

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.026

改性聚丙烯纤维研究进展

武卫莉, 李响

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要: 聚丙烯纤维优异的耐酸碱腐蚀性和疏水性能, 有望应用于海洋领域, 但由于其自身力学性能较差、耐热性能不好限制了它的应用。针对这一问题综述了目前使用聚丙烯纤维的应用领域, 分析了聚丙烯纤维国内外研究现状, 同时也介绍了用石墨烯和高密度聚乙烯改性聚丙烯纤维能显著提高聚丙烯纤维力学及耐热性能, 并指出用石墨烯及高密度聚乙烯改性的高强度聚丙烯合成纤维会在海洋等军事领域中发挥不可替代的作用, 而改性聚丙烯纤维制得的合成纤维也会越来越受到人们的重视。

关键词: 聚丙烯纤维; 改性; 研究进展

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)01-0128-04

Research and Progress of Modified Polypropylene Fibers

Wu Weili, Li Xiang

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract : According to the excellent acid and alkali resistance and hydrophobic properties, polypropylene fiber is expected to be used in the marine field, but its application is limited due to its own poor mechanical properties and heat resistance. Aim to this problem, the application fields of polypropylene fiber were introduced, and the research status of polypropylene fiber at domestic and international was analyzed. At the same time, the mechanical and thermal properties of polypropylene fiber modified with graphene and high-density polyethylene were significantly improved. It was pointed out that the high-strength polypropylene synthetic fiber modified by graphene and high-density polyethylene would play an irreplaceable role in military fields such as the ocean, the synthetic fiber made of modified polypropylene fiber would be paid more and more attention.

Keywords : polypropylene fiber; modification; research progress

随着航海事业不断发展, 人们对用于海底缆绳和海上航标固定绳方面的纤维原料性能和需求量不断提高^[1]。合成纤维性能优异, 但是普通的合成纤维性能较差, 如力学性能低和热稳定性差, 在日出及日落时无法适应较大的温差而缩短绳缆的使用寿命。目前常见的高强度纤维有芳纶、碳纤维和其他的一些改性纤维^[2], 虽然这些纤维性能符合使用要求, 但价格昂贵^[3]。聚丙烯(PP)纤维价格低廉, 耐酸碱腐蚀性较好, 具有极佳疏水性能^[4-5], 密度也是常见的合成纤维中最小的^[6]。但PP纤维力学强度差^[7], 仍存在成型收缩率大和低温易脆裂的缺点^[8], 在纺丝过程中容易发生起毛。针对PP纤维存在的问题, 引起了国内外学者对PP纤维研究的广泛关注, 笔者对PP的性能和改性研究进行了综述。

1 PP纤维概述

PP纤维在工业、农业和生物医疗等领域被广泛应用, PP纤维的原料为等规PP, 在工业生产中通常采用熔体纺丝的方法进行纺丝, PP纤维在我国又称为丙纶^[9-14]。PP纤维具有密度小(0.91 g/cm^3)、质地轻的优点, PP纤维的密度是常见的合成纤维中最小的。PP纤维不仅密度很小, 纺丝后纤维力学强度也很高^[15-16], PP长链中没有不饱和键, 导致PP纤维耐酸碱腐蚀性很好, PP纤维的力学强度与聚酯纤维和聚酰胺类纤维相似, 具有和棉麻等天然纤维同样优异的回弹性。PP纤维与其它纤维不同的是在不同的干湿度环境下, 都可以保持自身优异的性能和强度^[17-18]。PP纤维是一种绝缘纤维, 电阻率在 10^9 量级以上, 这也使PP纤维很容易起静

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(YSTSXK201864)

通讯作者: 武卫莉, 博士, 教授, 主要从事高分子材料加工改性及复合材料研究 E-mail: wuweili2001@163.com

收稿日期: 2019-11-04

引用格式: 武卫莉, 李响. 改性聚丙烯纤维研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):128-131.

Wu Weili, Li Xiang. Research and progress of modified polypropylene fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):128-131.

电^[19],是生产工艺中的一大难点^[20]。PP熔点为170℃,比较低,较低的熔点使PP纤维加工生产过程简单,也使PP纤维耐热性不好,稳定性差^[21]。通常在生产过程向PP原料中加耐热防老剂来提升纤维的性能^[22]。但是添加耐热防老剂会降低PP纤维的力学性能,因此研究如何同时提高PP纤维的力学性能和耐热性能就迫在眉睫。

2 改性PP纤维的研究现状

2.1 国外改性PP研究现状

国外对于改性PP的研究已经取得了一定成果,如B. J. Kim等^[23]采用热压法制备了多壁碳纳米管和剥离石墨纳米片增强的单向拉伸碳纤维和PP薄膜组成的多尺度复合材料,将单向拉伸碳纤维与PP结合,使PP/碳纤维复合材料的力学性能达到最大。同时采用薄膜挤出法制备了PP/碳纳米材料复合薄膜,并对其进行了拉伸定向。研究了碳纳米材料及其在薄膜中的取向、拉伸辊的速度和结晶度对纳米复合材料力学性能的影响,发现弹性模量和拉伸强度均有提高,用X射线衍射证明了成核碳纳米材料在聚合物基质中对晶体结晶程度的影响,但是该研究仅对PP/碳纤维复合材料的力学性能予以改性,并没有对其热学性能进行改进。E. Tarani等^[24]通过共混熔融法制备了PP/石墨烯纳米片/玻璃纤维复合材料,该研究主要是通过研究玻璃纤维和石墨烯纳米片对热的协同作用从而分析PP/石墨烯纳米片/玻璃纤维复合材料的等温结晶行为。利用差示扫描量热法和热重分析进行了聚合物结晶性成核和动力学的相关参数。此外,应用弗里德曼的等转换微分法和多元非线性回归方法确定了热分解过程中的有效活化能和动力学参数。发现石墨烯纳米片对聚合物结晶速率和成核的增加起到了积极作用。由于石墨烯纳米片的存在,发现了基质分解机理的变化。石墨烯纳米片发挥的主导作用同时附以玻璃纤维的效果,导致聚合物整体的性能改善,但他们的工作只是对PP/石墨烯纳米片/玻璃纤维复合材料的结晶性进行了研究,并没有具体研究相关的热力学性能。F. M. Z. Hossain等^[25]制备了含废胶粉和PP纤维的再生集料混凝土材料,探讨了将再生集料(RCA)和废胶粉(CR)等再生组分作为粗骨料和细骨料,同时在混凝土混合物中加入PP纤维的效果的力学性能。同时以RCA, CR, PP纤维三种混凝土作为研究的对象,对其不同的压缩强度、劈裂抗拉强度、弯曲强度进行了试验研究。研究发现铬含量越高,压缩强度、劈裂抗拉强度和弯曲强度就越低,而PP纤维含量越高,压缩强度越高。在韧性和延性方面,PP纤维的影响大于RCA和CR,随着纤维添加量的增加,二者均有增加。该研究证明了PP短纤维作为填料能够很好起到纤维增强的作用,证明了PP短纤维能够提高混凝土的力学性能,但没有研究PP长纤维的性能。Wang Jiaqing

等^[26]利用合成的PP纤维结合橡胶增强混凝土从而观察混凝土的力学性能、耐久性和微观结构性能。实验制作了普通混凝土试件和仅含PP纤维的试件进行对比。通过力学试验的结果表明,PP纤维和橡胶骨料均能提高混凝土的断裂能力。试件压缩强度均达到40 MPa以上,超声脉冲速度表明混凝土试件质量良好。断口形貌和电子扫描显微镜成像显示了橡胶骨料和PP纤维对裂纹扩展的积极作用。与普通混凝土相比,PP纤维增强橡胶混凝土的耐久性能,包括干燥收缩、碱硅酸反应膨胀和抗冻性能也得到了增强。PP纤维增强橡胶混凝土能够将扩大破坏后的弯曲残余荷载能力和变形,分散应力进行多裂纹扩展,从而提高整体断裂韧性,降低脆性。该研究证明了PP纤维与再生橡胶骨料的结合可以明显提高混凝土的力学性能,但是研究中使用的PP纤维的长度为5 cm,虽然这样的PP纤维能够配合橡胶制品提高混凝土的力学性能,但是这并没有研究PP长纤维的性能。由此可以看出国外大多是将PP材料作为填料使用,研究方向一般是使用PP纤维提高混凝土的力学及其它性能,鲜有对PP纤维本身的改性进行研究。

2.2 国内改性PP纤维研究现状

国内关于改性PP纤维的研究主要有三个方向,其一是将PP纤维作为增强相使用,如使用无机填料与PP纤维复合可达到增强热塑性树脂的作用,所选无机填料大多为玻璃纤维^[27],如唐启恒等^[28]先用聚磷酸铵作为阻燃剂,对PP/竹纤维复合毡增强酚醛树脂基复合材料进行阻燃改性,使用无纺布气流铺装工艺技术将竹纤维和PP纤维织成网络状复合纤维毡,最终测试后证明复合材料的阻燃性能得到了明显改善。姜海波等^[29]则是将PP纤维用于增强混凝土,研究混凝土桥梁干接缝剪切性能,研究发现PP纤维作为增强相有利于提高干接缝试件极限荷载,同时PP纤维能够很好阻止干接缝试件开裂。其二是PP纤维自身增强,张丽颖等^[30]将全同PP(iPP)纤维引入到iPP基体中,纺丝后得iPP纤维/基体同质复合材料,该项研究虽然能够通过自身增强提高力学性能,但是自身增强的效果并不明显。其三是使用无机填料增强PP纤维,郑楠等^[31]将分散剂、纳米碳酸钙和PP切片混合后制得PP纤维复合材料,实验后发现加入纳米碳酸钙之后可以提高PP纤维复合材料的断裂强度,同时发现当纳米碳酸钙的质量分数小于2%时还能够提高PP纤维复合材料的结晶度,但是此项研究并不能解决PP纤维耐热性不好的问题。

综合以上研究成果发现,使用石墨烯等无机填料来增强PP复合材料提高其力学性能具有良好的发展前景,但是仅使用石墨烯改性PP纤维容易造成石墨烯在PP纤维中团聚产生应力集中^[32],无法很好地与PP纤维混合在一起^[33]。因此就需要使用介质将石墨烯与PP纤维混合均匀且不能影

响 PP 纤维的力学性能。

针对以上问题,笔者所在课题组使用力学性能优异的高密度聚乙烯(PE-HD)来充当石墨烯和 PP 之间分散介质,从而改性纤维。众所周知,由 PE-HD 纤维制成的缆绳力学性能极好,耐海水腐蚀性能优异^[34-36],同时具有耐紫外线腐蚀等优点,但其价格高、纺丝困难,不能单独作为海上缆绳的材料,且单纯用 PE-HD 改性 PP 纤维无法提高复合材料的耐热性能,为了保证 PE-HD/PP 纤维能够具有良好的耐高低温性能以适应昼夜温差巨大的要求,就需考虑添加一种既不能影响纤维的力学性能,添加量也要严格控制的填料。于是具备“微量高效”条件的石墨烯成为了填料首选,石墨烯的力学性能以及耐热性能都很优异,用其改性 PP 纤维的力学性能也鲜有报道。因此选用石墨烯和 PE-HD 共同改性 PP,并使用共混熔融纺丝法进行纺丝处理如图 1 所示,从而使得改性后的 PP 纤维具有优良的力学性能和耐热性能见表 1。研究中发现,用 0.3 份石墨烯和 25 份 PE-HD 改性 PP 纤维的力学性能和耐热性能最佳,从而使 PP 纤维具有更广泛的应用领域,更适用于海底缆绳、航标固定绳等海上用途,由此可见赋予 PP 纤维良好的力学性能和耐热性能势在必行。

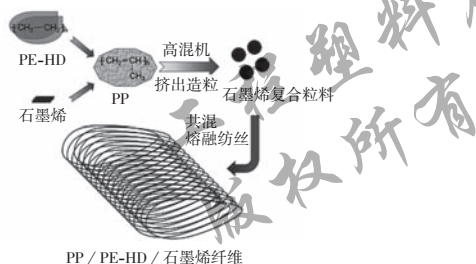


图 1 石墨烯和 PE-HD 改性 PP 纤维制备过程

表 1 PE-HD 和石墨烯不同用量时 PP 纤维的拉伸性能

PP/PE-HD/石墨烯	拉伸强度/GPa	断裂伸长率/%
100/0/0	2.25	84
100/3.0/0	2.27	87
100/6.0/0	2.35	90
100/9.0/0	2.36	92
100/12.0/0	2.43	93
100/15.0/0	2.42	94
100/20.0/0	2.47	95
100/22.5/0	2.46	95
100/25.0/0	2.45	96
100/27.5/0	2.41	92
100/30.0/0	2.40	87
100/25.0/0.02	2.47	90
100/25.0/0.04	2.48	87
100/25.0/0.06	2.50	86
100/25.0/0.08	2.46	84
100/25.0/0.10	2.45	83
100/25.0/0.12	2.45	81
100/25.0/0.14	2.44	80
100/25.0/0.16	2.42	80
100/25.0/0.17	2.39	79
100/25.0/0.20	2.36	77

另外,由石墨烯或 PE-HD 以及二者共同改性后的 PP 纤维的形貌如图 2 所示。单独使用石墨烯增强 PP 纤维,石墨烯由于团聚分散不均;而高弹性模量的 PE-HD 改性 PP 纤维发现纤维表面粗糙,有大量细纹。其原因可以解释为 PE-HD 和 PP 均属于高分子化合物,在熔融纺丝过程中会因二者黏度的不同会使得 PE-HD 无法均匀分散在 PP 纤维中,初生纤维在拉伸过程中由于黏度差异导致纤维表面出现大量细纹;当同时加入石墨烯和 PE-HD 改性 PP 纤维时,其纤维表面无细纹,能够发现有细小的微片存在,证明石墨烯可以均匀地混合在 PE-HD/PP 中,进一步证实了石墨烯协同 PE-HD 可以改性 PP 纤维。

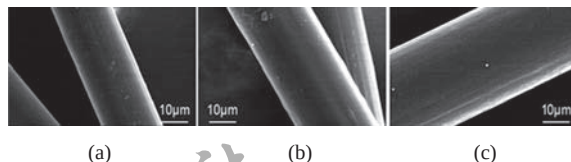


图 2 PP 纤维 SEM 照片

3 结语

PP 纤维目前的应用主要是作为增强相,用来改性树脂或混凝土等材料,而作为基相研究较少。而价格低廉的 PP 纤维存在力学性能差、耐热性不好等缺点,难以成为应用在海洋领域所需的缆绳材料,而使用力学性能和耐热性极佳的石墨烯以及高模量的 PE-HD 纤维改性 PP 纤维恰好能弥补这些不足,相信在不久的将来,用石墨烯及 PE-HD 改性的高强度 PP 合成纤维一定在海洋等军事领域中发挥不可替代的作用,而改性 PP 纤维所制得的合成纤维也会越来越受到人们的重视。

参考文献

- [1] 王春广,等.合成树脂及塑料,2018,35(4):70-74.
Wang Chunguang, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(4):70-74.
- [2] Carrillo J G, et al. Composite Structures, 2019, 220:708-716.
- [3] 杨海存,等.塑料科技,2019,47(1):31-36.
Yang Haicun, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(1):31-36.
- [4] Thilagavathi G, et al. Journal of Environmental Management, 2018, 219:340-349.
- [5] Zhang Wei, et al. Materials (Basel, Switzerland), 2018, 11(7): 634-642.
- [6] Bertelsen I M G, et al. Construction and Building Materials, 2019, 199:124-137.
- [7] Razak Z, et al. Composites Part B, 2019, 168 159-168 165.
- [8] Yang Jin, et al. Polymer Composites, 2018, 39(6):2 036-2 045.
- [9] Sun Zhanying, et al. Industrial Crops and Products, 2019, 137:89-97.

- [10] Niknezhad D, et al. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019, 33(23):2 535–2 566.
- [11] Lee S H, et al. Textile Research Journal, 2019, 89(17):3 578–3 590.
- [12] Mohebi Z H, et al. Construction and Building Materials, 2019, 215:401–409.
- [13] Liu Jinliang, et al. Construction and Building Materials, 2019, 215:875–885.
- [14] Szelag M. Composite Structures, 2019, 220:402–411.
- [15] Liu Xiaoyan, et al. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 141: 981–994.
- [16] Hassani F Z, et al. Polymer Composites, 2019, 40(5):1 919–1 929.
- [17] Joo S J, et al. Composites Science and Technology, 2018, 167:62–70.
- [18] Esfandiari J, et al. Composite Structures, 2018, 203:585–598.
- [19] Nguyen H, et al. Cement and Concrete Composites, 2019, 102:157–168.
- [20] Tang Jun, et al. Composites Part A, 2019, 123:97–107.
- [21] Hamid M S. Journal of Polymer Engineering, 2018, 38(6):75–80.
- [22] Gogoi R, et al. Composites Part B, 2019:86–97.
- [23] Kim B J, et al. Molecules, 2018, 39 (S2):1 251–1 261.
- [24] Tarani E, et al. Molecules, 2019, 24(10):1 984–2 001.
- [25] Hossain F M Z, et al. Construction and Building Materials, 2019, 225: 983–996.
- [26] Wang Jiaqing, et al. Journal of Cleaner Production, 2019, 234:1 351–1 364.
- [27] Zhou Dengfeng, et al. Polymer Composites, 2018, 39(8):2 634–2 642.
- [28] 唐启恒,等. 林业工程学报, 2018, 3(2):77–81.
- Tang Qiheng, et al. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(2):77–81.
- [29] 姜海波,等. 复合材料学报, 2018, 35(7):1 963–1 974.
- Jiang Haibo, et al. Acta Materiae Composite Sinica, 2018, 35(7):1 963–1 974.
- [30] 张丽颖,等. 中国科技论文, 2015, 10(16):1 932–1 933.
- Zhang liying, et al. China Science paper, 2015, 10(16):1 932–1 933.
- [31] 郑楠,等. 合成纤维工业, 2007, 30(2):23–25.
- Zheng Nan, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2007, 30(2):23–25.
- [32] Nguyen H, et al. Cement and Concrete Composites, 2019, 102:157–168.
- [33] Kuo C F, et al. Textile Research Journal, 2018, 88(13):2 370–2 375.
- [34] Fambri L, et al. Polymer Composites, 2016, 37 (1):288–298.
- [35] Khasraghi S S, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015, 28 (3):305–326.
- [36] Shen Hongwang, et al. Polymer Engineering and Science, 2015, 55 (2):270–276.

欢迎订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志

社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020 年定价 20 元/期,全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2020 年定价 20 元/期,全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2019 年底共 47 卷 362 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2019 年底

共 28 卷 133 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.net>