

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.003

聚丙烯 / 磷石膏复合材料性能

单春燕^{1,2}, 张凯^{1,2}, 龙丽娟², 向宇姝², 黄绍文², 李娟²

(1. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要:将磷石膏(PG)经过一定的预处理后,按不同质量分数(20%,30%,40%,50%)与聚丙烯(PP)进行熔融共混,制得PP/PG复合材料。通过力学测试、差示扫描量热(DSC)仪、X射线衍射(XRD)仪、热变形温度(HDT)等分析测试,研究不同填充含量的磷石膏对PP结构与性能的影响。结果表明,添加一定量的PG能够提高PP/PG复合材料的韧性。添加不同量的PG使PP/PG复合材料的HDT均有不同程度的提高。PG对PP有异相成核作用,且能够提高PP材料 α 晶的成核效率。

关键词:聚丙烯;磷石膏;结晶性能;力学性能

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0011-05

The Properties of PP / Phosphogypsum Composites

Shan Chunyan^{1,2}, Zhang Kai^{1,2}, Long Lijuan², Xiang Yushu², Huang Shaowen², Li Juan²

(1. Guizhou Material Innovation Base, Guiyang 550014, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract : Phosphogypsum (PG) was preprocessed by certain method. PG was fused with polypropylene (PP) in different proportions (20%,30%,40%,50%) to produce PP/PG composite. The influence of different filling content of phosphogypsum on the structure and performance of PP was studied through mechanical properties, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), thermal deformation (HDT) and other tests. The results show that a certain amount of PG can improve the toughness of PP/PG composite. The HDT of PP/PG composites with different additives are improved to different degrees. PG has heterogeneous nucleation effect on PP and it can improve the α -crystal nucleation efficiency of PP material.

Keywords : polypropylene ; phosphogypsum ; crystallization property ; mechanical property

磷石膏(PG)是磷化工行业的工业固体废物,其主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,另外还有磷酸、氟、有机物等杂质以及一些放射性元素^[1-2]。PG排放量大,综合利用率低,对环境造成了极大的污染^[3]。目前PG主要应用在路基材料^[4-5]、建筑材料^[6-9]以及造纸材料^[10]等。

近年来,随着“节能减排”等一系列环保政策的出台,PG的综合利用问题也亟需得到解决。将PG经过一定的工艺得到的产品,如PG晶须以及硫酸钙晶须等的应用研究也陆续开展。

有学者^[11-12]对PG晶须进行改性,将获得改性

的PG晶须与聚丙烯(PP)相互作用,结果表明改性的PP/PG晶须复合材料的力学性能较纯PP有明显提高。

H. Essabir^[13]将PG与PP相互作用,研究了复合材料的结构、力学性能以及热力学性能。实验表明,PG的加入提高了PP的力学性能以及热力学性能。张晖^[14]将PG与PP通过一定的加工工艺制得PP/PG复合板材,研究了复合板材的原料配比、成型温度、压力对板材强度及耐水性的影响。

笔者将预处理后的PG与PP按照一定的配比熔融混合挤出、加工,制得PP/PG复合材料,测试复合材料的结构与性能。

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2019]2867号),黔科合平台人才[2019]5640

通信作者: 张凯,博士,副研究员,主要研究方向为高分子材料 E-mail: csysxzhangkai@aliyun.com

收稿日期: 2020-09-28

引用格式: 单春燕,张凯,龙丽娟,等. 聚丙烯 / 磷石膏复合材料性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(12): 11-15.

Shan Chunyan, Zhang Kai, Long Lijuan, et al. The properties of PP / phosphogypsum composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020,48(12): 11-15.

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 中国石化(兰州)化工有限公司;

PG: 瓮福(集团)有限责任公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: GTE35型, 科倍隆科亚机械制造有限公司;

注塑机: 130SE II型, 东华机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q10型, 美国杜邦公司;

热重(TG)分析仪: Q50型, 美国杜邦公司;

缺口型制样机: QYJ1251型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC8400-B型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

X射线衍射(XRD)仪: D8 Advance型, 德国Bruker AXS有限公司;

热变形-维卡软化点测试仪: RRHDV4型, 英国RAY-RAN公司。

1.3 PP/PG复合材料制备

将从渣场取回的PG在室温下用乙醇水溶液洗至滤液pH=6~7, 滤饼放至于350℃的马弗炉中烧5 h, 取出, 测试其白度为60%~70%。

分别称取20质量份(以下称份)、30份、40份、50份预处理后的PG粉体与80份、70份、60份、50份的PP混合均匀后, 在双螺杆挤出机混合挤出, 经切粒机处理后制成PP/PG母粒, 再经过注塑机注塑成型, 制得PG质量分数为20%~50%的PP/PG复合材料。PG质量分数为20%, 30%, 40%, 50%的PP/PG复合材料分别标记为PP-1, PP-2, PP-3, PP-4。挤出机一区~五区温度设置为165, 170, 175, 185, 195℃, 机头温度为200℃; 主机转速为200 r/min; 喂料速度为15 r/min。注塑机料筒温区I~温区VI温度分别为210, 190, 185, 180, 175, 170℃, 射嘴温度为200℃。

1.4 测试与表征

(1) XRD表征。

通过XRD对PG成分以及PP/PG复合材料晶型进行分析。测试条件: Cu K α 射线, 石墨单色器 $\lambda = 0.154056$ nm, X射线的管电压和管电流分别为40 kV和40 mA, 扫描范围3°~50°, 扫描速率

为8°/min。

(2) DSC分析。

通过DSC对PP/PG复合材料熔融结晶行为分析。每组分别取样品5~10 mg, 氮气气氛, 以20℃/min升温到200℃, 保温5 min后以10℃/min降到50℃, 得到结晶曲线, 然后以10℃/min升温到200℃, 得到熔融曲线。

结晶度 X_c 计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \omega} \times 100\%$$

式中: ΔH_m ——熔融焓;

ΔH_m^0 ——PP 100%结晶时熔融焓, 209 J/g;

ω ——PP的含量。

(3) TG表征。

取6~10 mg样品, 在氮气氛围下, 由室温以10℃/min的速率升温至700℃。

(4) 热变形温度(HDT)表征。

升温速率为120℃/h, 弯曲应力为0.45 MPa, 样条平放放置, 样条尺寸80 mm×10 mm×4 mm, 间距64 mm。

(5) PP/PG复合材料力学性能测定。

拉伸强度按GB/T 1040.1-2018测试, 拉伸速率为50 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试, 缺口底部半径为(0.25±0.05) mm, 摆锤能量选择2.75 J, 缺口距冲击刃的距离为(22±0.2) mm;

弯曲强度按GB/T 9341-2008测试, 速度为2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 XRD表征

图1是PG与不同添加量的PP/PG复合材料的XRD谱图。

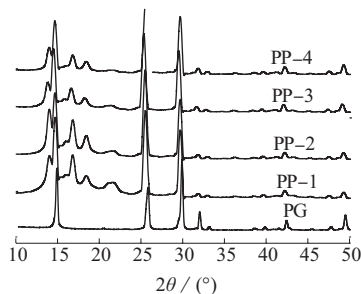


图1 PG与PP/PG复合材料的XRD谱图

从图1可以看出, PG在 $2\theta=14.7^\circ, 25.8^\circ, 29.8^\circ, 31.9^\circ$ 有衍射峰, 对应的是 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的(200)(020)(022)晶面的衍射峰, 说明了经过预处理后的

PG 的主要成分为半水硫酸钙。以 PP-1 复合材料为例,其在 $2\theta=14.1^\circ, 16.9^\circ, 18.6^\circ$ 衍射峰对应的是 α 晶型 PP(110)(040)(130) 晶面,在 $2\theta=14.9^\circ, 25.6^\circ, 29.8^\circ, 31.9^\circ$ 处为 PG 的衍射峰。PP-2, PP-3, PP-4 复合材料与 PP-1 有相同的衍射峰,这说明二水石膏经过马弗炉的煅烧后生成了半水石膏,且半水石膏的加入没有改变 PP 的晶型。

2.2 DSC 分析

图 2 与图 3 分别是 PP/PG 复合材料的结晶、熔融曲线。结合表 1 参数可知,不同 PG 添加量的 PP/PG 复合材料的熔点均高于纯 PP,且 PP/PG 复合材料的结晶度随着 PG 含量的增大而增大,说明 PG 对 PP 有异相成核作用,能提高复合材料的结晶速率,从而提高复合材料的结晶温度。

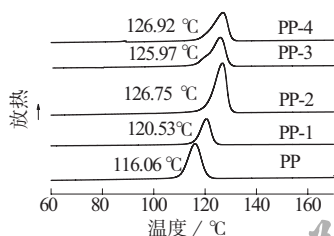


图 2 PP/PG 复合材料的结晶曲线

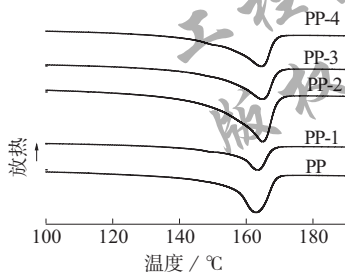


图 3 PP/PG 复合材料的熔融曲线

表 1 PP/PG 复合材料的结晶、熔融参数

项目	试样				
	纯 PP	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4
$T_c / ^\circ\text{C}$	116.1	120.5	126.8	126.0	126.9
$T_m / ^\circ\text{C}$	162.9	163.5	164.9	164.9	164.5
$X_c / \%$	57.9	58.5	58.6	63.5	64.8

注: T_c 为结晶温度, T_m 为熔点。

2.3 TG 表征

图 4、图 5 分别为 PP/PG 复合材料的 TG 曲线及 DTG 曲线。表 2 为 PP/PG 复合材料的热分解行为参数。由图 4 可见, PP/PG 复合材料在 170~200 °C 有 1%~4% 的热失重。结合 XRD 表征可知,二水石膏中失去部分结晶水反应生成半水石膏。

由数据分析可知,纯 PP 的初始分解温度 (T_{on}) 为 434.2 °C,最大分解温度为 463.1 °C; PP-1~PP-4 复合材料的 T_{on} 分别为 442.0, 452.9, 451.0, 453.4 °C,

最大分解温度分别为 476.5, 478.3, 475.1, 474.4 °C; 对应 TG 曲线, 复合材料的质量保持率为 20%~50%, 为 CaSO_4 残余。以上数据说明 PG 的加入在一定程度上提高了复合材料的热分解温度。这表明 PG 能提高复合材料的热稳定性, 这是因为 PG 具有较高的热稳定性, 当其填充在 PP 中时, 能够阻碍复合材料中的热量传递。

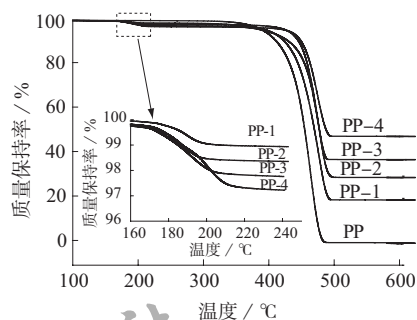


图 4 PP/PG 复合材料的 TG 曲线

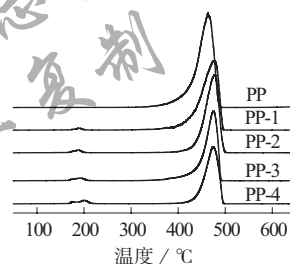


图 5 PP/PG 复合材料的 DTG 曲线

表 2 PP/PG 复合材料的热分解行为参数

试样	$T_{on} / ^\circ\text{C}$	最大热分解温度 / $^\circ\text{C}$	最大失重速率 / $(\% \cdot \text{min}^{-1})$
PP	434.2	463.1	46.8
PP-1	442.0	476.5	34.7
PP-2	452.9	478.3	39.1
PP-3	451.0	475.1	34.8
PP-4	453.4	474.4	28.6

2.4 HDT

图 6 是不同 PG 添加量的 PP/PG 复合材料的 HDT。由图 6 可见, 纯 PP 的平均 HDT 为 82.8 °C, PP-1~PP-4 复合材料的平均 HDT 分别为 99.5, 111.6, 118.2, 126.8 °C, 较纯 PP 的 HDT 分别提高了 20.2%, 34.8%, 42.8%, 53.1%。由图 6 可知, PP/PG 复合材料的 HDT 随着 PG 添加量的增加而提高。这是因为当填充 PG 无机粒子, PG 对 PP 基体非晶区大分子的一些链段等运动单元重排运动产生了大的约束作用, 使热变形从主要由非晶区制约转变为晶区制约, 因此 PP/PG 复合材料的 HDT 提高到接近熔点的温度 [15]。

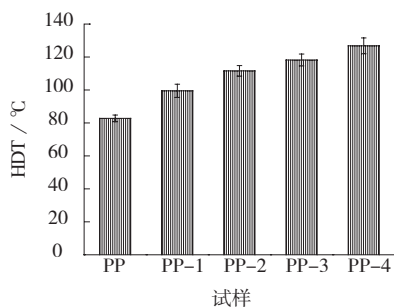


图6 PP/PG复合材料的热变形曲线

2.5 PP/PG复合材料力学性能

图7~图9分别是PP/PG复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度以及弯曲强度。

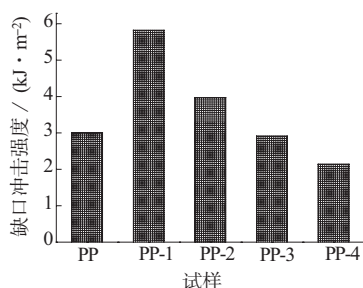


图7 不同PG填充量的PP/PG复合材料的缺口冲击强度

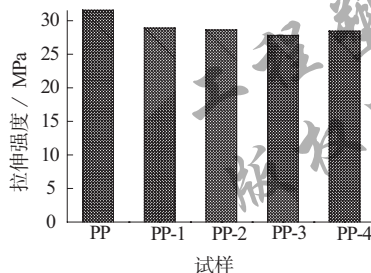


图8 不同PG填充量的PP/PG复合材料的拉伸强度

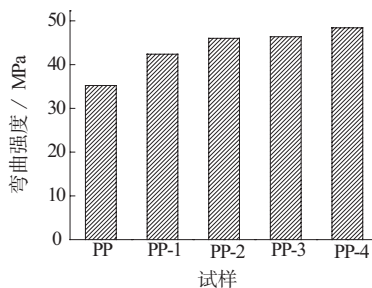


图9 不同PG填充量的PP/PG复合材料的弯曲强度

由图7可知,纯PP的缺口冲击强度为3.0 kJ/m²,当PG的质量分数为20%时,PP/PG复合材料的缺口冲击强度为5.8 kJ/m²,较纯PP的缺口冲击强度提高了93.9%,而当继续提高PG的填充量时,PP/PG复合材料的缺口冲击强度随着PG填充量的增大而减小,PP-4复合材料的缺口冲击强度仅为2.1 kJ/m²。这说明添加一定量的PG对PP有一定的增韧作用。其增韧机理为:无机粒子的存在对复

合材料产生应力集中效应,易引发周围树脂产生微裂纹,吸收一定的变形功,从而使复合材料的缺口冲击强度大幅增加^[16]。而随着PG添加量的逐渐增加,粒子间间距减小,冲击引发的微裂纹之间发生贯穿形成较大裂纹,使得复合材料的缺口冲击强度下降^[17]。故当质量分数大于20%时,PP/PG复合材料的缺口冲击强度出现下降趋势。

由图8可知,纯PP的拉伸强度为31.6 MPa,当PG填充到PP中时,PP/PG复合材料的拉伸强度降低,且不同PG添加量制得的PP/PG复合材料拉伸强度相当。复合材料在受拉伸时填料很容易与基体脱粘,所以拉伸性能明显下降。

由图9可知,随着PG填充量的增大,PP/PG复合材料的弯曲强度逐渐提高,PP-4的弯曲强度较纯PP提高了27.3%。结合DSC数据分析,PG的加入对PP有 α 晶成核效果,因而PP/PG复合材料的弯曲强度随着PG添加量的增大而逐渐提高。

3 结论

将经过一定的预处理工艺的PG按照不同组分含量与PP熔融共混,得到不同含量的PP/PG复合材料。

(1) PG对PP有异相成核作用,PG的加入能够提高PP的结晶温度,提高PP的 α 晶成核效率。

(2) PG可以提高PP的热变形温度,且复合材料的热变形温度随PG填充量的增加而提高。当PG质量分数为50%时,PP/PG复合材料的热变形温度较纯PP提高了53.1%。

(3) PG加入PP降低了复合材料的拉伸强度;能够提高复合材料的弯曲强度,且随着PG含量的增加,复合材料的弯曲强度随之增加;PG能够提高复合材料的缺口冲击强度,PP-1复合材料的缺口冲击强度较纯PP提高93.9%,但是当PG质量分数大于20%时,复合材料的缺口冲击强度随着PG含量的增加而降低。

参考文献

- [1] 叶学东. 2019年我国磷石膏利用现状及形势分析[J]. 磷肥与复肥, 2020(7):1-3.
Ye Xuedong. Status and situation analysis of phosphogypsum utilization in China in 2019[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020(7):1-3.
- [2] 字春光. 我国磷石膏资源化利用现状及对策建议[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(5):73-76, 80.
Zi Chunguang. The present situation and countermeasures of

- the utilization of phosphogypsum in China[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2018, 46(5):73–76, 80.
- [3] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 磷石膏农用的环境安全风险[J]. 中国农业科学, 2019, 52(2):293–311.
- Wang Xiaobin, Yan Xiang, Li Xiuying, et al. Environmental risks for application of phosphogypsum in agricultural soils in China[J]. Scientia Agriculture Sinica, 2019, 52(2):293–311.
- [4] 李章锋. 磷石膏改良土用作路基及基层填料的试验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2007.
- Li Zhangfeng. The test study on improved phosphogypsum used as the roadway s filling[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2007.
- [5] 况祖平. 磷石膏路基材料性能的实验研究[J]. 砖瓦, 2019(11):56–58.
- Kuang Zuping. Experimental study on properties of phosphogypsum subgrade material[J]. Brick-Tile, 2019(11):56–58.
- [6] 崔俊新. 磷石膏综合利用途径及探讨[J]. 建筑工程技术与设计, 2019(7):4636.
- Cui Junxin. Comprehensive utilization ways of phosphogypsum and discussion[J]. Architectural Engineering Technology Design, 2019(7):4636.
- [7] 王锋. 磷石膏砌块耐水性研究[J]. 材料科学, 2019, 9(5):518–524.
- Wang Feng. Experimental Study on water resistance of phosphogypsum block[J]. Material Sciences, 2019, 9(5):518–524.
- [8] 吴赤球. 磷石膏在水泥制品中的应用[J]. 混凝土与水泥制品, 2019(1):45–46.
- Wu Chiqu. Application of phosphogypsum in cement products[J]. China Concrete and Cement Products, 2019(1):45–46.
- [9] 王智娟. 磷石膏基抹灰石膏性能研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(3):36–39.
- Wang Zhijuan. Study on the performance of phosphogypsum plaster[J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(3):36–39.
- [10] 袁晓娇. 磷石膏晶须在造纸中的应用工艺研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.
- Yuan Xiaojiao. Application of phosphogypsum whiskers in papermaking[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2017.
- [11] 石文建. 磷石膏晶须表面改性及其在 PP 中初步应用[J]. 塑料工业, 2012(7):104–107.
- Shi Wenjian. Surface modification of phosphogypsum whisker and its preliminary application in PP[J]. China Plastics Industry, 2012(7):104–107.
- [12] 王博. 磷石膏制备高分子填料的工业化生产探索[J]. 四川化工, 2010(2):30–32.
- Wang Bo. Exploring the approach of industrialization producing of phosphogypsum as the macromolecule stuffing[J]. Sichuan Chemical Industry, 2010(2):30–32.
- [13] Hamid E, Souad N, Ouadi B, M. Phosphogypsum waste used as reinforcing fillers in polypropylene based composites: Structural, mechanical and thermal properties[J]. Springer, 2017. DOI: 10.1007/s10924-016-0853-9.
- [14] 张晖. 磷石膏/聚丙烯复合材料制备[J]. 武汉工程大学学报, 2013(5):61–66.
- Zhang Hui. Preparation of phosphogypsum / polypropylene composites[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013(5):61–66.
- [15] 王经武. 塑料改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Wang Jingwu. Plastic modification technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [16] Chen Ning, Wan Chaoying, Zhang Yong, et al. Effect of nano- CaCO_3 on mechanical properties of PVC and PVC / blendex blend[J]. Polymer Testing, 2004. DOI: 10.1016/S0142-9418(03)00076-X.
- [17] 杨旸. 聚丙烯/碳酸钙复合材料的性能研究[J]. 塑料, 2007, 36(6):5–7.
- Yang Yang. Properties of PP / CaCO_3 composite[J]. Plastics, 2007, 36(6):5–7.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.net,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)