

聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维辐照交联工艺研究

夏发明, 田明华, 王安怡, 王晓广*

(武汉纺织大学 纺织科学与工程学院, 湖北 武汉 430200)

摘要: 采用电子束辐照加工的方式对初生丝进行辐照处理, 使纤维分子产生共价交联点, 这种结构使纤维弹性回复性能增加, 避免产生额外的残余收缩力, 从而得到弹性较好的复合弹性纤维。该复合弹性纤维具有良好的力学性能, 弹性伸长和弹性回复率性能, 并且可根据工艺调整生产出各种规格产品, 具有广泛的实践应用价值。

关键词: 聚烯烃; 硅橡胶; 辐照交联; 辐照剂量; 弹性纤维

中图分类号: TQ333.93

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2016)03-0021-04

在弹性纤维市场上占有重要份额的氨纶纤维具有良好的热塑性和耐疲劳性能, 但是对染色的温度高低、作用力大小、溶胀剂用量、纤维表面状态和固着物等因素要求较高, 而且在次氯酸钠等漂白剂作用下纤维的弹性性能下降, 容易发黄, 影响其服用性能^[1,2]。另外, 普遍采用的干法纺丝技术, 成本高生产效率低, 并且采用二甲基乙酰胺(DMAC)作为纺丝溶剂, 具有一定的污染性^[3]。PTT纤维虽然具有良好的弹性回复性能, 但是其弹性伸长率较低, 属于低弹纤维^[4]。杜邦公司的Sorona舒弹丝以环保为主打, 具有良好的回弹性、上染性、抗氯漂等耐化学性能, 但仍是 PDO 和 PTA 为原料制备的双组份聚酯纤维, 所以其弹性伸长率范围相比氨纶较小, 长丝开发潜力不足, 其合成加工工艺较多, 能耗较大^[5]。聚烯烃弹性纤维性能较好, 但制备技术受国外掌握, 处于垄断地位, 市场价格较高。因此, 采用辐照交联这种清洁环保的加工工艺, 开发具有良好弹性和耐化学性能的多规格的弹性纤维, 不仅可以更好地满足弹性纤维市场的需求和多样性服装面料的发展, 也符合当今清洁节能加工方法的要求。

1 实验

1.1 原料

丙烯酸弹性体 6202, 由 ExxonMobil 公司提供, 中石化生产的 LLDPE 和乙烯基含量为 15% 的乙烯基甲基烷作为改进剂进行共混。异氰尿酸三烯丙酯(精品 TAIC)适用于聚烯烃的辐照交联促进剂, 上海方锐达化学品有限公司生产。

1.2 纺丝

本实验采用配比为 10% 的乙烯基二甲基硅氧烷(Vi-PDMS)、8% 的 LLDPE 和 4% 的 TAIC 来通过双螺杆挤出工艺进行混炼。

纺丝工艺流程为: 切粒→干燥→熔融挤出→冷却成型→上油→牵伸卷绕

1.3 聚烯烃辐照交联

目前最为认可的辐照交联机理为自由基机理。聚乙烯分子链上的自由基可以通过分子间和分子间的抽氢反应, 在大分子间作用力下可以在链段内或链段间发生相对迁移。相邻的自由基之间结合形成交联点。同样聚烯烃弹性体在辐照条件下会在分子内或分子间发生抽氢反应, 形成的自由基相互结合, 形成关联^[7]。

聚烯烃交联程度与辐照交联的剂量在一定的范围内成正比, 与辐照剂量率并没有关系。在氧气条件下, 氧气会和聚合物中的自由基发生反应, 本实验辐照处理在真空条件下进行。将打包好的丝饼装入密封袋中抽真空, 送入辐照源下进行辐照处理, 辐照剂量为 30kGy-500kGy。

*通讯作者: 王晓广(1962-), 男, 副教授, 研究方向: 电子束辐照与新材料开发。

2 结果与讨论

2.1 辐照交联对聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维力学性能的影响

在温度为25℃,湿度为65%的恒温恒湿状态下,对纤维预调湿24小时,采用Textechno单纤维强力仪对纤维的拉伸性能和弹性性能进行测试,预加张力均为 $0.01 \pm 0.001 \text{ cN/tex}$,拉伸速度为100mm/min,拉伸性能测试隔距为5mm,弹性性能测试隔距为20mm。测得各组纤维的断裂强度参数如图1所示:

由图1可以看出聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的断裂强度随着辐照剂量的增加而增加,当辐照剂量为200kGy时达到了最大,辐照继续增加时,纤维的断裂强度反而有所下降。

因为随着辐照剂量的增加,纤维的交联度也相应的增加,在受到拉伸力的时候,复合纤维各组分之间形成交联的网状结构越稳定,所以在辐照剂量为200kGy之前断裂强度为增大趋势。但是辐照剂量过高时,聚合物内部分子所受的能量过高,又可能发生大分子断裂现象,这种稳定的网状结构受到了破坏,因此该复合纤维在辐照剂量为200kGy以后断裂强力出现下降趋势。

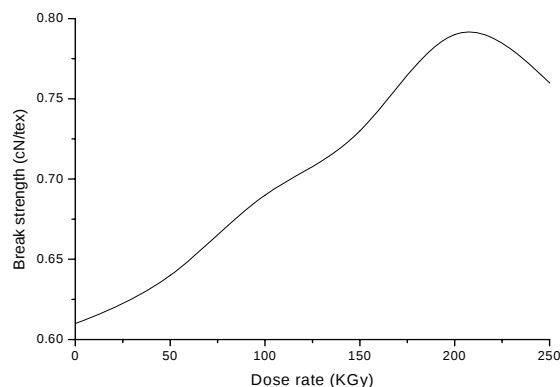


图1 不同辐照剂量下的纤维断裂强度

不同辐照剂量下的纤维断裂伸长率如图2所示。

由图2可以看出聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的断裂伸长率随着辐照剂量的增加反而下降。

未辐照的聚烯烃/硅橡胶复合弹性初生丝的分子之间没有相互交联结构,而辐照以后的复合弹性纤维大分子之间具有相互交联点,纤维的拉伸受到限制,随着交联度的增加,这种束缚变得越大,即聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的断裂伸长率随着辐照剂量的增加出现下降趋势。

不同辐照剂量下纤维100%伸长时的回复率如3所示。

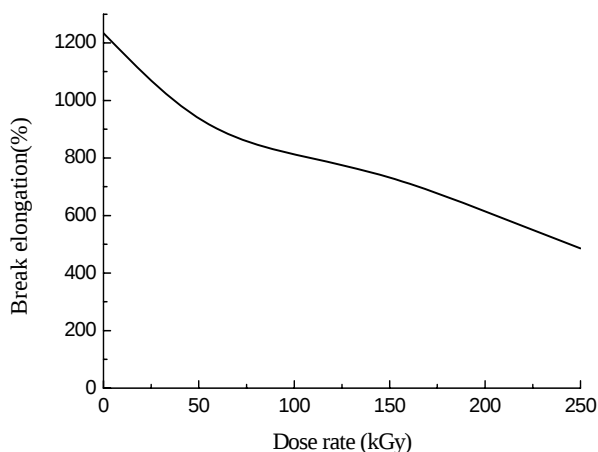


图2 不同辐照剂量下的纤维断裂伸长率

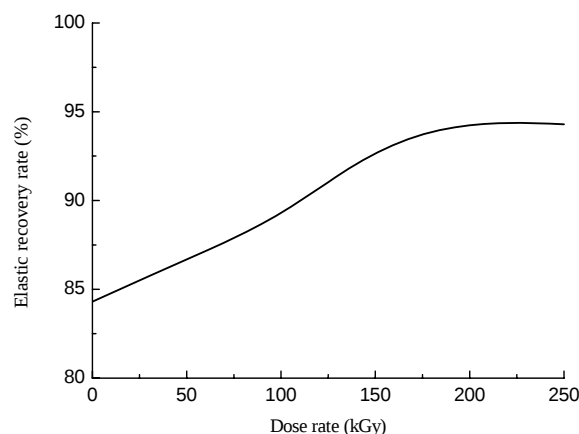


图3 不同辐照剂量下纤维100%伸长时的回复率

由图3可以看出聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维在100%伸长时,弹性回复率随着辐照剂量的增加有增加的趋势,辐照剂量在50kGy-150kGy之间增加较为明显,之后变化不大。

未辐照的聚烯烃/硅橡胶复合弹性初生丝由于聚烯烃具有物理交联的结构,其结晶链段位于无定形的共聚链段中,结晶与无定形区相互穿插,无定形区在受到外力拉伸时具有良好的弹性。但物理交联无法满足服用纤维的弹性回复要求,在辐照环境下进行处理后,聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的分子之间形成氢键结合的化学交联点,增加了大分子之间的结合力,当其受到外力拉伸时,这种结合力促使大分子回到原状,即辐照剂量在50kGy-150kGy之间的时候,交联度逐渐增大,聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的回复性能增加,辐照剂量在150kGy之后交联度变化不大,即其弹性回复率变化也不大。

2.2 聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维分子组成

为了更好的分析交联反应后聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的分子组成,通过Avtar360型红外光谱分析仪对辐照交联前后的样品进行红外光谱测试,其光谱图如图4所示。

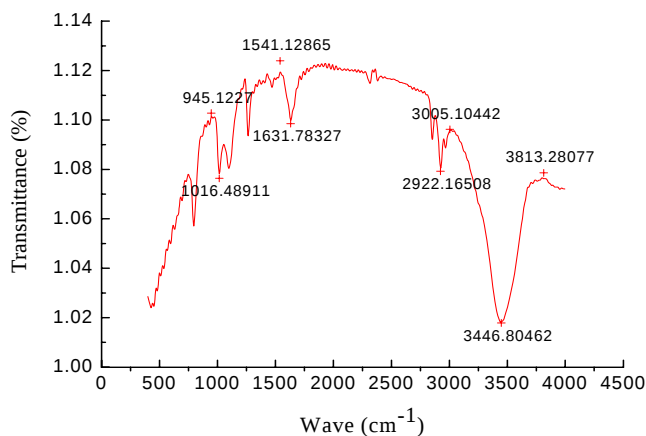


图4 聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维红外图谱

通过查阅特征官能团的红外吸收峰频率分析可以知道^[7],在 3446cm^{-1} 处的强吸收峰为羟基的伸缩振动吸收峰,并在 945cm^{-1} 处具有Si-H基团的峰值出现,说明乙烯基二甲硅氧烷在辐照条件下产生了新的自由基,并且与聚烯烃失去的氢原子相结合成新的产物。在 2922cm^{-1} 处吸收峰为 $-\text{CH}_2-$ 的基团的伸缩振动,同样在 3005cm^{-1} 处也出现了C-H基团的伸缩振动。在 1631cm^{-1} 处的吸收峰为C=C基团的特征峰,主要为聚烯烃的大分子链,并在 1016cm^{-1} 处和 1541cm^{-1} 处出现了C-X类基团特征峰,可能是由于聚烯烃的一级基团与乙烯基硅氧烷的一级基团相结合所致。在 3813cm^{-1} 处的吸收峰为分子间氢键或者分子内氢键所致,说明聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维在辐照的条件下发生了分子间或分子内的交联反应。并且没有发现双键或三键的不饱和烯烃的特征峰,说明该复合弹性纤维的化学稳定性较好,耐老化性能好^[8,9]。

2.3 辐照交联对聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维结晶度的影响

通过X-射线衍射谱图对不同辐照剂量处理下的聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的结晶度进行研究,聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维X-射线衍射谱图形状在不同辐照剂量下很相似,均具有很明显的尖峰,说明该纤维的晶态与非晶态有明显的差别。同时不同辐照剂量下的宽度有一定的差别,分别计算0-250kGy下纤维的结晶度分别为49.22%、48.8%、47.66%、45.15%、40.93%,与普通的聚烯烃类纤维如,聚丙烯纤维、聚乙烯纤维等,相比低了很多。同时随着辐照剂量的增加,聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的结晶度降低,说明在辐照条件下形成的交联网状结构,牵制了大分子的有序排列,并相互穿插,增加无定形区的体积^[10]。

2.4 辐照交联对聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维热性能的影响

通过图5可以看出辐照过后,聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维出现了两个熔融峰,加入原料聚烯烃弹性体熔点为 45°C 、硅橡胶熔点为 -30°C 、线性低密度聚乙烯熔点为 120°C 左右,可以判断第一个峰值应为聚烯烃弹性体熔点,而没有出现硅橡胶和线性低密度聚乙烯的熔融峰,说明几种聚合物在辐照环境下发生了交联共聚,第二个峰值为辐照后交联共聚物的熔点。从而说明了辐照交联有利于提高材料的综合耐热温度。

为了进一步证明辐照交联可以提高聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的使用温度,将辐照前后的纤维放入 120°C 的烘箱中,半个小时,发现未辐照的纤维已经成为熔融状态如图6(a)所示,而辐照过的纤维没有任何变化如图6(b)所示。主要是因为

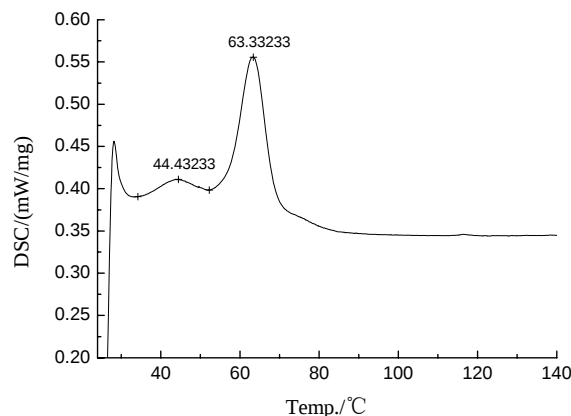


图5 辐照后聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维的熔点

未辐照处理的纤维为各组分原料的混合物,而聚烯烃弹性体和乙烯基二甲基硅氧烷的熔点在 60°C 以下,在高温时,呈现粘流态。辐照处理后的纤维为交联结构的网状结构,这种网状结构具有不易溶于有机溶剂,耐热的特点,所以即使在 120°C 下,仍然不会发生变化。



图6 100°C 下未辐照和辐照的纤维

3 结论

辐照加工技术具有反应快速,加工简单,且无污水废气排放的特点。辐照加工技术迅速发展为一个新兴的行业,并广泛应用于橡胶交联、电线电缆加工等行业。本文基于辐射交联加工技术在高分子材料领域的应用,将其引入到纺丝加工后处理上,并对经过辐照处理的聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维进行分析表征,探索了其辐照交联的基本规律。在一定的辐照剂量范围内,纤维的断裂强度和100%伸长下弹性回复率随着辐照剂量的增加而增加,从而使聚烯烃/硅橡胶复合弹性纤维具有了良好的热性和弹性性能。为求完善,未来将研究开发适合其纤维性能的特殊纤维制品,如应用于免烫整理、高温作业服装面料的弹性包芯纱、弹性多功能面料等。

参考文献:

- [1] 宋心远. 弹性纤维的结构、弹性及其纺织品染整(一)[J]. 印染, 2006, (8): 44-46.
- [2] 沈淦清, 郝新敏, 郭晨. 氨纶丝受有效氯损伤规律的探讨[J]. 北京服装学院学报, 1993, 13 (1): 35.
- [3] 张之泰, 韩虎. 新型纺丝甬道技术在氨纶生产中的应用[J]. 合成纤维, 2013, 42 (01): 34-37.
- [4] 陈克全. PTT纤维的结构与性能[J]. 合成纤维工业, 2001, (6): 37-40.
- [5] 翁文瑾. 杜邦 TMSorona——百变潮流, 环保先锋[J]. 纺织导报, 2010, (3): 57.
- [6] Jiuqiang Li, Jing Peng et al. Effect of gamma irradiation on ethylene octene copolymers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 501-504.
- [7] 中西香而, P.H. 索罗曼. 红外光谱分析 100 例[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [8] 王燕萍, 李传, 王依民. 新型聚烯烃弹性体结构性能表征及其纤维的纺织[D]. 上海: 东华大学, 2005.
- [9] 闫秀玲. 辐照聚乙烯醇的红外谱图分析[J]. 伊犁师范学院学报(自然科学版), 2010, (1): 35-37.
- [10] 李光. X 射线小角散射法研究聚乙烯的熔融辐照交联结晶[J]. 分析测试技术与仪器, 1998, 4 (3): 183-185.

Research of Polyolefin/Silicone Composite Fiber Irradiation cross Linking Technology

XIA Fa-ming, TIAN Ming-hua, WANG An-yi, WANG Xiao-guang

(School of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430200, China)

Abstract: In this paper, we use electron beam radiation processing manner to spun filaments irradiation treatment, and make the fiber molecules produce covalently cross-linked point. This structure makes the fibers elastic recovery increase, avoid producing additional residual contractile force, to obtain a good elasticity's composite elastic fibers. The composite elastic fiber has good mechanical properties, elastic elongation and elastic recovery performance, and according to the process changes it can produce a variety of products, with extensive practical applications.

Key words: polyolefin; silicone; irradiation crosslinking; irradiation dose; elastic fiber