

低模量聚丙烯增强增韧等规聚丙烯纺粘非织造布的研究

MUNIR Hussain^a, 朱斐超^{a,b}, 于 斌^{a,b}, 韩 建^{a,b}, 杜站锋^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 产业用纺织材料制备技术浙江省重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用熔融共混法, 将不同比例(5%~25%)的低模量聚丙烯(LMPP)与纺粘级聚丙烯(PP)共混得到不同配比的 PP/LMPP 复合母粒, 对 PP/LMPP 复合母粒的结晶形貌、熔体流动速率和毛细管流变性能进行了研究, 同时制备了对应配比的 PP/LMPP 纺粘非织造材料, 并对其拉伸力学性能进行了评价。结果表明: 低结晶度的 LMPP 对纺粘级 PP 的结晶具有稀释作用, LMPP 与 PP 的相容性佳, LMPP 对不同剪切速率下 PP 的表观粘度影响不大, PP/LMPP 非织造材料体现出高强和高柔韧性, PP/LMPP(100/20)纺粘非织造材料的强力和断裂伸长率相比单一 PP 分别提高 72.7% 和 749.3%, 可广泛应用于包装和医用产品领域。

关键词: 增强; 增韧; 纺粘非织造; 低模量聚丙烯

中图分类号: TS172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 06-0803-05 **引用页码:** 110201

0 引言

纺粘非织造材料具有工艺流程短, 产量高, 产品性能优良以及产品适应面广等优点, 被广泛应用于工业、农业、医疗卫生、服用和装饰等领域。聚丙烯(PP)作为 5 种通用塑料之一, 价格低廉, 综合性能优良, 广泛用作纺粘非织造材料加工原料, 但由于常规 PP 表现为低温脆性、耐冲击性能差, PP 增韧研究成为热门; 又由于聚丙烯为非极性材料, 与其它改性材料相容性不佳而影响其增韧效果, 增容反应相对复杂且会对 PP 的应用领域会产生部分限制, 因此选取经济、易添加和高效的增韧材料十分重要。日本 Idemitsu Kosan 公司采用特殊的 C₂ 对称性茂金属复合催化体系, 生产了一种可用于非织造的低模量、低分子量和窄分子量分布的聚丙烯材料(L-MODUTM PP, LMPP), 既有类似无定型 PP 透明度高, 柔软性好的特点, 又具备常规纺粘用 PP 流动性佳、可纺性好的优势^[1-2]。国内对于低分子量、低模量的聚丙烯材料, 特别是在纺粘非织造材料方面的

研究和应用还未见; 国外对此类材料应用的具体研究结果也未有报道。国外有学者研究了该类等规度相对较低的茂金属聚丙烯及其共混于常规齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)体系 PP 的影响, 初步研究表明 LMPP 的添加对整个 PP/LMPP 共混体系结构和加工性能会产生显著的影响^[3-6]。

本文采用熔融共混法, 将不同比例(5%~25%)的 LMPP 与纺丝级 PP 共混得到不同配比的 PP/LMPP 复合母粒, 通过对 PP/LMPP 复合母粒的结晶形貌、熔体流动性能和毛细管流变性能进行了研究, 进一步制备得到了对应配比的 PP/LMPP 纺粘非织造材料, 并对其拉伸力学性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 实验材料

纺丝级 PP(上海赛科, S2040, 重均分子量约 2.0×10^5 , 分子量分布 3.5); 低模量聚丙烯(LMPP, 日本 Idemitsu Kosan, S901, 重均分子量约 1.3×10^5 , 分子量分布 2.0)。

收稿日期: 2015-12-07

作者简介: MUNIR Hussain (1988-), 男, 巴基斯坦人, 硕士研究生, 主要从事产业用纺织材料方面的研究。

通信作者: 韩 建, E-mail: hanjian8@zstu.edu.cn

1.2 PP/LMPP 复合母粒的制备

PP 与 LMPP 原料以 100/5、100/10、100/15、100/20、100/25 的质量比用高速搅拌机混合均匀,经 TSE-30A 型同向双螺杆挤出机(南京瑞亚挤出机, $L/D=40$), $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时熔融共混挤出造粒,制得不同配比的纺粘用 PP/LMPP 复合母粒。

1.3 PP/LMPP 复合母粒的结晶形貌观察

采用 LeicaDM 2700P 型透射/反射偏光显微镜。PP/LMPP 复合母粒于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热压成薄片式样(厚度约 0.2 mm),室温下自然冷却结晶后观察。

1.4 PP/LMPP 复合母粒熔体指数测试

采用熔体流动仪(PL-Z1B1 型,上海思尔达科学仪器有限公司)。温度 $200\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$,负荷 2.16 kg ;预热时间 2 min ;测试次数 5 次,取平均值。

1.5 PP/LMPP 复合母粒毛细管流变性能测试

采用双柱毛细管流变仪(RH7 型,英国 Rosand 公司)。测试温度为 $190、200、210\text{ }^{\circ}\text{C}$,剪切速率范围 $100\sim 6000\text{ rad/s}$,毛细管挤出口模直径 1 mm ,长径比 $L/D=16$ 。

1.6 PP/LMPP 纺粘非织造材料的制备

采用 HD-SM100 中型纺粘-熔喷一体设备,幅宽 0.25 m 。纺粘工艺设置为:挤出温度 $215\text{ }^{\circ}\text{C}$,挤出量 150 mL/min ,牵伸风温 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,网下吸风 4500 Pa ,网帘传动速度 5 m/min ,预压辊温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,热压辊温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,热压辊压力 1200 kgf 。同一工艺下制备得到不同配比的 PP/LMPP 纺粘非织造材料。

1.7 PP/LMPP 纺粘非织造材料拉伸性能测试

采用万用材料实验机(Instron 3369 型,英国英斯特朗公司)。取纵向(MD)试样,尺寸 $5\times 2.5\text{ cm}$,拉伸速度 100 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 PP/LMPP 结晶形貌

图 1 中偏光显微镜图可见 PP/LMPP 的结晶形貌。发现 PP 的球晶完整,在偏光显微镜下呈明显的“十字消光”,且尺寸较大(约 $50\text{ }\mu\text{m}$)、结晶度高,相邻球晶之间存在挤压;LMPP 由于结晶速率慢、结晶度低,未见明显的球晶,晶核尺寸极小;LMPP 的加入影响了 PP 球晶的完整性,球晶尺寸减小,同时共混体系中结晶区域变得弥散,结晶度降低,这是

由于 LMPP 中的无规或间规分子链进入到 PP 大分子链中,影响了 PP 结晶过程中的有序排列,低结晶度的 LMPP 对高结晶度的 PP 结晶存在着明显的稀释作用。

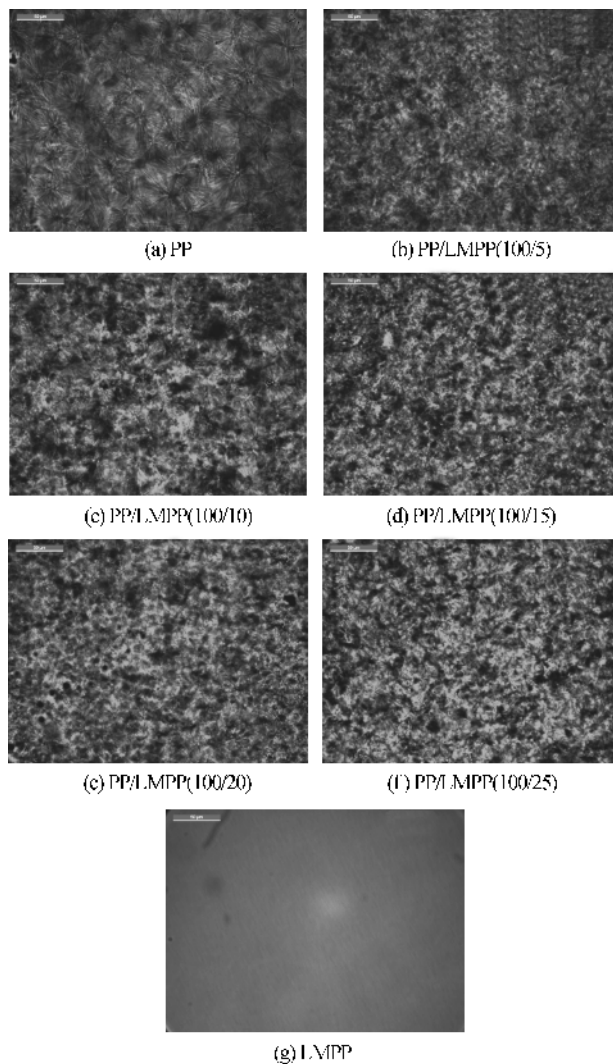


图 1 不同质量比例 PP/LMPP 偏光显微镜图(标尺 $50\text{ }\mu\text{m}$)

2.2 PP/LMPP 熔体流动性能

由图 2 可见,在同一温度下,相对分子量更低、分布窄的 LMPP 熔体流动速率(MFR)大于纺粘用 PP,PP/LMPP 的 MFR 介于二者之间,并随着 LMPP 含量的增大而略微提高,这是由于 LMPP 与 PP 基体相容性好,LMPP 的加入减弱了 PP 大分子链之间的作用力,起到了“增塑作用”,提高了 PP 大分子链活动性。常规纺粘加工要求材料流动速率为 $20\sim 30\text{ g/10min}^{[7]}$,因此本实验中选择纺粘加工温度为 $210\sim 215\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

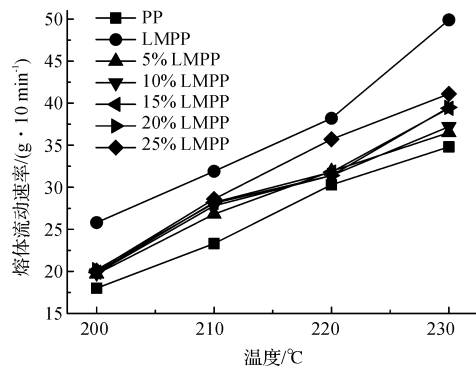


图 2 不同温度下 PP/LMPP 熔体流动指数

2.3 PP/LMPP 毛细管流变性能

图 3 为 PP/LMPP 在 190、200、210 °C 下毛细管流变曲线,随着温度的升高,由于分子链运动性的提

高和自由体积的增大,PP/LMPP 熔体在低剪切速率下($<100 \text{ rad/s}$)的起始表观粘度由约 $250 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 下降到 $160 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。PP/LMPP 共混体系与 PP、LMPP 熔体都是典型的“切力变稀”流体,在剪切速率 $100 \sim 3000 \text{ rad/s}$,表观粘度对剪切力变化较为敏感,该阶段 PP、LMPP 大分子链在剪切力的作用下发生取向和解缠,随着剪切速率的继续提高,大分子链间的取向程度提高,层间缠绕点减少,表观粘度变化不大。由于 LMPP 与 PP 在非晶区具有较佳的相容性,PP/LMPP 毛细管流变整体趋势与 PP 相同,但表观粘度由于 LMPP 的添加而略有波动,可能是由于 PP 与 LMPP 分子链间存在交互作用引起。

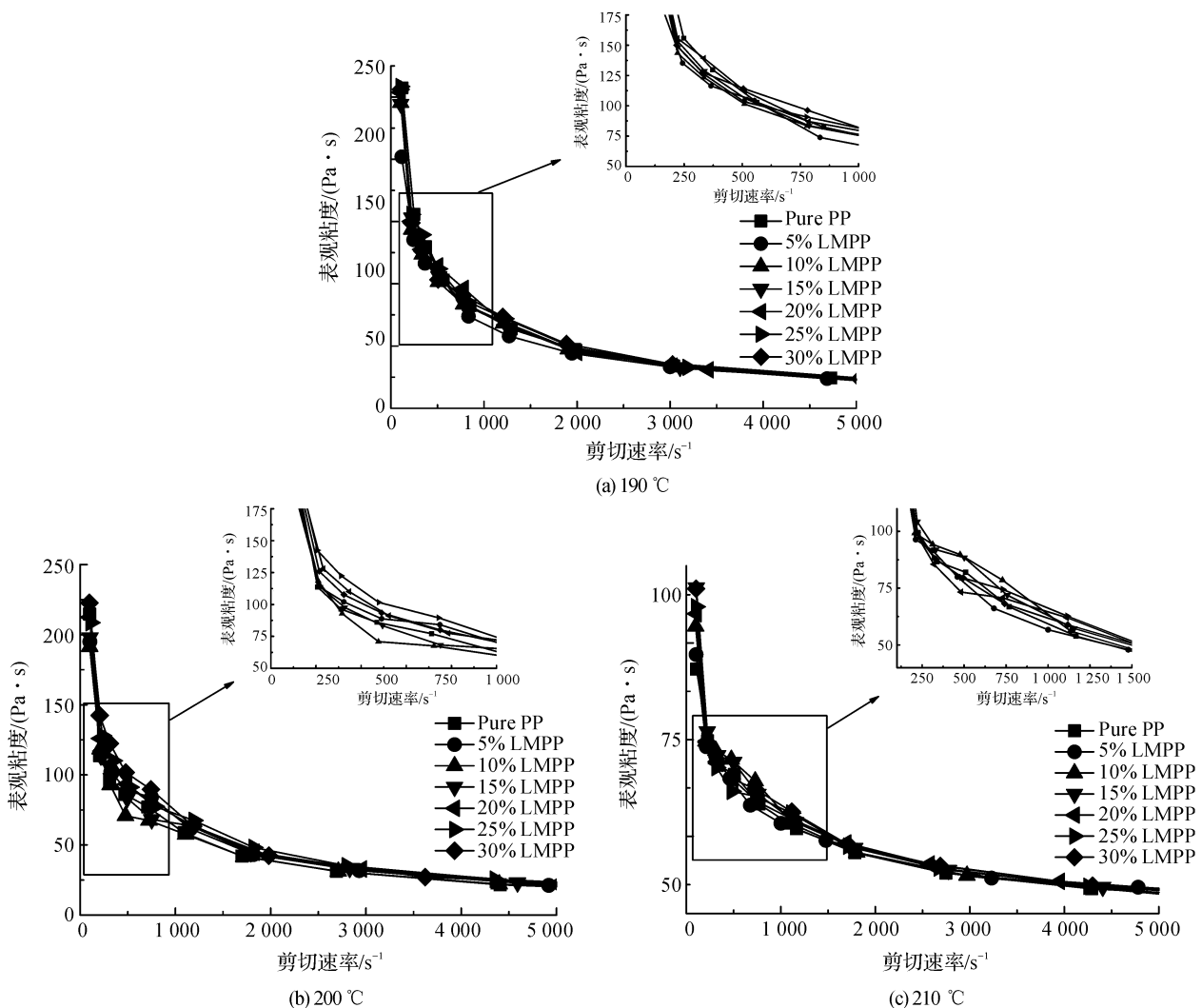


图 3 不同温度下剪切速率对 PP/LMPP 熔体表观粘度的影响

2.4 PP/LMPP 纺粘非织造材料拉伸性能

纺粘非织造材料由纺粘纤维和固结点(包括热

压自粘合、胶粘等固结方式)构成,在拉伸过程中,固结点和纤维受力,纤维伸长变细,当应力增大到极

限值时,固结点剥离。纺粘纤维提供了主要的形变和一定的强力,而固结点的粘结力和粘结密度决定了纺粘材料整体的强度。由不同比例 PP/LMPP 纺粘非织造材料拉伸曲线(图 4),可见单一 PP 纺粘非织造材料的强力峰值(约 24.9 N)和峰值处伸长率(约 7.1%)最小,PP/LMPP 纺粘非织造材料的强力峰值和峰值伸长率随着 LMPP 添加量的增加均明显提高。当 LMPP 添加量为 5% 时,峰值强力提高显著,但伸长率提高不明显;当添加量为 20% 时,PP/LMPP 纺粘材料的峰值强力达到最大,其峰值强力 and 峰值断裂伸长率分别为 43.0 N 和 60.3%,相比单一 PP 纺粘材料分别提高了 72.7% 和 749.3%,体现了极佳的强度和柔韧性;随着 LMPP 添加量的进一步提高,PP/LMPP 纺粘非织造材料的峰值断裂伸长率依然增大,但峰值强力开始下降。LMPP 增强增韧 PP 纺粘非织造材料的机理是由于低熔点、低结晶度 LMPP 的添加效果类似无规聚丙烯(APP),通常因具有优异的粘结力而用作热熔胶,LMPP 在 PP/LMPP 纺粘纤维挤出、牵伸和铺网过程中可分布于纤维表面,在热压粘合时可作为粘结剂,提高了 PP/LMPP 纺粘材料中固结点的粘结强力,从而提高了纺粘材料整体的强度;又因 LMPP 本身具有优异拉伸延展性,故其混入后提高了 PP/LMPP 纺粘纤维以及 PP/LMPP 纺粘材料的形变能力,提升了拉伸延展性和韧性。

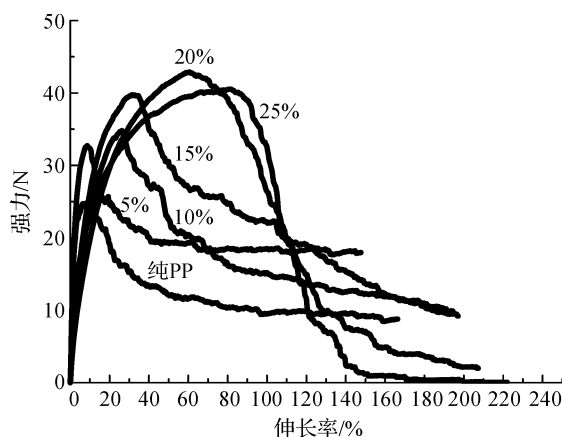


图 4 PP/LMPP 纺粘非织造材料拉伸曲线

3 结 论

低结晶度的 LMPP 对纺粘级 PP 的结晶具有稀释作用,LMPP 影响了 PP 球晶的完整性,使球

晶尺寸减小,结晶度降低;PP/LMPP 复合母粒适宜纺粘加工,加工温度为 210~215 ℃。LMPP 与 PP 的相容性佳,对不同剪切速率下 PP 的表观粘度影响不大,PP/LMPP 非织造材料体现出高强和柔韧性,PP/LMPP(100/20)纺粘非织造材料的峰值强力 and 峰值断裂伸长率相比 PP 分别提高了 72.7% 和 749.3%,可广泛应用于包装和医卫产品领域。

参考文献:

- [1] TOSHITAKA K, TOMOAKET, YIHEI K, et al. Application if low tacticity polypropylene to nonwoven fabrics and film[C]//Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting. Canada: Banff,2010.
- [2] GAJANAN B, RAMAIAH K. Developmen of structure and properties during spunbonding of metallocene catalyzed polypropylene[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2008,47:542-549.
- [3] ARRANZ-ANDRES J, PENA B, BENAVENTE R, et al. Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene[J]. European Polymer Journal,2007,43:2357-2370.
- [4] BOURBIGOT S, GARNIER L, REVEL B. Characterization of the morphology of ipp/sPP blends with various compositions [J]. Express Polymer Letters,2013,7(3):224-237.
- [5] LEVENT B, RAINER R. Classification of volatile products from the temperature-programed pyrolysis of polypropylene(PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis[J]. Chemical Engineering Processing,2002,41:289-296.
- [6] CHEN T H, TSAI F C, NIEN Y S. Isothermal crystallization of isotactic polypropylene blended with low molecular weight atactic polypropylene. Part I. Thermal properties and morphology development[J]. Polymer. 2005,46:5680-5688.
- [7] 朱斐超,于斌,韩建,等. 纺粘非织造用聚乳酸/聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯)的可纺性[J]. 纺织学报, 2014,35(9):19-24.

Study on Enhancing the Strength and Toughness of Isotactic Polypropylene Spunbonded Nonwovens by Low-modulus Polypropylene

MUNIR Hussain^a, ZHU Feichao^{a,b}, YU Bin^{a,b}, HAN Jian^{a,b}, DU Zhanfeng^a

(a. School of Materials and Textiles; b. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Industrial Textile Materials & Manufacturing Tech., Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Different ratios (5% ~ 25%) of low-modulus polypropylene (LMPP) were blended with spunbonded polypropylene (PP) to obtain the PP/LMPP composite masterbatch with different ratios, and the melt flowing rate, crystal morphology and the capillary rheology properties of PP/LMPP composite masterbatch were studied. In addition, PP/LMPP spunbonded nonwoven materials with corresponding ratio were also prepared and the tensile properties were investigated. The results indicate that LMPP with low degree of crystallinity has dilution effect on PP; the compatibility of LMPP and PP is good; LMPP has little influence on apparent viscosity of PP under different shearing rate; PP/LMPP spunbonded nonwovens show higher strength and toughness; the strength and elongation at break of PP/LMPP (100/20) sample increase by 72.7% and 749.3% respectively, compared with pure PP. Therefore, it can be widely applied in the field of packaging, medical and health products.

Key words: enhancing strength; enhancing toughness; spunbonded nonwovens; low-modulus polypropylene

(责任编辑:唐志荣)