

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.019

矿粉填充聚丙烯的耐刮擦性能影响因素

王怡博,邵景昌,邵琦

(公牛集团股份有限公司,浙江宁波 315311)

摘要:通过熔融共混制备了矿粉填充聚丙烯 (PP) 复合材料,探究了矿粉种类、不同韧性基体树脂和润滑剂对填充 PP 耐刮擦性能的影响。结果表明,矿粉填充 PP 的耐刮擦性低于纯 PP;选取高硬度(如硅灰石)、小粒径、与树脂作用力较大的矿粉可获得较优的耐刮擦性能,但粒径过小材料耐刮擦性能反而下降;在一定范围内提高基体树脂的韧性(如加入质量分数 8% 的线型低密度聚乙烯)可使滑石粉填充 PP 的耐刮擦性能得到一定改善;添加质量分数为 0.5% 芥酸酰胺或 5% 的硅酮母粒润滑剂可使滑石粉填充 PP 的明暗度差值 (ΔL) 从 3.56 下降到 1.1 左右,继续增加润滑剂含量复合材料耐刮擦性提升不明显。

关键词:矿粉填充聚丙烯;耐刮擦;润滑剂;韧性

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0106-04

Influence Factors of Scratch Resistance of Mineral Powders Filled Polypropylene

Wang Yibo, Shao Jingchang, Shao Qi

(Gongniu Group Co. Ltd., Ningbo 315311, China)

Abstract : Mineral powders filled polypropylene composites were prepared by melt-blending, the influences of mineral powder kinds, matrix resin with different toughness and lubricants on the scratch resistance of the composites were analyzed. The results show that, the scratch resistances of the composites are less than that of pure polypropylene. A better scratch resistance can be obtained by adding mineral powder having higher hardness (such as wollastonite), smaller size and better bonding with resin. It's worth noting that the scratch resistance decreases if the size of powder is too small. The scratch resistance of talcum powder filled polypropylene is improved to a certain extent through improving the toughness of matrix resin (such as adding 8wt% linear low density polyethylene) within certain range. A decent scratch resistance (ΔL reduces from 3.5 to about 1.1) of talcum powder filled polypropylene can be achieved readily by adding lubricant as 0.5wt% erucamide or 5wt% silicone, but the improvement of scratch resistance is not obvious by adding these two kind of lubricants constantly.

Keywords : mineral powders filled polypropylene ; scratch resistance ; lubricant ; toughness

聚丙烯 (PP) 因其低价、无毒、易加工、优异的抗弯曲疲劳性和耐化学腐蚀性等成为了发展最快的通用塑料之一。矿粉填充 PP 作为最广泛的一类改性 PP 材料,很好地弥补了 PP 耐温性差、易翘曲变形、成型收缩率大的缺陷,并且能在一定程度上降低材料成本,从而极大程度地扩展了 PP 在家电、汽车、玩具、灯饰等领域的应用。但矿粉填充 PP 的屈服强度较低,材料表面易被外力刮伤,使得产品外观不佳并造成一定程度的应力集中而存在一定的使用安全风险^[1]。

由于矿粉填充 PP 应用极其广泛,其耐刮擦性受到了越来越多研究人员的关注。袁海兵^[2]对填充润滑剂的 PP 耐刮擦性进行了研究,研究发现不同种类不同分子量的硅酮会给填充 PP 带来不同的刮擦性能。李延垒等^[3]从结晶度和润滑剂的角度分析了填充 PP 耐刮擦性。王滨等^[4]对 PP 树脂、填料、增韧剂等多种成分进行了分析以探究其对填充 PP 耐刮擦性的影响。目前对填充 PP 耐刮擦性能的研究主要集中在树脂、润滑剂、填料、增韧剂等方面,但从填充 PP 复合材料的综合硬度、刮擦后材料的

通讯作者:王怡博,硕士,工程师,主要从事塑胶材料的研究与开发 E-mail: 524534278@qq.com

收稿日期: 2019-10-18

引用格式: 王怡博,邵景昌,邵琦. 矿粉填充聚丙烯的耐刮擦性能影响因素 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 106-109, 120.

Wang Yibo, Shao Jingchang, Shao Qi. Influence factors of scratch resistance of mineral powders filled polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 106-109, 120.

形变恢复能力以及润滑剂的添加比例方面探究耐刮擦性能影响因素的文献报道相对较少。

笔者从材料硬度、基体树脂韧性、矿粉剥离难易度、润滑剂成膜性等方面对 PP 材料抵抗刮擦形变能力、塑性形变后材料恢复能力,以及形成良好润滑膜能力等进行了讨论,分析了矿粉填充 PP 耐刮擦性能的影响因素及相应机理,以期对耐刮擦矿粉填充 PP 的开发起到一定参考作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

共聚 PP : 7726H, 中国石化集团茂名石油化工有限公司;

均聚 PP : Z30s, 中国石化集团福建炼油化工有限公司;

高结晶 PP : BX3500, 韩国 SK 株式会社;

线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) : 7042, 中国石化集团茂名石油化工有限公司;

滑石粉 (粒径分别为 38, 23, 15, 10, 5, 4, 2.6, 1.6 μm), 碳酸钙 (粒径 10 μm), 硅灰石 (粒径 10 μm): 市售;

马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH) : CMG9801, 接枝率 $\leq 1.0\%$, 佳易容相容剂江苏有限公司;

硅酮母粒: PA445200, 德国瓦克化学公司;

芥酸酰胺: Lutamide ER, 四川天宇油脂化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机: HT-250 型, 海天塑机集团有限公司;

刮擦仪: LINEARTESTER 249 型, Erichsen 公司;

分光测色仪: CM-3700A 型, 柯尼卡美能达公司;

洛氏硬度计: VERZUS 710RS 型, 荷兰铁诺仪器 (上海) 有限公司。

1.3 试样制备

将基体树脂 (PP, PE-LLD 等), 矿粉填料、润滑剂等按一定质量配比加入高速混合机中搅拌 3~5 min, 然后从双螺杆挤出机主喂料口喂入, 经熔融混炼挤出并水冷切粒干燥制得改性 PP 复合材料粒料, 挤出温度 170~220 $^{\circ}\text{C}$ 。将粒料注塑成尺寸为 80 mm $\times$ 80 mm $\times$ 4 mm 的样板, 注塑温度 180~230 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 测试与表征

耐刮擦性能按照 PV3952 大众耐刮擦标准在样板上进行测试。测试参数为: 负载 10 N, 速度 1000 mm/min, 间距 2 mm。

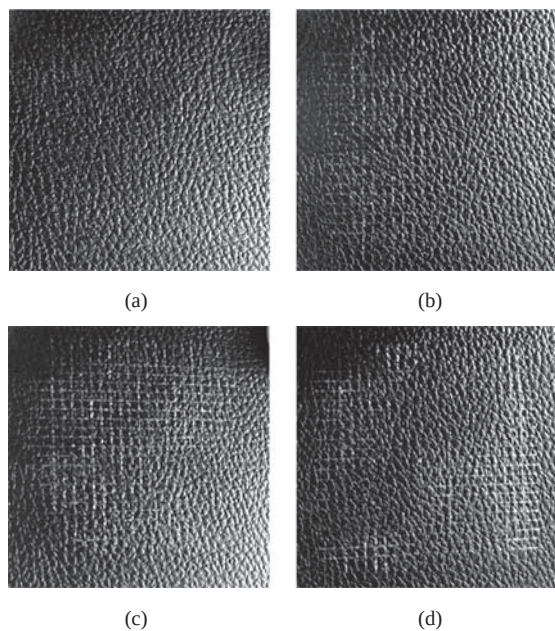
使用分光测色仪, 用刮擦后测得的 L 值 (L 表示明暗度, 反映颜色的深浅) 减去刮擦前的 L 值, 求得表面划痕的明暗度差值 (ΔL)。

样板洛氏硬度按 ISO2039-2-2000 测试, 压头直径 10 mm, 载荷保持时间 10 s。

2 结果与讨论

2.1 矿粉对 PP 耐刮擦性能的影响

图 1 为纯 PP 和不同矿粉填充 PP 复合材料的十字划痕图片, 不同矿粉填充 PP 的 ΔL 值列于表 1 (纯 PP 的 ΔL 为 0.87)。由图 1 和表 1 可知, 在添加质量分数 20% 的不同种类相同粒径大小的矿粉后, 材料刮擦后 ΔL 均出现增大的情况。 ΔL 越大说明刮擦后颜色发白越明显, 材料的耐刮擦性能越差^[5], 反之材料的耐刮擦性能越好。这是由于矿粉与非极性的 PP 界面相容性差, 当受到刮擦时, 界面处因应力集中而诱发银纹, 进而产生细小裂纹, 宏观表现为材料表面的折光率发生改变。并且由于矿粉和 PP 间相互作用力不够, 导致矿粉容易在刮擦过程中脱附出来。折光率的变化和矿粉的剥离, 最终使得材料产生“刮痕发白”现象^[1,4]。而矿粉填充 PP 后, 因粉体自身硬度大小、分散性, 以及其从基体中脱附难易度的差异, 使得不同矿粉填充 PP 材料的耐刮擦性能存在差别。



a—纯 PP ; b—硅灰石填充 PP ; c—碳酸钙填充 PP ; d—滑石粉填充 PP

图 1 纯 PP 及矿粉填充 PP 的十字划痕图片

表1 不同矿粉填充 PP 的洛氏硬度和 ΔL 值

项 目	硅灰石填充 PP	碳酸钙填充 PP	滑石粉填充 PP
洛氏硬度	89	76	66
ΔL	1.45	3.52	3.56

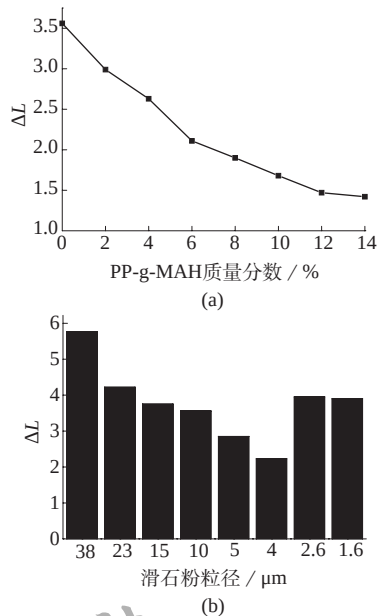
硅灰石自身由于具有 3 个硅四面体重复扭转而成的针状结构,因而其自身具有较大的硬度(莫氏硬度 4.5),碳酸钙(莫氏硬度 3)次之,滑石粉(莫氏硬度 1)最低^[6]。由表 1 可看到,将三种矿粉添加到 PP 中,随着所添加矿粉硬度的增大,填充 PP 的硬度也同步增大,这使得材料抵抗外力形变的能力增加,从而提高了材料表面的耐刮擦性能。值得注意的是,滑石粉由于其自身有较好的表面滑性,可以一定程度的降低填充 PP 的表面摩擦系数^[4],因而一定程度上均衡了其硬度小耐刮擦性变差的趋势,最终表现为和同比例同粒径碳酸钙具有接近的耐刮擦性能。

除了矿粉自身硬度的影响外,矿粉的脱附难易度及分散性是较大的影响因素。以 20% 滑石粉填充 PP 为例,在配方中添加不同比例的 PP-g-MAH 后,酸酐与滑石粉表面的硅羟基以及滑石粉(极性处理)表面的极性基团会产生作用力,促进滑石粉的分散及其与 PP 基体的吸附和粘结^[7-8],如图 2a 所示。由图 2a 可以看出,未添加 PP-g-MAH 的材料 ΔL 值为 3.56,随着 PP-g-MAH 含量的增加 ΔL 逐步下降,并在质量分数达到 12% 之后趋于稳定, ΔL 下降了约 60%。这说明了由于滑石粉和 PP 间分散性和作用力的提升,使得滑石粉与 PP 界面模糊,粉体与 PP 树脂间作用力增加,增加了滑石粉在刮擦过程中的脱附难度,极大程度地改善材料的“刮痕发白”现象。这一结论同样在图 2b 中得到验证。随着滑石粉粒径的减小,材料的 ΔL 下降,耐刮擦性能上升。主要是因为滑石粉比表面积的增大,其与 PP 基体作用力增强,保证其不易被刮擦脱附出来。随着滑石粉粒径由 4 μm 下降到 2.6 μm 和 1.6 μm ,滑石粉由于表面自由能过大,出现了不均匀分散,自身发生团聚,从而导致其与 PP 相互作用力变低,耐刮擦性能随即变差。

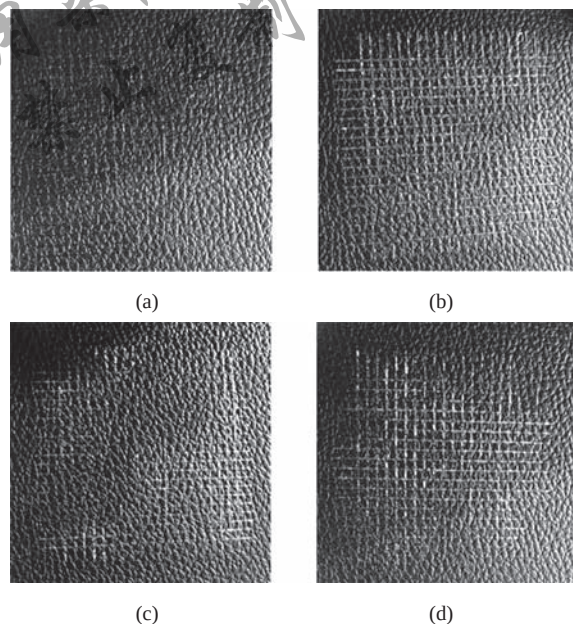
2.2 基体树脂对填充 PP 耐刮擦性能的影响

增加材料硬度,虽可以增加材料对外力形变的抵抗能力,但是硬度增加的同时会使得材料对形变的吸收能力和恢复能力产生下降,过度增加材料硬度将适得其反。

考虑到滑石粉填充 PP 的应用最为广泛,故以其为例,考察了不同韧性 PP 基体树脂的复合材料耐刮擦性能,如图 3 和表 2 所示(图 3 和表 2 中,各



a—PP-g-MAH 含量; b—滑石粉粒径

图2 不同 PP-g-MAH 含量和滑石粉粒径下滑石粉填充 PP 的 ΔL 

a—增韧 PP; b—共聚 PP; c—均聚 PP; d—高结晶 PP

图3 不同 PP 基体的滑石粉填充 PP 十字划痕图片

表2 不同 PP 基体的滑石粉填充 PP 的 ΔL 值

项 目	增韧 PP	共聚 PP	均聚 PP	高结晶 PP
洛氏硬度	44	59	66	82
ΔL	1.40	3.28	3.56	3.77

体系 PP 基体与滑石粉的质量比均为 80 / 20,其中增韧 PP 基体由共聚 PP、均聚 PP 和 PE-LLD 组成,质量比为 37 / 35 / 8)。由图 3 可以看出,滑石粉填充 PP 中,以增韧 PP 为基体的材料耐刮擦性能最好,其次是共聚 PP,普通均聚 PP 和高结晶 PP。高结晶 PP 的结晶区占比较高,分子间作用力较强,其硬度

比常规均聚 PP 高了 20% 以上,为三种 PP 中最高,因此相应的填充 PP 材料硬度也最高(如表 2 所示),但是其在填充滑石粉后耐刮擦性能反而相对最低。原因可能是其柔顺性、韧性不佳,并且加之矿粉的存在,最终导致复合材料的综合表面弹性恢复能力不佳。在一定范围内,随着非结晶区或可活动分子链的增加,整体材料对变形的吸收能力和恢复能力增加,耐刮擦性得到改善^[9-10]。添加少量 PE-LLD 材料后更能证明这一点。PP 的结晶受到了 PE-LLD 一定程度的抑制,材料中可活动分子链随之增加,使得材料表面恢复能力上升,降低了刮擦后带来的沟壑的深度与宽度。值得注意的是,PE-LLD 破坏 PP 的大球晶结构并细化了 PP 结晶,因而 PP 表面摩擦系数也得到了降低,材料的 ΔL 下降明显,减少了“刮痕发白”现象,耐刮擦性得到更进一步改善。

2.3 润滑剂对填充 PP 耐刮擦性能的影响

另一类影响材料耐刮擦性能的因素为材料的表面摩擦系数。常用的改善耐刮擦性能的润滑剂包括酰胺类(芥酸酰胺、油酸酰胺等)和有机硅(硅酮等),为此考察了芥酸酰胺和硅酮母粒含量对滑石粉填充 PP 耐刮擦性能的影响,如图 4 所示。

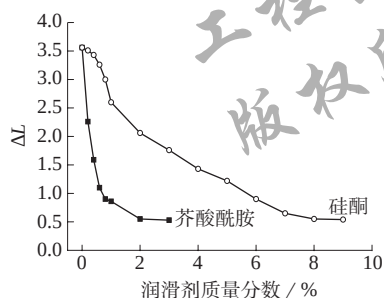


图 4 不同芥酸酰胺和硅酮含量的滑石粉填充 PP 的 ΔL

由图 4 可以看出,芥酸酰胺类润滑剂在质量分数约为 0.5% 时就可以达到一个较好的耐刮擦效果(ΔL 从 3.56 下降到 1.1 左右),而达到相同耐刮擦效果需要加入约 5% 的硅酮。这主要是由于极性芥酸酰胺表面张力小,与 PP 相容性差。在熔融状态下其可溶于熔体中,当 PP 材料冷却结晶时,芥酸酰胺易被挤出、迁移到材料表面从而形成一层润滑层以大幅降低材料表面摩擦系数,增加材料的耐刮擦性能^[11]。硅酮材料(主要成分为聚硅氧烷)与 PP 极性差异较大,因而聚硅氧烷也会从材料内部迁移到表面形成一层润滑膜以降低表面摩擦系数,但是由于其相较芥酸酰胺有较大分子量,因而析出速度远小于芥酸酰胺,故需要添加更大量来获得表面完整、能覆盖整个材料表面的聚硅氧烷润滑膜^[2,12]。

在 PP 材料表面形成完整润滑膜后,继续增加此类润滑剂含量对 PP 耐刮擦性能提升不再明显。

3 结论

(1) 由于材料刮擦后,矿粉易从 PP 中剥离,加上界面处易产生银纹因而折光率易发生变化的缘故,导致矿粉填充 PP 的耐刮擦性能比纯 PP 的差。

(2) 矿粉的硬度越高、粒径越小、与基体的粘结作用力越大、分散性越好,越有利于增加材料抗刮擦形变能力,因而较好地改善了矿粉填充 PP 的耐刮擦性能。

(3) 矿粉填充 PP 中可活动分子链越多,材料的塑性形变恢复能力越强,耐刮擦性越好。在添加少量的 PE-LLD 后,可以提升 PP 材料在产生塑性形变后的恢复能力,并且可以降低 PP 表面的摩擦系数,极大程度地减少刮擦后材料表面沟壑的深度与宽度,提升材料耐刮擦性。

(4) 添加极少量的芥酸酰胺或少量的硅酮会在材料表面形成良好的润滑膜,但随着两者含量继续增加,矿粉填充 PP 的耐刮擦性能提升不再明显。

参考文献

- [1] 孟成铭,杨燕,蔡爽,等. 汽车用耐刮擦改性聚丙烯的研制[J]. 工程塑料应用,2009,37(11):13-15.
Meng Chengming, Yang Yan, Cai Shuang, et al. Development of scratch-resistant pp applied in automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):13-15.
- [2] 袁海兵. 硅酮耐刮擦剂对车用 PP 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2017,45(9):120-124.
Yuan Haibing. Effect of silicone anti-scratch agent on properties of polypropylene composites of automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):120-124.
- [3] 李延全,张虽栓. 车用高分子材料耐刮擦性能研究与改善[J]. 价值工程,2014,33(13):311-312.
Li Yanlei, Zhang Suishuan. Scratch resistance research and improvement of automotive polymer materials[J]. Value Engineering, 2014, 33(13):311-312.
- [4] 王滨,蒋顶军. 车内饰填充改性聚丙烯材料耐刮擦性研究[J]. 化工新型材料,2018,46(12):47-50.
Wang Bin, Jiang Dingjun. Study on the scratch resistance of filled PP compound for automotive interior[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(12):47-50.
- [5] 张立娟,戴婷,张超. 车用塑料耐刮擦测试方法概述[J]. 广州化学,2014,39(3):68-72.
Zhang Lijuan, Dai Ting, Zhang Chao. Summarize scratch resistance methods of plastic for automobile[J]. Guangzhou Chemistry, 2014, 39(3):68-72.

- Guo Zenghong. Analysis on the airworthiness requirements of composite structural parts in manufacturing compliance inspection[J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2017(11):31-33.
- [16] 刘文成. 民用运输类飞机驾驶舱门适航要求及验证[J]. 民用飞机设计与研究, 2018(1):6-9.
- Liu Wencheng. Airworthiness requirement and verification of flightdeck door for transport category airplanes[J]. Civil Aircraft Design & Research, 2018(1):6-9.
- [17] 张柱国,郝一鸣. 运输类飞机鸟撞及符合性验证综述[J]. 航空科学技术, 2013(6):1-4.
- Zhang Zhuguo, Hao Yiming. Review about bird strike and substantiation for transport category airplane[J]. Aeronautical Science & Technology, 2013(6):1-4.

欢迎订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2020 年定价 20 元/期, 全年 240 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2020 年定价 20 元/期, 全年 120 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355

(上接第 100 页)

- Xu Wenqing, Xiao Guohua, Wang Zheneng, et al. Multi-plate mould design of camera pedestal with special demoulding mechanism in inner and outer walls[J]. Engineering Plastics Applications, 2019, 47(2):70-75.
- [13] 卞平, 肖国华. 基于 CAE 分析的转盘斜齿轮自润滑脱模机构模具结构设计[J]. 中国塑料, 2019, 33(2):103-109.
- Bian Ping, Xiao Guohua. Mold structure design of self-lubricating demoulding mechanism of rotary wheel bevel gear based on CAE analysis[J]. China Plastics, 2019, 33(2):103-109.
- [14] 黄雁清. 热水器面壳产品结构简化及其模具设计[J]. 机械工程师, 2015(3):210-212.
- Huang Yanqing. Structure simplification of water heater shell product and its mould design[J]. Mechanical Engineer, 2015(3):210-212.
- [15] 唐海茂. 内侧双向倒扣塑件注射模具抽芯机构设计[J]. 装备维修技术, 2010(2):62-64.
- Tang Haimao. Design of core-pulling mechanism of injection mould for plastic parts with inner two-direction undercut[J]. Equipment Maintenance & Technology, 2010(2):62-64.
- [16] 陈兵. 全螺纹倒扣塑件的内缩热流道模具设计[J]. 模具制造, 2017(9):49-52.
- Chen Bing. Design of retraction hot runner mold for the full reverse button parts[J]. Die & Mould Manufacture, 2017(9):49-52.

(上接第 109 页)

- [6] 张姣, 陈桂宏, 李建辉, 等. 车用改性聚丙烯材料耐刮擦性能研究进展[J]. 化学与生物工程, 2017, 34(12):1-3.
- Zhang Jiao, Chen Guihong, Li Jianhui, et al. Research progress in scratch-resistant property of automotive modified polypropylene materials[J]. Chemistry & Bioengineering, 2017, 34(12):1-3.
- [7] 陈兴江, 罗筑, 刘一春, 等. 马来酸酐接枝聚丙烯与成核剂提高聚丙烯/滑石粉复合材料性能的研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(8):59-62.
- Chen Xingjiang, Luo Zhu, Liu Yichun, et al. Study on improvement of mechanical properties of PP/talc composite by PP-g-MAH and nucleating agent[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(8):59-62.
- [8] Duan J, Dou Q. Investigation on β -polypropylene/PP-g-MAH/surface treated talc composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(1):206-221.
- [9] 黄晓明, 孟成铭, 范潇潇, 等. 耐刮擦聚丙烯共混物的制备和性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(11):101-103.
- Huang Xiaoming, Meng Chengming, Fan Xiaoxiao, et al. Preparation and performance research on scratch resistant PP blend[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11):101-103.
- [10] 傅轶, 唐昌伟, 彭志宏, 等. 耐刮擦、软触感聚丙烯的制备与表征[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(4):22-25, 38.
- Fu Yi, Tang Changwei, Peng Zhihong, et al. Preparation and characterization of scratch resistant, soft tactile polypropylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(4):22-25, 38.
- [11] Fink J. Lubricants for polyethylene[M]//Handbook of industrial polyethylene and technology. [S.l.]:The American Ceramics Society, 2017:877-888.
- [12] 胡宝山, 金滢, 丁树岩, 等. 聚丙烯耐划伤性的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(1):63-65.
- Hu Baoshan, Jin Yan, Ding Shuyan, et al. Progress in studies on scratch resistance of PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(1):63-65.