

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.009

纳米纤维用 PP/CAB 共混母粒中分散相尺寸的影响因素研究

彭斌,李双双,龚吉鑫,苏扬帆,黄婕妤,王怡婷,黄锋林

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡 214122)

摘要:利用相分离的方法制备热塑性聚丙烯(PP)纳米纤维,将不相容的PP和醋酸丁酸纤维素(CAB)两种聚合物在双螺杆挤出机中共混,制备出合适的母粒用于熔融静电纺丝。通过不同条件下的实验,研究了影响PP分散相粒子尺寸大小的因素,利用扫描电子显微镜观察了共混物的形态,并通过旋转流变仪测量了共混物在不同温度和不同剪切速率下的流变行为。结果表明,PP含量和熔融温度对分散相粒子尺寸的影响最为显著,其次为共混时间,螺杆转速的影响最小;当PP质量分数为20%,熔融温度为210℃,螺杆转速为25 r/min,共混时间为4 min时,可得到尺寸较小的PP分散相粒子。将上述条件下制备的母粒通过熔融静电纺丝技术制备PP/CAB纤维,经丙酮处理除去CAB,得到的PP纳米纤维的平均直径为320 nm左右,与直接熔融静电纺丝制备的PP纤维(平均直径为3.5 μm左右)相比,纤维的直径降低了一个数量级,使得纤维细化。

关键词:聚丙烯;纳米纤维;相分离;共混;分散相尺寸

中图分类号: TQ342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0040-06

Affect Factors of Dispersed Phase Size in PP/CAB Blends for Preparing Nanofibers

Peng Bin, Li Shuangshuang, Gong Jixin, Su Yangfan, Huang Jieyu, Wang Yiting, Huang Fenglin

(Key Laboratory of Eco-textiles Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Thermoplastic polypropylene(PP) nanofibers was produced by utilizing phase separation method, PP and cellulose acetate butyrate(CAB) immiscible blends were prepared in a twin-screw extruder for melt-electrospinning. The factors which could affect the size of dispersed PP phase in the blends were studied under different conditions. The morphology of the blends was observed by SEM and the rheological behaviors of the blends were measured by rotary rheometer under different temperature and shear rate. The results show that the effects of PP content and melting temperature on the dispersed phase size are most significant, followed by blending time, the effect of the screw rotating speed is minimal. When the mass fraction of PP is 20%, melting temperature is 210℃, screw rotating speed is 25 r/min, blending time is four minutes, the dispersed PP phase with smaller size can be obtained. PP/CAB fibers were manufactured by melt-electrospinning through using the PP/CAB blends by the conditions mentioned above, after removing CAB by acetone, the PP nanofibers with average diameter being about 320 nm were got. Compared with direct melt-electrospinning fibers (about 3.5 μm), the diameter of the nanofiber is reduced by an order of magnitude, which makes the fiber fine.

Keywords: polypropylene; nanofiber; phase separation; blending; dispersed phase size

高分子共混物是两种或多种聚合物的混合物,但常见的是形成两相结构,即不相容共混体系。通过控制共混物分散相的形貌尺寸,利用相分离的方法制备出的聚合物纳米纤维已经广泛应用在高效吸油材料,复合材料和传感器,组织工程等领域^[1-4]。由相分离法制备的纳米纤维具有尺寸小,强度高,比表面积大等优点。然而,共混过程中分散相的尺寸对最终的纺丝有较大的影响,如何控制分散相的尺寸对最终纺丝过程有着至关重要的作用。

聚丙烯(PP)是工程塑料和纺织纤维中常用的重要的聚合物材料之一,通过相分离法可制得纳米

级的PP纤维,具体制备过程为:将与热塑性塑料不相容且容易被丙酮等溶剂除去的纤维素材料[如醋酸丁酸纤维素(CAB)]作为基质,将PP作为分散相,然后将这两种材料进行熔融共混,在熔融的过程中,分散相PP的形态会发生变化,其会均匀地分散在CAB基质中,将得到的母粒通过纺丝制成纤维,之后除去CAB,即可得到PP纳米纤维。

静电纺丝技术是制备纳米纤维的一种高效方

联系人:黄锋林,副教授,主要从事功能纺织材料与纳米纺织品的研究

收稿日期:2015-06-05

法,其分为溶液静电纺丝和熔融静电纺丝。其中,溶液静电纺丝是一种较为常用的方法,但是对于一些非极性聚合物(如 PP),很难找到合适的溶剂在常温下将其溶解配制成纺丝溶液。另外,与溶液静电纺丝相比,熔融静电纺丝不需要使用有机溶剂,可直接将聚合物加热熔融,不仅解决了溶剂使用问题,而且制备的纤维不含有毒溶剂,可以应用在生物组织工程领域。对于熔融静电纺丝所得纤维来说,其直径相比溶液静电纺丝所得纤维直径大得多,因此如何降低纤维直径尺寸是熔融静电纺丝中的一个重要问题。上述提到的相分离法能够有效解决这个问题,在实验过程中,纺丝用母粒中分散相的形态尺寸对最终制备的纤维直径有很大的影响,直接决定其尺寸大小,因此探讨影响纺丝共混母粒中分散相形态的因素至关重要。许多文献对影响聚合物共混物中分散相形态的因素进行了研究^[5-8], M. A. Tavanaie 等^[9]研究了黏度比对 PP/聚对苯二甲酸丁二酯纤维力学性能的影响,发现当黏度比接近于 1 时,分散相尺寸最小,纤维力学性能最好; Yi Xin 等^[10]以 4 种不同分子量的 PP 作为连续相,聚对苯二甲酸乙二酯作为分散相,研究了黏度比对共混物形态和性能的影响,发现低黏度比趋向于形成尺寸较小且均一的分散相颗粒。但是,目前尚未有文献对基于相分离法的纳米纤维用共混母粒中分散相形态尺寸的影响因素进行全面分析和研究。

笔者以纺丝用 PP/CAB 共混母粒为例,通过旋转流变仪测得两种聚合物在不同挤出温度和剪切速率下的流变曲线,重点研究了熔融共混过程中分散相 PP 含量、挤出温度、螺杆转速和共混时间对共混母粒中分散相形态尺寸的影响,从而为相分离法制备纳米级 PP 纤维提供参考和指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: Y40, 熔体流动速率为 1 100 g/10 min (230℃, 2.16 kg), 杭州创业色母粒有限公司;

CAB: 丁酰基含量 50%~54%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平: EL204 型, 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101A-1B 型, 上海安亭科学仪器有限公司;

真空干燥箱: DZG-6050D 型, 上海森信实验仪

器有限公司;

微型双螺杆挤出机: SJSZ-10A 型, 武汉瑞鸣塑料机械制造有限公司;

旋转流变仪: Discovery DHR-2 型, 美国 TA 仪器公司;

熔融静电纺丝设备: 自制;

扫描电子显微镜(SEM): SU1510 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

(1) PP/CAB 共混母粒的制备。

为了防止 CAB 在共混中受到水分影响而降解, 在共混前将原料在 100℃ 真空干燥箱中干燥 12 h 以上, 然后采用表 1 的配方和工艺参数通过双螺杆挤出机制备 PP/CAB 共混母粒。

表 1 制备 PP/CAB 共混母粒的配方和工艺

实验 编号	PP 质量分数 / %	挤出温度 / ℃	螺杆转速 / (r · min ⁻¹)	共混时间 / min
1 [#]	10, 20, 30, 40, 50	210	25	4
2 [#]	20	190, 200, 210, 220, 230, 240	25	4
3 [#]	20	210	15, 20, 25, 30, 35	4
4 [#]	20	210	25	4, 5, 6, 7, 8

(2) PP 纳米纤维的制备。

将最佳共混工艺下制备的 PP/CAB 母粒放入自制的熔融静电纺丝设备中, 温度设定为 210℃, 电压设定为 27 kV, 纺丝距离设定为 8 cm, 制得 PP/CAB 共混纤维。利用丙酮通过索氏提取除去共混纤维中的 CAB, 在 75℃ 的鼓风干燥箱中处理 5 h, 然后将纤维放入 80℃ 的真空干燥箱中干燥 2 h, 得到 PP 纳米纤维。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 流变性能测试。

采用旋转流变仪在 190~240℃, 0.1~100 Hz 范围内测试 PP 和 CAB 的流变行为。

(2) SEM 观察。

采用 SEM 观察共混物中分散相的尺寸大小以及分布均匀性并拍照。

(3) 平均粒径测试。

通过测量 100 个分散相尺寸大小, 利用式 (1) 计算分散相的平均尺寸 D_N 。

$$\overline{D_N} = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

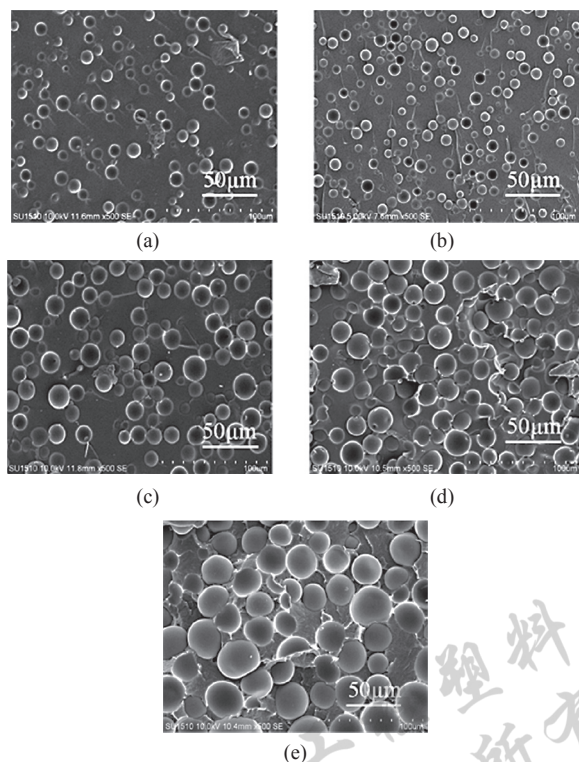
式中: D_i ——统计中所测量的分散相颗粒的直径;

N_i ——统计中所测量的直径为 D_i 的分散相颗粒数目。

2 结果与讨论

2.1 PP 含量对分散相形态尺寸的影响

图1为不同PP含量下共混物中分散相形态的SEM照片,图2为对应的分散相平均直径。



a—10%; b—20%; c—30%; d—40%; e—50%

图1 不同PP含量下共混物中分散相形态的SEM照片

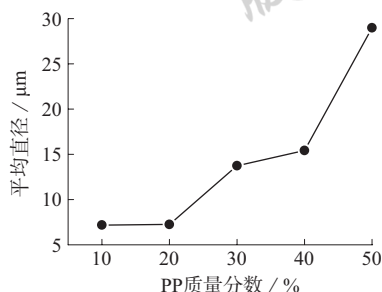


图2 不同PP含量下共混物中分散相的平均直径

从图1和图2可以看出,分散相PP含量对其形态分布有很大的影响,随着PP含量的增加,分散相分布更加密集,尺寸逐渐变大。PP质量分数为10%和20%时,其在共混物中尺寸变化不大,平均直径分别为7.18 μm和7.25 μm,但是当其质量分数增加到30%时,平均直径变为13.74 μm,随着PP含量的增加,平均直径继续增大,PP质量分数为40%和50%时,平均直径分别为15.42 μm和28.98 μm。这是因为在PP/CAB共混体系中,随着分散相含量的增加,分散相粒子的数目也会增多,粒子与粒子间的碰撞次数就会增多,因此,出现

凝聚现象的机会就会加大,粒子的尺寸相应增大,而且分散相含量越高,这种现象越明显。因此,在采用相分离法制备PP纳米纤维的过程中,通过调节共混母粒中分散相含量来控制分散相粒子尺寸十分必要。考虑到PP质量分数为20%时,分散相的尺寸增幅较小,且PP是最终制备的纳米纤维的主体,故将PP适宜的质量分数定为20%。

2.2 挤出温度对分散相形态尺寸的影响

挤出温度的变化会影响聚合物的黏度,而共混物中两相的黏度比(η_d/η_m , η_d 为分散相PP的黏度, η_m 为基质CAB的黏度)对分散相的尺寸大小有很大的影响,因此,挤出温度对分散相尺寸的影响可以归因于黏度或 η_d/η_m 对分散相尺寸的影响。图3为不同挤出温度下共混物的 η_d/η_m 随剪切速率的变化曲线。由图3可以看出,挤出温度对 η_d/η_m 的影响较为复杂,但挤出温度为210℃时, η_d/η_m 最接近于1,并且随着剪切速率的增加变化不大。一般而言,在相同的剪切场中, η_d/η_m 越低且接近于1时,分散相粒子越容易破裂,尺寸越小,而且分布更加均匀。

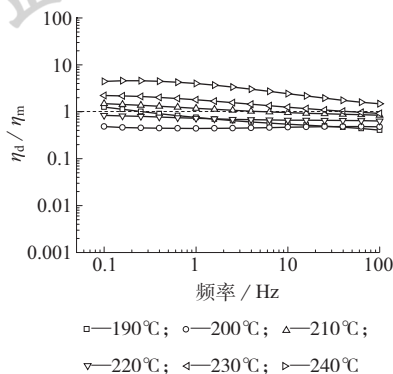
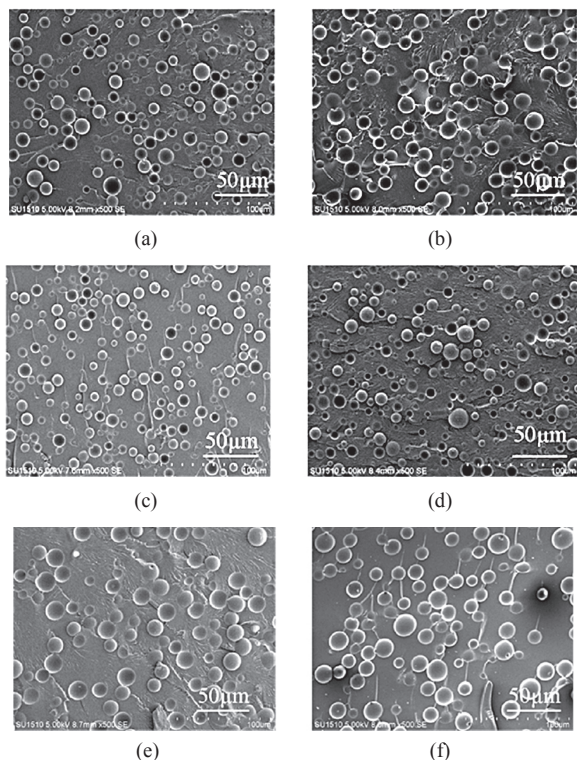


图3 在不同挤出温度下 η_d/η_m 随剪切速率的变化曲线

图4和图5分别为不同挤出温度下共混物中分散相形态的SEM照片和对应的平均直径。由图4和图5可以看出,当挤出温度为210℃时,分散相的尺寸最小,并且分布最为均匀。结合图3可以看出,随着 η_d/η_m 的降低,分散相的尺寸呈减小趋势,但当 η_d/η_m 降低至小于1并逐渐偏离1时(如200℃),分散相的尺寸也会增大。因此,在采用相分离法制备PP纳米纤维的过程中, η_d/η_m 即挤出温度的控制对于获得分布均匀及尺寸较小的分散相粒子至关重要。

2.3 螺杆转速对分散相形态尺寸的影响

剪切速率在双螺杆挤出机中是聚合物混合均匀的主要动力,它影响分散相的形成以及分布是否均匀,对分散相的尺寸也有很大的影响。在高剪切



a—190℃; b—200℃; c—210℃; d—220℃; e—230℃; f—240℃

图4 不同挤出温度下共混物中分散相形态的 SEM 照片

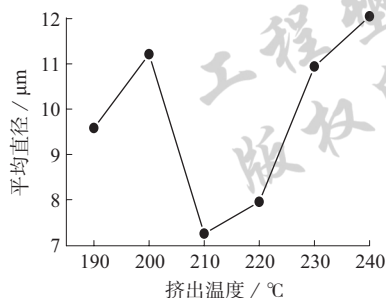


图5 不同挤出温度下共混物中分散相的平均直径

速率下,两种聚合物共混得更加充分,有利于 PP 形成更小的分散相粒子,但是随着剪切速率的增加,分散相粒子碰撞的机会也会增大,会出现凝聚现象,从而导致分散相粒子的尺寸变大。因此,剪切速率对分散相尺寸的影响比较复杂。剪切速率的大小主要通过螺杆转速进行调整,图6和图7分别为不同螺杆转速下共混物中分散相形态的 SEM 照片和对应的平均直径。由图6和图7可以看出,螺杆转速即剪切速率对分散相粒子的尺寸影响较小,随着螺杆转速的增加,粒子尺寸在极小的范围内波动。这可能是由上述的剪切速率促使分散相形成微小颗粒和同时会出现凝聚现象这两种共同作用造成的;另外,从图3也可以看出,随着剪切速率的变化,PP 和 CAB 的 η_d/η_m 变化不大。综上所述,剪切速率对 PP 分散相粒子的尺寸影响幅度很小。但由图6可

以发现,螺杆转速较高时,分散相粒子的分布比较密集,容易出现凝聚现象,因此对于 PP/CAB 体系,螺杆转速不宜设得太高,以 25 r/min 为宜。

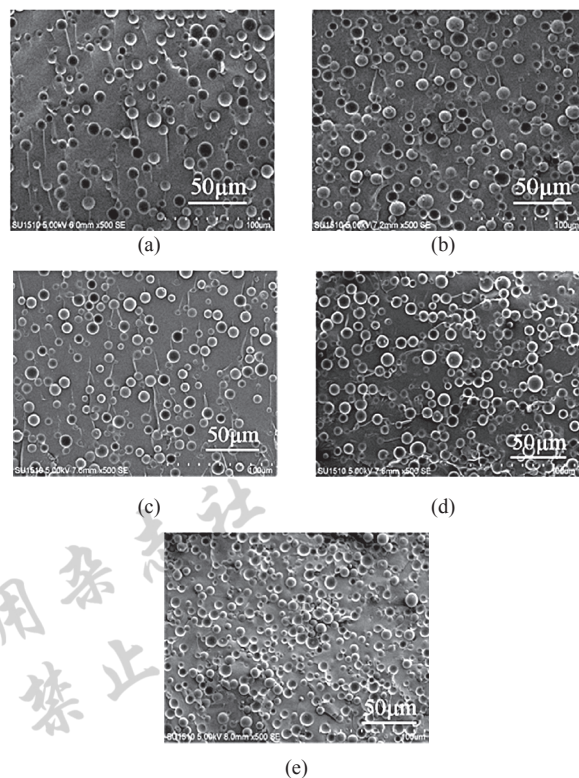
a—15 r/min; b—20 r/min; c—25 r/min;
d—30 r/min; e—35 r/min

图6 不同螺杆转速下共混物中分散相形态的 SEM 照片

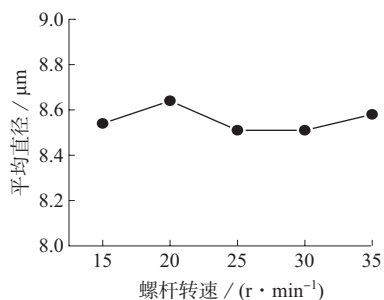


图7 不同螺杆转速下共混物中分散相的平均直径

2.4 共混时间对分散相尺寸的影响

一般来说,在共混初期分散相熔融软化后,经过拉伸变为椭球形之后形成长条状结构,长条状结构逐渐变细并且破裂成一系列的小液滴,分散在基质中。Li Huaping 等^[11]研究了尼龙/二聚甲基丙烯酸体系在双螺杆挤出机中相形态的变化过程,通过分析样品在螺杆不同位置的 SEM 照片得知,分散相在共混初期时的形态尺寸变化最大,中后期变化不大。李云岩等^[12]研究 PP/聚苯乙烯体系在流变仪中共混形态的变化,发现在共混的前两分钟内

分散相尺寸减小了 50% 多。事实上,在共混过程中,分散相破裂和凝聚现象是同时存在的。聚合物在螺杆挤出机中停留较短时,分散相的破裂程度大于凝聚程度,其尺寸减小,但是随着停留时间的延长,聚合物的凝聚程度会大于破裂程度,分散相的尺寸会逐渐变大,因此控制共混物在挤出机中的共混时间可有效控制分散相的形态尺寸。

图 8 和图 9 分别为不同共混时间下共混物中分散相形态的 SEM 照片和对应的平均直径。

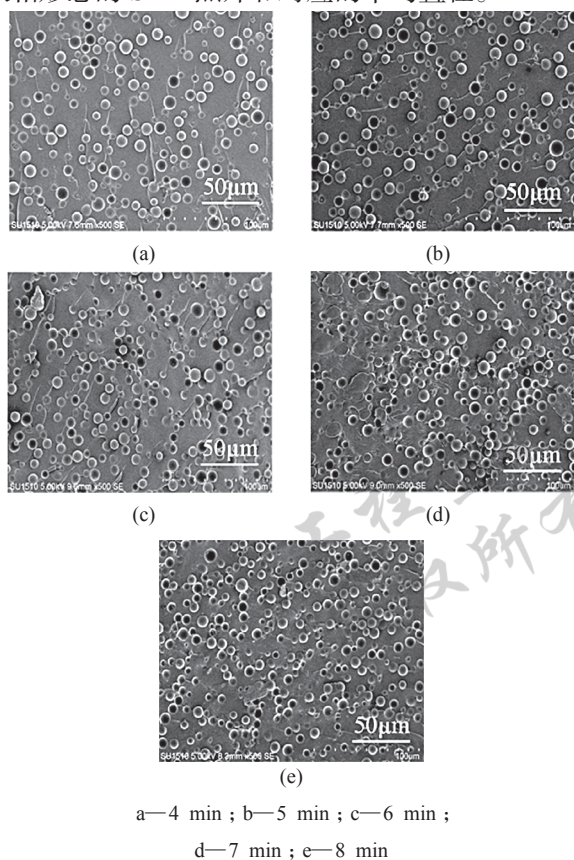


图 8 不同共混时间下共混物中分散相形态的 SEM 照片

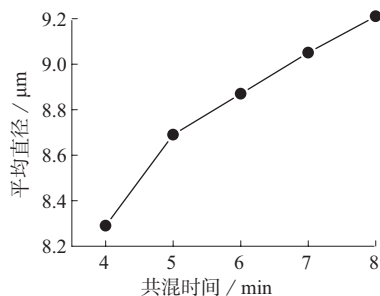


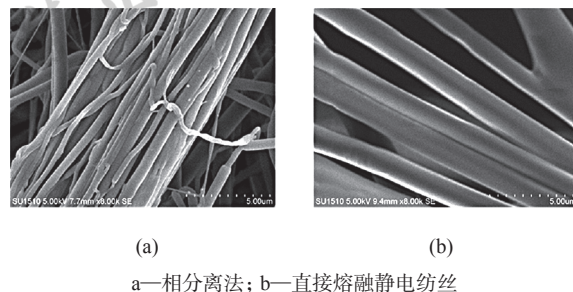
图 9 不同共混时间下共混物中分散相的平均直径

从图 8 和图 9 可以看出,随着共混时间的增加,分散相的尺寸逐渐增大,但与 PP 含量和熔融温度相比,共混时间对分散相尺寸的影响幅度较小,不过较长的共混时间会使分散相的分布越来越密集,容

易出现凝聚现象。因此,对于 PP/CAB 体系,较适宜的共混时间为 4 min。

2.5 PP/CAB 共混母粒的纺丝

通过以上分析,获得了 PP/CAB 共混母粒的最佳制备工艺条件:PP 质量分数 20%,熔融温度 210℃,螺杆转速 25 r/min,共混时间 4 min。将最佳工艺条件下制备的母粒用于熔融静电纺丝,并与直接通过熔融静电纺丝制得的纤维进行比较,如图 10 所示。由图 10 可以得出,直接制备的 PP 纤维的平均直径在 3.5 μm 左右,而用相分离法制备的 PP 纳米纤维平均直径为 320 nm 左右,纤维直径降低了一个数量级,达到了细化的目的。同时从图 10 还可以发现,相分离法制备的纤维保持了一定的取向度。一般来说,静电纺丝制备的纤维都是无序的,而相分离法制备的纤维具有一定的取向度的原因是,在静电纺丝的过程中,纤维通过拉伸后,由于界面张力的作用,在纤维有的部位两相聚合物经过的牵伸倍数基本相同且相互并列,除去 CAB 后剩余的 PP 纤维束就保持了一定的取向度。



a—相分离法; b—直接熔融静电纺丝

图 10 相分离法和直接熔融静电纺丝制备的 PP 纤维的 SEM 照片

3 结论

(1) 当 PP 质量分数为 10% 和 20% 时,PP 分散相尺寸变化不大,当 PP 质量分数大于 20% 时,分散相的凝聚程度开始增大,尺寸逐渐增大。

(2) 温度对分散相粒子尺寸的影响可以归结于 PP 和 CAB 的黏度比对分散相粒子尺寸的影响,当温度为 210℃ 时候,两者的黏度比接近于 1,此时的分散相粒子尺寸最小。

(3) 螺杆转速即剪切速率的变化对分散相粒子尺寸的影响很小。

(4) 由于分散相破裂在共混的初期,因此共混时间不宜过长,随着共混时间的增加,分散相粒子的尺寸会逐渐增大,但相比于 PP 含量和熔融温度,其增大幅度较小。

(5) PP/CAB 母粒的最佳制备工艺条件为 PP 质量分数 20%,熔融温度 210℃,螺杆转速 25 r/

min,共混时间4 min。将此母粒通过相分离法制备了PP纳米纤维,其平均直径为320 nm左右,与直接熔融静电纺丝制备的PP纤维(平均直径在3.5 μm左右)相比,纤维的直径降低了一个数量级,达到了纤维细化的目的。

参考文献

- [1] Zuo Feng, Tan D H, Wang Zaifei, et al. Nanofibers from melt blown fiber-in-fiber polymer blends[J]. ACS Macro Letters, 2013, 2(4):301-305.
- [2] Lu Ang, Zhu Jing, Zhang Guodong, et al. Gelatin nanofibers fabricated by extruding immiscible polymer solution blend and their application in tissue engineering[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:18 674-18 680.
- [3] 胡明江,马步伟,王忠.基于SnO₂-In₂O₃复合纳米纤维的薄膜型甲醛传感器研究[J].分析化学研究报告,2014,42(6):47-52.
Hu Mingjiang, Ma Buwei, Wang Zhong. Research on thin film type formaldehyde sensor based on SnO₂-In₂O₃ composite nanofibers[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(6):47-52.
- [4] Lin Jinyou, Shang Yanwei, Ding Bin, et al. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup[J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64:347-352.
- [5] 李连贵,王永伟,董欣伟,等.熔融挤出HDPE/EVOH共混物的微观结构及性能[J].化工新型材料,2011,39(6):101-104.
Li Liangui, Wang Yongwei, Dong Xinwei, et al. Microstructure and properties of HDPE/EVOH blends by melt extrusion[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(6):101-104.
- [6] Leblanc J, Pla F, Mercier M, et al. Elaboration of PEG/PA66 blends in a twin-screw batch-type mini-extruder: Process study and modeling[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(9):1 918-1 926.
- [7] 何厚康. PP/PS共混体系纺程上纤维形貌演变的研究和模拟[D].上海:东华大学,2013:11.
He Houkang. Research and simulation of the evolution of the fiber morphology in PP/PS blends[D]. Shanghai: Donghua University, 2013:11.
- [8] 魏发云. PS/PP及PA6/LDPE共混熔纺纤维梯度相结构的研究[D].上海:东华大学,2012:3.
Wei Fayun. Study of the gradient structure of PS/PP and PA6/LDPE blends[D]. Shanghai: Donghua University, 2012:3.
- [9] Tavanaie M A, Shoushtari A M, Goharpey F. Effects of viscosity ratio on morphological, rheological and mechanical properties of PP/PBT melt spun alloy fibers[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2010(49):163-173.
- [10] Yi Xin, Xu Ling, Wang YuLing, et al. Morphology and properties of isotactic polypropylene/poly(ethylene terephthalate) in situ microfibrillar reinforced blends: Influence of viscosity ratio[J]. European Polymer Journal, 2010, 46(4):719-730.
- [11] Li Huaping, Sundararaj U. Morphology development of polymer blends in extruder: The effects of compatibilization and rotation rate[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009, 210(10):852-863.
- [12] Li Yunyan, Yan Da, Ma GuiQiu, et al. Application of mie light scattering to the morphological development of polypropylene/polystyrene blends. I. Method for the determination of mie scattering[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(4):1 933-1 939.

9月份北美地区PE和PP价格下跌

原料市场持续疲软导致北美地区聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)价格自2015年9月1日以来开始下跌。

据买家称,各级别PE价格均下跌4美分/磅,PP价格则下跌1美分/磅。

这是PE价格连续第2个月下降,8月曾跌5美分。北美地区PE制造商在9月初提前向客户宣布价格将再涨4美分,市场观察者称,这种现象非常少见,可能生产商希望通过此举来限制价格下跌。

原油价格——作为全球PE价格的调节器——仍然称不上强劲。7月初,西德州中级原油(WTI)接近58美元/桶,但在8月底跌至40美元/桶,9月25日交易价为45.40美元/桶。

来自树脂技术咨询公司的PE市场分析师Mike Burns说道,在油价接近60美元/桶之前,北美地区PE价格预计仍将持平。除此之外,当地PE制造商可能会在2016年年初试图提价。

在9月价格下跌4美分后,2015年初至今当地PE价格净跌13美分/磅,尽管美国和加拿大需求仍然强劲。根据

美国化学理事会消息,整个7月,高密度聚乙烯和线型低密度聚乙烯需求均上涨6%,低密度聚乙烯销售额上涨近2%。

9月PP价格下跌1美分,这是连续第3个月下跌,也是过去5个月内第4次下跌。7~9月PP价格已累计下跌4美分/磅。

2015年初至今,北美地区PP价格净跌18美分。需求情况已有很大好转,7月在北美地区的销售额上涨5.3%。1~7月,本土市场销售额上涨5.9%,出口市场销售额下降10%。

2015年初至今,PP和丙烯单体供应的走紧使北美PP制造商得以提升利润,涨幅约为10美分/磅。在2014年,利润增长平平,因为单体价格跌幅基本转嫁到PP售价。

(中塑在线)

8月份塑料制品产量小幅增长

中国轻工业经济运行及预测预警系统监测显示:2015年8月份塑料制品行业规模以上企业完成塑料制品产量643.07万t,同比增长1.55%,增幅比上月降低3.57%。1~8月,全国塑料制品行业累计完成产量4 760.01万t,同比增长0.83%。

(轻工网)