



可染改性聚丙烯复合纤维的制备及性能分析

花泓静, 翁 鸣, 郭静雯, 肖 雪, 杨 倩, 王秀华

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘 要: 将纤维级聚丙烯与自制热塑性聚酯弹性体(聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚四氢呋喃的嵌段共聚物)进行熔融共混, 制备改性聚丙烯, 然后以此改性聚丙烯为皮层、纤维级聚丙烯为芯层, 通过皮芯复合纺丝技术制得预取向丝(POY)及牵伸假捻丝(DTY)。采用扫描电子显微镜、偏光显微镜、差示扫描量热仪、动态热应力仪、单纱强力仪等对纤维结构与性能进行表征, 并对 DTY 袜带的染色深度、上染率及耐皂洗色牢度进行测试。结果表明: 分散相以球形颗粒分布在聚丙烯基体中, 改性后聚丙烯球晶结构遭到破坏, POY 结晶度下降, DTY 袜带染色深度、上染率得到了明显提高, 且耐皂洗色牢度较好; 当改性聚丙烯中添加 1% 相容剂后, POY 的力学性能以及 DTY 袜带的染色性能优于未加相容剂的纤维。该结果为可染丙纶的产业化提供了有益的借鉴。

关键词: 聚丙烯; 纤维; 可染改性; 力学性能; 染色性能

中图分类号: TQ342.62

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 11-0724-06

Preparation and properties of dyeable modified polypropylene composite fibers

HUA Hongjing, WENG Ming, GUO Jingwen, XIAO Xue, YANG Qian, WANG Xiuhua

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The modified polypropylene was prepared by melt blending of fiber-grade polypropylene and self-made thermoplastic polyester elastomer (block copolymer of polybutylene terephthalate and polytetrahydrofuran). The pre-oriented yarns (POY) and draw textured yarns (DTY) were produced with sheath-core composite spinning technology by using this modified polypropylene as the sheath and the fiber-grade polypropylene as the core. Scanning electron microscope, polarizing microscope, differential scanning calorimeter, dynamic thermal stress meter and monofilament strength tester were used to characterize the structure and properties of the yarns. Besides, the dyeing depth, dye uptake rate and soaping fastness of DTY garters were tested. The results showed that dispersed phase was distributed in the polypropylene matrix in the form of spherical particles, and the spherocrystal structure of the modified polypropylene was destroyed after modification. Crystallization of the POY decreased, and the dyeing depth, dye uptake rate and soaping fastness of the DTY garters were significantly improved. The mechanical properties of POY and dyeing properties of DTY garters were better than those without compatibilizer, when 1% compatibilizer was added to the modified polypropylene. This paper provides a useful reference for the industrialization of dyeable polypropylene.

Key words: polypropylene; fibers; dyeable modification; mechanical properties; dyeing properties

收稿日期: 2021-03-11 网络出版日期: 2021-04-29

基金项目: 浙江省公益技术应用研究计划项目 (GG21E030035)

作者简介: 花泓静 (1996—), 女, 福建武夷山人, 硕士研究生, 主要从事化学纤维的制备与改性方面的研究。

通信作者: 王秀华, E-mail: wxiuhua@126.com

0 引 言

聚丙烯(PP)纤维具有疏水导湿性良好及比重轻、热导率低等特点,在民用纤维领域应用较为广泛^[1-3]。但由于等规聚丙烯属于非极性聚合物,分子内不含任何可以与染料分子结合的极性基团,且大分子链立构规整度高、结晶度高,染料分子难以进入聚丙烯纤维内部,因此其染色比较困难^[4-5]。目前主要采用原液着色方法制备聚丙烯有色纤维,但此法制备的有色聚丙烯纤维存在色泽不够艳丽、色系变化少等不足^[6-8]。关于聚丙烯纤维的可染改性有较多报道^[9-11],其中共混改性方法简单方便且效果显著。该方法是在聚丙烯树脂中添加一定量的改性剂,以降低纤维的结晶度并引入一些极性基团,从而实现可染改性的目的^[12-13]。为了达到较高的上染率,需要加入大量改性剂,这会严重影响纺丝性能和纤维的力学性能^[14-15]。因此,如何通过改性剂的优选和纺丝工艺优化^[16],在实现聚丙烯纤维可染改性的同时,保持良好的可纺性和力学性能,是可染聚丙烯纤维研究与制备的难点。

本文采用自制的热塑性聚酯弹性体为改性剂,聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PP-g-GMA)为相容剂,通过与纤维级 PP 共混的方法制备改性 PP,并以此改性 PP 为皮层、纤维级 PP 为芯层,通过皮芯复合纺丝技术制得预取向丝(POY)及牵伸假捻丝(DTY)。研究了改性聚丙烯纤维的结构与性能,期望得到染色性能、纺丝性能和力学性能优良的可染聚丙烯纤维,从而为推进可染改性聚丙烯纤维产业化提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原料

纤维级 PP:熔融指数为 35 g/10 min(测试熔融指数时对样品施加的负荷为 2.16 kg,温度为 230 ℃),购自台塑有限公司;改性剂:自制热塑性聚酯弹性体(聚对苯二甲酸丁二醇酯 PBT 与聚四氢呋喃 PTMG 的嵌段共聚物);相容剂:聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PP-g-GMA),购自常州维骏塑料新材料有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 改性 PP 制备

将纤维级 PP、改性剂、PP-g-GMA 置于真空干燥箱内,于 100 ℃干燥 12 h 以上。干燥后的样品按 PP/改性剂质量比为 90:10,相容剂 PP-g-GMA 的

加入量分别为 0%和 1%(质量百分比),在 Haake PolyLab OS 双螺杆挤出机中熔融共混挤出,得到改性 PP。其中螺杆各区温度(1~10 区)为 170、180、180、210、230、230、230、230 ℃和 230 ℃,螺杆转速为 40 r/min,喂料速度为 3%。

1.2.2 皮芯复合纤维的制备

以改性 PP 为皮层、纤维级 PP 为芯层,采用复合纺丝设备以 2600 m/min 的纺丝速度制得规格为 120 dtex/18 根的预取向丝(POY),POY 经牵伸假捻加工得到规格为 75 dtex/18 根的低弹丝(DTY)。制备了三组样品,其中样品 1 为纯 PP 单组份纤维;样品 2 为皮芯复合比 50:50 的复合纤维,皮层不含相容剂;样品 3 为皮芯复合比 50:50 的复合纤维,皮层中相容剂添加量为 1%。

1.3 测试与表征

1.3.1 改性 PP 的断面形貌

将样品置于液氮中冷冻 10 min 后进行脆断,使用 JFC-1600 型离子溅射仪对脆断面进行真空镀金处理,再使用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5610 扫描电子显微镜在放大倍数为 2000 倍的情况下观察断面的形貌。

1.3.2 改性 PP 的结晶形貌

采用偏光显微镜(POM)观察试样的结晶形貌。将样品切成薄片,用两片圆形玻璃片夹住,置于热台上,快速升温到 230 ℃,使试样完全熔融,并保温 3 min 消除热历史,用盖玻片轻压制成约 1 μm 厚的薄片。然后以 50 ℃/min 的速率冷却到 120 ℃,等温结晶 10 min,观察试样的结晶形貌。

1.3.3 POY 的力学性能和动态热应力

力学性能:用 YG023B-Ⅲ型单纱强力机,按《化学纤维长丝拉伸性能试验方法》(GB/T 14344—2008),每个试样测定 10 次取平均值。

动态热应力:参照《涤纶预取向丝动态热应力试验方法》(FZ/T 50051—2020)在美国 Lawson Hemphill 公司生产的 HDK-DFT 型动态热应力仪上测试。测试速度为 100 m/min,温度范围为 50~140 ℃,牵伸比为 1.7 倍。

1.3.4 POY 的结晶性能

采用 Mettler-Toledo 公司生产的 DSC1 型差示扫描量热仪,称取 5~10 mg 的纤维样品,在氮气保护下,从 25 ℃升到 250 ℃,升温速率 10 ℃/min,恒温 3 min,再从 250 ℃降到 30 ℃,降温速率 10 ℃/min,恒温 3 min 后,得到升温、降温曲线。

1.3.5 DTY 袜带的染色性能

染色实验:参考《涤纶长丝染色均匀度试验方法》(GB/T 6508—2001)先将纤维编织成袜带,并配制染浴(浴比 100:1),加入 1%(占织物质量百分比)的分散蓝染料,在 100、110、120、130 ℃下染色 30 min。

耐水洗色牢度:参照《纺织品色牢度试验耐洗色牢度》(GB/T 3921.1—2008)中的试验 1 测定。

织物表观色深度(K/S):采用美国 Datacolor 公司的 600 型测色配色仪,测定织物 K/S 值。将试样折成四层进行测色,试样折的层数要以光线不能透过为准,每块样品在不同区域测试三次,然后取其平均值。

上染率:将配制好的染液,用美国 Agilent 公司的 Cary-60 紫外分光光度计测定 400~700 nm 的波长,找出吸光度最大时的波长 λ_{\max} ,作为测试用波长,最大吸光度值为 A_0 。再将可染改性聚丙烯皮芯复合纤维织物在配制好的染液中进行染色,测定残余染液的吸光度 A_i ,按公式(1)计算染料上染率 E :

$$E/\%=(1-A_i/A_0)\times 100$$

(1)

2 结果与讨论

2.1 改性 PP 结构与性能分析

2.1.1 改性 PP 中分散相的形态

图 1 为 PP/改性剂共混物的断面形貌图,表 1 为 PP/改性剂共混体系中分散相颗粒的大小以及粒径分布范围,由计算机图像处理软件 ImageJ 处理所得。从图 1 和表 1 中可以看出,分散相颗粒主要以球形分散在 PP 基体中,其中添加相容剂后的共混物,分散相平均粒径和粒径分布范围比不加相容剂的好。这是因为,一方面 PP-g-GMA 中的环氧基团能与改性剂中 PBT 上的端羟基和端羧基发生开环加成反应,从而达到增容的目的;另一方面,相容剂在聚合物两相间的作用类似于表面活性剂在水油两相间的作用,可降低两组分间的表面张力,从而防止分散相之间的凝聚,维持分散相的稳定性。

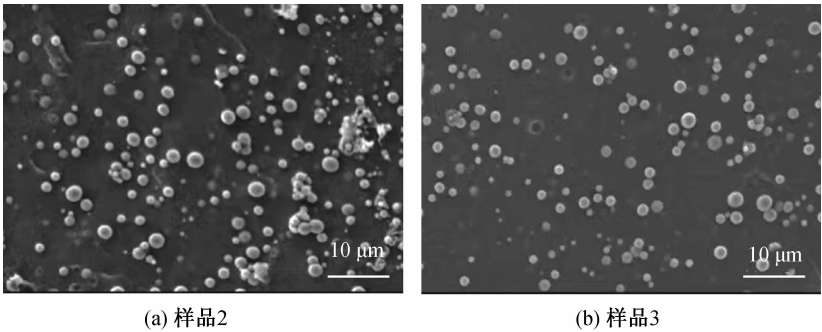


图 1 不同相容剂含量共混样品的 SEM 图

表 1 样品的粒径范围及大小

样品名称	相容剂含量/%	粒径范围/μm	平均粒径/μm
样品 2	0	0.6~2.62	1.47
样品 3	1	0.43~1.71	1.03

2.1.2 改性 PP 的结晶形态

图 2 为热台偏光显微镜下观察到的纯 PP、改性 PP 以及改性剂的结晶形态。从图 2 中可以看出,纯 PP 呈现典型的球晶结构,构成球晶的片晶束呈放射状排列,球晶颗粒大、结构完整,边界清晰,在偏振光下呈现明显的黑十字,与文献[14]报导的相一致。

当纯 PP 中加入改性剂之后,可以观察到 PP 球晶尺寸减小,球晶之间的界面变得模糊,黑十字消光现象减弱,无法观察到完整的球晶。这是因为一方面改性剂的加入使得 PP 的球晶的生长受到阻碍;另一方面,改性剂作为晶核在 PP 中起到异相成核的作用,使 PP 的球晶尺寸变小,结晶结构疏松。说明添加改性剂后,对 PP 球晶起到了插入、分割、细化的作用,这种结构使得染色时染料分子更容易进入 PP 纤维中,为提高 PP 共混纤维的染色性能提供了条件。

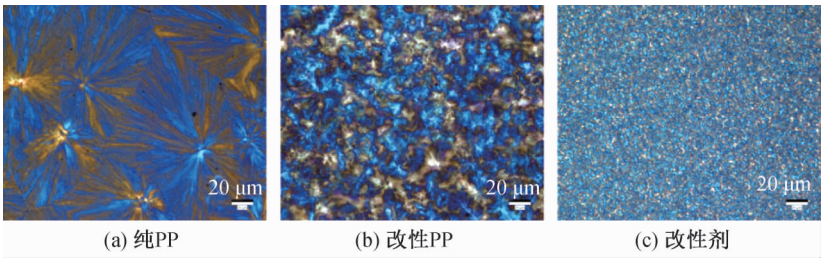


图 2 纯 PP、改性 PP(相容剂含量 0%)以及改性剂的结晶形态

2.2 POY 的性能分析

2.2.1 力学性能

表 2 为 POY 的断裂强度与断裂伸长率结果。由表 2 可知,与样品 1 纯 PP-POY 相比,样品 2、样品 3 改性 POY 的强度下降、断裂伸长率上升,其中未加入相容剂的样品 2 改性 POY 强度下降明显,比纯 PP 样品低 0.33 cN/dtex。这是因为改性剂与 PP 为不相容体系,未加入相容剂时,二者界面结合能力差,当受到拉伸作用力时,二者之间由于界面结合力差而容易产生滑移,所以强度下降。而相容剂分布在两种聚合物界面上,可以提高两种聚合物的界面结合力,同时提高共混物形态结构的稳定性,有效阻止分子链间的滑移^[17-18],所以加入相容剂后 POY 强度得到了改善,可以满足后加工的需求。

表 2 POY 的强度和断裂伸长率

样品名称	断裂强度/(cN•dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%
1	2.30	204.0
2	1.97	241.3
3	2.22	211.2

2.2.2 动态热应力

图 3 为 POY 丝的动态热应力曲线。由图 3 可知,当温度较低时,POY 的动态热应力较大,随着温度升高,热应力值逐渐下降。这是由于温度越高,纤维分子链段运动能力增强,即聚合物分子链间的相对滑移更容易,有利于拉伸的顺利进行,宏观表现为热应力下降^[19]。从图 1 还可以看出,在相同温度下,各个样品的动态热应力从大到小依次为样品 1、样品 3 和样品 2,即未添加相容剂的 POY(样品 2)的热应力比纯 PP-POY(样品 1)和添加 1% 相容剂的 POY(样品 3)都低,说明不添加相容剂情况下,PP 与改性剂之间的结合力较弱,链段发生滑移更容易。这与断裂强度的变化规律比较吻合。

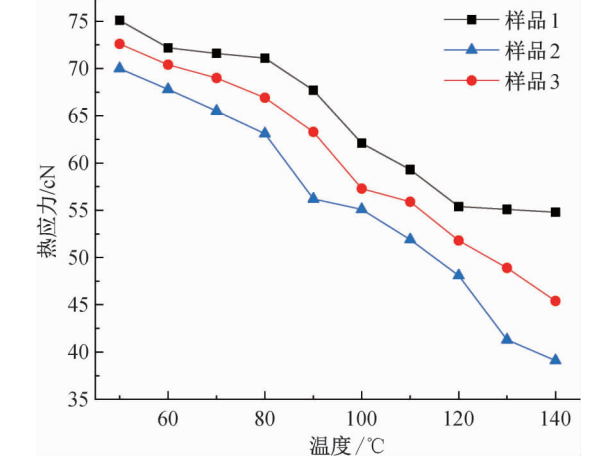


图 3 POY 丝的动态热应力曲线

2.2.3 结晶性能

图 4 为 POY 样品的 DSC 升温、降温曲线,表 3 展示了 POY 样品的 DSC 数据。从图 4 和表 3 可知,随着改性剂和相容剂的加入,POY 的热结晶温度向低温方向移动,且结晶度显著降低,各样品结晶度从大到小为依次为样品 1、样品 2 和样品 3。说明经改性之后 PP 纤维的结晶度下降,有利于染料分子扩散进入纤维内部,实现上染的目的,特别是在相容剂存在时,改性 PP 中的改性剂可以与 PP 部分相容,使得 PP 分子链的迁移受到限制,结晶度进一步降低。

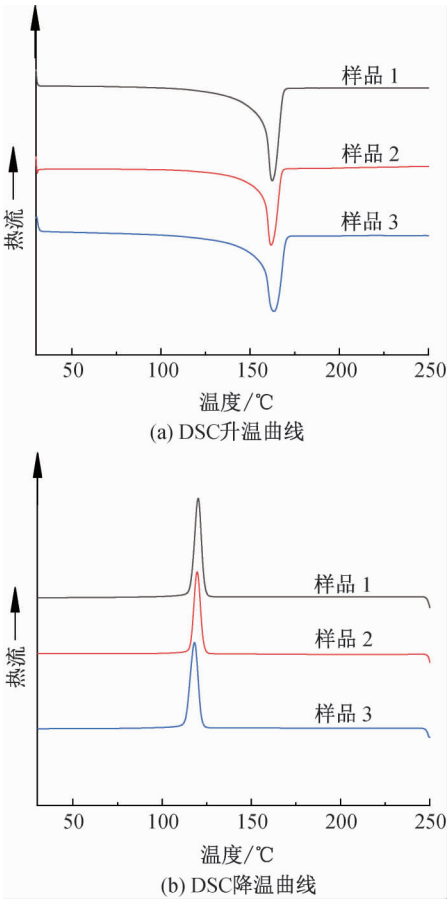


图 4 POY 样品的 DSC 升温、降温曲线

表 3 POY 样品的 DSC 数据汇总表

样品名称	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	热结晶温度 $T_{mc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	结晶度/%
样品 1	161.75	121.22	120.11	57.5
样品 2	161.20	120.54	114.50	54.7
样品 3	162.86	118.95	105.23	50.3

2.3 DTY 的性能分析

2.3.1 力学性能

DTY 的断裂强度和断裂伸长率见表 4。由表 4 可见,POY 加工后得到的 DTY 断裂强度提高,断裂

伸长率下降,且 DTY 的断裂强度和断裂伸长率变化趋势与 POY 一致,其中含相容剂的样品 3,DTY 力学性能呈现高强高伸的特点,力学性能优良。

表 4 DTY 的强度和断裂伸长率

样品名称	断裂强度/(cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/%
1	2.97	19.74
2	2.76	21.92
3	2.97	22.07

2.3.2 DTY 袜带染色性能

图 5、图 6 分别为不同染色温度下 DTY 袜带的 K/S 值和上染率。从图 5 和图 6 可以看出,经过改性后 DTY 袜带的 K/S 值与上染率都得到了显著提高,其中添加相容剂的样品 3 提高幅度更大。这是由于。从前文结晶度的数据可知,加入改性剂以后,纤维结晶度降低,这就使得无定型区域增大,有利于染料分子的进入,加之改性剂为分散染料可染组分,因此可以实现 PP 纤维的染色改性。另外由于相容剂的加入,使得改性剂与 PP 部分相容,进一步破坏了 PP 的规整性,结晶度降低更为明显,因此加入相容剂可以进一步改善 PP 纤维的染色性能。从图 5 和图 6 中还可以看出,随着染色温度的提高 DTY 袜带的 K/S 值与上染率也随之增加,但在 120 ℃ 以后的 K/S 值与上染率变化趋缓,基本达到了染色平衡。这是由于升高温度,不仅会增大染料的溶解度,还会增大染料分子的能量,染料分子的扩散能力也相应增强,使更多的染料分子进入纤维内部,表现为染色深度和上染率均随温度升高而增加^[20~21]。

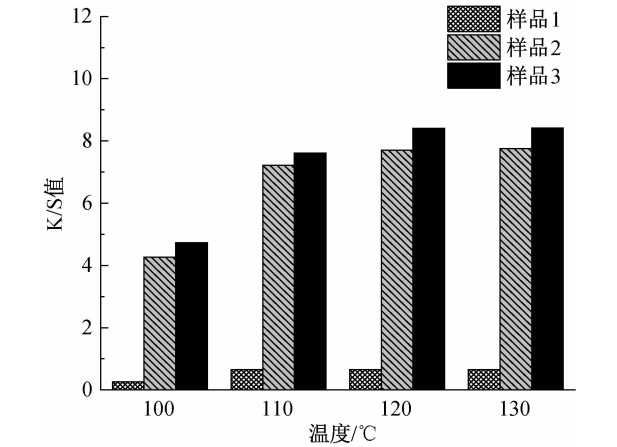


图 5 不同染色温度下 DTY 袜带的 K/S 值

图 7 为 DTY 袜带染色后的外观照片,从图中可以清晰的看到,用分散蓝染色后,纯 PP 纤维的样品 1 仅是沾色引起的浅灰,而改性 PP 纤维的样品 2、样品 3,呈现较深的颜色。

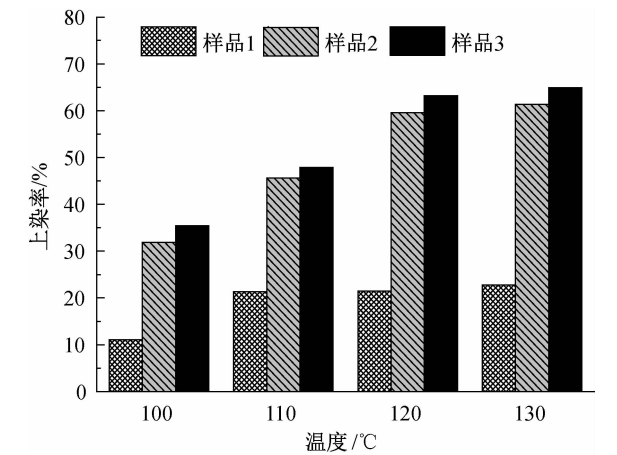


图 6 不同染色温度下 DTY 袜带的上染率

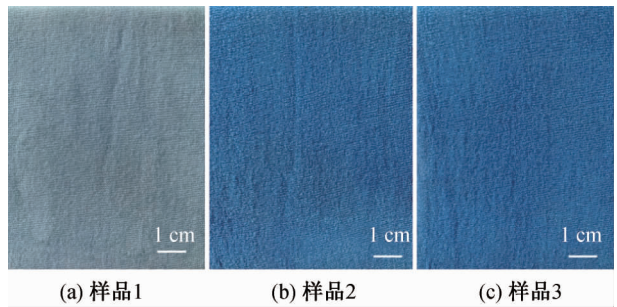


图 7 DTY 袜带染色效果图

2.3.3 耐皂洗色牢度

表 5 展示了可染改性聚丙烯复合纤维的耐皂洗牢度情况。从表 5 可以看出,经过改性之后的样品 2 和样品 3 的耐皂洗色牢度明显高于未改性的纯 PP(样品 1)。这是由于改性剂和相容剂的加入,使得分散染料和纤维间产生次价键作用力,从而提高了纤维的耐皂洗色牢度。

表 5 可染改性聚丙烯复合纤维耐皂洗牢度评估

样品名称	耐皂洗色牢度/级	
	变色	沾色
样品 1	2~3	2~3
样品 2	4	4~5
样品 3	4~5	4~5

综上所述,通过对 PP 的改性并采用皮芯复合纺丝技术,是实现聚丙烯纤维分散染料可染改性的有效途径。

3 结 论

采用自制热塑性弹性体(PBT 与 PTMG 的嵌段共聚物)和相容剂 PP-g-GMA 对 PP 进行改性,并采用皮芯复合纺丝的方式制得皮芯复合改性聚丙烯纤维,通过对改性聚丙烯及复合纤维的结构与性能进行表征,得出如下结论:

a) 添加 1% 相容剂后的共混物, 分散相平均粒径和粒径分布范围小于不加相容剂共混物; PP/改性剂共混体系中, PP 球晶尺寸变小、结晶结构疏松。

b) 与纯 PP 单组分纤维相比, 改性后的 POY 断裂强度略有降低, 动态热应力下降, 结晶度降低; 加入了 1% 相容剂的 POY 与不添加相容剂的改性样品相比, 断裂强度增加, 断裂伸长率降低, 结晶度降低, 动态热应力增加。

c) 经改性后得到的 DTY 袜带染色深度、上染率以及耐皂洗色牢度均得到了较大提升, 其中加入了 1% 相容剂的 DTY 袜带染色深度和上染率提高更加明显。

参考文献:

[1] 陈凤鸣, 汪澜. 分散染料可染丙纶的性能分析及染色工艺研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2015, 33(5): 296-302.

[2] 张思灯, 王兴平, 孙宾, 等. 聚丙烯纤维细旦、可染及功能化改性研究进展[J]. 高分子通报, 2013(10): 50-59.

[3] 冯刚, 蔡芳昌. 聚丙烯纤维染色改性方法研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(1): 44.

[4] Tavanaie M A, Shoushtari A M, Goharpey F. Polypropylene/poly (butylene terephthalate) melt spun alloy fibers dyeable with carrier-free exhaust dyeing as an environmentally friendlier process [J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18(18): 1866-1871.

[5] Liu X, Huang J, Huang J J, et al. Coating superfine down powder on polypropylene for the production of dyeable fibers[J]. Fibers and Polymers, 2011, 12(2): 220-225.

[6] 王紫田. 可染性丙纶技术综述[J]. 山东纺织科技, 2010, 51(3): 46-48.

[7] 陈文, 王平华. 聚丙烯纤维物理改性的研究进展[J]. 安徽化工, 2009, 35(6): 3-6.

[8] 陈彦模, 朱美芳, 张瑜, 等. 细旦可染功能聚丙烯纤维材料结构设计及制备关键技术[J]. 中国高校科技与产

业化, 2009, 10(4): 78.

[9] 傅武兴, 俞昊, 陈彦模, 等. 聚丙烯/聚苯乙烯/超支化聚酰胺酯共混物及其纤维性能[J]. 合成纤维, 2013, 42(1): 1-6.

[10] 郭静, 沈新元, 徐德增, 等. 聚丙烯/聚醚酯酰胺共混纤维的研制[J]. 合成纤维工业, 2007, 15(5): 35-37.

[11] 杨旭俭, 王学晨, 崔河, 等. EVA/PP 共混物皮芯复合中空纤维的熔融纺丝工艺[J]. 天津工业大学学报, 2007, 40(1): 15-19.

[12] Ge L Q, Fan N, Zhou Y Z, et al. Filling and coloring effect of pearl shell powder and dye-loaded pearl shell powder on polypropylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(18): 47455.

[13] Mahmud-Ali A, Wright T, Pham T, et al. Modification of polypropylene fibres with cationic polypropylene dispersion for improved dyeability[J]. Coloration Technology, 2018, 134(5): 400-407.

[14] 游革新, 赵耀明. PP/常压阳离子染料可染共聚酯共混改性丙纶的力学性能[J]. 合成纤维, 2005, 33(10): 27-31.

[15] 秦艳分, 沈金科, 周翔, 等. 相容剂对 PP/TPEE 共混物动态流变性能影响[J]. 纺织学报, 2013, 34(9): 1-5.

[16] 高庆文. 高低黏 PET 并列复合纤维的制备及结构性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019: 33-45.

[17] 张顺花, 黄志超, 程贞娟, 等. 改性聚丙烯纤维的超分子结构与力学性能研究[J]. 纺织学报, 2004, 23(3): 23-25.

[18] 徐斌, 董擎之. 可染聚丙烯纤维高速纺丝研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(2): 168-172.

[19] 么丹阳, 沈国光, 袁建友, 等. 分散染料易染海岛复合聚酯纤维的热应力分析[J]. 合成纤维, 2017, 46(4): 21-24.

[20] 游革新, 赵耀明, 严玉蓉. 共聚酯共混改性丙纶染色动力学研究[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(1): 38-39.

[21] 李淑莉, 崔桂新, 李俊玲. 常压可染、抗静电聚丙烯纤维分散染料染色机理研究[J]. 印染助剂, 2014, 31(3): 27-32.

(责任编辑: 刘国金)