

铋粉对 PP 熔融流变性能及成纤性能的影响

万星辰¹ 石 敏¹ 王 红² 杨 涛¹ 潘刚伟¹ 吴绥菊¹ 姚理荣^{1*}

(1.南通大学纺织服装学院,南通 226019;2.安徽省产品质量监督检验研究院,合肥 230051)

摘 要 采用熔融共混法制备铋/聚丙烯共混材料(Bi/PP),利用旋转流变仪对其熔融流变特性进行测试分析。再通过熔融纺丝法制备初生纤维,采用扫描电镜、单纤维强力仪等对初生纤维的结构及性能进行表征。研究表明:共混材料表现非牛顿流体特性;共混材料的表观黏度与温度及剪切速率呈负相关;相同温度下,随铋粉含量增加,共混物的表观黏度也相应上升,铋粉在 PP 基体中的分散性较好但团聚增多,初生纤维内部孔隙结构增多,力学性能有所降低。

关键词 铋,聚丙烯,共混,流变,复合纤维

Influence of Bi powder on melt rheological and fiber forming properties of PP

Wan Xingchen¹ Shi Min¹ Wang Hong² Yang Tao¹ Pan Gangwei¹ Wu Suiju¹ Yao Lirong¹

(1.School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019;
2.Anhui Product Quality Supervision and Inspection Institute, Hefei 230051)

Abstract Bismuth (Bi)/polypropylene (PP) blends were prepared by melt blending, and its melt rheological properties were investigated by rotational rheometer. The structure and properties of as-spun fibers were characterized by scanning electron microscopy and fiber strength tester. The results showed that Bi/PP exhibited non-newtonian fluid properties. The apparent viscosity of Bi/PP was negatively correlated with temperature and shear rate. At the same temperature, the apparent viscosity of the blend increased with the increase of Bi powder, but its agglomeration increased. Although Bi powder had good dispersibility in PP matrix. Moreover, the internal pore structure of as-spun fiber increased with the increase of Bi powder, resulting in decreased mechanical properties.

Key words bismuth, polypropylene, blending, rheology, composite fiber

非铅重金属铋(Bi)对人体和环境友好,对 X 和 γ 射线具有优异的阻隔和屏蔽效果。聚丙烯(PP)纤维具有无毒、熔点低、耐磨、耐酸碱性好且质轻等一系列优良特性^[1],与铋结合制备辐射防护材料时,兼具优异服用和射线屏蔽性能^[2-3]。

传统防护材料一般选用树脂/纳米铅和树脂/纳米硫酸铅等复合材料,但铅对介于 40k~88keV 射线的能量吸收较差且毒性大^[4-6]。目前主要采用高填充的防辐射功能填料共混橡胶制成无铅射线屏蔽材料^[7-9],但这种防护材料存在透气性差、力学性能低、需要硫化加工、不易制备轻薄制品等缺点。李雪莲、谷春燕等^[10-11]采用稀土氧化镧制备防护纤维,但纤维中氧化镧分布均匀性较差,导致屏蔽弱区增多。

齐鲁等^[12-14]采用自制固体屏蔽剂填充 PP 制备防 X 射线纤维,但自制屏蔽剂粒径较大,纤维内部空洞、孔隙等结构缺陷严重。目前采用重金属单质粉末与热塑性树脂 PP 共混纺丝的研究较少,主要是由于重金属粉末密度大,其与高聚物间两相界面结合较差,纺丝难度大,纺丝工艺要求高。采用单质铋粉作为射线屏蔽剂与 PP 纺丝制备防护材料更是鲜有报道。

本研究以小粒径铋粉(平均粒径 1 μ m)作为屏蔽材料,弹性纤维级 PP 为基材,采用熔融机械共混挤出工艺,制备不同金属粉末含量的 Bi/PP 共混纤维。研究铋粉含量对共混材料流变特性及初生纤维性能的影响,为功能性防护纤维及材料制备提供指导。

基金项目:国家重点研发计划“防辐射纺织材料及装备的设计、制备及评价”(2018YFC0810301);江苏省研究生科研与实践创新计划项目“无铅轻质 X 射线防护材料的制备及性能研究”(KYCX18-2429)

作者简介:万星辰(1994-),女,硕士研究生,主要从事功能性纺织品材料开发研究。

联系人:姚理荣(1981-),男,教授,工学博士,主要研究方向为功能性纳米材料的应用与研究。

1 实验部分

1.1 原料与设备

透明高弹级 PP, 埃克森美孚; 铋粉(平均粒径 $1\mu\text{m}$, 纯度 99.9%), 安徽科润纳米科技有限公司。

电子天平(HZT-A1000 型), 凯丰集团有限公司; 电热鼓风干燥箱(JC101 型), 上海成顺仪器仪表有限公司; 微型熔融纺丝试验机, 上海新硕精密机械有限公司; 实验用微型双螺杆熔融挤出机(WLG10G)、旋转流变仪(Anton Paar MCR 102 型)、扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6510 型)和电子单纤维强力仪(LLY-06B/PC 型)均为进口仪器。

1.2 试样制备

1.2.1 Bi/PP 共混材料的制备

采用全造粒法制备共混材料: 混料前将纯 PP 母粒在 40°C 的烘箱中干燥 30min, 然后将铋粉与干燥好的 PP 母粒依次加入螺杆挤出机喂料口, 挤出的复合熔体在空气中冷却脆断造粒。挤出温度为 100°C , 螺杆转速为 15r/min。铋粉质量分数分别为 0%、20%、30%、40%、50%、60%, 所制备的共混物分别记为 0% Bi/PP、20% Bi/PP、30% Bi/PP、40% Bi/PP、50% Bi/PP、60% Bi/PP。

1.2.2 Bi/PP 复合纤维的制备

纺丝前将上述所造共混粒子放入 40°C 的烘箱中干燥 30min, 然后将干燥好的共混粒子加入螺杆挤出机喂料口, 挤出熔体经牵伸卷绕装置拉伸制成复合纤维。螺杆区温度 100°C , 螺杆转速 20r/min, 喷丝孔温度 85°C , 喷丝孔孔径 2mm, 卷绕速度 150r/min, 空气中冷却成纤。

1.3 性能测试

将 Bi/PP 共混物于 40°C 下干燥 30min。采用旋转流变仪于氮气保护下测定其流变性能, 温度分别为 90°C 、 100°C 、 110°C , 剪切速率为 $0.1\sim 100\text{s}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜对试样喷金进行形貌表征。采用电子单纤维强力仪进行拉伸性能测试, 夹持距离 10mm, 拉伸速度 20mm/min, 预加张力 0.2cN, 每种样品测 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 流变性能研究

2.1.1 共混熔体流动类型分析

非牛顿流体指数(n)用来判断共混物熔体偏离牛顿流体的程度。随剪切速率的增加, n 值越小, 共混物表观黏度下降的速率越快^[15]。非牛顿指数与

高分子聚合物的可纺性具有一定的相关性, 其公式见式(1)。

$$n = \frac{d \lg \sigma}{d \lg \dot{\gamma}} \quad (1)$$

式中, n 为非牛顿指数; σ 为剪切应力, Pa; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} 。

以不同温度下 30% Bi/PP 共混物的 $\lg \sigma$ 与 $\lg \dot{\gamma}$ 关系为例, 其曲线如图 1 所示, 图中 $\lg \sigma$ 与 $\lg \dot{\gamma}$ 关系曲线的斜率为即非牛顿指数。由图可知, 随温度的升高, 共混熔体的非牛顿指数增大, 熔体流动特性越来越接近牛顿流体, 表明其可纺性提高。

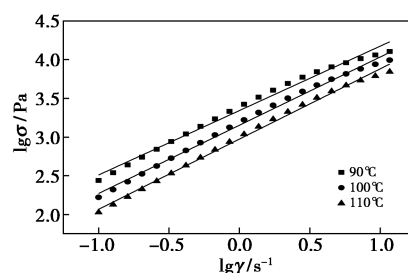


图 1 不同温度下 30% Bi/PP 共混物的 $\lg \sigma$ 与 $\lg \dot{\gamma}$ 的关系曲线

各铋粉含量试样的非牛顿指数与温度的关系如图 2 所示, 由图可知, 铋粉含量对 Bi/PP 共混物的非牛顿指数基本无影响, 其中 100°C 下 30% Bi/PP 共混物的可纺性相对较好。共混物的非牛顿指数随温度的升高而增大, 且 n 值均小于 1, 表明铋粉的加入没有改变 PP 的流动类型, 共混物仍属假性流体。但共混物的流动性随温度升高而增大, 使其流动特性越来越靠近牛顿流体, 可纺性提高。这是由于随温度的升高, 共混熔体分子链段间的活动能力增强, 从而减弱了分子间的相互作用, 使共混物熔体的流动性增强, 非牛顿性降低, n 值增加^[16]。

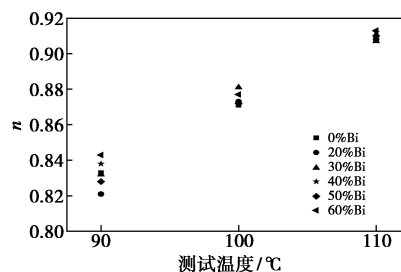


图 2 不同温度下不同 Bi/PP 共混物的非牛顿指数

2.1.2 剪切速率对共混熔体流变性能影响分析

在熔融温度为 100°C 下, 不同铋粉含量的 Bi/PP 共混物流变曲线如图 3 所示。由图可见, 共混物的表观黏度随铋粉含量的增大而增大, 随剪切速率的增大而减小, 表明共混物属于切力变稀的非牛顿流

体^[17-18]。这是由于铋粉为不可变形的固体颗粒,流动性差,将其加入PP中后,每个铋粉颗粒表面可以粘附多条分子链^[19],在分子链间形成缠结点,从而阻碍分子链的滑动和相对运动,导致体系黏度增大。随铋粉含量增加,铋粉颗粒与PP大分子链间的缠结点增多,从而导致流动阻力增大,表观黏度增加。

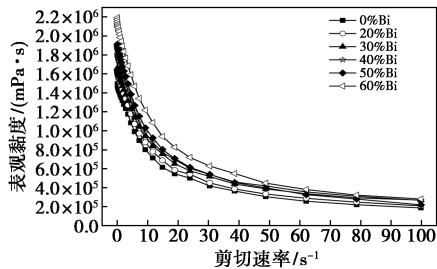


图3 不同铋粉含量的Bi/PP共混物的流变曲线

图3还显示,随剪切速率的增大,熔体表观黏度先急速下降后逐渐趋于稳定。这是由于随剪切速率增大,长分子链偏离平衡构象,分子链间缠结点解开的速率先变大后减小。低剪切速率易于填料与基体混合充分,高剪切速率对高聚物的剪切效果好,但剪切速率持续增大会引起弹性湍流,破坏聚合物结构。因此,在熔融共混时要选择合适的熔体挤出速率。

2.1.3 温度对共混熔体流变性能影响分析

30% Bi/PP共混物在不同温度下的流变曲线如图4所示,由图可见,相同剪切速率下,共混物表观黏度随温度升高而降低。这是由于随温度的升高,体系供给共混物分子链的能量增多,分子链间的相互作用减弱,活动能力增强,最终导致共混物流动性增大。

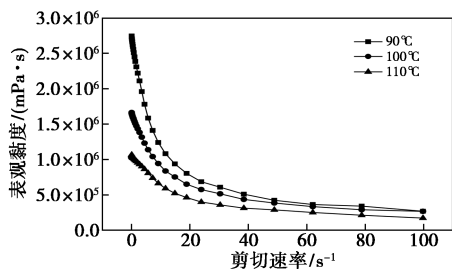


图4 30% Bi/PP共混物不同温度下的流变曲线

2.1.4 共混熔体的粘流活化能测算

共混熔体的表观黏度随温度的变化规律服从Arrhenius方程,如公式(2)所示。

$$\eta_a = A_{\text{exp}} \left(\frac{\Delta E_{\eta}}{RT} \right) \quad (2)$$

公式(2)两边取对数得公式(3)。

$$\ln \eta_a = \ln A + \frac{\Delta E_{\eta}}{RT} \quad (3)$$

式中, η_a 为表观黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; ΔE_{η} 为表观粘流活化能, kJ/mol ; A 为常数; R 为气体常数; T 为绝

对温度, K 。

根据 $\ln \eta_a$ 与 $1/T$ 的关系曲线的斜率,可以求出各剪切速率下的 ΔE_{η} ,结果见表1。

表1 不同剪切速率下30% Bi/PP共混物的表观粘流活化能

$\dot{\gamma}/\text{s}^{-1}$	14.9	23.9	38.5	62.0
$\Delta E_{\eta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	33.597	30.834	27.770	21.028

由表1可知,随剪切速率的增大,Bi/PP共混物的 ΔE_{η} 逐渐减小,表明剪切速率越大,熔体流动性越好,也表明Bi/PP共混熔体黏度对温度变化的敏感程度随剪切速率的增大而降低。PP的 ΔE_{η} 的参考范围为 $42\text{kJ} \sim 50\text{kJ/mol}$,由表还可知,Bi/PP共混熔体的 ΔE_{η} 较低,表明熔体黏度对温度的敏感度较低,在熔融纺丝过程中较小的温度变化不会引起共混熔体表观黏度的明显波动,有利于成丝的稳定。

2.1.5 共混熔体的结构黏度指数测算

结构黏度指数($\Delta \eta$)表示共混熔体的结构化程度。 $\Delta \eta$ 越大,聚物流体的结构化程度越大,可加工性越差。切力变稀型非牛顿流体的 $\Delta \eta > 0$ 。根据结构黏度指数的公式[式(4)]计算得不同温度下30% Bi/PP共混物的结构黏度指数,结果见表2。

$$\Delta \eta = \left(- \frac{d \log \eta_a}{d \dot{\gamma}^{1/2}} \right) \times 10^2 \quad (4)$$

由表2可知,在实验温度和剪切速率范围内,30% Bi/PP共混物的 $\Delta \eta$ 随温度的升高而降低,表明随温度的升高,共混物的可纺性变好。

表2 不同温度下30% Bi/PP共混物的结构黏度指数

温度/ $^{\circ}\text{C}$	90	100	110
$\Delta \eta$	13.61	11.17	11.05

图5为 100°C 下不同铋粉含量的Bi/PP共混熔体的 $\lg \eta_a$ 与 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 的关系,根据图中各直线斜计算得到0% Bi/PP、20% Bi/PP、30% Bi/PP、40% Bi/PP、50% Bi/PP和60% Bi/PP,各试样在 100°C 下的 $\Delta \eta$ 分别为11.88、12.06、11.17、11.32、12.06和11.67。可见,随铋粉含量的增加, $\Delta \eta$ 变化很小,由此判断 100°C 时,Bi粉添加量的变化对Bi/PP共混

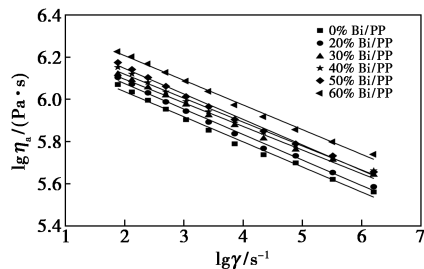


图5 100°C 下不同铋粉含量Bi/PP共混熔体的 $\lg \eta_a$ 与 $\dot{\gamma}^{1/2}$ 的关系

物的可纺性影响不大。总体比较,铋粉含量为 30% 的 Bi/PP 共混物可纺性相对较好。此结论与上述非牛顿指数得到的结果一致。

2.2 Bi/PP 复合纤维的 SEM 分析

不同铋粉含量的 Bi/PP 复合纤维的 SEM 图如图 6 所示,共混熔体纺丝温度为 100℃,卷绕速度

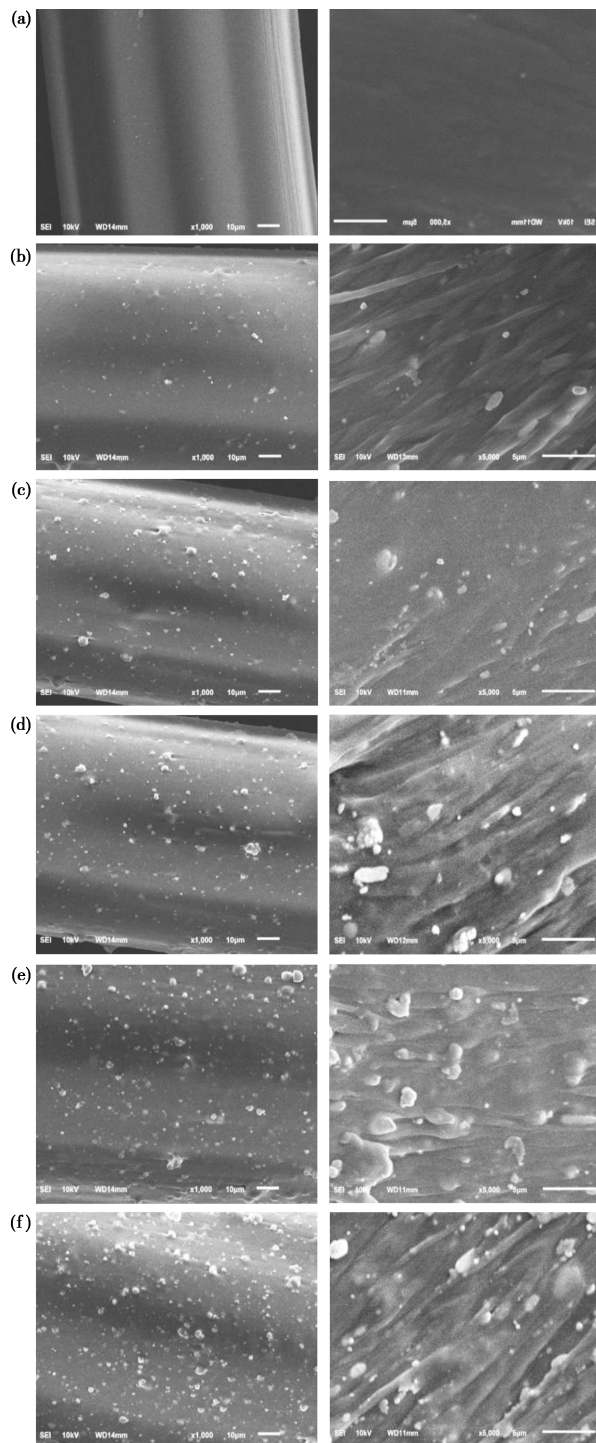


图 6 不同铋粉含量的 Bi/PP 复合纤维的表面(左)和截面(右)的 SEM 图

[(a)纯 PP;(b)20% Bi/PP;(c)30% Bi/PP;(d)40% Bi/PP;

(e)50% Bi/PP;(f)60% Bi/PP]

为 150r/min。由图可见,随铋粉含量的增大,粉末团聚增多,纤维表面粗糙程度加剧,纤维内部孔隙增多。这是由于熔融共混时在剪切力作用下少量铋粉末填料间的范德华力被破坏,填料能较好地分散于 PP 中;随填料量的增加,填料间的范德华力增大,熔融共混时剪切力不能将填料间的范德华力全部破坏,从而导致填料在 PP 中团聚现象增加。

2.3 纤维的拉伸性能分析

图 7 为不同铋粉含量 Bi/PP 复合纤维断裂强度和断裂伸长率的相关曲线。由图可见,随铋粉含量增加,纤维的断裂强度和断裂伸长率都呈现下降趋势。铋粉含量在 20%~30% 时,纤维断裂伸长率变化不大,但当含量进一步增大时,纤维的断裂伸长率迅速降低。这是因为随铋粉含量的增加,在拉伸过程中铋粉微型粒子阻止晶格错位,从而在一定程度上阻止了复合纤维断裂强度的急速衰减;但当铋粉含量增大到一定比例后,由于铋与 PP 大分子两相界面结合较差,界面脱粘严重,造成纤维内部孔隙结构增多,导致复合纤维的断裂强度迅速减小。

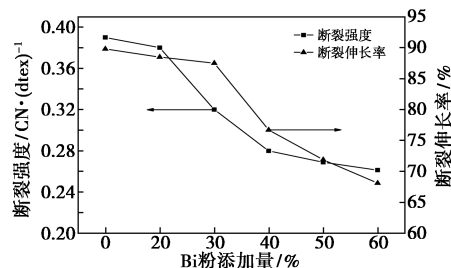


图 7 不同铋粉含量 Bi/PP 复合纤维的拉伸性能

3 结论

(1) 相同温度下,随铋粉含量的增加,Bi/PP 共混物的表观黏度相应增大,复合纤维表面粗糙程度逐渐增加,纤维内部铋粉分散较均匀但团聚增多导致孔隙结构增多,不同铋粉含量的 Bi/PP 复合纤维的断裂强度及断裂伸长均呈下降趋势。

(2) Bi/PP 共混物的表观黏度随温度的升高而降低,表明 Bi/PP 共混物属切力变稀型非牛顿流体,其表观黏度随剪切速率的增大而减小。因此,适当提高温度、增大剪切速率有利于纤维可纺性的提高。本研究为进一步制备熔喷 Bi/PP 复合材料提供了理论依据。

参考文献

- [1] 马良海.聚丙烯在熔喷非织造布中应用[J].现代塑料加工应用,2007,19(4):59-61.

(下转第 165 页)