

# 混凝土防裂用改性聚丙烯纤维工艺研究

(14)  
172-174

王依民 倪建华 潘湘庆  
(中国纺织大学化纤研究所 上海 200051)

TQ 342.62  
TU528.01

**摘要** 将 $\beta$ 晶成核剂添加到聚丙烯中进行共混纺丝制得改性聚丙烯纤维,研究了纺丝和拉伸工艺对纤维性能的影响,以及此改性聚丙烯纤维在混凝土中的应用。

**关键词** 聚丙烯 改性 混凝土 防裂

Technological Research Report on Modified Polypropylene Fiber Used for Concrete Crack Resistance / Wang Yi-min et al // *Chemical Materials for Construction* 1997. 13. (4): 172~174

**Abstract** Modified polypropylene fiber was prepared by copolymerization of polypropylene with  $\beta$ -crystal nucleation agent added for spinning. Study was made of the influence of spinning and stretching process on fiber properties and use of the modified polypropylene fiber in concrete.

**Key Words** polypropylene modification concrete

合成纤维在水泥混凝土中的应用越来越得到重视和推广,除了碳纤维增强外,聚酰胺(PA),聚丙烯(PP)等高分子材料制成一定规格的短纤维掺入水泥混凝土中,可改善建筑材料(构件,外墙,装饰)的防裂和增强性能。其应用成果有相当多的专利报道<sup>[1~5]</sup>, PP纤维的主要优势是化学性能好(耐酸碱性),不导电,成本低廉,从而有利于土建工程的规模化推广。研究表明,改性聚丙烯纤维的加入可提高水泥混凝土材料的抗裂纹强度,可防止或阻止水泥固化过程中裂缝的形成和发展,从而减轻水泥混凝土中钢筋材料的锈蚀,延长水泥混凝土建筑的使用寿命,掺加聚丙烯纤维的商品混凝土可泵性好,坍落度损失小,混凝土表面质量光滑平整。本项目研究主要从采用 $\beta$ 晶成核剂添加到PP切片中进行共混、纺丝,并在拉伸时发生晶相转变,导致体积缩小而产生微孔。研究纺丝工艺对初生丝中 $\beta$ 晶含量的影响;拉伸过程中的晶相转变和孔洞结构;添加改性聚丙烯对混凝土早期干裂性及强度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 工艺路线

PEB母粒、 $\beta$ 晶成核剂、PP切片→共混→纺丝→拉伸→卷曲→切断→定型→成品打包。

### 1.2 测定方法:

(1) $\beta$ 晶含量(K值)和规整性参数(S值)测定:用广角X光衍射法测定。

(2)水泥混凝土性能测定:用上海525象牌普硅水泥,中砂,5-5mm连续级配碎石,I级粉煤灰,WL

-I泵送剂,控制坍落度 $12\pm 2\text{cm}$ 。观察24h干裂情况和测定7d,28d后抗压、抗折强度。

(3)其他性能测定:纤维性能用Textechno强伸仪测定;孔径和孔径分布用D-max/Rb小角X衍射仪(SAXS)测定并用J. C. Fankuchen切线法计算;微孔总体积量用ROROSIMETER-2000型压汞仪测定。

## 2 结果和讨论

要制备多微孔PP纤维的关键是制得高 $\beta$ 晶含量的初生纤维并在拉伸过程中使不稳定的 $\beta$ 晶转变为稳定的 $\alpha$ 晶相而产生微孔。因此纺丝和拉伸工艺的选择变得十分重要。

### 2.1 纺丝工艺对初生纤维中 $\beta$ 晶含量的影响

#### 2.1.1 纺丝温度对初生纤维中 $\beta$ 晶相对含量的影响

在纤维冷却速率相同的条件下熔体温度对初生纤维中 $\beta$ 晶含量(K值)和规整性参数(S值)的关系见表1。从表可见,在一定温度范围内,初生纤维的K值保持基本不变,而S值随熔体温度的上升略有提高。这是由于PP的粘流活化能较小。因此在相同纺丝冷却条件下熔体温度对 $\beta$ 晶结晶速率的影响就小,使得在一定温度范围内K值基本不变。另外,熔体温度的提高有利于垂直于分子链方向排列的晶面结构的规整化,反映在S值的略有提高。

收修改稿日期:1996-10-25

\* 本文第一作者王依民,教授,所在单位英译名:Man-made Fiber Research Institute Dept. Material Science and Engineering China Textile University.

\*\* 王燕萍也参加本项目研究

表1 不同纺丝温度下PP纤维的K值和S值

纺丝温度, C	220	223	228	235	235
K 值	0.91	0.90	0.90	0.89	0.9
S 值	0.162	0.175	0.194	0.205	0.123

### 2.1.2 纺丝冷却速率对初生纤维中 $\beta$ 晶含量的影响

在卷绕速度一定条件下改变纺丝的挤出速度和纺丝冷却速率。根据结晶动力学,这种差异也必然会影响到结晶的变化。冷却速率和K值关系见表2。

表2 不同纺丝冷却速率下K值的变化

编号	挤出速度 m/min	喷头拉伸 倍数	纤维直径 mm	冷却速率	K 值
5	5	133	0.11	9.09	0.51
6	15	120	0.2	5.00	0.66
7	45	40	0.3	3.33	0.78
8	70	8.58	0.4	2.5	0.89
9	110	5.45	0.51	1.94	0.94

可见,随挤出速度的增加即纺丝速度的降低,初生纤维中 $\beta$ 晶含量显增大。若保持冷却条件相同的话则丝条冷却速率降低,丝条停留在 $\beta$ 晶可结晶最佳温度区间(100~137℃)的时间变长, $\beta$ 晶含量增多。另外温度高,丝条所承受的应力相对就小,在纺程中 $\beta$ 晶转变为 $\alpha$ 晶的量也相对减少,有利于制备 $\beta$ 晶含量的纤维。

## 2.2 拉伸工艺对纤维性能的影响

### 2.2.1 初生纤维的拉伸工艺与拉伸丝性能的关系

表3所列为前述不同K值初生丝经拉伸后纤维密度、强度、伸长、微孔平均尺寸的关系。

表3 不同K值初生丝拉伸后的性能

编号	K 值	原丝 g/cm	拉伸比 g/cm	拉伸温 度, C	拉伸 倍数	纤维纤 度 dtex	强度 cN /dtex	伸长 %	平均孔径 纵向横向
5	0.51	0.8961	0.8872	65	5.9	9.24	4.5	39	133.78
6	0.66	0.8945	0.8860	65	5.9	30	3.25	55	
7	0.78	0.8932	0.8852	65	5.9	80	2.5	98	140.8.72
8	0.89	0.8947	0.8725	65(80)	5.9	111	1.9	110	
9	0.94	0.8950	0.8719	65(80)	5.9	182	1.5	120	230.2.85

从表可见,初生丝密度相差不大,但经拉伸后高 $\beta$ 晶含量的样品密度明显下降。X光测得大孔径孔洞百分数增多,平均孔径也大,特别是拉伸方向的孔径明显增大。

### 2.2.2 热定型温度对拉伸丝微孔结构的影响

7号样品经不同温度定型后微孔体积分数和孔洞平均尺寸的变化列于表4。

表4 热定型对拉伸丝微孔结构的影响(7号样品)

热定型温度, C	30	100	110	120	130
微孔体积分数	0.0551	0.0325	0.0281	0.0154	0.0008
结晶度, Xc%	53.3	55.2	58.7	63.6	67.2

可见,高的热定型温度虽然可使样品结晶度有26%的提高,但由于高温热松弛的作用,微孔体积则

从5.51%下降到0.08%,特别是从100℃后明显下降。这显然是不利的。考虑到在水泥混凝土的加工和使用过程中不会经受更高的温度,因此,以100℃热定型较好。结果见表5。

表5 7号样品经100℃热定型后孔洞结构的变化

试样	孔径分布(微孔尺寸, A/微孔百分数)				平均孔径, A			
	纵向		纬向		纵向	纬向		
拉伸丝	42/38	70/25	150/20	320/10	680/7	71/100	11.8	72
热定型丝	69/70	222/18	580/10	850/2	83/100	161.8	83	

由表5可见,拉伸丝的孔洞纵向平均尺寸为140.8A,而热定型丝的纵向平均尺寸达161.8A。由于热定型后孔洞体积分数减少,孔洞纵向平均尺寸提高的比较合理的解释是小尺寸孔洞由于热的作用得到补合,孔径分布向大尺寸移动。因此宜采用低温长时间的热定型。即可消除内应力,又可在纤维中保留较多的微孔。

## 2.3 多孔PP纤维在水泥混凝土中应用的研究

2.3.1 将掺有多孔PP纤维(3号)、普通粗PP纤维(2号)、普通PP纤维(1号)的水泥净浆以及不掺纤维的净浆(水灰比0.476),浇入模中,初凝后即松开外模及底模,在20±3℃,RH60%~70%的条件下电扇吹风24h,观察早期干裂情况(见图1)。未掺纤维的净浆在成型后2h即产生数条裂缝,24h后已呈明显的开裂现象。而掺有纤维的样品经一昼夜风吹仍未见裂缝。掺有PP多孔纤维的3号样品能保持到完全干固后仍无裂缝。



图1

### 2.3.2 掺入纤维对C30大流动混凝土性能影响

按标准方法控制坍落度12±2cm,不同纤维对混凝土抗压、抗折强度的影响见表6。

表6 C30大流动混凝土中,不同纤维对混凝土性能的影响

序号	纤维用量 kg	坍落度 cm	抗压强度, MPa		抗折强度, MPa
			7d	28d	28d
0	0.0000	14.5	18.9/100	29.8/100	7.7/100
1	0.0028	13.4	22.2/117	33.3/112	8.2/106
2	0.0028	11.0	24.2/128	36.0/121	7.9/103
3	0.0028	12.3	28.0/148	44.3/149	8.6/112

注:(1)PP用量0.9Kg/m<sup>3</sup>(2)水泥用量320Kg/m<sup>3</sup>(3)坍落度12±2cm

从表6可见,掺入纤维后对混凝土抗压、抗折强度均有提高,而以加入多孔PP纤维的为最好,抗压强度可提高50%左右,除了与水泥混凝土结合情况改善外,由于纤维的比重减轻( $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ),同样用量的纤维根数增多使得PP纤维较其他纤维的效果为好。

#### 4 结论

4.1 通过选择合适的纺丝条件可制得多 $\beta$ 晶含量的PP纤维,并可在合适的拉伸条件下使 $\beta$ 晶转变为 $\alpha$ 晶并在纤维中留下微孔。

4.2 热定型温度的选择相当重要,太高会使小微孔补合而使微孔总体大大减少,以 $100^\circ\text{C}$ 以下热定型为好。

4.3 多微孔PP纤维加入到水泥混凝土中可有

效地改善水泥早期干裂情况,提高混凝土的抗压、抗折强度。

#### 5 参考文献

- (1) Dr. A. Bauer, L. O. Madson, Neue Polyolefin-Fasern in technischen Textilien, Papieren und Baustoffen, Chemiefasern Textilindustrie, Vol. 41/93, July, 1991, 189~191
- (2) B. Barr, Compact shear test specimens for FRC materials, Composites, Vol. 18(1), Jan. 1987, 54~60
- (3) Guanyi shi, Bin huang, you-hong Cao, Studies on the  $\beta$ -form of isotactic polypropylene, 2, the melting behavior of predominantly  $\beta$ -form samples, Macromol. Chem., vol 187, 1986, No. 1, 643~652
- (4) A. Turner Jones, Jean M. Aialewood, Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene, Macromol. Chem., band 75, 1964, 134~158
- (5) Guen zhou, zhi-qun He, Jian-min Yu, Zhe-wen Han, Studies on the  $\beta$ -form of isotactic polypropylene, 1, transition during heating by wide angle X-ray diffraction, Macromol. Chem., vol. 187, 1986, No. 1, 632~642

(上接第171页)

#### 2 使用效果分析

将一套催化使用FBT(稀土)复合保温材料后自1995年10月3日至10月10日7天平均值与1994年10月3日至10月10日使用岩棉管壳保温材料7天平均值列于表2。

表2 FBT和岩棉管壳保温材料效果比较

项目	1994. 10. 3~10. 10 7d 平均值	1995. 10. 3~10. 10 7d 平均值
沉降器出口温度, $^\circ\text{C}$	500.47	504.53
油气入分馏塔温度, $^\circ\text{C}$	478.58	490.65

由表中数据可知:使用岩棉管壳保温材料,油气管道的温降为 $21.89^\circ\text{C}$ 。使用FBT保温材料,油气管道的温降为 $13.88^\circ\text{C}$ 。其油气管道温降减少 $8.01^\circ\text{C}$ ,降低率为 $36.5\%$ 。因此,从以上数据可以看出新型FBT(稀土)保温材料比原岩棉管壳保温效果好得多。

#### 3 经济效益分析

采用岩棉管壳保温材料的油气大管结焦严重,每年大修都要开10个 $900\text{mm}\times 900\text{mm}$ 的方孔,从大管内清焦。每个大修包括开孔、清焦、焊孔、原保温层拆除、保温恢复、脚手架拆除等几项材料费、施工费共计8.3万元,现采用FBT(稀土)保温涂料,材料费、施工费共计5万元,在投资上采用FBT(稀土)复合材料作为保温材料比原保温材料减少3.3万元,比原投资节省 $39.67\%$ 。

一次性投资回收期为:内部计价算为:6个半月;商品计价算为:3个月。

该新保温材料优点为(1)用料省,质量轻,导热系数低,使用厚度薄,仅为传统保温材料的 $1/10\sim 1/15$ 。(2)造价低;在同等性能情况下,单位面积造价比

传统保温材料低 $15\%\sim 25\%$ 。(3)粘结力强,成型后不脱落,不开裂,对于旋转体和受冲击载荷的设备同样适用。(4)应用范围广:适用于 $-40\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内的化工、冶金、电力、制药、锅炉、热网等各种设备和管道,特别适用于传统保温材料难以胜任的异型设备及管道,如球罐、阀门、异型变径管等。(5)施工简便,只需涂抹,不需包裹缠绕,不需加任何辅助材料,不需停产。(6)耐酸、碱、防腐蚀、不老化、无毒、不伤害人体、不污染环境。(7)使用寿命长,是传统保温材料的 $2\sim 3$ 倍。(8)外表平整美观,根据用户需要可添加各种颜色。

施工注意事项:(1)室外施工要采取防雨水冲刷措施。(2)涂抹时最好经纬交叉进行,以增强纤维间拉力。

油气管道结焦问题:采用FBT(稀土)系列复合涂料,大大降低了油气管道的热损。1995年11月停工检修分馏塔时,检查油气管道,发现生焦量很少。

综上所述,FBT(稀土)系列复合涂料在大型油气管道上的应用是合理的,切实可行的,效果是显著的。此外,FBT(稀土)系列复合材料具有投资省,保温方法简便,散热损失小,使用寿命长,无需其它保温附件等优点,经济效益十分显著,具有推广使用价值。

两项涂料成果通过鉴定 由安徽省地质实验科研所研制的复合耐高温保温涂料和瓷釉涂料,已于1996年底在合肥通过了安徽省地质局组织的技术鉴定会。前者,干密度低,导热系数小,适合在 $700^\circ\text{C}$ 以下的各种温度使用,并在非金属矿物在涂料的应用方面作了积极探索。后者,在成本、性能和配程序等方面进行了反复试验,并取得了预期的结果。(徐峰)