

多组份聚丙烯共混物的微观结构及共混纤维的染色性能*

张秀芹¹ 朱 磊² 赵 莹¹ 王笃金^{1**} 徐端夫¹

(¹中国科学院化学研究所高分子科学与材料联合实验室 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

(² Department of Chemistry, Hunter College, CUNY, NY 10021, USA)

摘 要 研究了 PP/GPET、PP/GPET/EVA、PP/GPET/EVA/PS 共混物的结构和性能. 研究表明, PP/GPET 体系属于非相容共混体系, 共混物呈典型海岛型两相结构, EVA 的加入可以改善体系相容性; 共混物的结晶度比纯聚丙烯低, PS 有增大共混物晶粒尺寸的作用; 改性聚丙烯纤维的染色性有明显提高, 用分散染料 E-EX 可染成深蓝色.

关键词 聚丙烯, 共混物, 结晶行为, 纤维染色性

等规聚丙烯结晶度高, 结构规整性好, 化学惰性和疏水性使其纤维不易亲水和染色, 大大限制了在服用领域的应用^[1]. 为提高聚丙烯纤维的染色性, 国内外进行了大量的研究工作^[2-6], 多采用共混方法破坏其结构规整性. 本研究除引入非晶态极性聚合物 GPET 外, 还引入 PS 和 EVA, 研究不同组成对共混聚丙烯纤维结构与性能的影响.

1 实验

1.1 原料

等规聚丙烯 (PP830), $MI = 30$, 岳阳石化生产; 改性聚酯 (GPET), 根据文献^[7]合成, 由对苯二甲酸乙二醇酯、癸二酸乙二醇酯和阳离子可染酯类 (SIPE) 缩聚而成, 特性粘度为 0.4 dL/g ; 乙烯-醋酸乙酯共聚物 (EVA), $MI = 150$, 北京有机化工厂生产; 聚苯乙烯 (PS666D), 北京燕山石化公司生产.

1.2 试样制备

本实验试样共混配比如表 1 所示. 共混时, 先用人工混合, 再用螺杆挤压机 ($\varphi = 30 \text{ mm}$, $L/D = 25$) 进行熔融共混. 螺杆各区温度为 165°C 、 240°C 、 245°C 、 250°C . 然后在 FMS-400 型纺丝机上纺成改性聚丙烯纤维 (后牵伸 3.3 倍), 纺丝速度为 360 m/min , 喷丝板规格为 $\Phi 0.25 \times 32 \text{ f}$.

1.3 共混物结构与性能的测定

用 Amray KYKY1000B-1 型扫描电子显微镜观察共混物的相态结构和表面形态.

试样经熔融制膜, 自然冷却后, 在 120°C 条件

下热处理 10 min . 用日本理学电机株式会社制 D/max-RB WAXD 测试仪, 测定共混物的结晶度和结晶结构, 采用 Cu 靶, K_α 射线, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 电压 40 kV , 电流 50 mA , 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$.

Table 1 The compositions of the polymer blends (wt %)

Sample	Composition
PP	100
PP/GPET	95/5
PP/GPET/EVA	95/5/3
PP/GPET/EVA/PS	95/5/3/3

用分散染料进行常压沸染. 用 721 型分光光度计测定纤维染色前后染液的吸光度, 纤维上染率 $\alpha\%$ 按下式计算, 其中 A_0 表示染前吸光度, A_1 表示染后吸光度:

$$\alpha(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 共混聚丙烯及其纤维的结构

2.1.1 共混聚丙烯的相态结构 试样经液氮冷冻后掰断, 用扫描电镜观察其横截面的相态结构, 结果如图 1 所示. 由图 1(a) 可见, 共混物的横截面呈典型海岛型两相结构. GPET 为分散相, PP 为连续相, 有清晰的界面和明显的相分离裂痕. 图 1(b) 的结果则显示, EVA 的加入使分散相尺寸显著变小, 且两相界面变得相对模糊. 这是因为 EVA 是乙烯和含极性酯基的烯类单体的共聚物, 其所含的乙烯链段与 PP 相容, 含酯基的链段则可

* 2003-01-27 收稿, 2003-05-19 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50290090)、中国科学院高分子科学与材料团队基金和中国科学院方向性创新项目经费资助项目; ** 通讯联系人

以与 GPET 发生亲和作用,所以 EVA 的加入可有效改善 PP 和 GPET 的相容性,从而使二者的相分离趋势得到抑制,界面变得不清晰.而 PS 的加入(图 1c)使共混体系中的分散相尺寸变大,导致相分离现象的进一步发展.由于 PS 是非极性非结晶性聚合物,与 PP、GPET、EVA 均不相容,所以在共混体系中以较大尺寸的颗粒形态存在^[8](图 1c 中的白色粒子),此时,PP、GPET 和 EVA 仍保持较好的相容性,均匀分散在基体 PP 中.

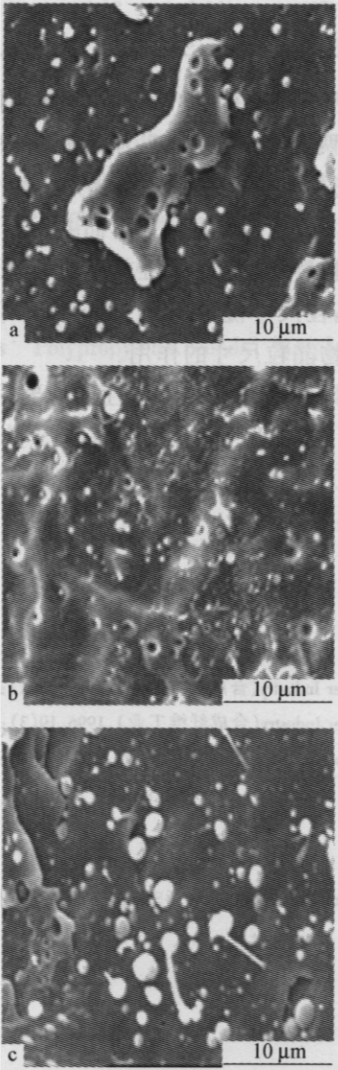


Fig. 1 SEM photographs of the blends
a) PP/GPET (95/5); b) PP/GPET/EVA (95/5/3); c) PP/GPET/EVA/PS (95/5/3/3)

2.1.2 改性聚合物纤维的表面形态 图 2 为纯 PP 纤维和改性 PP 纤维的表面形态.可以看出,纯聚丙烯纤维表面光滑,而改性聚丙烯纤维表面有许多裂纹和沟槽,这主要是由不相容的非晶态组份的加入造成的.由于 PS 与 PP、GPET、EVA 完全不相容,并且在纤维冷却成形时,PS 和 PP 收缩

率相差很大,导致纤维表面形成许多裂纹和沟槽.

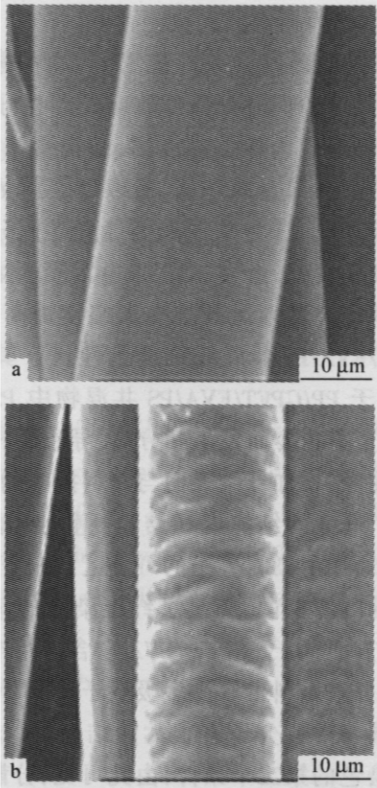


Fig. 2 SEM images of pure PP fiber and alloyed fiber
a) PP; b) PP/GPET/EVA/PS (95/5/3/3)

2.2 共混聚丙烯的结晶性能

表 2 为共混聚丙烯的结晶度 X_c (PP 结晶部分重量与 PP 总重量之比)和 110 面的晶粒尺寸 D_{110} .从表 2 可以看到,共混聚丙烯的结晶度均比纯聚丙烯有明显下降,这是因为 GPET、PS 为非结晶聚合物,与 PP 不相容,影响 PP 的结晶所致.共混聚丙烯的晶粒尺寸随共混组成不同而不同. PP/GPET 共混物的 D_{110} 大于纯 PP,是因为 PP 和 GPET 完全不相容所致,GPET 阻碍了 PP 链扩散和链堆积. EVA 加入改善了体系相容性,使 PP/GPET/EVA 共混物晶粒尺寸减小.但加入 PS 后共混物的晶粒尺寸明显增大,这是因为 PS 与 PP 完全不相容,PS 存在阻碍了 PP 链的扩散和堆积,影响了晶核生成,使有效晶核数目减少,PS 的存在

Table 2 X_c and D_{110} of pure PP resin and alloyed PP resins

Sample	X_c (%)	110		D_{110} (nm)
		$2\theta(^{\circ})$	Half width($^{\circ}$)	
PP	68.5	13.905	0.608	12.22
PP/GPET	61.0	13.673	0.532	13.94
PP/GPET/EVA	59.6	13.657	0.644	11.52
PP/GPET/EVA/PS	57.4	13.600	0.522	14.21

也影响了 PP 结晶的规整性,致使 D_{110} 增大。

2.3 共混聚丙烯纤维的染色性能

纤维染色的基本条件是第一,染料分子能够扩散到纤维内部;第二,纤维与染料分子有亲和力。由于等规聚丙烯结晶度高,结构紧密,缺少与染料分子有亲和力的基团,所以纯聚丙烯纤维的染色性极差。表 3 为共混聚丙烯纤维用分散染料染色上染率情况。由表 3 可见,共混聚丙烯纤维染色上染率比纯聚丙烯纤维有大幅度提高,特别是 PP/GPET/EVA/PS 共混纤维染色性优于其它共混纤维。由于 PP/GPET/EVA/PS 共混物中 PS 和 PP、GPET 完全不相容而发生相分离,导致两相间有很多裂纹孔隙,增加纤维表面与染料接触的面积,同时降低了纤维的结晶度和结晶规整性,增大了无定型区,增加了染料分子的可及区,有利于染料分子向纤维内部扩散,满足了纤维染色的第一个条件。另一方面,由于 GPET、EVA 中含有给电子极性基团,而分散染料带有许多吸电子基团,使共混聚丙烯纤维与染料分子有很大的结合能,这就满足了纤维染色的第二个条件。由此可见,分散染料对本试验的一系列共混纤维均有良好的可染性。

另外,从表 3 还可看出,同一组成的改性聚丙烯

纤维对 3 种染料有不同的上染率,染料 E-EX 的上染率最大,染料 E-2BL 次之,染料 2BLN 的上染率最小,表明改性聚丙烯纤维对染料有明显的选择性。

Table 3 Dye-uptake of pure PP fiber and alloyed PP fibers

Sample	Dye-uptake (%)		
	E-EX	E-2BL	2BLN
PP	4.70	1.80	6.40
PP/GPET	84.5	73.8	38.0
PP/GPET/EVA	86.8	86.3	43.6
PP/GPET/EVA/PS	92.1	88.4	49.1

综上所述,PP/GPET 为非相容共混体系,呈典型海岛型两相结构,GPET 为分散相,PP 为连续相。EVA 的加入可以有效改善体系相容性。

纯聚丙烯纤维表面光滑,而共混纤维表面有许多沟槽和裂缝。共混纤维的结晶度低于纯聚丙烯纤维。晶粒尺寸随共混组成不同而不同,PS 有增大共混物晶粒尺寸的作用。

共混聚丙烯纤维的染色性比纯聚丙烯纤维有明显提高,其中以 PP/GPET/EVA/PS 共混纤维染色性最佳。共混纤维对染料有选择性,用分散染料 E-EX 可染成深蓝色。

REFERENCES

- 1 Bu Huaitian(步怀天), Zhu Puxin(朱谱新), Wu Dacheng(吴大诚). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 1999, 22(1): 12 ~ 14
- 2 Huo Junsheng(贺俊胜), Liu Yue(刘越), Zhuang Huiqing(庄慧卿). China Synthetic fiber Industry(合成纤维工业), 1996, 19(3): 17 ~ 19
- 3 Ma Jinghong(马敬红), Liang Borun(梁伯润), Xu Chifeng(许赤峰). China Synthetic fiber Industry(合成纤维工业), 2000, 23(2): 30 ~ 32
- 4 Yu Chengbing(俞成丙), Wu Wenhua(吴文华), Zhu Meifang(朱美芳). Synthetic fiber(合成纤维), 2000, 29(1): 21 ~ 23
- 5 Burkinshaw S M, Froehling P E, Mignanelli M. Dyes and Pigments, 2002, 53: 229 ~ 235
- 6 Akman J, Prikryl J. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62: 235 ~ 245
- 7 Sun Guoen(孙国恩), Zhang Li(张莉), Qin Shuren(秦树仁). Journal of Jilin University of Technology, Natural Science Edition(吉林工业大学学报, 自然科学版), 1999, 29(2): 79 ~ 83
- 8 Zhu Bensong(朱本松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (4): 455 ~ 462

THE MICROSTRUCTURE OF MULTI-COMPONENT POLYPROPYLENE RESINS AND THE DYEING PERFORMANCE OF BLENDED POLYPROPYLENE FIBERS

ZHANG Xiuqin¹, ZHU Lei², ZHAO Ying¹, WANG Dujin¹, XU Duanfu¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer
Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Department of Chemistry, Hunter College, CUNY, NY 10021, USA)

Abstract The structure and performance of the blends and blended fibers of PP/GPET、PP/GPET/EVA、PP/GPET/EVA/PS were studied with SEM, WAXD and dyeing methods *etc*. The results indicated that the PP/GPET blends have typical incompatible sea-island biphasic structure. The compatibility of PP/GPET blends were improved with the addition of EVA. The addition of PS led to the increase of the grain size of the polymer blends. The dyeing property of blended PP fibers is much higher than that of the pure PP fiber. The blended PP fiber was easily dyed into dark blue by Kayacelon blue E-EX.

Key words Polypropylene blends, Morphology, Crystallization behavior, Dyeing performance