

文章编号:0253-9721(2012)09-0006-04

熔纺双组分调温聚丙烯纤维

韩娜^{1,2}, 张荣³, 刘理璋⁴, 许超杰⁴, 张兴祥^{1,2}

(1. 改性与功能纤维天津市重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 功能纤维研究所, 天津 300387; 3. 航宇救生装备有限公司 技术中心, 湖北 襄阳 441003; 4. 盈保纤维科技(仁化)有限公司, 广东 韶关 512334)

摘要 以正构烷烃和聚合物相变材料为芯层, 聚丙烯为纤维的皮层, 采用双组分熔融复合熔融纺丝法制备储热调温纤维。采用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)和单纤维电子强力仪等观察纤维的形貌, 研究纤维的热力学性能和力学性能。结果表明: 纤维的结构致密, 具有明显的皮芯分界, 相变材料质量分数为28%时, 纤维的热焓可达到36~40 J/g, 对纤维进行2.75倍的牵伸后处理, 断裂强度和伸长率分别为2.3 cN/dtex和29%, 可满足纺织服装的应用要求。

关键词 双组分; 储热调温纤维; 熔融纺丝; 聚合相变材料

中图分类号: TQ 342.62 文献标志码: A

Melt-spun bicomponent thermo-regulated polypropylene fibers

HAN Na^{1,2}, ZHANG Rong³, LIU Lizhang⁴, XU Chaojie⁴, ZHANG Xingxiang^{1,2}

(1. *Tianjin Municipal Key Lab of Modification and Functional Fibers, Tianjin 300387, China*; 2. *Institute of Functional Fibers, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China*; 3. *Center of Technology, Hangyu Aerospace Life-Support Industries, Ltd., Xiangyang, Hubei 441003, China*; 4. *Epro Fiber Technology (Renhua) Inc., Shaoguan, Guangdong 512334, China*)

Abstract Bicomponent thermo-regulated fiber was fabricated by melt-spinning using n-alkanes and polymeric phase change material as the core and polypropylene as the shell. The surface morphology, thermal behavior and mechanical properties of the fiber were examined using scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC) and tensile strength tester. The results show that the fiber has a compact structure with obvious core-shell boundary. The heat enthalpy is about 36–40 J/g when the mass fraction of the phase change material is 28%. The strength and elongation at break of the fiber are 2.3 cN/dtex and 29%, respectively, as the drawn ratio is up to 2.75. The mechanical properties can satisfy the applied requirements of textile and apparels.

Key words bicomponent; thermo-regulated fiber; melt-spinning; polymer phase change material

储热调温纤维(Thermo-regulated fiber)属于智能纤维,具有双向温度调节的功能^[1],可显著改善纺织品和服装穿着的舒适性,是将相变储热材料与纤维及纺织品制造技术相结合开发出的一种高新技术产品。储热调温纤维能够根据环境温度的变化,从环境中吸收热量储存于纤维或纺织品内部,或从纤维或纺织品中释放出储存的热量,伴随相变材料发生液-固可逆相转变,在纤维或纺织品周围形成温

度基本恒定的微气候,从而实现温度调节功能^[2]。

在纤维成形过程中引入相变温度接近体温的相变材料,当环境温度高于或低于体温时,纤维可吸收或释放热量,并保持形态不变。当环境温度由低于相变材料的相变温度升至高于相变材料的相变温度时,储热调温纤维能够吸收环境中的热量,发生液-固相转变,直至相变材料全部由固态转变为液态;而当环境温度由高于相变材料的相变温度降低至低于

收稿日期:2011-07-15 修回日期:2012-03-29

基金项目:航空科学基金资助项目(2009ZF10008);国家自然科学基金资助项目(50573058)

作者简介:韩娜(1981—),女,副研究员,博士。主要研究功能及智能材料的合成与应用。E-mail:hannatjpu@gmail.com。

相变温度时,相变材料将释放吸收的热量,发生液-固相转变,这种吸收和释放热量的功能可以使纤维周围的微气候环境在一定时间内保持相对恒定。通过这样一个动态的热能储存和释放过程来调节服装内部温度的平衡,进而维持体温的恒定,创造一个舒适的微气候环境^[3]。

1988年, Y. G. Bryant等^[4]提出在纤维成形过程中加入相变材料微胶囊(MicroPCMs)制备具有储热调温功能的纤维。1998年,美国 Outlast 公司采用 Y. G. Bryant 等的纺丝技术研发储热调温聚丙烯腈(PAN)纤维,通过在 PAN 的硫氰酸钠溶液中加入 MicroPCMs 湿饼,采用溶液纺丝法制备储热调温 PAN 纤维。初生纤维中 MicroPCMs 的含量为 8%,完整的 MicroPCMs 颗粒均匀地分散于 PAN 基体中,单丝线密度为 2.2 dtex^[5]。此后,将 MicroPCMs 的质量分数提高至 10%,纤维的热焓约为 10 J/g。

2006年,张兴祥等^[6]将含有丙烯腈-偏氯乙烯共聚物(PAN/VDC)的 N', N'-二甲基甲酰胺溶液与一定量干燥的 MicroPCMs 混合均匀,经过滤和脱泡,湿法纺丝制备了系列含有 MicroPCMs 的 PAN/VDC 纤维。初生纤维的线密度为 1.9 ~ 10.9 dtex,断裂强度为 0.7 ~ 2.0 cN/dtex,断裂伸长率为 7%。MicroPCMs 的含量为 30% 和 40% 时, PAN/VDC 纤维的热焓可分别达到 30 和 44 J/g。

2006年,展义臻等^[7]采用液体石蜡作为芯成分,乙二胺(EDA)与甲苯二异氰酸酯(TDI)作为反应单体,界面聚合法制备了直径约为 2 μm 的聚脲型 MicroPCMs。分别将质量分数为 4%、8%、12%、16% 和 20% 的聚脲型 MicroPCMs 加入海藻酸钠溶液中,混合均匀后真空脱泡 24 h,进行湿法纺丝,初生纤维在 35 ℃ 的 CaCl₂ 溶液中凝固 3 min,拉伸卷绕,自然晾干,制得储热调温海藻纤维。纤维的拉伸断裂强度为 0.93 ~ 1.39 cN/dtex,断裂伸长率为 20% ~ 25%。MicroPCMs 的质量分数为 12% ~ 16% 时,可获得力学性能和热性能良好的储热调温海藻纤维。

微胶囊法制备的储热调温纤维主要适用于以水为溶剂的溶液法纺丝过程,如用于非水溶剂体系^[6],则需要使用复杂的 MicroPCMs 除水分离工艺,存在“三废”污染严重,能耗高等问题。

1997年,张兴祥等^[8]以脂肪族聚酯作为纤维的芯成分,以聚丙烯作为纤维的皮成分,用熔融纺丝法制备了储热调温聚丙烯纤维,该工艺大大降低了工艺难度,降低了“三废”污染,使得高效率制备储热

调温纤维成为可能。

2003年,张兴祥等^[9-10]将正烷烃、聚乙烯以及乙丙胶混合均匀后作为纤维的芯成分,以聚丙烯作为纤维的皮成分,用熔融纺丝法制备了储热调温聚丙烯纤维。2006年,刘理璋等^[11]开发了双组分储热调温纤维熔融复合纺丝技术,2009年,进一步以共价键将有可能发生液-固、液-固相转变而具有储能作用的相变材料固定在聚合物的主链上,以该聚合物型相变材料为纤维的芯成分,以成纤聚合物为纤维的皮成分,进行了双组分熔融纺丝,成功地制备了低渗透储热调温纤维,实现了储热调温纤维的低能耗、低污染、高效率生产。本文针对该纤维的形貌、热力学性能以及物理力学性能进行详细的分析与讨论。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

正构烷烃的碳原子数为 16 ~ 20 (纯度 90%), 美国进口; (甲基)丙烯酸烷基酯, 日本进口; 聚丙烯 71735, 辽阳石油化纤公司产品, 熔融指数为 35 g/10 min。

1.2 实验方法

采用 Philips Quanta 200 型扫描电子显微镜观察纤维的截面形貌; 采用德国 NETZSCH DSC 200 F3 型差示扫描量热仪测试材料的相变性能, 温度为 -30 ~ 50 ℃ 和 -30 ~ 100 ℃, 升温速率分别为 1、2.5、5 和 10 ℃/min, 氮气保护; 采用莱州电子仪器厂 LLY-06 型电子单纤维强力仪对复合纤维进行力学性能测试, 夹具间距为 10 mm, 拉伸速率为 10 mm/min, 每种纤维测 10 次取平均值。

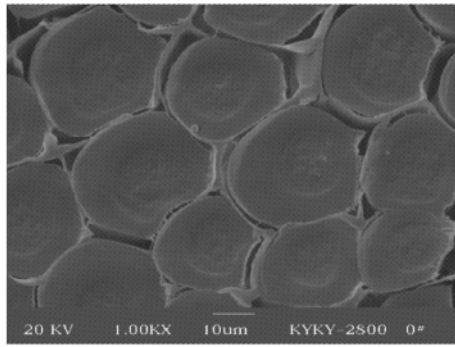
2 结果与讨论

2.1 纤维表面形貌

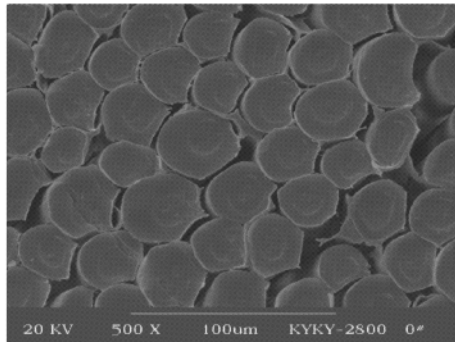
储热调温聚丙烯纤维的横截面扫描电镜照片如图 1 所示。纤维截面呈圆形, 相变材料在纤维的芯层部分, 产生明显的皮芯层界限, 皮层均匀包裹芯层。

2.2 相变性能

图 2 示出芯材和纤维的升降温 DSC 谱图。芯材和纤维的熔融峰温度分别为 34.9、32.1 ℃, 芯材和纤维的结晶峰温度分别为 24.2、23.9 ℃。纤维的



(a) ×1 000



(b) ×500

图 1 储热调温聚丙烯纤维截面的 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of cross section of the thermo-regulated polypropylene fibers

吸放热现象主要与纤维中相变材料的结晶与熔融有关。与纤维中的相变材料相比,纯芯材的熔融峰更为尖锐,且峰值温度较高,这是由于纤维中的相变材料被纤维的皮层材料所包覆,在热处理过程中芯材大分子的运动受到限制,大分子排列的规整性下降,因此纤维中相变材料的熔融温度和结晶温度均有所下降。

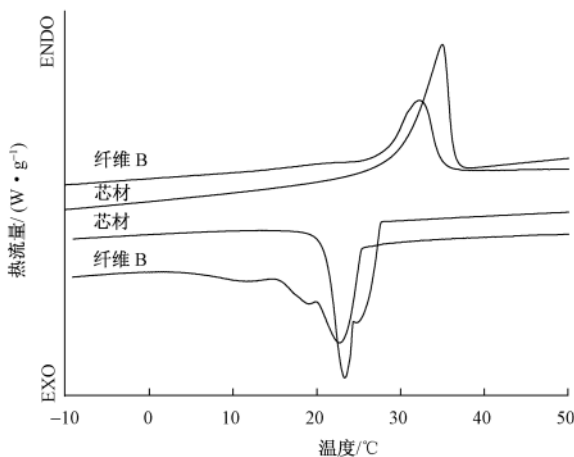


图 2 芯材与纤维 B 的 DSC 升降温谱图
Fig. 2 DSC curves of core materials and fiber B

当所含相变材料的质量分数不同时,纤维的相变性能如表 1 所示。纤维的吸、放热量随纤维中相变材料质量分数的增高而增大,说明纤维中的相变材料质量分数越高,其相应的温度调节作用越明显^[10]。

表 1 不同质量分数相变材料的储热调温纤维的 DSC 数据
Tab.1 DSC data of thermo-regulated fibers containing various mass percentages of phase change materials

试样编号	质量分数/%	$T_{mo}/$ °C	$T_{mp}/$ °C	$\Delta H_m/$ ($J \cdot g^{-1}$)	$T_{co}/$ °C	$T_{cp}/$ °C	$\Delta H_c/$ ($J \cdot g^{-1}$)
A	25	25.0	29.7	23	24.0	21.1	22
B	30	27.8	31.4	30	26.0	23.3	31
C	35	24.6	29.0	47	20.6	14.4	48

注: T_{mo} 为起始熔融温度; T_{mp} 为峰值熔融温度; T_{co} 为起始结晶温度; T_{cp} 为峰值结晶温度; ΔH_m 为熔融焓; ΔH_c 为结晶焓。

图 3 示出以聚合相变材料为芯层制成的储热调温纤维的升降温 DSC 谱图,相应的数据见表 2。纤维的吸放热温度与人体的舒适温度范围相符^[3],具有温度调节功能。由于聚合物中含有完善程度不同的晶体,加热过程中高分子聚合物边熔融、边升温。结晶时,随着温度的降低,熔体的黏度迅速增加,分子链的活动性减小,来不及作充分的调整,大分子的结晶停留在不同的阶段,不完善的晶体将在较低的温度下熔融,而比较完善的晶体则需要较高的温度下才能熔融,因而随着扫描速率的升高,熔融温度的范围增加,对应的热焓值也增加。

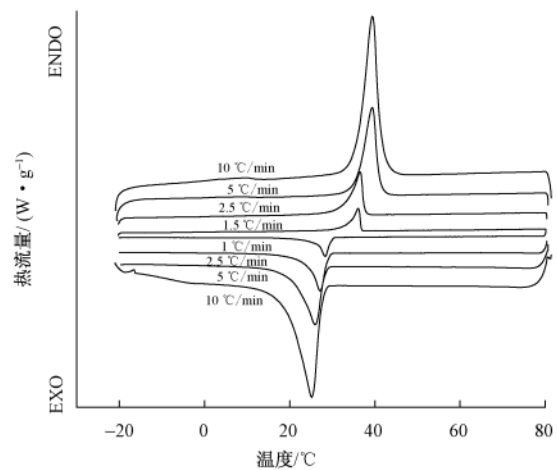


图 3 不同升温速率下纤维 B 的升降温 DSC 谱图
Fig. 3 DSC curves of fiber B with different scanning rates

升温速率是一个时间因素,扫描速率较高时,热量来不及扩散到结晶区域,因此呈现出熔融峰和

表2 纤维B在不同扫描速率下的DSC数据

Tab.2 DSC data of fiber B with different scanning rates

扫描速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	吸热熔融峰			放热结晶峰		
	$T_{\text{mo}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{mp}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{m}}/$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$T_{\text{co}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{cp}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}}/$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
1.0	33.9	36.1	32.4	26.6	28.3	33.2
2.5	33.3	36.5	35.4	24.2	27.2	35.4
5.0	35.6	39.4	36.0	21.2	26.0	34.9
10.0	35.7	39.5	36.6	19.6	25.2	35.4

注: T_{mo} 为起始熔融温度; T_{mp} 为峰值熔融温度; T_{co} 为起始结晶温度; T_{cp} 为峰值结晶温度; ΔH_{m} 为熔融热焓; ΔH_{c} 为结晶热焓。

结晶峰偏移的现象;慢速升温时在指定的温度间隔内停留的时间较长,大分子有较为充裕的时间发生重排、再结晶等结构的变化,晶粒较为规整。因此,随着扫描速率的增加,结晶温度的范围增加,结晶热焓值也呈增加的趋势。

2.3 力学性能

牵伸倍数不同时以聚合相变材料为芯层,纤维的力学性能见表3。牵伸倍数从2.50增加至2.75,断裂强度从1.7 cN/dtex增加至2.3 cN/dtex,断裂伸长率从51%下降至29%,纤维的储热量变化不大,为36~40 J/g。随着牵伸倍数的增加,纤维发生取向,力学性能提高。该纤维已被加工成机织物和非织造布。

表3 牵伸倍数不同时纤维B的力学性能

Tab.3 Physical mechanical properties of fiber B with various draw ratios

牵伸倍数	断裂强度/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂伸长率/ %	储热量/ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
2.50	1.7	51	40
2.60	2.0	39	38
2.75	2.3	29	36

3 结论

以聚合相变材料为芯材,聚丙烯为皮层,采用双组熔融纺丝法制备的储热调温纤维具有致密的结构,随着相变材料含量的增加纤维的温度调节能力增加,纤维的热焓值可提高至36~40 J/g,纤维的断裂强度和断裂伸长率分别为2.3 cN/dtex和29%,可以满足一般纺织加工要求。双组分熔融复合纺丝技术可降低“三废”污染,降低生产过程中的能耗、水耗。

FZXB

参考文献:

- [1] ZHANG X X, TAO X M. Smart textiles (1): passive smart [J]. Text Asia, 2001, 32 (6): 45-49.
- [2] 张兴祥, 朱民儒. 新型保温、调温纤维和纺织品[J]. 产业用纺织品, 1996, 14(5): 4-7.
ZHANG Xingxiang, ZHU Minru. Heat-preserve and temperature-adaptable fiber and fabrics [J]. Technical Textiles, 1996, 14(5): 4-7.
- [3] TAO X M. Smart Fibers, Fabrics and Clothing: Fundamentals and Application [M]. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2001: 35-51.
- [4] BRYANT Y G, COLVIN D P. Fibers with reversible enhanced thermal storage properties and fabrics made therefrom: US,4756958 [P]. 1988-07-12.
- [5] COX R. Synthesis of the new thermal regulating fiber outlast [J]. Chemical Fibers International, 1998, 48: 475-479.
- [6] ZHANG X X, WANG X C, TAO X M, et al. Structure and properties of wet spun thermo-regulated polyacrylonitrile-vinylidene chloride fibers [J]. Textile Research Journal, 2006, 76 (5): 351-359.
- [7] 展义臻, 朱平, 张建波, 等. 相变调温海藻纤维的制备与性能研究[J]. 印染助剂, 2006, 23(12): 20-23.
ZHAN Yizhen, ZHU Ping, ZHANG Jianbo, et al. Preparation and property study of phase changing material (PCM) temperature-adjusting alginate fibers [J]. Textile Auxiliaries, 2006, 23(12): 20-23.
- [8] 张兴祥, 张华, 牛建津, 等. 调温纤维及其制品: 中国, 96105229.5 [P]. 1997-11-26.
ZHANG Xingxiang, ZHANG Hua, NIU Jianjin, et al. Thermo-regulated fibers and products: China, 96105229.5 [P]. 1997-11-26.
- [9] ZHANG X X, WANG X C, ZHANG H, et al. Effect of phase change material content on properties of heat-storage and thermo-regulated fibres nonwoven [J]. Indian Journal of Fibre & Textile Research, 2003, 28(3): 265-269.
- [10] 张兴祥, 王学晨, 牛建津, 等. 蓄热调温纤维的纺织及其性能研究 [J]. 天津纺织学院学报, 2005, 24(2): 1-5.
ZHANG Xingxiang, WANG Xuechen, NIU Jianjin, et al. Research on spinning and properties of thermo-regulated fibers [J]. Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology, 2005, 24(2): 1-5.
- [11] 刘理璋, 张兴祥, 石海峰, 等. 一种储热调温纤维: 中国, 201010164832.9 [P]. 2010-05-07.
LIU Lizhang, ZHANG Xingxiang, SHI Haifeng, et al. A thermo-regulated fiber: China, 201010164832.9 [P]. 2010-05-07.