

混凝土用聚丙烯纤维的表面改性方法

李志坤, 彭家惠, 陈明凤, 蔡 菁
(重庆大学 B 区建材系, 400045)

摘 要:介绍了目前混凝土用聚丙烯纤维表面改性的主要方法,包括低温等离子体处理、化学氧化处理、表面接枝处理和有机硅烷偶联剂处理。同时指出了各种方法目前存在的问题,并提出了建议。

关键词:聚丙烯纤维;混凝土;表面改性

中图分类号:TU528.572 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-4637(2003)04-44-03

0 引言

聚丙烯纤维价格便宜、来源丰富、化学稳定性好、熔点较高。同钢纤维相比,聚丙烯纤维的细度大得多,在较少的掺量下就能获得巨大的纤维根数(700~3000万根/kg),因而特别适合抑制混凝土的早期塑性开裂。但聚丙烯纤维表面能低,分子链上缺少活性官能团,而且表面疏水,故在混凝土中不容易分散,与水泥混凝土的物理化学粘结力也较差。这就削弱了聚丙烯纤维在混凝土中的增强效果,制约了该纤维在混凝土中的推广应用。因此,用于混凝土增强的聚丙烯纤维应经过表面改性处理。目前针对混凝土用聚丙烯短纤维表面改性的方法主要有低温等离子体处理、表面氧化处理、表面接枝处理和有机硅烷偶联剂处理等。

1 低温等离子体处理

等离子体是正负带电粒子密度相等的导电气体,是由电子、离子、原子、分子或自由基以及光子等粒子组成的集合体。等离子体可根据粒子的温度分为热平衡等离子体及非平衡态等离子体。热平衡等离子体中离子温度与电子温度相等,温度可高达 10^4 K以上。在此温度下,一般的有机物和聚合物都被分解或裂解。因此,热平衡等离子体反应不能用于聚丙烯纤维的表面改性。在非平衡态等离子体中,重粒子温度远远低于电子温度,电子温度高达 10^4 K以上,而离子、原子之类的“重粒子”温度却可低至300K~500K,一般可以在 133×10^2 Pa下的低气压下形成。非平衡态等离子体(又称低温等离子体)能够生成稳定的聚合物,常被用于等离子聚合反应及高分子材料表面改性等。等离子体的产生方法有气体放电法、射线辐射法、燃烧法、激光法和冲击波法等。在对纤维进行表面改性时,高频或射频辉光放电(10MHz~100MHz)等离子体更具优势。

张瑞峰等利用等离子体处理聚丙烯纤维,并用X射线光电子能谱(XPS)研究了在不同的处理气氛中纤维表面元素组成、相对含量的变化、表面官能团的类型,结论表明纤

维表面分别引入了-OH、-COOH、-NH₂和-CONH₂等活性官能团。在O₂等离子体中处理,纤维表面引入氧的量可达18.0%,在N₂中处理引入氮的量可达4.7%。由于表面元素的改变、基团的变化,使聚丙烯纤维表面的吸湿率由0.1%可以提高至0.7%,从而改善了纤维的亲水性能^[1]。低温等离子体处理纤维具有如下优点^[2]:

(1)作为一种干式处理工艺,可省去湿法工艺中的烘干、废水处理等工序,节省能源,环境污染小;

(2)改性作用仅发生在纤维表面几十埃米厚度内,对纤维本体无影响,不改变其原有性质;

(3)反应速度快,作用时间短,效率高;

(4)工艺简单,可实现工业化生产。

目前低温等离子体处理纤维还存在以下问题:

(1)等离子体处理装置复杂,初期投资大,而且中间运行费用高,如果用于处理混凝土用聚丙烯纤维,将大大提高混凝土的单位成本;

(2)等离子体处理效果受很多因素的影响,如等离子体种类、气流量、气压、输出功率、处理室真空度、处理时间等,因而,实际操作起来还有一定困难;

(3)等离子体处理效果会随时间而衰退,也会随温度升高而衰退。

2 化学氧化处理

表面化学氧化处理是通过氧化性化学试剂或气体对纤维表面进行处理,以改变纤维表面的粗糙程度和表面极性基团的含量,从而改善纤维与混凝土之间的粘结性能和纤维表面的亲水性。化学氧化处理通常可分为干法和湿法二种^[1]。干法为气相氧化法,设备简单,易于操作,但氧化程度难于控制。湿法是液相氧化,比较温和,易于控制,但设备要求较高,操作复杂,污染严重。液相氧化常用介质有铬酸、浓HNO₃、二甲苯、KMnO₄+H₂SO₄、KMnO₄+HNO₃、甲基苯磺酸以及过硫酸盐等。不同处理介质的作用机理虽有其各自特点,

但对纤维表面一般都产生如下作用：腐蚀无定形区、刻蚀表面、氧化表面以及引入极性官能团。

目前有关混凝土用聚丙烯纤维进行化学氧化改性的文献报道较少，但用此类方法处理聚乙烯纤维的研究较多，其中有些方法值得借鉴。如用铬酸溶液对聚乙烯纤维进行氧化处理，处理液配方由重铬酸钾、水、硫酸按 4.4:7.1:88.5 的质量比组成。将纤维浸入一定温度下的铬酸溶液中处理一定时间。其改性机理为：先生成四价铬的中间产物，然后再水解生成醇，进一步氧化断链生成烯、醛、酮或羧基^[4]。由于极性基团的引入，可使纤维的亲水性得到改善。铬酸溶液处理聚乙烯纤维的另一重要作用是溶解纤维表面的无定型区。由铬酸处理过的纤维表面会产生粗糙痕迹和片状小包^[5]。吴越等分别用浓 HNO₃、KMnO₄ 溶液、过硫酸铵溶液、铬酸溶液等对聚乙烯纤维进行表面处理，研究了聚乙烯/环氧复合材料层间剪切强度的变化。结果表明，铬酸溶液处理效果最好，经处理后材料的层间剪切强度可提高 2 倍以上；层间剪切强度先随处理时间延长而迅速增大，当处理时间达到 8h 后便趋于稳定；纤维/乙二醇间接触角随着处理时间的延长从 87.8° 降到 71°，至 8h 时趋于平衡，这与层间剪切强度随处理时间变化的规律相吻合。接触角变小，表明聚乙烯纤维经铬酸处理后，表面能增大，浸润性能提高^[6]。

用化学氧化方法处理聚丙烯纤维表面，操作工艺简单，加工成本较低。作者在这方面进行了一些研究，但经处理的聚丙烯纤维在混凝土中的分散效果和增强效果都不理想，这可能是在用化学氧化方法进行纤维表面改性时，腐蚀无定形区和刻蚀表面占主导作用，而引入极性基团的作用不显著的缘故。而且用液相氧化法处理后，存在废水处理问题，对环境污染大，不适合于工业化生产。作者认为，为改善聚丙烯纤维在混凝土中的分散性，可以先用化学氧化法氧化处理纤维表面，产生活性中心，然后与具有活性基团的单体（如丙烯酸、丙烯酸乙酯）接枝聚合，以增大纤维表面官能团含量。

3 表面接枝处理

由于聚丙烯纤维无反应活性，表面接枝时需要纤维表面进行辐射或化学处理，以产生接枝点。根据引发方式不同，表面接枝处理可以分为等离子体表面接枝改性、辐射表面接枝改性和化学表面接枝改性。其中等离子体接枝改性方法在前面已述及，下面介绍后两种方法。

3.1 辐射接枝改性

辐射接枝是利用辐射方法在聚丙烯纤维表面产生自由基，再与带有亲水基团的单体发生接枝共聚反应，从而达到对纤维进行表面改性的目的。辐射接枝大体可分为共辐射、预辐射和过氧化辐射接枝三种方法^[7]。

共辐射接枝是指在纤维与单体保持直接接触的情况

下进行辐射，常用辐射源为紫外光，单体可以是气体、液体或固体。通过辐射作用，在纤维表面分子上形成的游离基引发单体聚合，导致接枝。如果加入光敏剂如二苯甲酮可提高接枝效率，但在生成接枝共聚物的同时也生成均聚物。

预辐射接枝是将纤维在除去氧的情况下进行辐照，辐射源一般为高能 γ 射线，辐射后能在纤维表面产生比较稳定的自由基，然后在辐照场外与惰性气氛中的单体（气相或液相）在加热或室温下进行接枝反应。聚丙烯纤维在室温下处于晶态，所以经辐照后其内部生成的游离基扩散得很慢，因而它们的终止也是很慢的。只有外加到纤维中的单体扩散到游基处才引起聚合反应。所以采用该方法进行接枝，生成的均聚物较少。

过氧化辐射接枝法包括两个步骤：①将聚合物在空气或氧气中辐照，此时可能产生双过氧化物或氢过氧化物，这些过氧化物比较稳定，离开辐射场后可以保存很长时间；②聚合物经辐照氧化后，与单体接触发生接枝聚合反应。

Ayscough 等人通过研究发现，聚丙烯纤维通过辐照后将产生自由基^[8]，若此时引入一些不饱和的乙烯基单体，将会发生接枝从而达到改性目的。A.K.Mukherjee 和 B.D.Gupta 等人利用辐射方法在聚丙烯纤维上接枝甲基丙烯酸以改善纤维的吸湿性^[9-11]。同时他们还通过 X 射线照射法，发现接枝反应主要发生在非晶区，所以改性后纤维的热稳定性增加。M.H.Rao 等人则通过研究发现在聚丙烯纤维上接枝丙烯酸和丙烯酰胺混合单体比使用纯粹的丙烯酸效果要好^[12]。姚占海等采用 ⁶⁰Co- γ 射线预辐照方法，在苯中将丙烯酸单体接枝到聚丙烯纤维上。由于接枝上了亲水基团羧基，接枝率可高达 35%，大大地改善了聚丙烯纤维的亲水性能^[13]。

3.2 化学接枝改性

该方法是用化学方法处理聚丙烯纤维表面，如用强氧化剂氧化，以在纤维表面形成接枝活性中心，再与带有活性官能团的单体发生接枝共聚反应，从而在纤维表面引入亲水性基团，改善纤维在混凝土中的分散效果。有文献报道^[14]，用过氧化二苯甲酰（BPO）作为引发剂，引发聚丙烯纤维接枝丙烯酸单体，纤维的表面接枝率可以高达 16.6%，聚丙烯纤维的吸湿率和亲水性随表面接枝率提高而显著改善。还有文献报道了用高锰酸钾/硫酸作为引发体系，引发聚丙烯纤维与丙烯酸进行接枝反应^[15]。日本三菱石油化学公司用化学改性的方法，采用不饱和羧酸对聚丙烯进行接枝，以提高聚丙烯在水泥中的分散性^[16]。用这一类方法对聚丙烯纤维进行表面改性，改性效果比较好，加工成本低廉，操作工艺简单，易于工业化生产；但对环境污染较大。

4 有机硅烷偶联剂处理

有机硅烷偶联剂是在同一个硅原子上含有两种具有不同反应活性基团的低分子化合物，可用 RSiX₃ 表示。式中 X

代表能够水解的烷氧基,如甲氧基、乙氧基及氯等,它可与具有亲水性表面的无机物,如硅酸盐、二氧化硅等发生化学反应,生成Si-O-Si化学键;R是具有反应活性的有机基,如乙烯基、氨基、甲基丙烯酸酯基、硫醇基等。在催化剂作用下,它能与有机聚合物发生反应。因此,可以利用有机硅烷偶联剂的这种性质来增进无机物和有机物之间的粘结性能。有文献报道^[17],用硅烷偶联剂对聚丙烯纤维进行表面处理,可提高纤维与基质材料的粘结力,改善纤维在混合过程中的分散性。如美国歌尔兄弟化工公司生产的“杜拉纤维”,即聚丙烯单丝用硅烷偶联剂进行表面处理后,纤维与水泥基质的结合力大大增加,极大地提高了混凝土的抗渗、抗振、抗冲击性。目前,用有机硅烷偶联剂改性玻璃纤维和无机填料等无机物的工艺比较成熟,而对聚丙烯纤维进行改性还需要进行试验研究。

参考文献

- [1] 张瑞峰,李兴林,胡刚等. 等离子体改性聚丙烯纤维表面的XPS研究. 功能高分子学报,1994年3月
- [2] 马卫华, 邹国铭. 低温等离子体在合成纤维表面改性中的应用. 广西化纤通讯,1995年2月
- [3] 骆玉祥,胡福增,郑安响等. 超高分子量聚乙烯纤维表面处理. 玻璃钢/复合材料,1998年第5期
- [4] 贾广霞,安树林,肖长发等. 超高强聚乙烯纤维的表面改性研究. 天津纺织工学院学报,1999年2月
- [5] 杨丹,贾德民,李思东. 超高相对分子质量聚乙烯纤维表面改性的方法、应用以及性能表征. 湛江海洋大学学报,2002年2月
- [6] 吴越,骆玉祥,胡福增等. 液态氧化法处理超高分子量聚乙烯纤维. 功能高分子学报,1999年12月
- [7] 张丽艳,胡盼盼,吴嘉麟. 辐射接枝技术在纤维改性中的应用. 合成技术及应用,1998年第3期
- [8] Aysouch. P. B, Munari. S. J. Polym. Sci. 1996, 503
- [9] Mukhertee. A. K, Gupta. B. DJ. Appl. Polym. Sci. 1985, 30, 3479
- [10] Mukhertee. A. K, Gupta. B. DJ. Appl. Polym. Sci. 1985, 30, 2253
- [11] Mukhertee. A. K, Gupta. B. DJ. Appl. Polym. Sci. 1985, 30, 2655
- [12] Rao. M. H., Rao, K. M., J. Appl. Polym. Sci. 1987, 32, 2707
- [13] 姚占海,饶蕾,徐俊. 聚丙烯纤维与丙烯酸辐射接枝共聚反应的研究. 高分子材料科学与工程,1997年5月
- [14] 肖为维,姚家华,黄学均. 丙烯酸接枝聚丙烯纤维的结构与性能. 功能材料,1994年4月
- [15] 刘晓洪,崔卫纲,黄翠蓉. 聚丙烯纤维与丙烯酸接枝共聚反应的研究. 合成纤维工业,2000年8月
- [16] 三菱石油化学. 增强水泥的纤维及制法, JP07-330398 (1995.12.19)
- [17] 张玉梅,王华平,张瑜. 水泥增强用纤维的发展前景. 现代纺织技术,2000年1月

收稿日期:2003-05-19

作者简介:李志坤,男,1976年10月生,重庆大学硕士研究生

通讯地址:重庆大学B区研究生公寓3舍928

联系电话:023-65126689

E-mail: lzk.cqu@163.com

PIONEER 南京派尼尔工程材料有限公司

——专业提供混凝土/砂浆抗裂防渗纤维

南京派尼尔工程材料有限公司为江苏省建材研究设计院股份合作企业,近年来,一直致力于纤维混凝土在中国的应用和推广,是美国格雷斯抗裂防渗纤维在中国的授权代理商。同时也生产先锋纤维系列产品。不同的产品可以满足工程界不同的需求。派尼尔公司提供的纤维产品已在全国上百个工程得到广泛应用。派尼尔公司纤维产品如下:

格雷斯抗裂防渗纤维 (Grace MicroFiberTM)

- ※聚丙烯纤维,原装进口,美国 Grace 公司生产,国际著名品牌。
- ※纤维超细,直径 18 μ m,可以以更小的掺量(0.6kg/m³)提供更多数量(1.35亿根/m³)的加强筋,为混凝土提供更好的保护。
- ※用途推荐: 1. 地下室底板、侧墙、层面等自防水结构;超长结构;承重平面结构
2. 混凝土预制板、管材、桩基、艺术品提高成品率。

先锋纤维

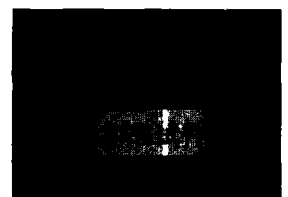
※聚丙烯单丝纤维,细度 33 μ m;掺量 0.9kg/m³

先锋纤维网

※聚丙烯网状纤维,掺量 0.9kg/m³

先锋聚脂纤维

※沥青混凝土专用



上海建科院检测结果:
格雷斯纤维掺量 0.6kg/m³,
混凝土塑性裂缝减少 91%

地址:南京市江东北路 166 号航道大厦六层

http://www.pioneer.net.cn

联系人:朱小姐

邮编:210036

电话:025-6273089, 6273086

传真:025-6273069

手机:13505188386