

## 一种制备聚丙烯/ $\text{CaCO}_3$ 复合纤维的新方法

东华大学 王依民 庄园园

2009年6月30日

### 研究开发意义

- 混凝土是世界上用量最大，使用最广泛的建材之一，是其他材料无法替代的。预计我国到2010年水泥产量将增至8~8.5亿吨，比1996年的4.9亿吨翻一倍，并超过世界水泥总产量的三分之一。
- 高度国际化城市的建设，举世瞩目三峡工程的大坝，北京奥运会、上海世博会、洋山深水港、越江隧道、杭州湾大桥、西部开发等工程，以及军事掩体、坑道、机场跑道、海港设施等都大量使用混凝土。

- 但混凝土抗拉强度低，拉伸应变小，抗冲击耐磨损性差，干固前失水收缩造成塑性开裂等缺点。
- 纤维混凝土的开发应用是混凝土改性技术中最大进展之一。可在不降低混凝土力学性能的前提下减少早期收缩裂缝，有效提高混凝土力学性能和耐久性。

- 国外70年代末开始应用研究，80年代工业化应用。美国纤维混凝土的使用量已占混凝土总产量的7%，远远超过先期开发的钢纤维混凝土3%；德国、日本也大量使用纤维混凝土。
- 我国混凝土年产量大约10亿 $m^3$ ，如按7%的使用量计，每年纤维混凝土的总量将达7000万 $m^3$ 。
- 我国以前大都采用国外进口的合成纤维，进口纤维价格高，在一定程度上影响了其推广使用。

混凝土增强用纤维有很多种，钢纤维，碳纤维，高模量聚乙烯醇，芳香聚酰胺，聚丙烯腈，纤维素纤维和聚丙烯纤维等。

- 聚丙烯纤维密度低，同样重量纤维根数多，抗裂效果好；
- 优良的加工性，耐化学品性，较高的能量吸收能力，强度高，100%湿强保持率等；
- 除 Fibermesh 外，美国还有 Amerisack, Bonifiber, Durafiber 和欧洲 Eurofiber 等，在全球 60 多个国家和地区应用。

### 本项目利用碳酸钙增强聚丙烯纤维：

- 1, 聚丙烯纤维密度小，混合时易上浮而造成分散不匀：**碳酸钙的加入可增大密度，改善分散；**
- 2, 熔纺纤维表面光滑，与混凝土握裹力不大，增强效果不够：**碳酸钙的加入，可增大纤维粗糙度混凝土的握裹力。**
- 3, 纤维吸湿性差：**碳酸钙的加入改善其亲水性，分散性。**
- 4, 采用高速混粘包覆法，**降低成本，减少污染，克服二次熔融造成的降解和微颗粒再团聚的危险。**

## 增强混凝土用CaCO<sub>3</sub>改性PP纤维的研制

### 2.1 前言

- 聚丙烯纤维加工简单，密度小，高强度，耐化学品性好，广泛用于服用和产业领域，特别是增强混凝土中。但与混凝土共混时易上浮而造成纤维分布不均，握裹力不够等问题。
- 超细粒子具有表面活性高、比表面积大、与聚合物粘结强度高优点，填充到高分子材料中可以制备出合适的高性能、多功能复合材料，其中超细碳酸钙性能优异且价格低廉。

### 2.2 CaCO<sub>3</sub>改性PP纤维的基本工艺与设备：

主要原料：

- 聚丙烯：均聚物，纺丝级，熔指70g/10min，  
南京扬子石化公司
- 聚丙烯/超细CaCO<sub>3</sub>母粒：超细CaCO<sub>3</sub>含固量4~35%，浙江嘉兴恒胜高分子科技有限公司
- 硬脂酸：分析纯，国药集团化学试剂有限公司
- 超细碳酸钙：上海孚华实业有限公司

## 主要设备：

- 高速混合机，转速**5000r/min**，张家港大辰机械
- 双螺杆挤出机，**ABE  $\Phi 25 \times 2$** ，日本**ABE**公司
- 平板牵伸机，**TF-100**，苏州特发机电有限公司
- 七辊牵伸机：**ST  $\Phi 300$**

## 改性PP纤维的制备方法：

- ①将一定量超细**CaCO<sub>3</sub>**、**PP**在高速混合机中改性混合，制得质量分数**4~35%**的母粒,纯纺,或 ②将母粒与纯**PP**配比共混纺丝。
- 纺丝参数：螺杆挤出机的温度 I 区：**220℃**；II 区：**250℃**；III 区：**270℃**；IV 区：**270℃**，卷绕速度**800m/min**，平板牵伸机拉伸，热盘温度**70℃**，热板温度**110℃**，拉伸倍数**4**倍。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 工艺方法的对比分析

共混包粘法利用高剪切力防止粒子聚集；利用摩擦热及外加热，较快软化而具粘附性，聚合物和粒料均匀包粘，再经熔融纺得纤维。

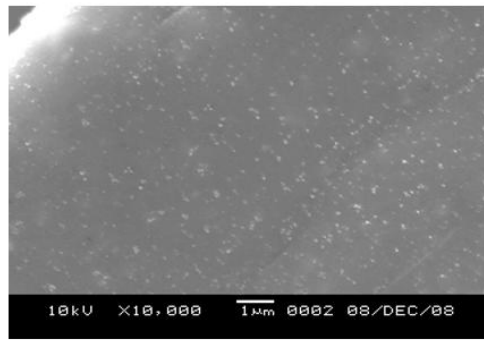


图2.1 熔融纺共混包粘法混合料

- 母粒法，又称两步法，通过两次螺杆熔融挤出，当第一次混合时环境恶化，耗能大，生产成本低，设备投资大。
- 熔融纺丝时，
  - ① 由于再次受热熔融会导致分散剂分解，失效；
  - ② 螺杆混合时原来分散均匀的粒子重新团聚；
  - ③ 再次热熔融可能引起降解，引起性能下降；
  - ④ 设备投资大,生产成本低。

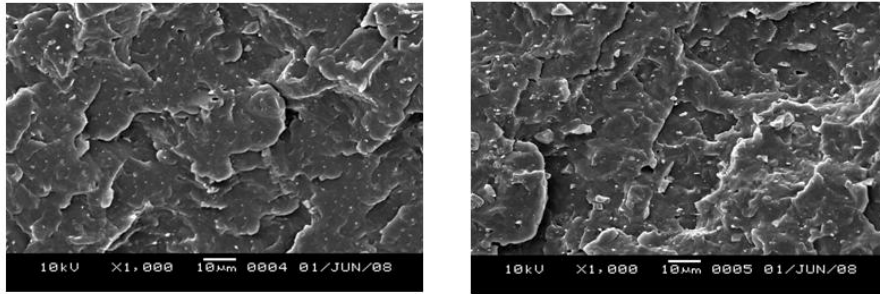


(a)  $\text{CaCO}_3/\text{PP}$ 共混包粘 (115 $^\circ\text{C}$ )



(b) 6wt% $\text{CaCO}_3$ 在PP纤维中的分散

图2-2 6wt%超细 $\text{CaCO}_3$ 与PP共混图及其在PP纤维中的分散

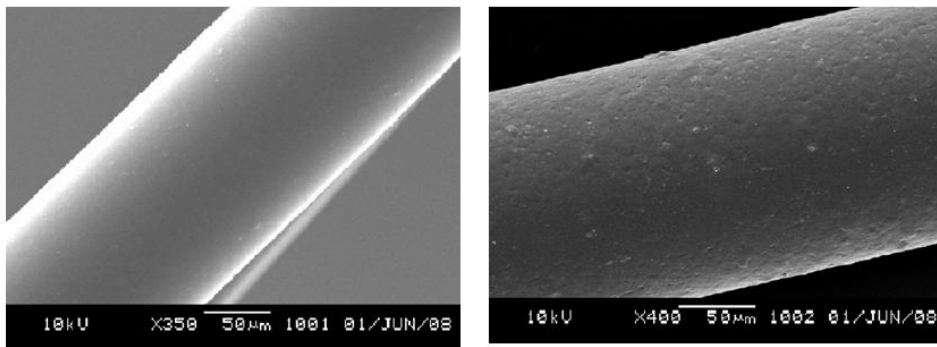


a) 共混包粘法

(b) 母粒法

图2-3 不同制备方法的超细CaCO<sub>3</sub>/PP断面SEM (6wt%)

### 2.3.2超细CaCO<sub>3</sub>粒子在复合纤维中的分散



(a) 纯PP纤维

(b) 超细CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维

图2-4 纯PP纤维和超细CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维表面形态结构SEM图

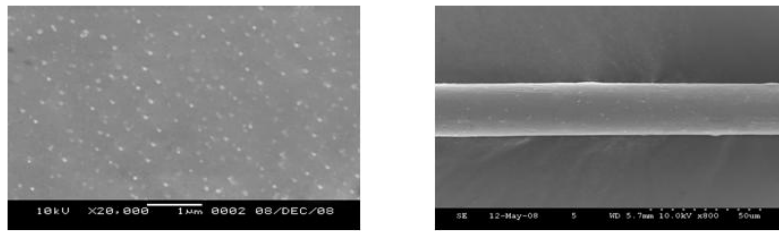


图2-5 共混包粘—熔融纺丝法制备超细CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维(6wt%) SEM图

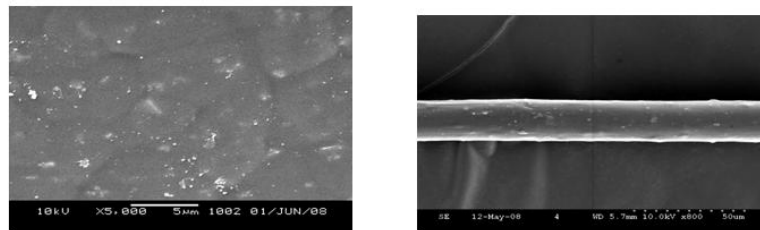


图2-6 母粒法制备超细CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维(6wt%) SEM图

### 2.3.3 复合纤维力学性能研究

#### 2.3.3.1 加工方法对复合纤维力学性能的影响

超细粒子由于其表面能高，极易团聚，为使超细CaCO<sub>3</sub>能在树脂中分散均匀，考察了共混包覆法和母料法两种制备方法制得的超细复合纤维的力学性能。

### 2.3.3.2 CaCO<sub>3</sub>含量对纤维力学性能的影响

- 随CaCO<sub>3</sub>含量增加，纤维强度、初始模量等呈先增后降趋势，母粒法的力学性能下降幅度大于包覆法。
- 超细粒子的加入起到一定异相成核的作用；小尺寸效应和表面效应，形成物理缠结点；均匀分散使应力较好的分散，提高断裂强度。
- 含量过大形成粒子团聚，导致与聚合物的相容性变差，且拉伸过程中易形成孔洞缝隙，形态结构不均一，在纤维中形成强度弱点，从而使力学性能下降。

表2-2 加工方法和CaCO<sub>3</sub>含量对超细CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维力学性能的影响

加工方法	含量/(wt%)	规格/(dtex/f)	断裂强度/(cN/dtex)	初始模量/(cN/dtex)	断裂伸长/(%)	断裂比功/(mJ)	可纺性
共混包粘-熔融纺丝法	0	114.6/36	4.67	53.09	18.56	401.35	好
	2	110.8/36	5.22	65.54	15.32	398.23	好
	4	105.3/36	5.78	70.89	12.97	413.06	好
	6	103.9/36	6.15	86.18	11.64	443.75	好
	8	106.5/36	5.72	72.13	13.28	402.07	好
	10	112.3/36	5.32	64.58	14.75	406.18	好
	12	125.7/36	4.42	53.27	19.16	389.49	一般，可纺
母粒-熔融纺丝法	0	114.6/36	4.67	53.09	18.56	401.35	好
	2	115.4/36	4.84	58.92	17.29	416.04	好
	4	109.5/36	5.42	70.14	14.20	409.45	好
	6	105.5/36	5.58	75.65	13.74	421.17	好
	8	113.8/36	5.36	66.79	16.85	407.27	好
	10	113.8/36	4.88	55.62	15.18	387.89	一般，可纺
	12	130.5/36	3.97	46.83	20.34	370.21	较差，断丝

含量为6wt%时达最大值，包粘法纤维强度提高32%，模量提高63.4%，而母粒法强度和模量提高19.5%，和42.5%

表2-3 CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维力学性能不匀率的比较

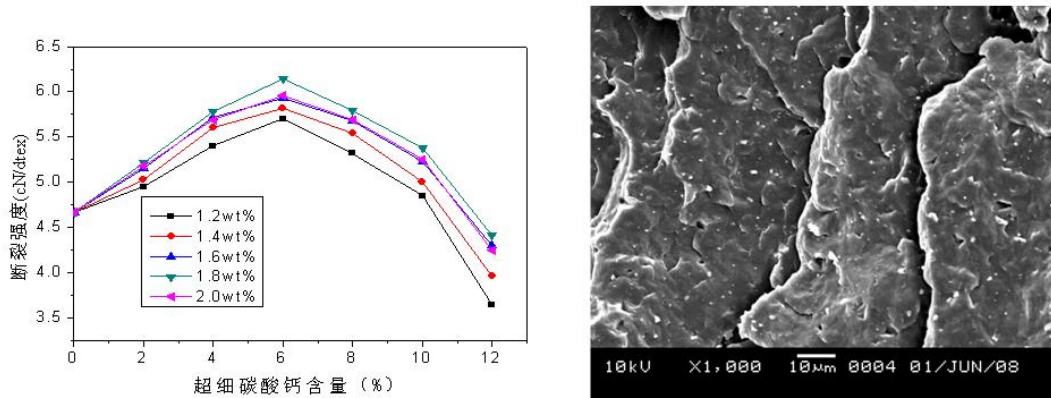
x

测试编号	共混包覆法		母粒法	
	断裂强度 /cN/dtex	断裂伸长率 /%	断裂强度 /cN/dtex	断裂伸长率 /%
1	6.18	9.87	6.07	12.48
2	6.12	11.16	5.52	17.45
3	6.10	10.73	5.89	15.24
4	6.09	11.55	4.95	20.60
5	6.14	10.07	5.61	18.56
	6.12	10.68	5.60	16.87
CV /%	0.5	6.7	7.6	18.5

碳酸钙添加量6%

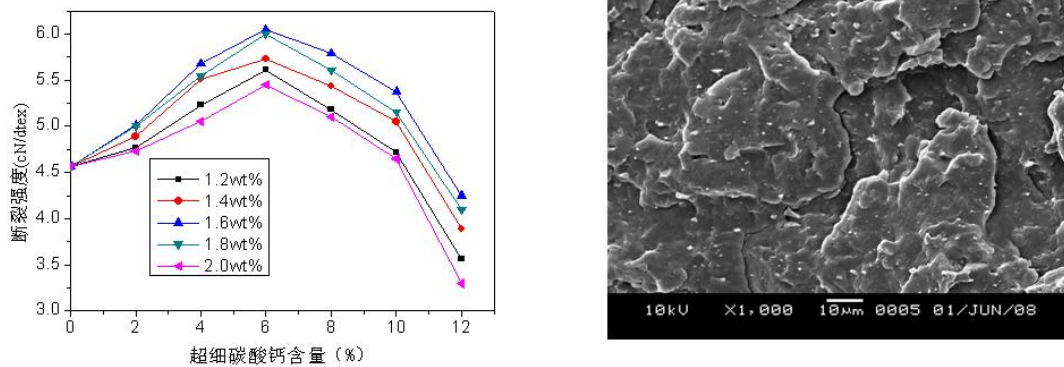
### 2.3.3.4 不同表面改性的超细CaCO<sub>3</sub>粒子对复合纤维性能的影响

- 超细粒子表面活性很大，表面能高，粒子之间极易团聚，并且超细CaCO<sub>3</sub>粒子表面呈亲水疏油性，很难与聚丙烯结合，界面相容性差，必须对粒子表面处理。
- 对CaCO<sub>3</sub>/PP体系，钛酸酯偶联剂和硬脂酸的效果较好，本实验采用这两种处理剂分别对超细粒子进行表面改性。并采用高速混合机在相同的混合温度进行处理，共混包粘-熔融纺丝从而确定表面处理剂的种类和用量。



1.8wt%硬脂酸处理

图2-7 不同用量硬脂酸处理CaCO<sub>3</sub>及复合纤维的断裂强度及SEM照片



1.6wt%钛酸酯偶联剂处理

图2-8 不同用量钛酸酯处理CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维的断裂强度及SEM照片

- **偶联剂含量低于1.4wt%时，纤维力学性能较差：**说明偶联剂用量不足以对超细粒子进行“有效钝化”。1.8wt%时，纤维强度提高24.1%。
- **偶联剂含量高于1.8wt%后，纤维性能变差：**过量的处理虽降低了粒子的表面活性，使CaCO<sub>3</sub>易于分散，但与聚合物基体的粘结强度降低。
- **硬脂酸处理效果优于钛酸酯偶联剂：**由于钛酸酯偶联剂的有机长链产生的位阻效应对超细粒子与基体间的粘结产生不良影响；硬脂酸分子量较低，位阻效应较弱所致。

### 2.3.3.5 高速混合温度对复合纤维性能的影响

- 共混包粘-熔融纺丝法采用高速混合机进行共混粘附处理，其中混合温度是保证超细粒子均匀粘附的重要条件。
- 对超细粒子在超高混合机中干燥及表面处理，然后加入一定量的聚丙烯，分别在90、120和150℃温度下混合8min，混合料经螺杆挤出机熔融纺丝制得复合纤维。

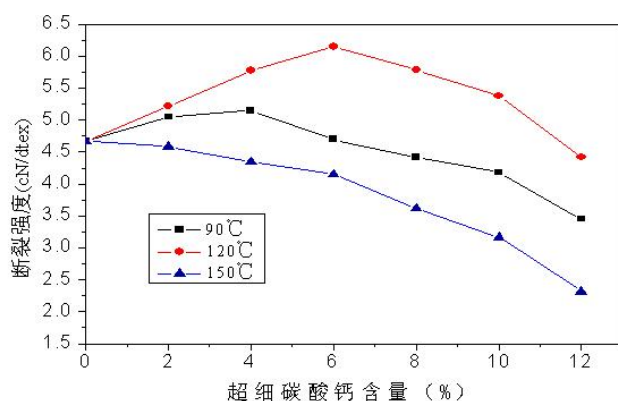


图2-9 不同混合温度处理超细CaCO<sub>3</sub>/PP复合纤维的断裂强度

纤维性能受混合温度影响较大。适当提高温度，有利于纤维断裂强度的提高。

- 90℃，包覆不牢，螺杆剪切虽可分散，4%时强度达最大值，但随含量的增加，团聚体增多，纤维性能明显下降。
- 150℃时，PP表面处于软化上限，粒子极易粘在树脂表面形成团聚，含量越高，越易团聚，即使高转速、强剪切也不能分散团聚，甚至粘在混合机叶片上，影响剪切效果。
- 120℃左右，PP处于软化的下限，不会形成大团聚，高剪切力打破小团聚，确保适度包覆，熔融纺丝时实现粒子的均匀分散。

- 综上所述，利用超高速混合机处理超细粒子与树脂的共混包粘时，选取合适的偶联剂、 $\text{CaCO}_3$ 含量、混合温度有助于超细粒子在聚合物基体中良好分散并获得力学性能较高的复合纤维材料。

#### 2.3.4 接触角研究纤维亲水性的测试仪器，方法及结果：

- (1) 接触角测量仪（静态）：采用 **OCA40** (Dataphysics, 德国) 润湿角测量仪室温下(25℃)测量液体在纤维表面上的接触角。检测液体为蒸馏水（参比液）。
- (2) 表面动态接触角测量仪：英国 **Camtel** 公司生产的 **CDCA2100F** 表面动态接触角测量仪。

### 2.3.4.1 纤维接触角的显微观察

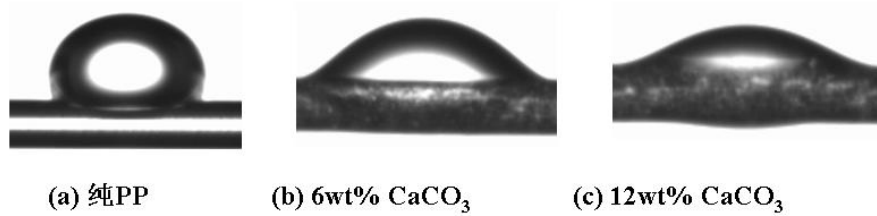


图2-10 纯PP纤维和PP复合纤维的液滴形状

- (a) 纯PP纤维较难润湿，水接触角为110.4°
- (b) CaCO<sub>3</sub>含量为6wt%时，PP复合纤维的接触角下降为47.2°
- (c) 含量为12wt%时，纤维接触角25.8°，接触角降低约80%

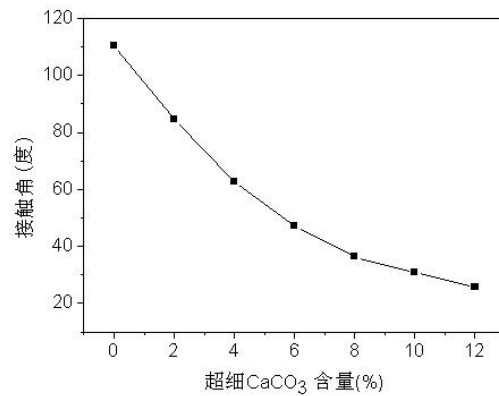


图2-11 超细碳酸钙含量对PP纤维接触角的影响

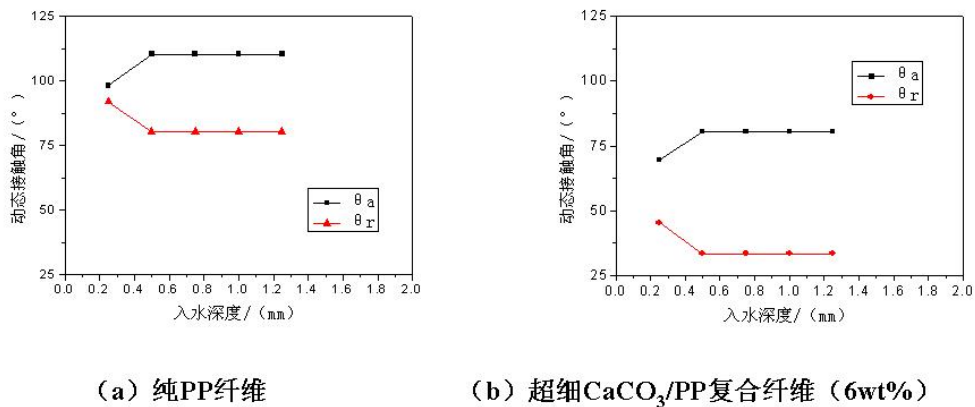


图2-12 聚丙烯纤维对水接触角随入水深度的变化

纯PP纤维的前进和后退接触角约为99°和91°，而复合纤维约为69°和45°，接触角滞后性  $\Delta \theta$  由8°增加到24°，以及30和46°

## 2.5 结论

- (1) 相比母粒法，共混包粘法能保证分散性，CaCO<sub>3</sub>含量为6 wt % 时，纤维力学性能和均匀率最佳。
- (2) 相比母粒法，共混包粘法节能，改善生产环境，保证添加剂均匀分布，避免二次熔融引起的高分子降解和添加剂再团聚。
- (3) 高速混合温度对包覆效果影响较大，120℃有利于共混包覆。
- (4) 硬脂酸处理效果优于钛酸酯偶联剂，偶联剂含量1.8% (wt)有利于对CaCO<sub>3</sub>微颗粒的“有效钝化”和纤维性能的提高。

## 本项目的创新点在于

- (1) 采用全新的表面活化技术和共混包覆技术对碳酸钙超细粉末处理，改善微颗粒分散性，开发了均匀复合混合料的工业化生产技术，申请了三项相关专利。
- (2) 节能，改善生产环境，保证添加剂均匀分布，避免二次熔融引起的高分子降解和添加剂再团聚。
- (3) 通过添加碳酸钙微粒，制得无机有机共混“合金”高分子纤维，再以这种纤维来增强混凝土，克服现有技术的不足，在几十项工程中得到很好的应用。

## 碳酸钙改性聚丙烯纤维或聚丙烯网状纤维加入混凝土中的开发发现：

1. 纤维密度从0.92增加到1.2g/cm<sup>3</sup>左右；接触角从110.4°降低到25.8°，极性分量从0.48提高到49.79 mJ/m<sup>2</sup>；
2. 共混包覆法避免现有造粒法能耗高、粉尘污染、设备投资大、工艺繁杂以及由于二次熔融降解，微颗粒容易再团聚的缺点；
3. 与混凝土的粘结性能增强，握裹力显著增大，改性纤维最大拔出力增加150~200%。
4. 改性纤维掺入对混凝土的冲击韧性影响较大，纤维掺量不同，混凝土的冲击韧性分别提高80%~300%。
5. 随掺量不同，混凝土磨损量减少43.75~53.44%；

6. 改性纤维混凝土抗压强度有所降低，抗弯强度增加，纤维体积掺量在  $1\sim 15\text{ kg/m}^3$  范围内，随掺量增加抗弯强度增大；
7. 改性纤维混凝土的弯曲韧性指数随纤维掺量的增加而增大，且纤维混凝土韧性提高的幅度较显著；
8. 冻融循环中，相对动弹模量下降缓慢，失重率变化小，改性纤维混凝土的抗冻性显著提高，冻融循环200次，混凝土抗弯强度降低较少；
9. 随纤维掺量的增加，每立方掺0.6kg、0.9kg和1.2kg, 纤维混凝土抗冲磨强度比普通混凝土分别提高33~102%。

经教育部科技查新站G05查新及咨询，“用于混凝土增强的碳酸钙/PP复合纤维的制备及其应用在该领域处于国际先进、国内领先水平”。

- 本课题组1991年在国内率先研制混凝土增强纤维，得到国家自然科学基金、市教委、中石化的资助。并不断创新，本项目纤维可降低成本、改善性能、提高工程质量。
- 在国内百余项工程中成功应用，特别是如国家大剧院、白溪水库、解放军海陆空，武警众多军事设施中应用，取得极大的社会效益。该技术同样可应用于增强沥青混合料的聚酯纤维制备。

本方法现已申请三项国家专利

- 200810200443.X
- 200810200444.4
- 200810200442.5

国家大剧院地基工程



宁波白溪水库



总参军训和兵种部9088  
山东东营港扩建工程  
东海舰队6507洞库工程  
南京大校空军某机场平行公路  
福建石狮隧道

等120多个民用工程中得到应用。

谢谢，敬请指教