

纳米碳酸钙在运动草坪纤维中的应用研究

王伟山 易红玲 郑柏存

(华东理工大学体育新材料研发中心,上海 200237)

摘要 利用硅烷偶联剂 A 和超分散剂 B 对纳米 CaCO_3 进行干法表面处理,通过熔融纺丝的方式制得纳米 CaCO_3 改性的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 运动草坪纤维。借助电子织物强力机、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜等手段,研究了改性纳米 CaCO_3 在纤维中的分散状况及其对纤维性能的影响。结果表明,填充硅烷偶联剂 A 和超分散剂 B 复配处理纳米 CaCO_3 的纤维性能最好,断裂伸长率最多可达 131%,比未填充纳米 CaCO_3 时高 22.8%;干热收缩率最低可达 27%,比未填充纳米 CaCO_3 时降低了 5.2%;纤维的结晶度随着 CaCO_3 填充量的增加有上升的趋势,由 30.5% 增加到 32.5%;纳米 CaCO_3 粒子在纤维中达到了较好的分散效果。

关键词 线性低密度聚乙烯 运动草坪纤维 纳米碳酸钙 结晶度

随着现代体育运动的发展,天然草坪已无法满足人们的需要。人造草坪以其全天候性、仿真性、耐用性及维护简单等优势逐渐受到人们的青睐,大有取代天然草坪之势^[1]。人造草坪主要由基层、缓冲层和草皮层(主要是草坪纤维)构成,其中草坪纤维是决定整个草坪质量好坏的关键组成部分。新一代流行的运动草坪纤维是以聚乙烯 (PE) 为主要材料的单丝草,虽然比前几代草坪运动性能大有改善,但是面对激烈的高强度运动对抗,草坪纤维还是呈现出一些不足,如强度较低、对运动员易造成扭伤等^[2-3],而这些现象大都归因于草丝纤维的强度及柔韧性较差。

近年来纳米材料学一直是许多科研工作者普遍关注的领域。无机纳米粒子以其自身具有独特的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应^[4]等特殊性质而可以与高分子产生强烈的物化作用,达到对聚合物增强增韧的效果。目前以无机纳米粒子为填料,用于制备纳米复合材料的报道很多^[5-7]。而利用无机纳米粒子对纤维材料改性特别是对运动草坪纤维增强改性的研究较少。 CaCO_3 是最常用的热塑性高聚物的填料。将纳米 CaCO_3 粒子填充到聚合物中可以得到综合性能优异的复合材料^[8-10]。针对草坪纤维运动力学性能有待提高的现状,笔者利用硅烷偶联剂和超分散剂对纳米 CaCO_3 进行简单的干法表面处理,通过熔融纺丝的方式制得了高性能的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 运动草坪纤维。

1 实验部分

1.1 主要原料

纳米 CaCO_3 : 粒径小于 100 nm, 自制;

硅烷偶联剂 A: 自制;

超分散剂 B: 自制;

LLDPE: 扬子石油化工股份有限公司;

色母粒: 自制;

液体石蜡: 化学纯, 上海菲达工贸有限公司和桥分公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: BST-SHR-25A 型, 张家港市贝斯特机械有限公司;

同向平行双螺杆挤出机: KS-20 型, 昆山市科信橡塑机械有限公司;

单螺杆挤出机和扁丝试验机: SJ-20 型, 南京橡塑机械有限公司;

电子织物强力机: YG026T 型, 常州第一纺织仪器有限公司;

加速老化试验箱: QUV/se 型, 美国 Q-Lab 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Diamond DSC 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 CaCO_3 的表面处理和 CaCO_3 母粒的制备

称取一定量的 LLDPE 和液体石蜡于高速混合机中混合 5 min, 然后加入一定量的纳米 CaCO_3 混合 15 min, 出料。然后通过双螺杆挤出造粒机制得浓度为 10% 的 CaCO_3 母粒。同样方法制得硅烷偶联剂 A (用量为纳米 CaCO_3 的 3%) 处理、超分散剂

B(用量为纳米 CaCO_3 的 5%) 处理及二者复配处理(用量分别为纳米 CaCO_3 的 3%、5%) 的 CaCO_3 母粒。

(2) 草坪纤维试样的制备

按照一定的配比将 LLDPE、 CaCO_3 母粒和色母粒通过单螺杆熔融挤出、冷却,再经过扁丝试验机拉伸、热定型处理制得厚度约为 $170\text{ }\mu\text{m}$ 的单丝纤维试样。纺丝温度为 200°C ,拉伸温度为 $55\sim 60^\circ\text{C}$,热定型温度为 70°C ,拉伸比为 4。

1[#]试样、2[#]试样、3[#]试样和 4[#]试样分别为掺杂未处理纳米 CaCO_3 、硅烷偶联剂 A 处理纳米 CaCO_3 、超分散剂 B 处理纳米 CaCO_3 及硅烷偶联剂 A 和超分散剂 B 复配处理纳米 CaCO_3 的纤维试样。

1.4 性能测试

力学性能:按照 GB/T 20394-2006 测试,在电子织物强力机上测试纤维的拉断力、伸长率;在加速老化试验箱中测试纤维的干热收缩率。取 8 次数据的平均值作为最后结果。

DSC 结晶性能测试:称取 5 mg 左右纤维试样,在氮气的保护下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,由 50°C 升温至 220°C 使试样完全熔融,保持 5 min 消除试样的热历史,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 50°C 并记录 DSC 曲线。

纤维结构及纳米粒子分散性:采用 SEM 观察纤维结构及纳米粒子的分散情况并拍照。

2 结果与讨论

2.1 纤维力学性能

2.1.1 拉断力

图 1 示出不同处理剂处理纳米 CaCO_3 对纤维拉断力的影响。由图 1 可知,纳米 CaCO_3 的填充对运动草坪单丝纤维有一定的增强作用,纤维拉断力随着掺杂纳米 CaCO_3 含量的增加呈先上升后下降的趋势。4[#]试样的拉断力明显比 1[#]试样、2[#]试样、3[#]试样的拉断力高,最高可达 24.5 N ,比未填充纳米 CaCO_3 试样的拉断力提高 11.4% 。纳米 CaCO_3 的

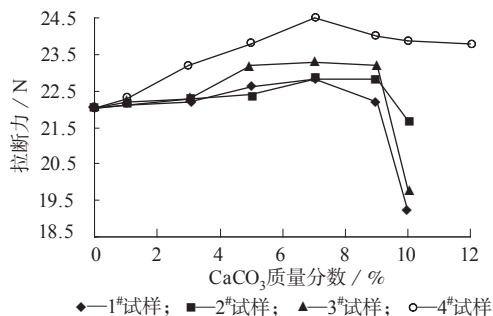


图1 不同处理剂处理纳米 CaCO_3 对纤维拉断力的影响

填充量也能达到 12% ,与 1[#]试样、2[#]试样、3[#]试样相比,4[#]试样在纺丝过程中断头少,纤维均匀,可纺性好。当纤维受到拉伸作用时,纳米 CaCO_3 粒子和 LLDPE 大分子发生相互作用,起到了类似“交联点”^[11]的作用,从而对单丝纤维起到了一定的增强作用。

2.1.2 断裂伸长率

欧玉春^[12]认为,当无机纳米粒子在聚合物基体中达到均匀分散时,会对基体产生明显的增韧效果。图 2 示出不同处理剂处理纳米 CaCO_3 对纤维断裂伸长率的影响。由图 2 可知,4[#]试样的增韧效果最好,纤维断裂伸长率最多可以达到 131% ,比未填充 CaCO_3 时高 22.8% 。纳米 CaCO_3 粒子在纤维受到拉伸时,会在基体内部起应力集中总的作用,包在粒子周围的基体也会发生屈服^[13],吸收一定量的变形功,对纤维产生较强的增韧作用。

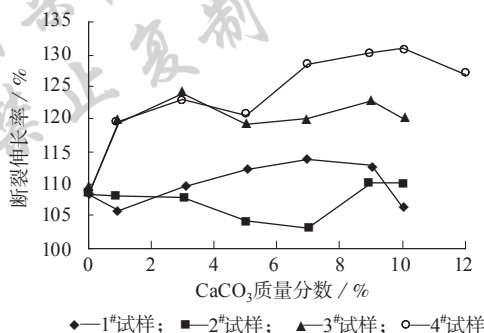


图2 不同处理剂处理纳米 CaCO_3 对纤维断裂伸长率的影响

2.1.3 干热收缩率

干热收缩率是反映纤维热稳定性的重要指标^[14-15],也是运动草坪的重要力学性能指标之一,因为大的干热收缩率对于草坪的制备和使用产生不利的影响。小而适中的干热收缩率不仅可以降低草坪制备的成本,还可以改善铺装后草坪的表面平整度,对于提高运动草坪的质量品质具有重要的意义。图 3 示出不同处理剂处理纳米 CaCO_3 对纤维干热收缩率的影响。

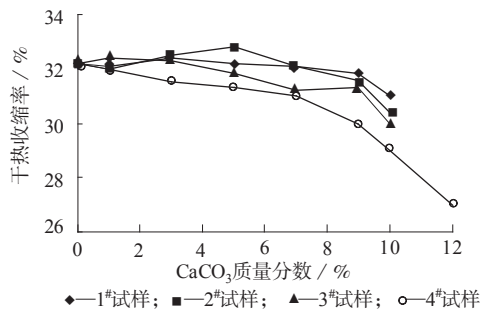


图3 不同处理剂处理纳米 CaCO_3 对纤维干热收缩率的影响

由图 3 可知, 纤维干热收缩率随着纳米 CaCO_3 填充量的增加而减少。未填充纳米 CaCO_3 时单丝纤维的干热收缩率为 32.2%, 4[#] 试样的干热收缩率与 1[#] 试样、2[#] 试样、3[#] 试样相比最小, 最低可达 27%, 比未填充纳米 CaCO_3 时降低了 5.2%。纤维内部分为晶区和非晶区, 热收缩主要是由于纤维在加热过程中的非晶区呈卷曲状态高分子链的解取向造成的。在热力学上非晶区高分子链段由卷曲状态变为伸展状态是熵减小的过程, 因此是不稳定的。所以纤维在加热时非晶区发生解取向而导致纤维的收缩。纳米 CaCO_3 粒子与高分子界面发生强烈的物化作用, 阻碍了高分子链段的解取向运动。随着纳米 CaCO_3 粒子填充量的增加, 单丝纤维的干热收缩率减小。

2.2 纤维结晶性能

材料的力学性能与其结晶性有着密切的联系^[16]。笔者用 DSC 法研究单丝纤维在不同纳米 CaCO_3 含量下的结晶性能, 可以得到聚合物的结晶热焓, 从而求得聚合物的结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1 - \phi) \Delta H_m^0} \times 100\%$$

式中: H_c ——试样的结晶热焓, J/g;
 ϕ ——填料的质量分数, %;
 ΔH_m^0 ——100% 结晶 LLDPE 的聚合物熔融热焓, 293 J/g^[17]。

图 4 是 CaCO_3 质量分数分别为 0、3%、7% 和 10% 的 4[#] 试样以 10℃/min 等速降温时的 DSC 曲线。表 1 为相应的结晶度。

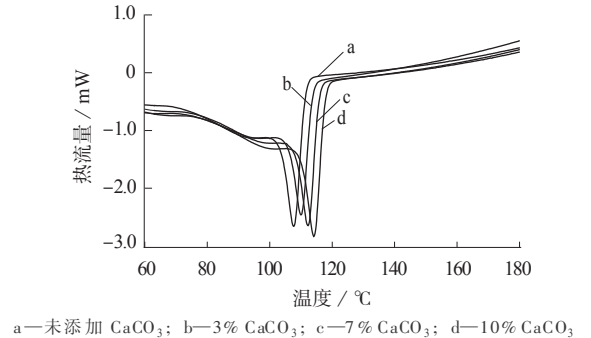


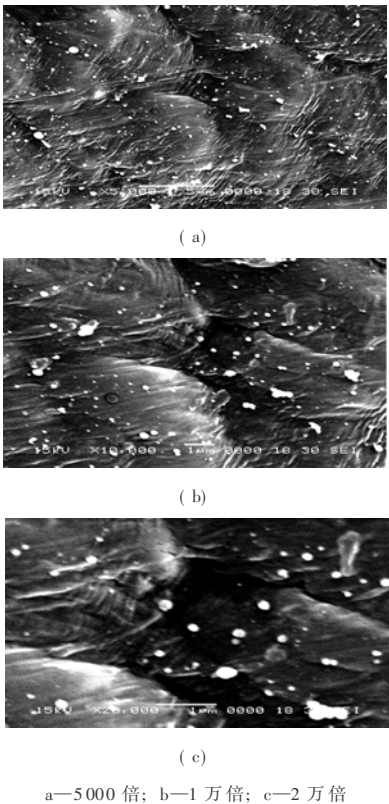
图 4 不同纳米 CaCO_3 填充量的纤维(4[#]试样)的 DSC 曲线

表 1 不同纳米 CaCO_3 填充量的纤维(4 [#] 试样)的结晶度		
编号	CaCO_3 质量分数 / %	X_c / %
a	0	34.8
b	3	30.5
c	7	31.2
d	10	32.5

由图 4 和表 1 可以看出, 填充 CaCO_3 的纤维比未填充 CaCO_3 时纤维的结晶度有所降低, 而随着纳米 CaCO_3 填充量的增大, 纤维结晶度又有上升的趋势(由 30.5% 上升到 32.5%)。纳米 CaCO_3 粒子在纤维结晶过程中起到两方面的作用: 一是纳米粒子的存在提供了异相界面, 降低了结晶过程中的成核自由能, 有利于成核结晶; 二是纳米粒子的存在使聚合物在结晶过程中高分子链扩散受阻, 从而影响结晶度。填充 CaCO_3 的纤维比未填充 CaCO_3 纤维的结晶度有所降低, 可能是由于纳米粒子在纤维结晶过程中阻碍分子链的作用占据了主导。另一方面随着纳米 CaCO_3 填充量的增大纤维结晶度又有上升趋势, 可能是因为纳米粒子起到了诱导成核的作用, 使结晶度在一定程度上有所增大。

2.3 纤维结构及纳米粒子分散性

图 5 为 4[#] 试样(纤维中纳米 CaCO_3 质量分数为 5%) 的 SEM 照片。经硅烷偶联剂 A 和超分散剂 B 复配处理的纳米 CaCO_3 粒子在 LLDPE 基体中达到了较好的分散效果, 不过仍有团聚。从理论上讲, 纳米粒子分散均匀说明其与基体的相容性好, 在聚丙烯基体中则可能较好地实现纳米尺度的分散^[18]。这样, 纳米 CaCO_3 粒子在 LLDPE 基体中基本达到纳



a—5000 倍; b—1 万倍; c—2 万倍

图 5 不同放大倍数的 4[#] 试样的 SEM 照片

米级的均匀分散,说明经过表面处理的纳米 CaCO_3 粒子与树脂相容性好。

填充纳米 CaCO_3 的单丝纤维在拉断力、断裂伸长率及干热收缩率等力学性能方面远远超过国内同类主流产品的性能指标,表明纳米 CaCO_3 在单丝纤维中的应用研究具有很大的经济价值。笔者由于采用简单的干法表面处理可能影响纳米 CaCO_3 粒子在基体树脂中的分散性,进而会影响到纳米效应的发挥。

3 结论

(1) 经硅烷偶联剂 A (用量为纳米 CaCO_3 的 3%) 和超分散剂 B (用量为纳米 CaCO_3 的 5%) 复配处理的纳米 CaCO_3 粒子对单丝纤维力学性能的改进效果最明显。纳米 CaCO_3 的质量分数能达到 12%, 拉断力最高可达 24.5 N, 比未填充纳米 CaCO_3 时的拉断力提高了 11.4%; 断裂伸长率最多可以达到 131%, 比未填充 CaCO_3 时高 22.8%; 干热收缩率最低可达 27%, 比未填充纳米 CaCO_3 时降低了 5.2%。

(2) 随着纳米 CaCO_3 填充量的增加,单丝纤维的结晶度有上升的趋势(由 30.5% 上升到 32.5%), 纳米 CaCO_3 粒子起到了诱导成核的作用。

(3) 纳米 CaCO_3 粒子在 LLDPE 基体中达到了较好的分散效果,不过仍有团聚现象。

参考文献

- [1] 林珩,傅乐峰,郑柏存.人造草坪的测试标准与 FIFA 品质概念[J].中国体育运动材料与装备,2007(1):17-19.
- [2] Ekstrand J, Timpka T, Hgglund M. Risk of injury in elite football played on artificial turf versus natural grass: A prospective two-cohort study[J]. Br J Sports Med, 2006, 40: 75-98.
- [3] Murphy D F, Connolly D A J, Beynnon B D. Risk factors for lower extremity injury: A review of the literature[J]. Br J Sports Med,

2003, 37: 13-29.

- [4] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社. 2000: 39-41.
- [5] Thomas S E, Joseph S, Angelo D. Thermal and mechanical properties of a polypropylene nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 1 639-1 647.
- [6] Chen Min, Wu Limin, Zhou Shuxue, et al. Synthesis of raspberry-like PMMA/SiO₂ nanocomposite particles via a surfactant-free method[J]. Macromolecules, 2004, 37: 9 613-9 619.
- [7] Zhao Jin, Alexander B M, Joseph D H. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion[J]. Polymer, 2005, 46: 8 641-8 660.
- [8] Chan Chi Ming, Wu Jingshen, Li Jian Xiong. Polypropylene/calcium carbonate nano-composites[J]. Polymer, 2002, 43: 2 981-2 992.
- [9] 徐伟平, 黄锐, 蔡碧华, 等. 大分子偶联剂对 HDPE/ CaCO_3 复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 1999, 13(9): 25-29.
- [10] Leong Y W, Abu B M B, Mohd I Z A, et al. Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83: 411-422.
- [11] 张以河, 付绍云, 李国耀, 等. 聚合物基纳米复合材料的增强增韧机理[J]. 高技术通讯, 2004, 5: 99-105.
- [12] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12-19.
- [13] 赫丽华, 宁荣昌, 孔杰. 纳米粒子在聚合物增强增韧中的应用[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(4): 53-55.
- [14] 刘文涛, 田兴友, 郑瑾, 等. PET/Silica 复合材料纤维的热收缩性能研究[R]. 北京: 2005 年全国高分子学术论文集报告会, 2005.
- [15] 陈重酉, 相庆斌, 李建荣, 等. 工业用涤纶纤维热收缩性能与结构关系的研究[J]. 高分子学报, 1997(5): 530-536.
- [16] 古菊, 贾德民, 罗远芳, 等. 粘土或纳米碳酸钙填充聚合物的结晶性能和流变行为研究[J]. 弹性体, 2006, 16(4): 62-67.
- [17] 杨其, 田野春, 毛益民, 等. PP/LLDPE 共混体系的相容性及结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 155-158.
- [18] 孙阁彪, 杨儒, 周金帅, 等. PP/无机纳米复合纤维吸附性能的研究[J]. 合成纤维工业, 2003, 26(4): 20-21.

APPLICATION STUDY OF NANO-CALCIUM CARBONATE IN GYMNASTIC ARTIFICIAL TURF FIBERS

Wang Weishan, Yi Hongling, Zheng Baicun

(Research & Development Center for New Sports Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT Nano-Calcium Carbonate (CaCO_3) was modified with Silane coupling agent A and hyperdispersant B by dry surface modification. The linear low density polyethylene (LLDPE)/nano- CaCO_3 gymnastic artificial turf fibers were prepared by melt spinning. The influences of nano- CaCO_3 on the structure and mechanical properties of LLDPE fibers were determined by Electric Fabric Strength Tester, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM), etc. The results showed that the properties of fibers filled with nano- CaCO_3 modified by complex treatment (A and B) were the best. The maximum value of elongation was 131%, and 22.8% higher than the fibers unfilled with nano- CaCO_3 . The lowest thermal shrinkage rate which was 27% decreased by 5.2% compared with samples unfilled with nano- CaCO_3 . The crystallinity of fibers increased from 30.5% to 32.5% with the amount of filled nano- CaCO_3 increasing. The nano- CaCO_3 particles could be dispersed in nano-size in fibers.

KEYWORDS linear low density polyethylene, artificial turf fiber, nano-calcium carbonate, crystallinity