

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.025

硅灰石替代滑石粉在聚丙烯复合材料中的应用

肖小兵, 宋建强, 邱文福

(江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500)

摘要: 分别采用滑石粉和硅灰石作为无机填料,在聚丙烯(PP)复合材料中添加不同份数的硅灰石和滑石粉并对其综合性能进行系统研究,采用扫描电子显微镜、万能力学性能试验机、冲击试验机、收缩率测定仪和微卡热变形温度测定仪等对无机粉体的颗粒大小、微观形貌和冲击断面形貌以及复合材料的拉伸和弯曲及冲击性能、收缩率、热变形温度进行了测试。研究表明:随着硅灰石粉添加量的逐渐增大,PP复合材料的拉伸强度和收缩率逐渐下降,当滑石粉添加量为20份时,拉伸强度为31.979 MPa,收缩率为1.54%,当硅灰石全部替代滑石粉添加量为20份时,拉伸强度下降到29.022 MPa,收缩率下降到1.32%;复合材料的冲击强度先上升后下降,当硅灰石粉和滑石粉添加量均为10份时,PP复合材料的冲击强度达到最大值,为4.302 kJ/m²;PP复合材料的弯曲强度和热变形温度逐渐提升,当滑石粉添加量为20份时,弯曲强度为49.462 MPa,热变形温度为91.2 °C,当硅灰石全部替代滑石粉添加量为20份时,弯曲强度上升至58.33 MPa,热变形温度上升至111.7 °C。

关键词: 聚丙烯复合材料;硅灰石;冲击强度;收缩率;热变形温度

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0158-05

Application of Wollastonite Instead of Talc in Polypropylene Composites

Xiao Xiaobing, Song Jianqiang, Qiu Wenfu

(Jiangxi Guangyuan Chemical Co., Ltd., Jian 331500, China)

Abstract : Talcum powder and wollastonite were used as inorganic fillers, and their comprehensive properties were systematically studied by adding different fractions of wollastonite and talcum powder into polypropylene (PP) composites. The particle size, micro-morphology and impact cross-section of inorganic powder, tensile and bending properties, impact properties, shrinkage and thermal deformation temperature of the composite were measured by means of scanning electron microscope, universal mechanical property testing machine, impact testing machine, shrinkage tester and microcard thermal deformation temperature tester. The results show that the tensile strength and shrinkage of PP composites decrease with the increase of wollastonite content. When the content of talc is 20 phr, the tensile strength is 31.979 MPa and the shrinkage is 1.54%, when the content of wollastonite instead of talc powder is 20 phr, the tensile strength decrease to 29.022 MPa, the shrinkage decreased to 1.32%. The impact strength of the composite increased first and then decrease, when the content of wollastonite powder and talc is 10 phr, the impact strength of PP composite reach the maximum value of 4.302 kJ/m², and the bending strength and thermal deformation temperature of PP composite increase gradually, when the content of talc is 20 phr, the bending strength is 49.462 MPa and the hot deformation temperature is 91.2 °C. When the content of wollastonite is 20 phr instead of talc, the bending strength rises to 58.33 MPa, the thermal deformation temperature increases to 111.7 °C.

Keywords : polypropylene composite ; wollastonite ; impact strength ; contraction rate ; thermal deformation temperature

聚丙烯(PP)是我们生活中应用最广泛、用量最大的五大热塑性树脂之一,PP原料来源丰富、生产工艺简单、价格低廉,具有良好的力学性能、电绝

缘性能、热性能和耐化学腐蚀性,被广泛应用于各类注塑制品、挤出成型制品、中空制品等改性塑料领域^[1-3]。

通信作者: 宋建强,高级工程师,主要从事无机非金属超细粉体的生产及其在下游领域中的应用研究工作

收稿日期: 2023-06-30

引用格式: 肖小兵,宋建强,邱文福.硅灰石替代滑石粉在聚丙烯复合材料中的应用[J].工程塑料应用,2023,51(9):158-162.

Xiao Xiaobing, Song Jianqiang, Qiu Wenfu. Application of wollastonite instead of talc in polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 158-162.

由于PP为结晶性聚合物,成型收缩率大、受热时容易氧化降解,低温脆性大,因此对PP进行改性制成复合材料就成为了一个重要的研究课题,滑石粉拥有特殊构型的片状结构,分布在PP树脂中起到骨架支撑作用,被认为是一种增强材料,被广泛用作填充改性PP,可以改善PP的综合力学性能、硬度、耐热性和收缩率^[4-6]。硅灰石是一种新兴工业矿物材料,呈一种链状偏硅酸盐矿物,通常呈针状、放射状或纤维状集合体,由于其长径比达(15~20):1,补强性能、热稳定性和尺寸稳定性能优异,也可改善PP的物理、力学性能,在美国公布了硅灰石的无毒性后,硅灰石填充改性PP的研究越来越得到关注^[7-10],为了探讨滑石粉和硅灰石粉间的差异及其在PP中的应用性能,笔者以滑石粉和硅灰石粉作为研究对象,通过硅灰石粉逐步替代滑石粉,考察了滑石粉和硅灰石粉对PP复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度、收缩率、热变形温度的影响,为厂家选用产品提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:1120,台塑工业(宁波)有限公司;
PP:PPK8003,中国石油独山子石化公司;
钙锌复合稳定剂:HL-45,石家庄聚源丰化工有限公司;
硬脂酸:SA1840,杭州油脂化工有限公司;
抗氧剂:B215,巴斯夫(中国)有限公司;
硅灰石:GY-6000,江西广源化工有限责任公司;

滑石粉:HS-768,江西广源化工有限责任公司。

1.2 主要仪器及设备

马尔文激光粒度仪:3000E型,英国马尔文仪器有限公司;

双螺杆挤出机组:SHJ-36型, $L/D=50$, $D=35.5$ mm,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机:ZX-80型,震雄集团公司;

万能力学性能试验机:UTM型,承德金建检测仪器有限公司;

冲击试验机:ZBC1400-B型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

收缩率测定仪:QMS3D-M型,广东万濠精密仪器有限公司;

维卡热变形温度测定仪:CZ-6005D型,扬州昌

哲试验机械有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):SU8010型,日本日立公司。

1.3 样品制备

按表1中所述配方称取原料加入到高速搅拌机中混料10 min,冷却出料,再将混合好的原料加入到螺杆挤出机加工改性粒料,挤出温度190~220℃,粒料采用注塑机注塑成标准样条进行性能测试,注塑温度为170~210℃。

表1 实验配方

原料	配比
PP 1120	60
PP PPK8003	20
钙锌复合稳定剂	1
硬脂酸	0.5
抗氧剂	0.2
滑石粉	20/15/10/5/0
硅灰石	0/5/10/15/20

1.4 性能测试

拉伸性能测试:按GB/T1040.1-2018测试,拉伸速率为50 mm/min;

简支梁缺口冲击性能测试:按GB/T1043.1-2008测试,采用2 J的冲锤,跨度40 mm;

弯曲性能测试:按GB/T9341-2008测试;

收缩率测试:按GB/T15585-1995测试;

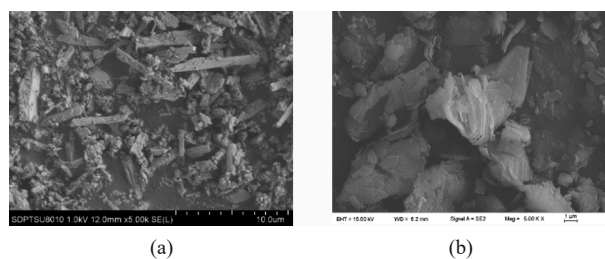
耐热性测试:按GB/T1634.1-2004测试;

断裂面形貌:样条经液氮淬断后喷金,采用FESEM观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 硅灰石和滑石粉形貌和物性

图1为硅灰石和滑石粉的扫描电镜照片,从图1可以看出硅灰石呈典型的棒状或者针状结构,具有较高的长径比,滑石粉呈典型的片状或者层状结构,具有较大的宽厚比,两者都是平滑的结晶解理面,颗粒分散均匀,未观察到明显的团聚现象。表2详细列出了硅灰石和滑石粉的物理指标,由表2可



a—硅灰石 GY-6000;b—滑石粉 HS-768

图1 硅灰石和滑石粉的扫描电镜照片

知,硅灰石 GY-6000 粒径 D_{50} 为 $4.473\ \mu\text{m}$, D_{97} 为 $12.97\ \mu\text{m}$, 比表面积为 $10.06\ \text{m}^2/\text{g}$, 滑石粉 HS-768 粒径 D_{50} 为 $4.402\ \mu\text{m}$, D_{97} 为 $12.63\ \mu\text{m}$, 比表面积为 $12.37\ \text{m}^2/\text{g}$, 从细度上对比滑石粉 HS-768 细度要比硅灰石 GY-6000 细, 硅灰石 GY-6000 吸油值高于滑石粉 HS-768。

表2 硅灰石和滑石粉的性能指标

规格型号	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	吸油量/ [$\text{mL}\cdot(100\ \text{g})^{-1}$]	SiO_2 质量 分数/%
硅灰石 GY-6000	4.473	12.97	10.06	44	50.98
滑石粉 HS-768	4.402	12.63	12.37	42	59.52

注: D_{97} 是指颗粒粒度分布中, 从小到大累积分布百分数达到 97% 时对应的粒径值。

2.2 硅灰石含量对 PP 复合材料拉伸强度的影响

图2为硅灰石含量对 PP 复合材料拉伸强度的影响, 从图2可以看出, 当全部是滑石粉且添加量为 20 份时, 拉伸强度为 $31.979\ \text{MPa}$, 当硅灰石全部替代滑石粉添加量为 20 份时, 拉伸强度为 $29.022\ \text{MPa}$, 随着硅灰石对滑石粉逐步替代, PP 复合材料的拉伸强度呈逐渐明显下降趋势, 表明硅灰石对 PP 复合材料的拉伸强度有抑制作用, 这是由于硅灰石的针状纤维结构两端比较光滑, 与基体树脂相容性差, 当受外力拉伸时, 硅灰石比较容易从 PP 树脂中拔出, 而滑石粉的大片状结构更容易镶嵌在 PP 树脂中, 与 PP 树脂结合更为牢固^[11-13]。

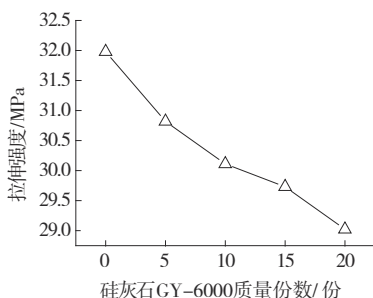


图2 硅灰石不同份数时PP复合材料拉伸强度

2.3 硅灰石含量对 PP 复合材料冲击强度的影响

图3为硅灰石含量对 PP 复合材料冲击强度的影响, 从图3可以看出, 当全部是滑石粉添加量为 20 份时, 冲击强度为 $3.746\ \text{kJ}/\text{m}^2$, 当硅灰石替代 10 份滑石粉时, 冲击强度提升到 $4.302\ \text{kJ}/\text{m}^2$, 随着硅灰石对滑石粉替代量的继续增加, PP 复合材料的冲击强度呈下降趋势, 当硅灰石全部替代滑石粉添加量为 20 份时, 冲击强度下降到 $4.045\ \text{kJ}/\text{m}^2$ 。这表明纤维针状结构硅灰石对 PP 复合材料抗冲击效果优于片

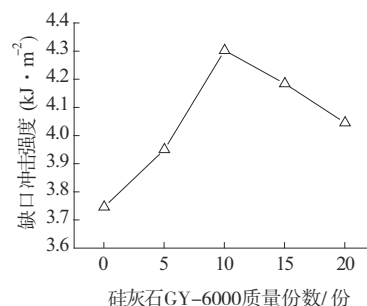


图3 硅灰石不同份数时PP复合材料冲击强度

状结构的滑石粉, 其主要原因是滑石粉的莫氏硬度为 1, 而硅灰石的莫氏硬度可达 4.5, 硅灰石莫氏硬度要远高于滑石粉, 表现的抗冲击性能更强。

2.4 硅灰石含量对 PP 复合材料弯曲强度的影响

图4为硅灰石含量对 PP 复合材料弯曲强度的影响, 从图4可以看出, 当全部是滑石粉添加量为 20 份时, 弯曲强度为 $49.462\ \text{MPa}$, 当硅灰石全部替代滑石粉添加量为 20 份时, 弯曲强度为 $58.33\ \text{MPa}$, 随着硅灰石对滑石粉逐步替代, PP 复合材料的弯曲强度呈逐渐上升趋势, 表明硅灰石对 PP 复合材料的弯曲强度有贡献作用, 这是由于硅灰石具有较长的长径比, 当受到外力弯曲作用后能把能量快速传递并分散至整个 PP 复合材料而被吸收, 从而对提高 PP 复合材料的弯曲强度具有较大的贡献作用^[14]。

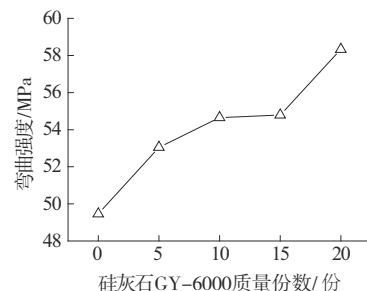


图4 硅灰石不同份数时PP复合材料弯曲强度

2.5 硅灰石含量对 PP 复合材料收缩率的影响

图5为硅灰石含量对 PP 复合材料收缩率的影响, 从图5可以看出, 当全部是滑石粉且添加量为 20 份时, 收缩率为 1.54%, 当硅灰石全部替代滑石粉添

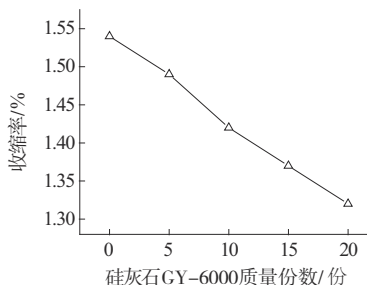


图5 硅灰石不同份数时PP复合材料收缩率

加量为20份时,收缩率为1.32%,随着硅灰石对滑石粉逐步替代,PP复合材料的收缩率呈逐渐下降趋势,这是由于硅灰石的较长长径比与PP分子链结合缠绕加固了PP复合材料的尺寸稳定性,限制了PP分子链的运动,从而降低了PP复合材料收缩率^[15]。

2.6 硅灰石含量对PP复合材料热变形温度的影响

图6为硅灰石含量对PP复合材料热变形温度的影响,从图6可以看出,当全部是滑石粉且添加量为20份时,热变形温度为91.2℃,当硅灰石全部替代滑石粉添加量为20份时,热变形温度为111.7℃,随着硅灰石对滑石粉逐步替代,PP复合材料热变形温度呈逐渐上升趋势,表明硅灰石的加入能提升PP复合材料热变形温度,这是由于具有高长径比的硅灰石对PP结晶具有一定异相成核作用,能提高PP结晶温度,从而提升PP复合材料热变形温度^[16-17]。

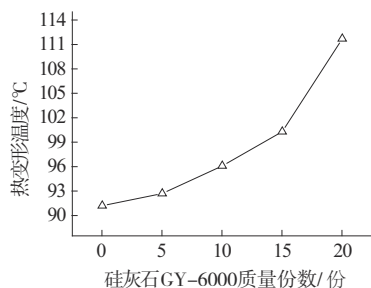
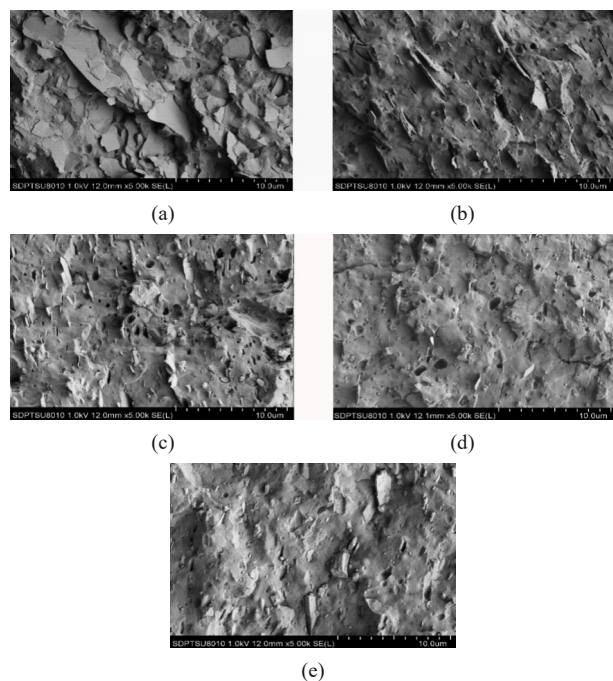


图6 硅灰石不同份数时PP复合材料热变形温度

2.7 PP复合材料冲击断面的SEM分析

图7为滑石粉/硅灰石填充PP复合材料冲击断面



硅灰石 GY-6000 添加量: a—0份; b—5份; c—10份; d—15份; e—20份
图7 滑石粉/硅灰石填充PP复合材料冲击断面形貌的SEM照片

面形貌的SEM照片,从图7可以看出,滑石粉颗粒呈片状结构分散在PP复合材料中,硅灰石颗粒呈棒状结构分散在PP复合材料中,两者的分散状态均比较均匀,颗粒与PP复合材料之间形成了牢固的界面。随着硅灰石替代滑石粉添加量逐渐增加,镶嵌在PP复合材料中片状结构颗粒逐渐减少,镶嵌在PP复合材料中棒状结构颗粒逐渐增多。

3 结论

(1)对于滑石粉和硅灰石两种无机填料而言,随着体系中硅灰石粉添加量的逐渐增大,PP复合材料的拉伸强度和收缩率均表现出下降趋势;滑石粉HS-768在提高PP复合材料的拉伸强度方面表现出最佳优势,而硅灰石CC-6000在降低PP复合材料的收缩率方面表现较佳。

(2)对于滑石粉和硅灰石两种无机填料而言,随着体系中硅灰石粉添加量的逐渐增大,PP复合材料的弯曲强度和热变形温度均表现出上升趋势,PP复合材料的冲击强度表现出先上升后下降趋势;硅灰石CC-6000在提高PP复合材料的弯曲强度和热变形温度方面最具优势,而硅灰石CC-6000与滑石粉HS-768两者添加量为1:1时PP复合材料的冲击强度表现最佳。

参考文献

- [1] 杨波,孙玲.工艺参数对短玻璃纤维增强PP注塑制品翘曲变形的影响研究[J].中国塑料,2015,29(1):90-94.
Yang Bo, Sun Ling. Influence of processing parameters on short glass fiber reinforced PP injection part warpage[J]. China Plastics, 2015, 29(1):90-94.
- [2] 谷博,邓祥辉,贾秀峰,等.超细滑石粉的粒径对滑石粉/PP复合材料力学及加工性能的影响[J].精细与专用化学品,2020,28(2):41-43.
Gu Bo, Deng Xianghui, Jia Xiufeng, et al. Effect of particle size of ultrafine talc on the mechanical properties and processability of talc/polypropylene composite[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2020, 28(2):41-43.
- [3] 梁晓亮.汽车内饰中PP塑料的应用[J].塑料工业,2019,47(6):162-165.
Liang Xiaoliang. Application of polypropylene plastics in automotive interior[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(6):162-165.
- [4] 程鹏,郭周超,薛平,等.滑石粉添加量对口模拉伸自增强PP性能的影响[J].塑料工业,2020,48(9):61-65.
Cheng Peng, Guo Zhouchao, Xue Ping, et al. Effect of talc contents on the properties of self-reinforced samples prepared by die stretching[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(9):61-65.
- [5] 胡建华,陈俊,魏俊峰,等.滑石粉-玻纤增强PP复合材料[J].广东化工,2018,45(19):54-55.

- Hu Jianhua, Chen Jun, Wei Junfeng, et al. Study on reinforced pp composites filled with talc and glass fiber[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(19):54-55.
- [6] 杨秀琴,宋子豪,陈兰芳,等. PP/滑石粉复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(5):6-9.
- Yang Xiuqin, Song Zihao, Chen Lanfang, et al. Study on preparation and properties of PP/Talc powder composites[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(5):6-9.
- [7] 冉霞,刘黎,何勤军,等. KH-570/硬脂酸复合改性硅灰石及填充PP研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(2):34-37.
- Ran Xia, Liu Can, He Qinjun, et al. Study on KH-570/Stearic acid composite modification wollastonite and dilling polypropylene[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(2):34-37.
- [8] 何小芳,白静静,王优,等. PP/硅灰石复合材料的改性[J]. 中国塑料, 2014, 28(1):6-11.
- He Xiaofang, Bai Jingjing, Wang You, et al. Modification of polypropylene/wollastonite composites[J]. China Plastics, 2014, 28(1):6-11.
- [9] 赵梓年,梁李爽,吕爱龙. 偶联剂处理针状硅灰石及PP复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(12):87-92.
- Zhao Zinian, Liang Lishuang, Lyu Ailong. Study on the coupling agent treatment on the needle-like wollastonite and polypropylene composite[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(12):87-92.
- [10] 郑水林,王彩丽,张玉忠,等. 硅灰石表面无机改性及其在PP中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(7):103-106.
- Zheng Shuilin, Wang Caili, Zhang Yuzhong, et al. Surface inorganic modification of wollastonite and its application in filling PP [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(7):103-106.
- [11] 张陶忠. 表面改性对PP/硅灰石复合材料性能的影响研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(12):21-24.
- Zhang Taozhong. Effect of Surface Modification on properties of PP/wollastonite composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(12):21-24.
- [12] 杨其盈,陈晓宇. 超细硅灰石改性PP的研究[J]. 化工时刊, 2021, 35(4):15-18, 43.
- Yang Qiyong, Chen Xiaoyu. Study on polypropylene modified by superfine wollastonite[J]. Chemical Industry Times, 2021, 35(4):15-18, 43.
- [13] 乔四高,陈师岐,周宴宇,等. 滑石粉/硅灰石纤维/PP复合材料的制备与性能研究[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46(22):9-13.
- Qiao Sigao, Chen Shiqi, Zhou Yanyu, et al. Preparation and properties of talc/wollastonite fiber/polypropylene composites[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment (Plastics), 2020, 46(22):9-13.
- [14] 丁茜,张帆,许保卫. PP/硅灰石复合材料的性能研究进展[J]. 广州化工, 2016, 44(18):6-7, 32.
- Ding Qian, Zhang Fan, Xu Baowei. Research progresses of properties of polypropylene/wollastonite composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(18):6-7, 32.
- [15] 刘凯. PP高性能化改性研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2010.
- Liu Kai. Studies on high performance modification of polypropylene[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010.
- [16] 陈科. 硅灰石粉填充改性PP复合材料性能研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(2):34-36.
- Chen Ke. Study on properties of modified polypropylene composites filled with wollastonite[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(2):34-36.
- [17] 丁茜,张帆,许保卫. PP/硅灰石复合材料的性能研究进展[J]. 广州化工, 2016, 44(18):6-7, 32.
- Ding Qian, Zhang Fan, Xu Baowei. Research progresses of properties of polypropylene/wollastonite composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(18):6-7, 32.