

纳米碳酸钙增强聚丙烯纤维的研究

北京服装学院 郑楠 高绪珊 童俨

聚丙烯 (pp) 纤维是一种综合性良好且应用广泛的纤维。对 PP 纤维进行改性, 可以更加拓展其应用领域。纳米粒子具有体积效应、表面效应、量子尺寸效应等独特性质, 已广泛应用于材料、电子、光学、生物、染料、医学和催化等高新技术领域。纳米碳酸钙 (CaCO_3) 作为纳米粒子的一种, 同其它类似功能型产品相比具有原料易得、价廉、白度高、着色力强、对生物体无害、表面处理剂选择范围广等特点。作者通过共混纺丝法将纳米碳酸钙表面处理后再加入到 PP 纤维中, 并对改性纤维的结构与性能进行了分析。

1 实验

1.1 原料

PP 切片: 熔体流动指数 (10min), 35g, 中国科学研究院产; 纳米 CaCO_3 : 北京化工大学教育部超重力工程研究中心产; 分散剂: 自行配制; 溶剂: 无水乙醇 北京化工厂产。

1.2 仪器设备

模拟纺丝机: 将 XRZ400 型熔体流动速率仪 (吉林大学科学仪器厂) 改装后自制的模拟纺丝机, 用电动搅拌器自制的卷绕辊; 拉伸仪器: 将丝杠拉伸机放在电加热器中制得模拟拉伸机。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米碳酸钙的表面处理

将分散剂放入无水乙醇中, 加热搅拌, 使分散剂完全溶解。再将纳米碳酸钙加入分散剂的乙醇溶液中, 充分搅拌。将所得物烘干后放在研钵中研成细粉末, 即得到处理好的纳米碳酸粉末。

1.3.2 螺杆挤出造粒

将 PP 切片和处理好的纳米碳酸钙粉末按照一定比例预先混合均匀, 然后通过单螺杆挤出

机熔融，挤成细条，剪成约 2mm 长的小粒子。

1.3.3 纺丝及后处理

使用全造粒纺丝法，将一定配比的分散剂、纳米 CaCO_3 和 PP 切片通过单螺杆挤出机造粒后得到的混合粒子，再经模拟纺丝机进行纺丝。

纺丝温度为 210°C ，拉伸温度为 $70\sim 75^\circ\text{C}$ ，拉伸倍数为 $5.7\sim 7.9$ ，紧张热定型温度为 130°C ，时间为 10s。

1.4 测试

纤维力学性能：在 YG7004N 型单纤维强力仪上进行测试，结果取 15 次数据的平均值。

取向度：采用色那蒙补偿法，用 XPL-1 型偏光显微镜进行测定。

结晶度：采用差热分析法，用 PCR-1 型差热分析仪进行测定。

纤维结构及纳米粒子分散性：利用 H-800 型透射电子显微镜观察纳米粒子的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 分散剂

由表 1 可知，在纺丝条件相同的情况下，纺制的含纳米 CaCO_3 的 PP 纤维的强度比 PP 纤维都有明显提高，而且经过表面处理的纳米 CaCO_3 比未经表面处理的纳米 CaCO_3 的增强幅度大。这说明用分散剂处理纳米 CaCO_3 是非常必要的，使纳米 CaCO_3 减少团聚，分散更加均匀，有利于 PP 纤维的增强。

表 1 改性 PP 纤维的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of modified pp fiber

| 试样 | 断裂强度/ (cN. dtex ⁻¹) | 断裂伸长, % |
|---------------------|------------------------------------|---------|
| PP 纤维 | 4.43 | 89.65 |
| 改性 PP ¹⁾ | 4.57 | 80.85 |
| 改性 PP ²⁾ | 5.70 | 90.74 |

1) 含未表面处理的 1% 纳米 CaCO_3 。

2) 含表面处理的 1% 纳米 CaCO_3 。

2.2 分散剂与纳米 CaCO_3 的配比

固定纤维中纳米 CaCO_3 的质量分数为 1%，改变分散剂与纳米 CaCO_3 的比例，由表 2 可见，

用分散剂处理纳米 CaCO_3 ，有利于纳米 CaCO_3 在 PP 纤维中的分散和提高 PP 纤维的力学性能，但也不是分散剂越多越好。当分散剂与纳米 CaCO_3 比例为 1: 3 时，纤维断裂强度最大。

表 2 分散剂与 CaCO_3 配比对纤维力学性能的影响

Tab.2 Effect of mass ratio of dispersant and nano- CaCO_3 on mechanical properties of the resulted fiber

| 分散剂: 纳米 CaCO_3 (质量比) | 断裂强度/ (cN. dtex ⁻¹) | 断裂伸长, % |
|----------------------------------|------------------------------------|---------|
| 1:1.0 | 4.02 | 87.31 |
| 1:1.5 | 4.14 | 106.74 |
| 1:1.7 | 4.42 | 100.89 |
| 1:2.0 | 5.70 | 90.74 |
| 1:2.5 | 6.18 | 85.22 |
| 1:3.0 | 6.44 | 96.15 |
| 1:4.0 | 4.25 | 69.70 |

2.3 纳米 CaCO_3 含量

从表 3 中看出，在分散剂与纳米 CaCO_3 的质量比为 1: 3，改性 PP 纤维断裂强度都比 PP 纤维高，而当纳米 CaCO_3 质量分数为 0.3% 时，纤维的断裂强度是最大的，比 PP 纤维增强了 75.85%。初始模量的变化趋势与断裂强度变化趋势相同，纳米 CaCO_3 质量分数为 0.3% 的纤维初始模量最高，比 PP 初始模量增加 75.05%。

在纺丝时发现，当纳米 CaCO_3 质量分数为 2.0%，3.0%，5.0% 时，会经常出现断丝现象，纺出的丝也不均匀；而等于或小于 1.0% 时，纺丝情况较好。所以纤维中的纳米 CaCO_3 质量分数以 0.3% 为宜，不仅可纺性好，而且可以达到增强的目的。

表 3 不同纳米 CaCO_3 含量的 PP 纤维的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of pp fibers containing different amounts of nano- CaCO_3

| PP 纤维中的 CaCO_3 质量分数, % | 断裂强度/ (cN. dtex ⁻¹) | 初始模量/ (cN. dtex ⁻¹) |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 4.43 | 51.62 |
| 0.3 | 7.79 | 90.36 |
| 0.5 | 5.92 | 67.37 |
| 0.8 | 6.10 | 64.63 |

| | | |
|-----|------|-------|
| 1.0 | 6.44 | 74.81 |
| 2.0 | 5.51 | 71.54 |
| 3.0 | 5.46 | 68.22 |
| 5.0 | 5.16 | 66.10 |

2.4 取向度和结晶度

由表 4 可知, 加入纳米 CaCO_3 后, 改性 PP 纤维的取向度与 PP 纤维相比, 变化不大甚至降低, 这说明改性 PP 纤维力学性能的改善, 不是由取向度的提高得到的。

表 4 PP 及改性 PP 纤维的取向度和结晶度

Tab.4 Orientation degree and crystallinity of pp and modified pp fibers

| PP 纤维的 CaCO_3 质量分数, % | 双折射率 $\times 10^3$ | 结晶度, % |
|--------------------------------|--------------------|--------|
| 0 | 32.75 | 50.00 |
| 0.3 | 30.54 | 60.43 |
| 1.0 | 30.43 | 61.07 |
| 2.0 | 31.26 | 48.18 |
| 3.0 | 31.88 | 35.03 |

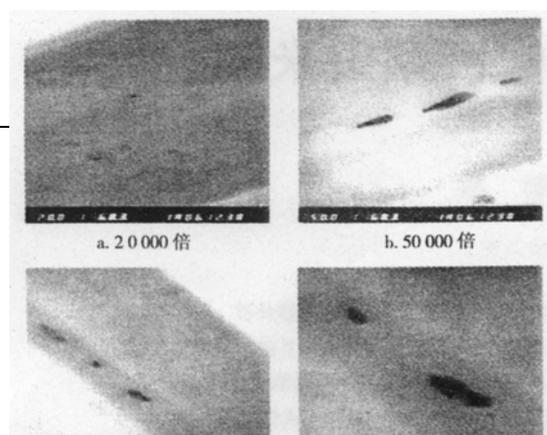
注: 纤维中分散剂与纳米 CaCO_3 的质量比为 1:3。

由表 4 还可以看出, 纳米 CaCO_3 质量分数小于等于 1.0% 时, 结晶度随纳米 CaCO_3 含量的增加而增加, 这是因为纳米 CaCO_3 在 PP 结晶过程中, 起到了明显的异相成核作用; 当纳米 CaCO_3 质量分数大于等于 2.0% 时, 其结晶度降低, 这是纳米 CaCO_3 含量过多会形成团聚粒子而扰乱了大分子规整排列结晶所致。

2.5 透射电子显微镜观察分散性

对分散剂: 纳米 CaCO_3 (质量比) 为 1:3, 纳米 CaCO_3 质量分数为 0.3% 的改性 PP 纤维用透射电子显微镜结果如图 2 所示。通过透射电子显微镜, 可以观察到纳米 CaCO_3 粒子在 PP 基质中分散比较均匀, 没有出现大的团聚体, 而且可以测算出分散于纤维中的纳米粒子的粒径在 40~80nm。

通过电镜, 还可以观察到纳米 CaCO_3 粒子一般都沿着纤维轴向方向分布, 这是由于纺丝, 拉伸过程中粒子受到了沿轴向方向的拉伸力, 所以会产生沿轴向方向的排列。



3 结论

a. 当分散剂与纳米 CaCO_3 的质量比为 1:3, 加入纳米 CaCO_3 改性的 PP 纤维断裂强度和初始模量均比 PP 纤维高, 纳米 CaCO_3 质量分数为 0.3% 的改性 PP 纤维最大。

b. 与 PP 纤维相比, 含纳米 CaCO_3 PP 纤维的取向度变化不大; 当纳米 CaCO_3 质量分数小于等于 1.0% 时, 结晶度有所提高; 而当纳米 CaCO_3 质量分数大于等于 2.0% 时, 结晶度则下降。因此 PP/纳米 CaCO_3 纤维断裂强度、初始模量等的提高并不取决于取向度和结晶度, 而与其新形成的结构有关。

c. 纳米 CaCO_3 粒子在纤维基质中分散比较均匀, 纳米粒子径为 40~80nm。

原载:《合成纤维工业》2007 年第 2 期