



耐高温相变蜡/聚丙烯功能粒子的拉伸流变性能

魏海江¹, 江力², 张顺花¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 浙江恒澜科技有限公司, 杭州 311200)

摘要: 为探究耐高温相变蜡(PC-WAX)改性聚丙烯(PP)的可纺性和加工性能, 采用双螺杆挤出机熔融共混制备 PC-WAX/PP 共混物, 借助双柱毛细管流变仪和 Haul-off 牵伸装置对 PC-WAX/PP 功能粒子的拉伸流变性能及热稳定性进行测试分析。结果表明: PC-WAX/PP 试样为拉伸变稀型流体。试样拉伸应力与拉伸黏度随温度的升高而降低; 增大拉伸应变速率有利于降低试样的拉伸黏度与拉伸流动活化能; PC-WAX 会减弱试样的流动阻力, 试样的拉伸应力、拉伸黏度与拉伸流动活化能随着添加剂含量的增大而减小, 在 180 °C, 52.62 s⁻¹ 的拉伸应变速率下, 20% 质量分数 PC-WAX/PP 试样的拉伸应力、拉伸黏度与拉伸流动活化能较纯 PP 分别下降了 60.9%、48.2% 与 20.6%。PC-WAX 的加入对 PP 的热稳定性没有影响, 但会使得 PP 的拉伸比与熔体强度发生一定程度的下降。实验结果对相变功能改性聚丙烯的熔体纺丝工艺制定和优化具有一定的参考价值。

关键词: 相变蜡; 聚丙烯; 共混改性; 拉伸流变; 可纺性

中图分类号: TB 33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0586-06

Extensional rheological properties of heat-resistant phase change wax/polypropylene functional particles

WEI Haijiang¹, JIANG Li², ZHANG Shunhua¹

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Henglan Technology Co., LTD., Hangzhou 311200, China)

Abstract: In order to study the spinnability and processing performance of polypropylene (PP) functional particles modified by heat-resistant phase change wax (PC-WAX), PC-WAX/PP blends were prepared by melt blending with twin-screw extruder. The twin-bore capillary rheometer and Haul-off drafting equipment were used to analyze extensional rheological properties and thermal stability of PC-WAX/PP functional particles. The results showed that the PC-WAX/PP samples belonged to extensional thinning-type fluid. And the extensional stress and viscosity of samples decreased with the increase of temperature. Increasing the extensional strain rate was beneficial to decrease the extensional viscosity and extensional flowing activation energy of samples. PC-WAX would reduce the flow resistance of samples, and the extensional stress, extensional viscosity and extensional flow activation energy of samples reduced with the rise of additive content. Under the extensional stress rate of 52.62 s⁻¹, 180 °C, the extensional stress, extensional viscosity and extensional flow activation energy of samples with 20% mass fraction of PC-WAX decreased by 60.9%, 48.2% and 20.6% respectively compared with the pure PP. The addition of PC-WAX had no influence on the thermal stability of PP, but it would reduce the tensile ratio of PP

收稿日期: 2019-01-23 网络出版日期: 2019-03-30

基金项目: 浙江省国际科技合作双边产业联合研发项目 (2019C54003)

作者简介: 魏海江 (1994-), 男, 山西朔州人, 硕士研究生, 主要从事新纤维材料及功能性纤维材料方面的研究。

通信作者: 张顺花, E-mail: zshhzj@zstu.edu.cn

and the strength of melt to a certain extent. The experimental results have reference value for the formulation and optimization of melt spinning process of PP modified by phase transformation function.

Key words: phase change wax; polypropylene; blending modification; extensional rheology; spinnability

0 引言

随着社会经济的发展和人们生活水平的提高,人们对纺织品的功能提出了更多的需求,功能性纺织品正受到越来越多的人青睐,拓展纺织品的功能已成为纺织领域的大势所趋^[1-2]。聚丙烯(PP)是一种来源广泛、机械性能优异、化学稳定性好的热塑性树脂,在化学纤维领域占据着重要位置^[3-4],是四大合成纤维之一。为了加强聚丙烯纤维的应用性能,增加其功能性,拓宽其应用范围,国内外学者对聚丙烯改性做了大量的研究,但都集中在赋予其生物降解、阻燃、抗菌、抗紫外、抗静电等性能,对其智能调温改性的研究报道并不多^[5-6]。石蜡是一种相变潜热高、热稳定性优异、来源广泛、价格便宜的固-液相变材料,在储能调温纤维领域正被广泛研究^[7-8]。但大多数石蜡热分解温度低,加热到 150 °C 前就会大量挥发^[9-10],不能经受熔体纺丝的高温,目前通常采用湿法纺丝方法制备石蜡改性纤维(储能调温纤维)。与熔融纺丝相比较,湿法纺丝成本高、纺丝速度低,且会造成环境污染^[11]。本课题组已制备出一种热挥发温度大于 200 °C 的耐高温相变蜡(PC-WAX)^[12],并用熔体纺丝方法,制备 PC-WAX/PP 储能调温纤维,既可解决湿纺制备相变纤维的弊端,又可扩大聚丙烯纤维应用范围。

在熔融纺丝过程中,熔体从喷丝孔出来后的纺丝成型过程属于单轴拉伸流动,是纤维成型加工过程中的重要形式,拉伸流变性能对材料的加工工艺过程和成品的性能有着重大的影响。在成纤聚合物中加入改性剂会使聚合物流体的流变性能发生变化,进而对成纤聚合物的可纺性产生巨大的影响^[13]。目前在纤维领域,与相变材料改性粒子拉伸流变行为与加工条件相关的研究未见报道。因此,本文主要研究了 PC-WAX/PP 共混物的拉伸流变行为,重点研究了拉伸应变速率、温度、PC-WAX 质量分数对 PP 熔体流动曲线、拉伸应力、拉伸黏度、拉伸流动活化能、拉伸强度与热降解性的影响,以期 PC-WAX/PP 共混物的熔融加工工艺过程提供一定的理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

PP 树脂:熔融指数为 25 g/10 min,浙江绍兴三园石化有限公司;PC-WAX:实验室自制,相变温度为 28 °C 与 22 °C,热挥发温度大于 200 °C。

1.2 试样 PC-WAX/PP 的制备

将 PC-WAX 与 PP 树脂分别称量,按比例混合均匀制成 PC-WAX 质量分数分别为 5%、10%、15% 与 20% 的混合料,将混合料通过 TSE-30 A 型双螺杆挤出机(熔融温度为 180~205 °C,挤出温度为 175 °C)熔融混合挤出、经切粒机切割得到不同质量分数 PC-WAX 的功能粒子,具体质量配比见表 1。

表 1 PC-WAX/PP 试样的质量配比

样品 编号	质量分数/%	
	PP	PC-WAX
1#	100	0
2#	95	5
3#	90	10
4#	85	15
5#	80	20

1.3 测试方法

1.3.1 拉伸流变测试

采用 RH7 型双柱毛细管流变仪(英国 Rosand 公司)对试样的拉伸流变性能进行测试分析,试样装入料筒经两次预压(0.3 MPa)和两次预热(10 min)后开始流变测试。测试温度为 175、180 °C 与 185 °C,毛细管直径为 0.5 mm,长径比为 16。

入口效应是指熔体流入毛细管入口处发生流线收敛流动的现象,在流线收敛处存在着拉伸流动,Cogswell 提出利用毛细管流变仪入口效应产生的拉伸流动来间接测定熔体单轴拉伸黏度。对于幂律流体,平均拉伸应力 σ_e 、平均拉伸应变速率 $\dot{\epsilon}$ 、拉伸黏度 η_e 与拉伸流动活化能 E_{η_e} 的计算公式分别为:

$$\sigma_e = \frac{3}{8}(n+1)\Delta P_0 \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon} = 4\eta_a \frac{\dot{\gamma}^2}{3(n+1)\Delta P_0} \quad (2)$$

$$\eta_e = 9(n+1)^2 \frac{\Delta P_0^2}{32\eta_a \dot{\gamma}^2} \quad (3)$$

$$\lg \eta_e = \frac{E_{\eta_e}}{2.303RT} + \lg A \quad (4)$$

式中: n 为非牛顿指数; η_e 为剪切黏度; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; ΔP_0 为入口压力差; A 为物理常数; R 为气体常数。

1.3.2 熔体拉伸测试

采用毛细管流变仪结合 Haul-off 装置对试样进行测试分析。试样装入料筒后经两次预压(0.3 MPa)与两次预热(10 min)后以恒定速率从毛细管被挤出,熔体丝绕过天平上的导辊,由牵引辊通过程序化设定速率牵伸,直到熔体丝断开,拉伸测量过程是近似的等温单轴拉伸过程,采集实验过程数据。牵伸距离为 500.0 mm,毛细管直径为 1.0 mm,长径比为 16。

1.3.3 热降解流变测试

采用毛细管流变仪对纯 PP 与 20% 质量分数 PC-WAX 共混物进行降解流变实验。将试样装入料筒,经过两次预压(0.3 MPa)与两次预热(10 min)后,分别在 20、40 min 和 60 min 时开始实验,温度为 180 °C,毛细管直径为 0.5 mm,长径比为 16。

2 结果与讨论

2.1 试样的拉伸流动类型

图 1 为 180 °C 下试样拉伸黏度与拉伸应力的关系,可以看出,试样拉伸黏度随着拉伸应力的增大而近乎呈线性减小,均表现出拉伸变稀效应,说明 PC-WAX 的加入没有改变 PP 的流动类型,但可降低 PP 流体的拉伸黏度,且随着添加剂质量分数的增加,试样的拉伸黏度明显减小。这是因为 PC-WAX 起到了增塑剂的作用,它可以增大分子链之间的间距,减少分子链间相互作用力^[14]。

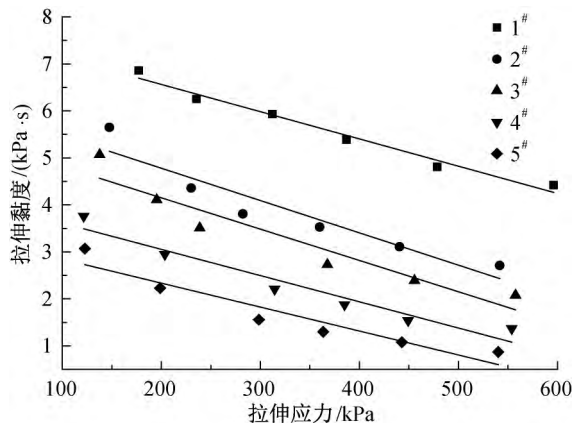


图 1 180 °C 下试样拉伸黏度与拉伸应力的关系

2.2 拉伸应变速率对试样拉伸应力与拉伸黏度的影响

图 2 表示 180 °C 下试样拉伸应变速率对拉伸应力和拉伸黏度的影响,由图可见,不同质量分数添加剂试样拉伸应力与拉伸黏度随拉伸应变速率的变化是一致的,均表现为随着 $\dot{\epsilon}$ 的增大, σ_e 逐渐增大, η_e 逐渐下降。这是因为 $\dot{\epsilon}$ 对 η_e 具有双重影响,随着 $\dot{\epsilon}$ 的增大,一方面,大分子链会发生解缠结,使得缠结点密度下降,导致 η_e 减小;另一方面,大分子链会发生伸展并沿流动方向取向,导致 η_e 增大。由图 2 可知在所研究的 $\dot{\epsilon}$ 范围内,熔体内部还是以大分子链的解缠结为主,宏观表现为随着 $\dot{\epsilon}$ 的增大, η_e 逐渐下降。同时,在相同的 $\dot{\epsilon}$ 下,添加了 PC-WAX 的试样 σ_e 与 η_e 较纯 PP 有明显的下降,且含量越高, σ_e 与 η_e 较纯 PP 的下降幅度越大。当 $\dot{\epsilon}$ 为 52.62 s⁻¹ 时,20% 质量分数 PC-WAX 试样 σ_e 与 η_e 较纯 PP 分别下降了 60.9% 与 48.2%。由图 2 可知,添加 PC-WAX 的共混物其拉伸应力与拉伸黏度均比纯 PP 的低,适当的添加 PC-WAX 可降低拉伸黏度,降低 PP

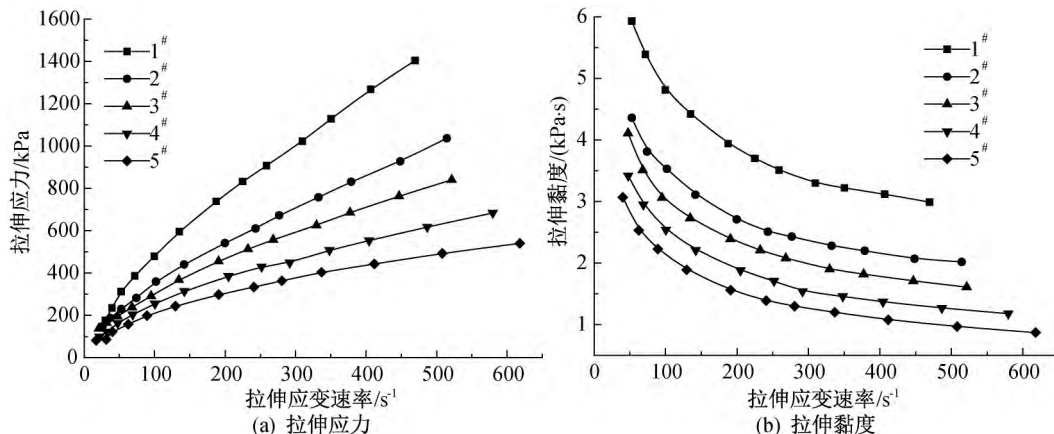


图 2 180 °C 下试样拉伸应变速率对拉伸应力和拉伸黏度的影响

流体的拉伸应力。由图 2(b)可见,当 $\dot{\epsilon}$ 低于 200 s^{-1} 时,试样 η_e 下降速度较快,表明此时试样 η_e 对 $\dot{\epsilon}$ 有着较强的敏感性,当 $\dot{\epsilon}$ 高于 400 s^{-1} 时, η_e 的变化趋于平缓。

2.3 温度对试样拉伸性能的影响

图 3 为温度对试样拉伸黏度的影响曲线,1[#] 为纯 PP,4[#] 为 15% PC-WAX/PP 共混物试样,可见,试样的拉伸黏度均随着温度的升高而下降,这是由于温度升高,分子无规则运动加剧,分子间距增大,链段更易于移动。但两者下降的幅度不一样,当拉伸应变速率为 304.03 s^{-1} 时,温度从 175°C 升至 185°C ,1[#] 试样的拉伸黏度下降了 31.4%,而 4[#] 样拉伸黏度下降了 22.0%,说明 PC-WAX 的加入使拉伸黏度对温度的敏感性在降低,这有利于纺丝成型的顺利进行。

2.4 试样的拉伸流动活化能

高聚物流体的拉伸流动活化能是拉伸黏度对温度敏感程度的度量,拉伸流动活化能越大,则温度对

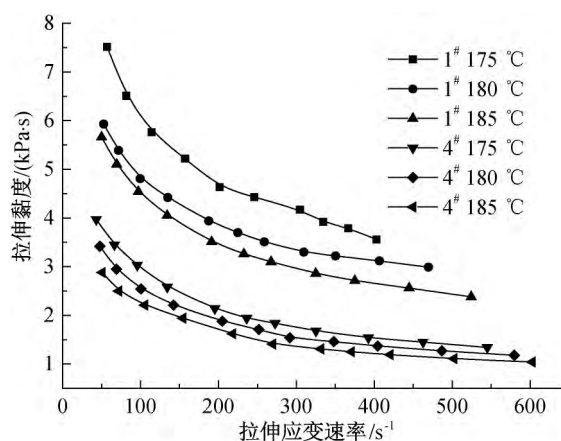


图 3 温度对试样拉伸黏度的影响

拉伸黏度的影响越大。图 4 为根据 Arrhenius 方程 (4) 反映出的在不同拉伸应变速率下 PC-WAX 质量分数对试样拉伸流动活化能的影响曲线,根据回归直线斜率可求得试样在不同拉伸应变速率下对应的拉伸流动活化能,结果列于表 2。

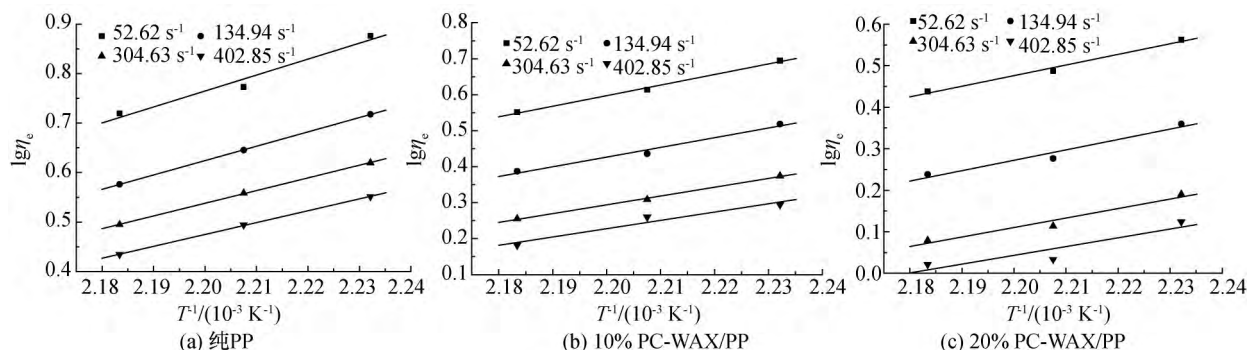


图 4 不同拉伸应变速率下 PC-WAX 质量分数对试样拉伸流动活化能的影响

表 2 不同拉伸应变速率下试样的
拉伸流动活化能

试样 编号	拉伸应变速率/ s^{-1}				kJ/mol
	52.62	134.94	304.63	402.85	
1 [#]	61.71	55.53	49.08	45.92	
3 [#]	56.27	51.56	46.80	44.18	
5 [#]	48.97	47.91	43.73	40.44	

由图 4 与表 2 可知,不同拉伸应变速率下试样回归方程的线性相关性良好,随着拉伸应变速率的增大,试样拉伸流动活化能均在减小,1[#]、3[#] 与 5[#] 样在 402.85 s^{-1} 时的拉伸流动活化能较 56.62 s^{-1} 分别下降了 25.6%、21.5% 与 17.4%,这表明拉伸应变速率的增大使得拉伸黏度对温度的敏感性在降低。同时在相同的拉伸应变速率下,添加剂含量越高,试样拉伸流动活化能越小,当拉伸应变速率为 52.62 s^{-1} 时,3[#] 与 5[#] 试样拉伸流动活化能较 1[#] 样

分别下降了 8.8% 和 20.6%,这表明 PC-WAX 的加入会降低拉伸黏度对温度的敏感性,且含量越高,降低效应越明显。

2.5 试样的热降解性

将试样置于 180°C 的炉膛中进行加热,测试不同加热时间下的流体的拉伸流变性能,分析加热时间对流体拉伸黏度的影响,其结果如图 5 所示。可见,在测试温度条件下,在同一拉伸应变速率下试样的拉伸黏度基本不变,流动曲线基本重合。对比图 5 中的 (a) 和 (b) 图,随着加热时间的延长,相同的拉伸应变速率下 1[#] 试样拉伸黏度没什么变化,无热降解行为,而 5[#] 试样在低拉伸应变速率下黏度会有稍稍下降,随着拉伸应变速率的增大,加热时间 60 min 的拉伸黏度与 20 min 时基本一样,说明 PC-WAX 的加入,不影响 PP 的热降解性能,试样仍具有很好的热稳定性。

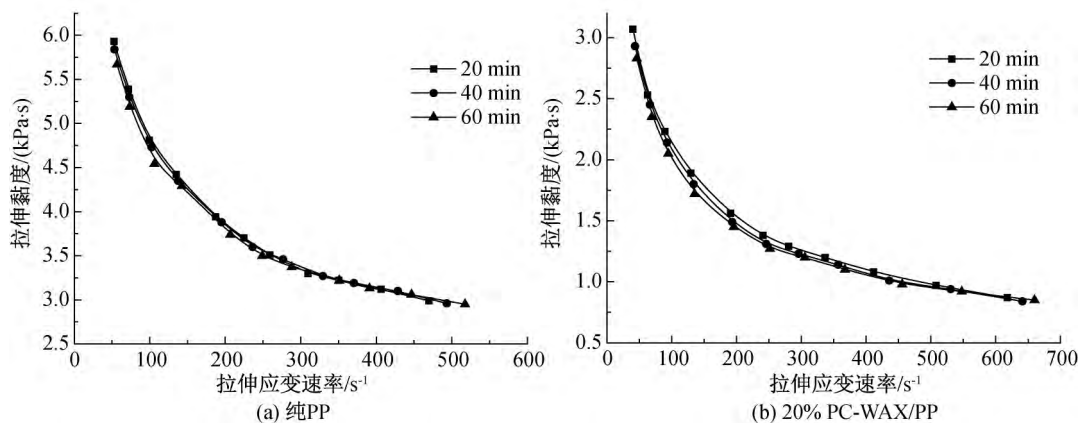


图5 180 °C下加热时间对试样拉伸黏度的影响

2.6 挤出细流的拉伸性能

将试样置于 180 °C 的料筒中进行加热,加热时间为 10 min,以 1 m/min 的速度从毛细管被挤出,采用流变仪 Haul-off 装置,测试流体程序化设定的拉伸速度(10~200 m/min)与对应的拉伸力,做关系曲线,结果如图 6 所示。从图 6 中可见,当拉伸速率低于 30 m/min,试样拉伸力随着拉伸速度的增大而明显升高,随后拉伸力变化趋于平缓,之后当熔体拉伸速度超过某一个临界值后,熔体丝开始不稳定的抖动,拉伸力开始周期性涨落,发生拉伸共振现象,直到熔体丝断裂。1[#] 与 3[#] 试样分别在 120 m/min 与 85 m/min 时熔体丝断裂,熔体强度分别为 1.40 cN 与 0.63 cN,说明 PC-WAX 的加入使得 PP 的拉伸比与熔体强度发生一定程度的下降。此外,从拉伸力与拉伸速度的关系分析,在熔体纺丝过程中,应严格控制拉伸速度与拉伸比。

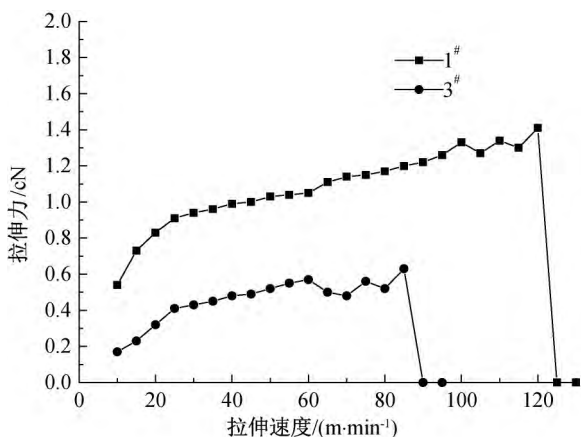


图6 180 °C下试样拉伸力与拉伸速度的关系曲线

3 结论

本文采用耐高温相变蜡 PC-WAX 对 PP 进行共混改性,利用双柱毛细管流变仪及 Haul-off 牵伸

装置对试样的拉伸流变性能及热稳定性进行测试分析,主要研究结论如下:

a) PC-WAX/PP 试样属于拉伸变稀型流体,PC-WAX 不改变 PP 流动类型,试样拉伸应力与拉伸黏度随温度的升高而降低;试样的拉伸黏度与拉伸流动活化能随拉伸应变速率的提高而减小;PC-WAX 具有增塑作用,会降低熔体的流动阻力,随着添加剂质量分数的增多,熔体的拉伸应力、拉伸黏度与拉伸流动活化能逐渐减小。

b) 热降解流变实验表明试样具有良好的热稳定性,PC-WAX 的加入对 PP 的热稳定性没有影响。

c) 熔体单轴拉伸试验表明试样具有良好的拉伸性能,但 PC-WAX 的加入使得 PP 的拉伸比与熔体强度出现一定程度的下降,应合理控制纺丝工艺,防止出现拉伸共振现象,保证熔体挤出成型的稳定性。

参考文献:

- [1] Lu X M, Sun Y T, Chen Z, et al. A multi-functional textile that combines self-cleaning, water-proofing and VO₂-based temperature-responsive thermoregulating [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 159: 102-111.
- [2] 林启松, 江力, 汪凯, 等. 新型改性聚酯的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(8): 22-26.
- [3] 张如心, 张顺花, 杨勉. 壳聚糖/聚丙烯共混熔体的剪切流变性能[J]. 现代纺织技术, 2016, 24(5): 1-4.
- [4] 汪凯, 张顺花, 林启松. 超高分子量聚乙烯/聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学研究[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(4): 429-435.
- [5] Chen X L, Wang W D, Jiao C M. Para-aramid fiber modified by melamine polyphosphate and its flame retardancy on thermoplastic polyurethane elastomer[J]. RSC Advances, 2017, 7(84): 53172-53180.
- [6] Ren Y, Ding Z R, Wang C X, et al. Influence of DBD

- plasma pretreatment on the deposition of chitosan onto UHMWPE fiber surfaces for improvement of adhesion and dyeing properties [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1571-1579.
- [7] Karaipekli A, Bicer A, Sari A, et al. Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 134: 373-381.
- [8] Zhang P, Meng Z N, Zhu H, et al. Melting heat transfer characteristics of a composite phase change material fabricated by paraffin and metal foam [J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 1971-1983.
- [9] Konuklu Y, Paksoy O H, Unal M. Nanoencapsulation of n-alkanes with poly(styrene-co-ethylacrylate) shells for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2015, 150:335-340.
- [10] Fang Y T, Wei H, Liang X H, et al. Preparation and thermal performance of silica/n-tetradecane microencapsulated phase change material for cold energy storage[J]. *Energy and Fuels*, 2016, 30(11): 9652-9657.
- [11] 夏维, 陈立军, 赵杰, 等. 皮芯型复合储能调温聚酰胺 6 纤维的制备与表征[J]. *纺织学报*, 2018, 39(4): 1-8.
- [12] Zhang G Q, Cai C W, Zhu G C, et al. Preparation and properties of high thermo stability phase — change material microcapsules[C]// Yi L, Ling G, Wei L X. The 11th Textile Bioengineering and Informatics Symposium. Manchester: Textile Bioengineering and Informatics Society, 2018: 840-847.
- [13] 毛雄亮, 张顺花, 郁萍华, 等. PA6/Mica 共混物流变性能的研究[J]. *现代纺织技术*, 2015, 23(5):1-3.
- [14] 沈新元. 高分子材料加工原理[M]. 北京:中国纺织出版社, 2014: 87-88.

(责任编辑:刘国金)