

低熔点纤维的研究进展

陈佳月^{1,2}, 张北波¹, 王桦^{1,2}, 陈丽萍^{1,2}, 覃俊^{1,2}, 岳海生^{1,2}

(1.四川省纺织科学研究院,四川成都610072;

2.高技术有机纤维四川省重点实验室,四川成都610072)

摘要:低熔点纤维是热熔粘合工艺生产非织造布所需的重要原料,是非织造布行业的新技术。介绍了低熔点纤维的定义、作用机理、成型过程及其在国内外的的发展概况和应用开发,并对我国未来在该领域的发展前景进行了展望和建议。

关键词:低熔点纤维;热粘合;共聚酯;共聚酰胺;复合纺丝

中图分类号:TS102.5

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2016)07-0001-04

非织造布的固结一直是非织造布生产过程中的一个关键技术点,其中热粘合法具有生产速度快、耗能低、无污染的特点,是一个通过加热、变形、熔融、流动和固化达到成布的过程,主要利用粘合材料受热熔融的特性,将主体纤维交叉点相互粘结在一起,再经过冷却使熔融聚合物得以固化,从而生产出热粘合非织造布。低熔点纤维是热粘合工艺所需粘合剂中的一种纤维粘合剂,是一种新技术,在国外的开发研究已经成熟,但在国内,自主产品还处于产业化起步阶段,尚面临着诸多技术难点有待攻克。

1 低熔点纤维

低熔点纤维一般是指加热到110~150℃,皮层即可融化并产生粘结的皮芯或并列结构纤维,是利用热粘合工艺生产非织造布的重要原料。加工前,将低熔点纤维与主体纤维按一定比例充分混合,经开松、梳理等工序,铺成具有一定厚度的纤维网。加工时,在低于主体纤维熔点的温度下,低熔点纤维部分融化在交叉点进行均匀而有效的熔融粘合,使主体纤维彼此粘结起来,而主体纤维保持原状,在低熔点纤维的作用下彼此粘结。如此,既维持了非织造布固有的网状结构,又充分发挥了主体纤维的物理化学性能,因而正逐渐取代化学粘合剂广泛应用于热粘合工艺。

低熔点纤维大体可分为3类,即聚烯烃类低熔点纤维、聚酰胺类低熔点纤维和聚酯类低熔点纤维,聚烯烃类低熔点纤维一般是指以低熔点聚烯烃作皮层,熔点较高的其他纤维作芯层的复合纤维,目前有PP/PE、

PE/PET、PE/PLA等品种;聚酰胺类低熔点纤维则是指多元(三元或四元)共聚酰胺纤维,常见的有PA6/66/12、PA6/612/12、PA6/610/12、PA6/66/69、PA6/66/610、PA6/66/610/12、PA6/66/69/12等品种^[1];而聚酯类低熔点纤维,则是以低熔点共聚酯为原料制成的纤维,有纯组分纤维也有复合纤维,比较常见的有LPET/PET、PET/PBT等品种。

2 低熔点纤维的成型

目前低熔点纤维主要通过熔融纺丝法制得,因此,低熔点聚合物的制备和低熔点纤维的制备成为得到成品的关键步骤,现简要说明制备低熔点聚合物涉及的改性机理和切片纺丝法所存在的关键技术难点。

2.1 低熔点聚合物制备

除了利用聚合物本身的低熔点特性,要降低聚合物的熔点,同时又尽可能不影响聚合物的可纺性,需对聚合物进行改性,常见的改性方法有共聚改性和共混改性。

为得到低熔点聚酰胺,可将2种以上的聚酰胺单体进行熔融共缩聚。由于聚酰胺的熔点与大分子链的侧边相互关系密切相关,即氢键指数越大,熔点越高,因此必须降低氢键指数,即破坏聚酰胺主链的结构规整性,降低大分子链间(-NH-)与(-CO-)间形成氢键的几率,从而减小酰胺键分子力的间隔,达到降低聚合物熔点的目的^[2]。以上述理论作为依据,一种方法是通过在主链上引入侧链或在酰胺基N原子上引入取代基,增加大分子的空间位阻,使分子链相互分开,形成径向的不规则性排布。第二种方法是使连接在酰胺基N原子上的H原子被其他基团所取代,减小极性键的作用。再者还可通过增加分子链中的亚甲基(-CH₂-)数目,减小氢键的排布密度,或在主链中添加

酯基(-COO-)、非共轭双键等柔性基团,来打乱分子间原本规则排列的氢键,使分子链间的作用力被大大削弱,导致在后续结晶过程中结晶度所需的长链段序列不能顺利发展,生成无定形聚合物,最终达到降低聚酰胺熔点的目的^[2]。

低熔点聚酯则可通过共聚和共混 2 种方法制得。从热力学上讲,线性聚合物的熔点与熔融焓变(ΔH)和熔融熵变(ΔS)关系如下:

$$T_m = \Delta H / \Delta S$$

ΔH 与分子间作用力的强弱有关,而 ΔS 与熔化后分子的混乱程度相关。显然,减少分子间作用力使 ΔH 减小或破坏分子链规整性使 ΔS 增大都能使聚合物的熔点降低。此外,从结晶的角度上考虑,结晶高聚物的熔点,取决于结晶程度及结晶形态的完整性,当分子链规整性好、结晶完善、堆砌紧密时,熔点就高;反之,当分子链的规整性遭到破坏,迫使结晶存在较多缺陷时,熔点就会降低。另外,若两种高聚物共混,一种为结晶高聚物,另一种为非晶物质或虽属结晶性但无法形成共晶的物质,所得结果也会使体系的熔点下降^[3]。

若通过共聚途径降低聚酯的熔点,根据日本专利的报道,可在聚合过程中添加第三组分和第四组分共聚,利用第三组份降低聚合物的熔点,第四组分改善高聚物的结晶性能。可供选择的第三组分有:脂肪族二元酸如己二酸、癸二酸及其酯类、芳香族二元酸(如邻苯二甲酸、间苯二甲酸及其酯类)、二元醇如丙二醇、丁二醇等^[2]。备选的第四组分则有己二醇、新戊二醇、聚乙二醇等。

除了共聚,还可通过共混法,在 PET 熔体中适量添加低分子助剂或其同系物,使混合体系的晶格出现明显缺陷,增加结晶的不完善性,从而降低聚合物的熔点。

2.2 低熔点纤维的制备

目前,熔融纺丝法是制得低熔点纤维的主要途径,和普通纤维相比,主要特点是聚合物的熔点低,对纺丝过程中各项工艺参数都需要作出相应的调整,对纺丝设备的要求也有所改变。

投料之前,在对原料切片进行烘干干燥时,由于聚合物的熔点低,软化点也随之降低,切片容易发粘结块,而且切片中的水分在高温下汽化容易形成气泡丝,直接造成纺丝断头和毛丝,不利于后续的纺丝。含水率高的切片在螺杆进料阶段容易导致环结阻料,直接中断纺丝的进行,因此,宜采用低温长时的方式,干燥

时控制温度在玻璃化温度和结晶温度之间缓慢升温,使切片有充分时间排除其表面和深层次的水分,并产生预结晶。然后在切片结晶之后,再迅速升温至烘料最高温度尽可能降低切片的含水率,减轻其对纺丝的不利影响^[4]。

若进行复合纺丝,两个组分复合的比例决定了纤维粘结性能的优劣。若皮层比例低,无法体现材料的特点,且在纺丝过程中易造成皮层破裂;若皮层过厚,会影响正常纺丝,使得纤维的物理、机械性能下降。根据应用要求,低熔点皮芯复合纤维的复合比一般在 50:50 左右^[5]。

在纺丝设备上,需对螺杆、组件、喷丝板等进行适应性改造,缓解低粘度熔体对纺丝的不良影响,如产生毛丝、气泡丝等,同时,利用配套的特殊油剂^[6]或卷绕辊与导丝辊直接拉伸的方式尽可能避免丝束间和单丝间的粘结。

3 国内外发展概况

从上世纪 70 年代末开始,低熔点纤维逐渐进入人们的视野,伴随着非织造布行业的飞速发展,越来越多的品种被开发出来满足多样化市场的需求。从最早的低熔点聚烯烃纤维,到低熔点聚酰胺纤维,再到低熔点聚酯纤维,经过数十年对产品的不断创新和改进,低熔点纤维材料品质得到充分的提升,应用领域不断拓宽,既实现了厂家降低能耗提高效率的需求,又满足了市场的各项需求,已在多个应用领域占有重要的一席之地。

3.1 国外发展概况

最早的低熔点纤维,是由日本室素(CHISSO)公司开发成功的聚烯烃复合纤维,商品名为“ES”,是一种以 PP 为芯,PE 为皮的低熔点复合纤维,于 1977 年实现工业化,室素公司是这一领域的先行者,几乎垄断了 PP/PE 和 PET/PE 纤维的市场^[3]。但是,聚乙烯的耐干洗性较差,难以满足当时的市场需求,因而开发了低熔点共聚酰胺纤维,起初研究的二元共聚酰胺如 PA6/PA66,由于熔点较高,使用时必须加入增塑剂,导致耐干洗性及熨烫变差而无法实用,所以又进一步开发了三元和四元共聚酰胺纤维如 PA6/612/12、PA6/66/610 等,利用这种多元共聚的方式,一方面较大幅度降低了聚酰胺的熔点,同时摒弃了增塑剂,使制品的耐干洗性和熨烫性得到显著的改善,从而获得较为广泛的应用^[7]。随着聚酯纤维的发展,日本 UNITIKA 公司首先成功地开发了“Melty”低熔点共聚酯产品,解决了

与聚酯纤维粘结的问题^[3]。到如今,各类低熔点纤维产品的进一步开发研究和市场应用都得到了长足的发展,尤其在非织造布生产过程中扮演着举足轻重的角色。

烯烃类低熔点纤维除了日本窒素的ES纤维,丹麦Danaklon公司作为以生产聚烯烃热熔纤维为主的生

产厂家,在引进窒素ES纤维技术的基础之上开发了自己的系列产品(见表1)。此外美国塞拉尼斯公司生产的Celbond系列聚烯烃类复合纤维(产品规格见表2),美国BASF公司开发的以PET为芯层,PE、PP为皮层的热熔粘合复合纤维(产品规格见表3)也具有一定的市场占有率^[8-9]。

表1 丹麦Danaklon公司的产品规格

类型	商品名	纤度/dtex	切段长度/mm	强度/cN·dtex ⁻¹	断裂伸长/%	比重/g·cm ⁻³	皮层熔点/℃
PP/PE	ES-E	1.5,2.0,3.0	40,50,60	0.02~0.04	70~150	0.93	130
PP/PE	ES-C	1.5,2.0,3.0	40,50,60	0.03~0.04	30~100	0.93	—
PP/PE	ES-低熔-E	2.0,3.0	40,50,60	0.02~0.04	70~150	0.93	125
PP/PE	ES-特-E	2.0,3.0	40,50,60	0.02~0.04	70~150	0.93	—
PP/PE	EA	1.5~2.0	6,12	0.02~0.04	150~250	0.93	—
PP/PE	AL-热-E	1.5,2.0,3.0	6,12	0.02~0.04	70~150	0.93	—
PP/PE	AL-热-C	1.5,2.0,3.0	6,12	0.03~0.04	30~100	0.93	—

表2 美国塞拉尼斯公司的产品规格

类型	商品名	纤度/dtex	切段长度/mm	强度/cN·dtex ⁻¹	伸长/%	比重/g·cm ⁻³	皮层熔点/℃
PET/烯烃	celbond	255	2	41	3.5	55	127
PET/烯烃	celbond	256	2	41	3.5	55	127
PET/烯烃	celbond	105	3	14	3.5	55	127
PET/共聚烯烃	celbond	106	3	14	3.5	55	127

表3 BASF公司的产品规格

类型	商品名	纤度/dtex	切段长度/mm	强度/cN·dtex ⁻¹	伸长/%	比重/g·cm ⁻³	皮层熔点/℃
PET/PE		1.7~10.0	25~152	0.03~0.04	30~50	1.15	125
PTT/PP		1.7~10.0	25~152	0.03~0.04	30~50	1.15	145

3.2 国内发展概况

相比于国外,国内低熔点纤维的发展起步较晚,且品种比较单一,在原料、技术和设备上与国际领先产品还有一定差距,目前国内的大部分产品还停留在开发阶段,在实现产业化的道路上还面临着诸多困难。

1980年起,总后军需装备研究所和天津市化学纤维研究所经过3年的努力共同开发了我国第一个专用低熔点粘结纤维——乙纶短纤维。由于当时我国在复合纺丝上的技术尚不成熟,生产复合型粘结纤维比较困难,故而使用国产聚乙烯树脂为原料进行普通的熔融纺丝,以单一组分的低熔点粘结纤维为生产路线^[10],经河南省纺织厅测试中心测定,纤维的各项指标见表4。

自1985年7月乙纶在湖南省常德化纤厂顺利投产以来,浙江、湖北、吉林等地的几十家絮片厂先后利用这种低熔点乙纶取代了正在使用的丙纶。在使用过程中,低熔点乙纶在节能、提高絮片质量、延长设备寿命、改善工作环境等方面都体现出明显的优势,为我国非织造布产业的发展提供了有力的支持。

表4 低熔点乙纶短纤维的物理性能表

品名	低熔点乙纶短纤维
纤度/dtex	2.53
断裂强度/cN·dtex ⁻¹	3.12
断裂伸长率/%	27
卷曲数/个·(25mm) ⁻¹	12
纤维长度/mm	38.9
超长纤维率/%	4.2
倍长纤维率	0
熔点/℃	123
热粘温度/℃	135~145

1991年,大连合成纤维研究所承担了“七五”国家重点攻关项目《低熔点纤维的研制》,开发了D₁₉₀和D₂₅₀两个型号的低熔点聚酯纤维。2种纤维分别为定向结晶纤维和非取向无结晶纤维,熔点在180~200℃。研发过程中,通过在聚合过程中添加2种改性组分,降低共聚酯熔点的同时改善其结晶性能。熔纺时,采取缩短升温温度区间,延长每一升温的保温时间等措施缓解或消除低熔点切片在干燥过程中出现的颗粒粘结。通过调整卷绕张力,满足了不同用途的特定需求,纺得的纤维单丝纤度分别为3.33 dtex(D₁₉₀)和

5.56 dtex(D₂₅₀)。探究了牵伸对低熔点纤维的强力、伸长及初始熔点的影响,针对低熔点纤维的特性,在纤维后处理时提高了烘干速率,保证了成品的含湿率。经过对各项技术的改进,大连合成纤维所研制的非取向无结晶低熔点纤维——D₂₅₀,质量基本符合热压阀电工绝缘非织造布的工艺要求,达到了国外同类产品的水平(表5),为我国后续引进制造电工绝缘聚酯非织造布提供了重要的原料来源,填补了我国在此类产品上的空白^[11]。

表5 大连研制 D₂₅₀与国外同类产品技术指标对比

指 标	纤度 /dtex	长度 /mm	相对强度 /cN·dtex ⁻¹	断裂伸长 /%	初熔点 /°C	熔点 /°C
试-1	3.98	38.0	1.5	317	204	252
试-2(a)	3.47	38.1	1.2	427	192	253
试-2(b)	5.67	38.5	1.1	551	192	
东丽公司	5.70	38.0	1.1	401	208	256
杜邦公司	3.00	38.0	2.2	98	201	223~227

4 应用开发

低熔点纤维的应用开发正日益受到全世界的重视,不仅在纺织业被广泛应用,在轻工业和汽车工业也很受欢迎。可用于亚高效过两次材料、西施材料、包装材料、纤维填充物、电池隔膜中的绝缘材料、汽车的顶部衬料、毡等;在土木工程上,用于片材、排水装置、覆盖材料、道路衬垫等;在卫生用品方面,作为口罩、绷带、手术衣的用料、布等的表面材料;在消费品领域,用于袋泡茶、湿面巾、粘贴药膏等易加工品,拖鞋、窗纸等家庭用品,墨笔芯、被子、筒型过滤器等成型品^[12]。

5 展望及建议

低熔点纤维在开发、产业化、产品多样化等阶段的发展在国外已经较为成熟,而国内这个领域的研究还面临诸多问题,要全面赶上国际水平仍需继续努力奋斗。一方面,我们可以借鉴国外的发展经验,引入进口原料和设备与国内的原料、设备进行对比研究,探究两者间存在的差异并对国产原料和设备进行针对性的改进,开发适合我国市场需求的系列产品;另一方面,也

可以抛开国外的产品路线,结合国内原料供应的特点就地取材,利用一些聚合物自身所具有的低熔点特性,顺应新材料发展的大趋势,开发一些全新品种如PBS、PES低熔点纤维,寻求不同的方式追赶该领域领先者的脚步。

作为一种新技术,低熔点纤维的发展也从侧面映射出世界非织造布工业发展的高速化和多元化,国内外的产品在质量、设备、工艺的水平上固然存在差距,但巨大的发展潜力即是我们奋斗的动力,我国对低熔点纤维的研究还任重道远。

参考文献:

- [1] 程晓敏,李万里.聚酰胺的共聚改性研究进展[J].化工时刊,2007,21(3):41-44.
- [2] 鲁 彬,林锡禧,于淑娟,等.织物用聚酰胺热熔胶粘剂[J].河北工学院学报,1983,(1):30-32.
- [3] 江海红,周亨近,毛志华,等.低熔点聚酯纤维[J].塑料加工应用,1998,(1):12-13.
- [4] 姚 峰,林生兵,瞿中凯,等.低熔点聚酯复合纺丝研究[J].合成纤维工业,2003,26(4):8-10.
- [5] 李志勇,钟淑芳,吴立衡,等.低熔点聚酯纤维的发展概况[J].纺织科学研究,2008,(4):32-33.
- [6] 徐德增,郭 静,蔡月芬.低熔点共聚酰胺纺丝油剂的研究[J].合成技术及应用,1995,10(4):6-8.
- [7] 王显楼.低熔点热融粘结纤维[J].合成纤维,1990,(4):40-47.
- [8] Nonwovens Industry. A Guide to Fibers for Nonwovens [EB/OL].(1991-06-01).[2016-06-10].<http://www.thefreelibrary.com/A+guide+to+fibers+for+nonwovens.-a010924285>.
- [9] 宋 青,汪乐江,李 琳.热熔粘合复合纤维[J].纺织科学研究,1994,(4):34-36.
- [10] 傅建靖,尚家鹏,傅淑芬.低熔点粘结纤维——乙纶及其用途[J].合成纤维,1987,(4):59-60.
- [11] 王连贤,王国衡.非织造布原料——低熔点聚酯纤维的研制[J].聚酯工业,1991,(Z1):25-32.
- [12] 王 兰,王 海.用于热粘非织造布的PE/PP复合纤维[J].非织造布,1994,(2):17-19.

Research Progress of Low Melting Fiber

CHEN Jia-yue^{1,2}, ZHANG Bei-bo¹, WANG Hua^{1,2}, CHEN Li-ping^{1,2}, QIN Jun^{1,2}, YUE Hai-sheng^{1,2}

(1.Sichuan Institute of Textile Science, Chengdu 610072, China;

2.High-tech Organic Fibers Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610072, China)

Abstract: In the field of non-woven fabric production, low melting fiber was an important raw material of thermal bonding process. The definition, action mechanism, forming progress, development status and application development of LMF (Low Melting Fiber) at home and abroad were introduced. The development prospects were proposed.

Key words: low melting fiber; thermal bonding; copolyester; copolyamide; composite spinning