

仿麻聚丙烯竹节纤维成形原理 及其结构与性能的关系

朱本松

(北京服装学院)

【摘要】本文根据聚合物流变原理，采用共混纺丝方法，制成具有麻纤维结构和性能的异形聚丙烯竹节纤维。应用各种测试手段，对共混聚丙烯竹节纤维的成形条件、形态结构和聚集态结构进行了研究。结果表明，共混纤维为多相结构，纤维内部有大量贯穿的孔洞、微孔，表面有许多网络状裂缝和沟槽，竹节部分有很好的刚性和高卷曲度，竹节沿纤维呈随机分布。纤维手感粗糙，酷似天然麻纤维。

天然麻织物具有吸水排水快、通风透气、凉爽舒适、有麻特有光泽等特点。但麻纤维弹性差、不耐折皱、手感粗糙、纺织加工困难，严重影响它的服用性能^[1~2]。化纤仿麻素材主要有涤纶、腈纶、醋酯纤维和粘胶纤维；仿麻方法主要有复合变形加工、异形纺丝、不均匀拉伸和混纤技术等^[3~4]。对于以聚丙烯纤维(PP纤维)作为仿麻素材，用共混流变原理生产竹节纤维的仿麻方法，至今尚未见到有关研究报告。本文对聚丙烯竹节纤维的成形原理、竹节纤维的聚集态及形态结构、竹节纤维性能及仿麻效果进行了研究。对开发仿麻化纤品种，扩大丙纶在服用纤维方面的应用有很好的实用价值。

一、实验方法

1. 原料

等规聚丙烯(PP)：PC-932，MI=22。添加剂见表1。

2. 改性母粒制备

为提高改性组分分散均匀性，需要先制成长改性母粒。将添加剂和PP按表2比例配料，用Φ25mm(L/D=25)的共混螺杆进行共混造粒。

表1 共混添加剂种类

| 种 类 | 作 用 | 性 能 |
|-------|-----------|-------------------------------------|
| P-150 | 流变调节剂 | 柔性链极性共聚物 |
| P-528 | 形成纤维粗节组分 | 刚性链极性共聚物 $M_w = 2.5 \times 10^4$ |
| P-128 | 同上 | 刚性链极性共聚物 $M_w = 5.9 \times 10^4$ |
| P-123 | 同上 | 刚性链极性均聚物 $M_w = 2.3 \times 10^4$ |
| P-626 | 成孔和改善纤维手感 | 刚性链非极性均聚物 |

表2 改性母粒配比

| 改性母粒 | 改性母粒配比(重量%) | | | | | |
|------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | PP | P-150 | P-528 | P-128 | P-123 | P-626 |
| A母粒 | 25 | 17 | — | 17 | — | 41 |
| B母粒 | 20 | 15 | 15 | — | 15 | 35 |

3. 共混纺丝

改性母粒A或B与聚丙烯共混比均为5.0/95。纺制的纤维为A纤维或B纤维。试纺是在由意大利普兰泰克斯(Plantex SPA)公司引进的纺丝机上进行。纺丝螺杆直径为Φ120mm，喷丝孔为三叶形10134孔，纺丝温度为250~270℃，环吹风温度为10~15℃，其他条件与常规聚丙烯纺丝相似。

4. 测试仪器和测试方法

(1) 结晶结构测定, 用日本理学电机株式会社制的 D/max-RB 型 X 光衍射仪。镍过滤器, $\text{CuK}\alpha$ 波长 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 电压 40kV, 电流 50mA , 扫描范围 $2\theta = 6\text{--}30^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。

(2) 热性能测定, 用北京光学仪器厂制造的 PCR-1 型差热分析仪。参比物为 Al_2O_3 , 升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

(3) 纤维形态结构测定, 用英国 CAMBRIDGE INSTRUMENTS S-250 型扫描电镜。

(4) 纤维吸湿保水率测定, 分别根据文献 [5] 和 [6] 的方法测定。

(5) 染色性测定, 用日本进口的分散染料 Kayacelon Blue E-TB, 按一般分散染料染色方法进行无载体常压沸染。染液浓度为 2% (对纤维重), 浴比为 1:100。上染率按下式计算。

$$\text{上染率} = \left(1 - \frac{\text{染后残液中染料浓度}}{\text{染前染料浓度}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

(6) 力学性能测定, 用太仓纺织仪器厂制造的 YG001A 型改进的单纤维电子强力仪测定。

二、结果与讨论

1. 仿麻聚丙烯竹节纤维成形原理

在一般熔体纺丝中, 产生竹节丝是属于不正常纺丝, 研究竹节丝产生原因, 目的在于避免出现竹节丝。本研究是利用这个竹节现象, 结合聚合物共混纺丝原理, 使分散相流体束在连续纤维中形成周期性的节状隆起, 制成有粗节的仿麻纤维。关于竹节丝形成机理有多种说法。归纳起来其主要原因是由于流体不稳定弹性湍流、表面张力效应和流体滑一粘效应综合作用的结果^[7-9]。根据共混纺丝流变原理, 共混物的形态结构与共混条件、共混物组成及其性能有很大关系^[10]。当共混物熔体通过喷丝孔时, 在毛细管入口处, 熔体突然进入高剪切

区, 分散相组分要发生形变和破碎。根据 G.I. Taylor 等人^[11-13]的研究结果, 只有当两相间界面张力较大, 分散相与连续相的粘度比值为 0.3~0.9 时, 分散相液滴才比较容易形变、破裂。

研究结果表明, 要使共混聚丙烯纤维达到仿麻效果, 共混体系必须包括以下三种组分, 并且必须满足以下条件:

(1) 形成节状隆起组分: ① 必须与聚丙烯完全不相容, 在共混物中是分散相, 与聚丙烯形成海/岛结构; ② 有较大的表面张力, 有利于产生两相间滑一粘效应; ③ 有较大的弹性, 当分散相形变断裂时容易产生弹性回缩; ④ 有较高分子量, 可以降低临界切应力 σ_{MF} 和临界切变速率 r_{MF} , 有利于产生不稳定流动; ⑤ 有较高的玻璃化转变温度 (T_g), 可以减少拉伸过程形变性。

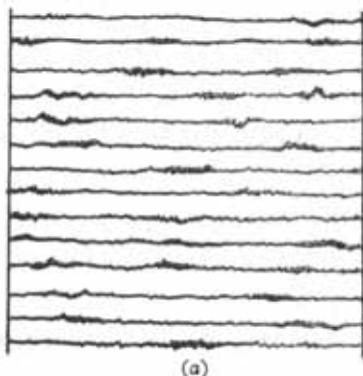
(2) 形成孔洞、改善手感组分: ① 与聚丙烯不相容, 有较好的流变性, 共混中容易形变而不易断裂, 形成基体—微纤型两相结构; ② 有较大的热收缩系数, 使纤维冷却成形时产生相分离, 形成裂缝和孔洞, 提高纤维的吸湿透气性。

(3) 流变调节剂: ① 有较好的流变性, 提高纤维的可纺性; ② 和聚丙烯及成孔组分均有一定相容性, 可以降低成孔组分的分散尺寸, 提高结构稳定性; ③ 带有一定极性基团, 可以提高吸湿性和染色性。

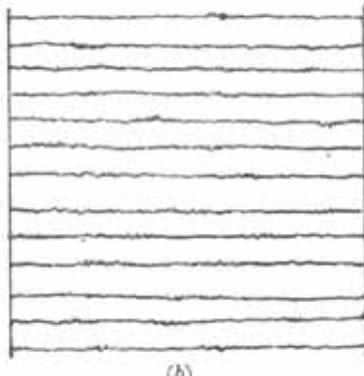
2. 仿麻聚丙烯竹节纤维的结构

(1) 纤维形态结构

仿麻聚丙烯竹节纤维形态如图 1 所示。由图 1 可见, A 和 B 纤维都有许多不规则粗节, 这些粗节由 P-128、P-528 和 P-123 组分的不稳定流动、变形断裂、相界面滑脱、弹性回缩和强烈的卷曲定型所形成。因为这些组分为刚性聚合物, 有很高的 T_g 温度, 有很好的卷曲定型性, 所以粗节部分有较高的卷曲度、较大的卷曲峰, 较高的卷曲牢度和卷曲弹性。比较图 1(a), 1(b) 和表 2 可见, B 母粒中形成粗



(a)



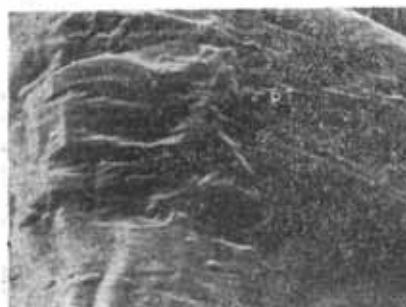
(b)

图 1 仿麻聚丙烯竹节纤维形态

(a)-A母粒/PP=5/95(A纤维);(b)-B母粒/PP=5/95(B纤维)。



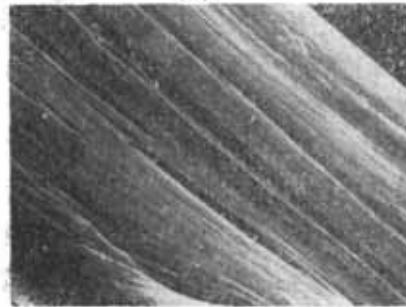
图 2 仿麻聚丙烯纤维断面形态



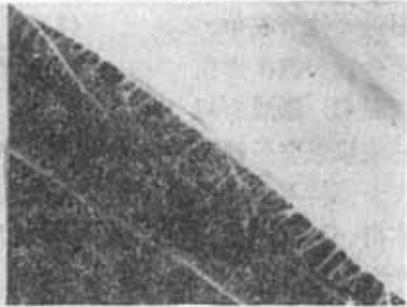
(a)



(b)



(c)



(d)

图 3 A母粒/PP=5/95 仿麻聚丙烯竹节纤维(A纤维)扫描电镜照片
(a)—竹节部分表面扫描照片; (b)—竹节部分横断面扫描照片;
(c)—纤维表面扫描照片; (d)—表面裂缝扫描局部放大。

节组分含量大于 A 母粒，但 A 纤维粗节却明显大于 B 纤维，这可能是由于 P-128 分子量大，形变断裂后弹性回缩大，拉伸形变小的原因。说明分子量对粗节大小的影响大于组分含量的影响。图 2 为仿麻纤维三叶型断面形态，呈明显的海/岛 结构，断面上有许多由相分离形成的孔洞(详见图 3、图 4)。图 3 为 A 母粒改性 A 纤维的形

态。图 3(a)、3(c) 分别为纤维竹节部分和非竹节部分的表面形态，可以看到纤维表面有大量的微孔、裂缝和沟槽，微孔直径为 0.1~5μm，沟槽裂缝宽度为 0.1~2μm。将裂缝沟槽局部放大如图 3(d)，可以清楚看到裂缝内部为网络状 结构。图 3(b) 为纤维横断面形态，可以看到大量由相分离产生的孔洞和微孔，尺寸为 0.1~3μm。检测结果表明，孔洞内的纤维状物和裂缝表面均为 P-626。图 4 为 B 母粒改性 B 纤维的形态，它与 A 纤维结构基本相似，所不同的是纤维表面的裂缝沟槽较少，网络孔眼较细，孔洞尺寸较小，孔径约为 0.5~3μm。这是由于成孔剂 P-626 添加量较少的原因。

(2) 纤维结晶结构

由图 5 和表 3 可见，仿麻聚丙烯竹节纤维的广角 X 衍射曲线和纯 PP 纤维没有什么变化。这说明改性母粒的加入，不影响 PP 的结晶结构。没有出现新的结晶变体和混晶或共晶结构。但从表 4 可以看出，添加 5% 改性母粒，可以提高聚丙烯纤维的结晶度，因为改性母

表 3 仿麻聚丙烯竹节纤维广角X衍射峰的 2θ 角

| 试 样 | 晶 面 指 数 (HKL) | | | | | |
|-------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 110 | 040 | 130 | 111 | 131 | 041 |
| 纯PP纤维 | 12.661 | 13.961 | 16.740 | 18.405 | 21.396 | 21.654 |
| A纤维 | 12.523 | 13.963 | 16.794 | 18.567 | 21.060 | 21.773 |
| B纤维 | 12.621 | 14.013 | 16.825 | 18.492 | 21.043 | 21.758 |

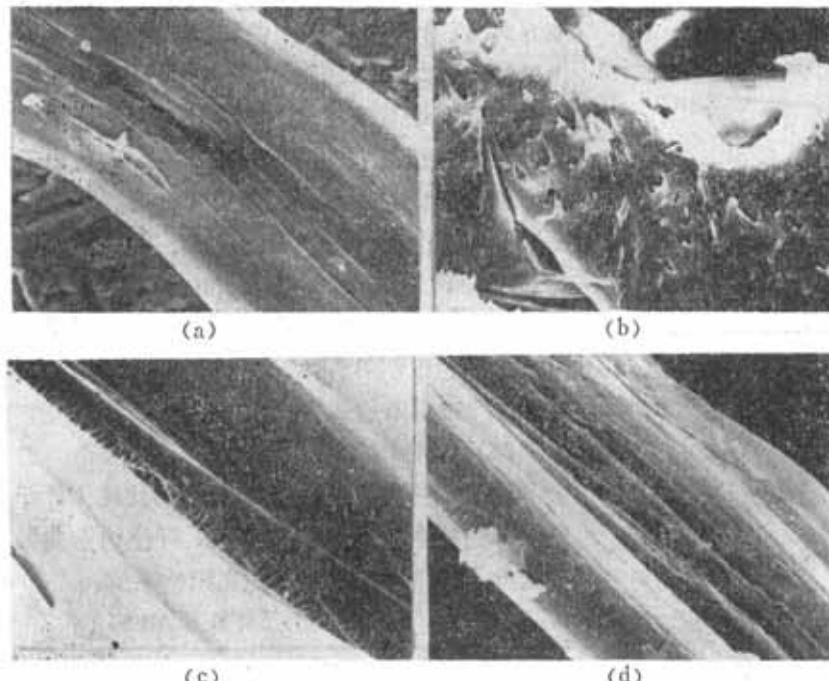


图 4 B母粒/PP = 5.0/95 仿麻聚丙烯竹节纤维(B纤维)扫描电镜照片
 (a)—竹节部分表面扫描照片; (b)—竹节部分横断面扫描照片;
 (c)—纤维表面扫描照片; (d)—表面裂缝扫描局部放大。

粒中形成粗大的刚性组分是高结晶高聚物，也是PP结晶的成核剂，可以提高PP在高温结晶区的结晶速度。由于P-123结晶性更好，所以B纤维结晶度高于A纤维。结晶度的增加，对提高仿麻纤维刚性和手感是有利的。

3. 仿麻聚丙烯竹节纤维的性能

(1) 纤维的热性能

由图6可见，A、B纤维熔点比纯PP纤维有所提高。B纤维熔点高于A纤维，这与表4结果是完全一致的。提高纤维熔点对改善仿麻纤维的耐热性是有利的。

表 4 仿麻聚丙烯竹节纤维结晶度

| 试 样 | 纯PP纤维 | A纤维 | B纤维 |
|--------|-------|------|------|
| 结晶度(%) | 31.3 | 36.2 | 38.4 |

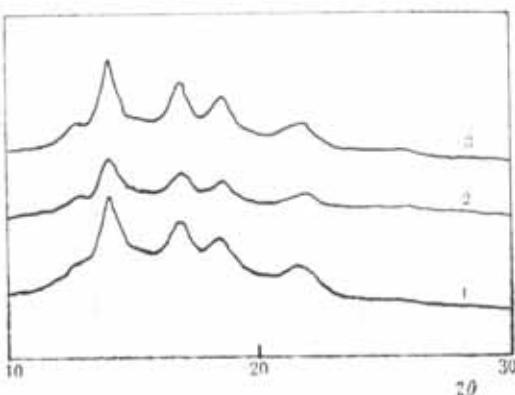
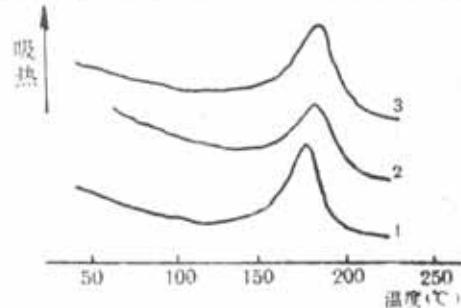


图 5 仿麻聚丙烯竹节纤维广角X衍射图
 1—纯PP纤维; 2—A纤维; 3—B纤维。

图 6 仿麻聚丙烯竹节纤维 DTA 曲线
 1—纯PP纤维; 2—A纤维; 3—B纤维,

表 5 仿麻聚丙烯竹节纤维的吸湿保水率

| 试 样 | 吸湿率(%) | 保水率(%) |
|-------|--------|--------|
| 纯PP纤维 | 0.0613 | 5.61 |
| A纤维 | 0.3556 | 14.34 |
| B纤维 | 3.2003 | 15.81 |

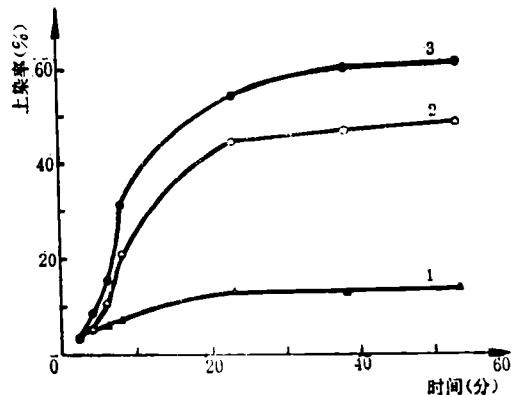


图 7 染色时间与上染率关系

1—纯 PP 纤维；2—A 纤维；3—B 纤维(下图同)。

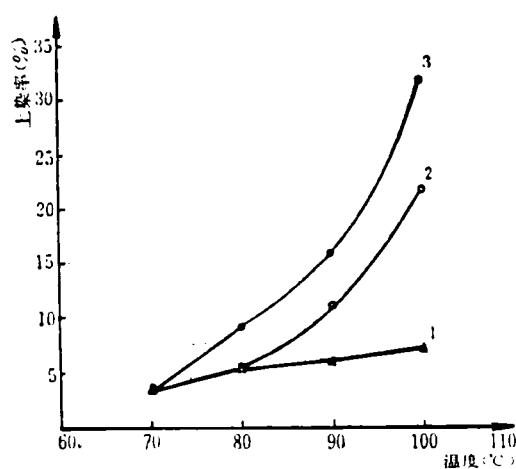


图 8 染色温度与上染率关系

(2) 纤维的吸湿保水性

由表 5 可见，A、B 纤维的吸湿率和保水率比纯 PP 纤维有较大提高。因为改性组分是极性高分子，有很好的吸湿性。P-528 是高亲水性极性高聚物，并且 B 纤维微孔尺寸较小较多，所以 B 纤维吸湿性高于 A 纤维。由于它们的形态结构相同，所以保水率相似。

(3) 纤维的染色性

纤维分散染料染色的基本条件是：① 染料分子能够扩散到纤维内部；② 纤维与染料分子有亲和力。纯 PP 纤维由于疏水性强、结构紧密、无任何极性基团，所以染色性极差。仿麻聚丙烯竹节纤维，有如图 1~4 所示的特殊形态结构，共混组分带极性基团，完全满足分散染料染色的两个条件，有很好的染色性。图 7、图 8 为 A、B 纤维的染色曲线。由图 7 可见，上染率均随时间增加而增加(常压沸染)。改性纤维上染率远高于纯 PP 纤维，与理论分析完全一致。B 纤维上染率高于 A 纤维，这是由于 B 纤维含极性基团多，微孔尺寸合适，染色速度快的原因。图 8 结果表明，A、B 纤维的染色速度均随温度增加而增加(升温速度 5℃/分)，当温度高于 90℃ 后尤为明显，特别是 B 纤维。这也说明 B 纤维染色性优于 A 纤维。而纯 PP 纤维的染色速度随温度的变化不大。

(4) 纤维力学性能

由表 6 可见，A、B 纤维强力比纯 PP 纤维低，这有利于减少织物起球。纤维的卷曲弹性比纯 PP 纤维好，可以提高织物手感。

表 6 仿麻聚丙烯竹节纤维力学性能

| 测试项目 | 纯 PP 纤维 | A 纤维 | B 纤维 |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 断裂强度 (N/dTex) | 3.15×10^{-2} | 2.44×10^{-2} | 2.86×10^{-2} |
| 断裂伸长率 (%) | 46 | 48 | 45 |
| 卷曲弹性恢复 (%) | 70 | 77 | 74 |

三、结论

1. 利用高聚物共混和纺丝流变原理，采用刚性链和柔性链高聚物适当搭配的方法，可以使改性组分流体在纺丝中产生弹性湍流、断裂、流层滑脱和弹性回缩，从而沿纤维轴形成许多不规则粗节，达到仿麻纤维粗节的效果。

2. 利用 P-626 和 PP 完全不相容和收缩性相差很大的特点，使纤维在冷却成形时发生相分离，形成许多微孔和裂缝，提高仿麻的光泽、手感、染色性和吸湿透气效果。

3. 添加极性高聚物，可以明显提高纤维的吸湿保水性和染色性。做到分散染料无载体常压沸染15分钟就可以接近染色饱和值。

4. 仿麻聚丙烯竹节纤维结晶性能、热性能比纯PP纤维有所提高，断裂强度有所下降，弹性有所增加。手感酷似天然麻纤维，有很好的综合仿麻效果。

参 资 料

- [1] 顾伯明编著，《亚麻纺纱》，p1~25，纺织工业出版社，1987年。
- [2] 漆美珍编著，《苎麻织物的设计与生产》，p1~12，纺织工业出版社，1988年。
- [3] 《纤维科学》，1989, Vol.31, 第6号, p15~22。
- [4] 《广西化纤通讯》，1989, No.1, p6~14。

- [5] 《合成纤维工业》，1990, Vol. 13, No.5, p2。
- [6] 《合成纤维工业》，1990, Vol.13, No.1, p36。
- [7] 董纪震等编，《合成纤维生产工艺学》(上)，p174~180，纺织工业出版社，1981年。
- [8] S. Middleman著，赵得禄等译，《聚合物加工基础》，p537~547，科学出版社，1984年。
- [9] R. S. LENK 编著，宋家琪等译，《聚合物流变学》，p96~106，国防工业出版社，1983年。
- [10] 《北京服装学院学报》，1989, No.1, p22~36。
- [11] G. I. Taylor, «Proc. Roy. Soc», (London) 146A, 501(1934).
- [12] S. Torza, R. G. Cox, S. G. Mason, «J. Colloid. Int. Sci.», 38, 2, 395(1972).
- [13] H. J. Karam, J. C. Bellinger, «Ind. Eng. chem. Fundam.», 7(4), 576~581, (1968).