigma$  的增加而增加,它们基本上呈线性关系。其斜率正是非牛顿流动指数  $n$ 。非牛顿流动指数  $n$  是表征流体流动性的重要参数。分别求出起斜率  $d \lg \tau_w / d \lg V_w$ ,也就是此组分的非牛顿流动指数  $n$ 。

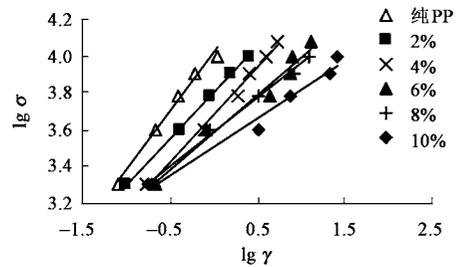


图 2 剪切应力对剪切速率的影响

Fig. 2 Effect of Shear stress on the shear rate

表 1 为非牛顿流动指数与超支化聚合物质量分数的关系。由于  $n < 1$ ,该流体为假塑性流体或叫切力变稀流体,其表观黏度  $\eta_a$  随  $V_w$  的增大而减小。随着超支化聚合物成分的增加, $n$  越小,其非牛顿性越强。至于出现非牛顿流动指数随超支化聚合物从 2%~4% 时出现微弱增加的现象,这可能是由于当超支化聚合物这类分子量不太大的分子的质量分数比较低时,形成了新结构,使流动性变差。当小分子含量超过一定量时,大分子产生凝聚,出现了相分

离,超支化聚合物以分散相存在推开了 PP 分子链,使得 PP 分子间距增大,流动性增强。

表 1 非牛顿流动指数与超支化聚合物质量分数的关系

Tab.1 Relation of the non Newtonian index and hyperbranched polymer content

超支化聚合物质量分数/ %	$n$	超支化聚合物质量分数/ %	$n$
0	0.638	6	0.338
2	0.508	8	0.263
4	0.517	10	0.195

### 2.2.2 超支化聚合物质量分数对剪切速率的影响

图 3 为超支化聚合物质量分数对剪切速率的影响。在相同的剪切应力下,剪切速率随着超支化聚合物质量分数的增加而上升,流动性能越来越好。当温度为 180 °C,超支化聚合物质量分数为 10 % 时,有个突变,可能是因为 180 °C 时熔体没有完全熔,当加入的超支化聚合物达到一定程度时,共混物熔点降低,流动性能大大改善。至于 220 °C 时,剪切速率随着超支化聚合物质量分数增大而变化不大,则是因为 220 °C 下 PP 的流动性已经足够好,超支化聚合物对 PP 流动性的改善已经不很明显。

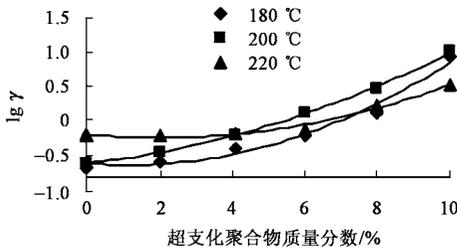


图 3 超支化聚合物质量分数对剪切速率的影响

Fig.3 Effect of hyperbranched polymer content on the shear rate

### 2.2.3 温度对表观黏度的影响

图 4 为温度对表观黏度的影响。表观黏度随着温度的提高即  $1/T$  的下降而下降,这是因为大分子的流动是通过分子链段的协同作用来实现的,它既取决于分子本身的跃迁能力,也取决于周围是否有可以接纳跃迁的空间,温度升高既可提高分子跃迁能力,又可增加自由体积,自然大分子更易于流动,黏度下降。图中  $\ln \eta_a$  与  $1/T$  关系呈线性,符合阿累尼乌斯方程:  $\eta_a = A \exp(\Delta E_f / RT)$ , 其黏流活化能  $\Delta E_f$  就是曲线的斜率乘以  $R$ ,可计算出当超支化聚合物质量分数为 10 % 时,黏流活化能为 47.83 kJ/mol,而 PP 的黏流活化能一般为 37.5 ~ 41.7 kJ/mol,并且其随着超支化聚合物质量分数的

增加而增加,即表观黏度受温度影响增大,黏温依赖性增大。

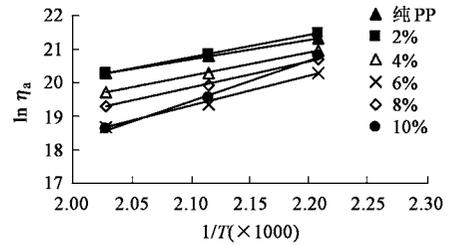


图 4 温度对表观黏度的影响

Fig.4 Effect of temperature on the apparent viscosity

### 2.3 超支化聚合物对 PP 力学性能的影响

由于超支化聚酰胺本身没有链缠结,具有很差的力学性质,是脆性聚合物。当添加到 PP 中与其共混后,降低了 PP 的强度,但幅度不大,对 PP 的力学性能没有太大的影响。如图 5 所示,随着超支化聚酰胺质量分数的增加,PP 的相对强度先上升,当超支化聚酰胺质量分数为 4 % 时达到最大值,然后随着超支化聚酰胺质量分数的进一步增加而降低。超支化聚酰胺相对于 PP 属于小分子,它的加入相当于对 PP 进行增塑处理,起到了增塑剂的作用,它使得大分子链取向度大大增高,塑性增加,强度提高。但当超支化聚酰胺超过一定量时,随着共混物中超支化聚酰胺的增多,其质量分数的增加会增大聚合物间的相隙,破坏了 PP 的力学性能。而且随着分散相的增加,它很可能因为分散不均而在局部形成应力集中,这也大大影响了纤维的力学性能。因而,PP 的相对强度又下降。

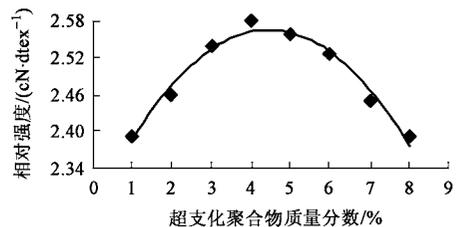


图 5 超支化聚合物质量分数对力学性能的影响

Fig.5 Effect of hyperbranched polymer content on the mechanical property

## 3 结论

- 1) 超支化聚合物的加入改善了 PP 的染色性,质量分数为 8 % 时,分散性染料的上染率能达到 70 %。
- 2) 超支化聚合物与 PP 的共混物为假塑性流体,其表观黏度随剪切速率的增大而减小,随温度的增

加而减小,随超支化聚合物质量分数的增加而减小。黏流活化能达到 47.83 kJ/mol,并且随超支化聚合物质量分数的增加而变大,即黏温依赖性变大,加工时应注意控制温度。

3) 超支化聚合物质量分数为 2%~4%时,拉伸强度约上升 10%,力学性能有一定的提高。 FZXB

#### 参考文献:

[ 1 ] 郭静,徐德增,蔡月芬.共混可润湿聚丙烯的流变性能

研究[J].纺织学报,2004,25(4):12-13.

[ 2 ] 徐德增,郭静,蔡月芬.添加剂对可染聚丙烯的可染性及流变性的影响[J].大连轻工业学院学报,2001,20(1):8-10.

[ 3 ] Ahmed M. Polypropylene Fibers Science and Technology[M].北京:纺织工业出版社,1987:29-42.

[ 4 ] 赵辉.超支化聚合物的合成及应用[J].开封大学学报,2003,17(4):70-73.

[ 5 ] 张娜,赵崇峰,封瑞江.超支化聚(酰胺-酯)的合成与端基改性[J].热固性树脂,2005,20(3):16-19.