

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.026

硅灰石在塑料中的应用

张晶¹, 丁学宁¹, 张梦显¹, 李志刚², 虞建玲², 徐同考³

(1. 大连环球矿产股份有限公司, 辽宁大连 116600; 2. 宁波博利隆复合材料科技有限公司, 浙江余姚 315400;

3. 中国塑协改性塑料专委会, 北京 100048)

摘要: 研究了硅灰石对聚酰胺 6、聚酰胺 66 及聚丙烯性能的影响。在聚酰胺 6、聚酰胺 66 及聚丙烯中加入硅灰石提高了塑料的力学性能、耐热性能、尺寸稳定性, 降低了吸水率和生产成本, 扩大了塑料的应用领域。介绍了硅灰石的应用工艺, 包括喂料、表面改性等。硅灰石在塑料中的应用有着广阔的发展前景。

关键词: 硅灰石; 聚酰胺 6; 聚酰胺 66; 聚丙烯; 应用

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0133-04

Application of Wollastonite in Plastics

Zhang Jing¹, Ding Xuening¹, Zhang Mengxian¹, Li Zhigang², Yu Jianling², Xu Tongkao³

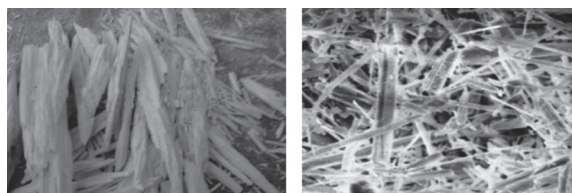
(1. Dalian Huanqiu Minerals Co., Ltd., Dalian 116600, China; 2. Ningbo Polyalloy Composites Sci & Tech Co., Ltd., Yuyao 315400, China;

3. China Plastic Association Professional Committee, Beijing 100048, China)

Abstract: The effects of wollastonite on the properties of polyamide 6, polyamide 66 and polypropylene were studied. The mechanical properties, heat resistance and dimensional stability are improved by addition of wollastonite in PA6, PA66 and PP, the water absorption and production cost are reduced, and the application fields of plastics are expanded. The application processes of wollastonite are introduced, including of feeding, surface modification. The application of wollastonite in plastics has broad prospects for development.

Keywords: wollastonite; polyamide 6; polyamide 66; polypropylene; application

近年来,随着市场及技术应用的需要,越来越多的无机矿物被添加到塑料制品中,以改善塑料制品的某些性能并在一定程度上降低生产成本。无机矿物粉体因其粒子形状不同,其应用特点也不尽相同。硅灰石是链状晶体结构的偏硅酸钙矿物,呈浅白色、针状结构(见图1),是一种无毒、无味、耐高温、热膨胀系数小的矿物材料,在塑料改性中硅灰石的矿产资源、价格成本、性能指标、应用工艺均具有明显的优势。硅灰石的主要成分为硅酸钙,化学式为 CaSiO_3 , 密度为 2.9 g/cm^3 , 莫氏硬度为 4.5, 折射率为 1.63, 其主要化学组成见表 1。



(a)

(b)

a—硅灰石; b—显微镜下的硅灰石结构

图1 硅灰石及其显微镜下的微观结构

表1 硅灰石的主要化学组成^[1]

化学成分	含量 / %
SiO ₂	50.9
CaO	46.9
FeO	0.55
Al ₂ O ₃	0.25
MnO	0.1
MgO	0.1
TiO ₂	0.05
LOI ¹⁾	0.9

注: 1) LOI 为烧失量。

笔者经过多年的试验、研究和应用,将硅灰石经特殊设备加工处理后,使其保持了较好的短纤维状结构及较大的长径比(15:1~20:1),应用在聚酰胺(PA)6、PA66、聚丙烯(PP)中,使塑料制品的物理性能、力学性能和耐热稳定性得到明显改善,在塑料挤出制品、中空制品、吹塑制品、注塑制品及各种零部件等中得到推广应用。

联系人: 徐同考,教授级高工,国务院政府特殊津贴专家,主要从事塑料、工程塑料的改性与应用研究

收稿日期: 2016-04-12

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: YH800, 岳阳巴陵石化化纤有限公司;

PA66: EPR27, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

PP: T30S, 中石化北京燕山石化分公司;

硅灰石: 平均粒径分别为 $8 \sim 9 \mu\text{m}$ (800目)、 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ (1250目), 大连环球矿产股份有限公司;

硅烷偶联剂: 聚乙烯 (PE) 蜡: 市售。

1.2 主要设备与仪器

同向平行双螺杆挤出机: $\phi 60$ 型, 南京广达橡塑机械厂;

高速混合机: SHR-200A2 型, 张家港市亿利机械有限公司;

微机控制电子拉力试验机: WDL-10 型, 泰安安太检测设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 泰安安太检测设备有限公司;

密度天平: FA214 型, 上海海康电子仪表厂;

热变形、维卡软化点温度测定仪: XRW-300A 型, 泰安安太检测设备有限公司;

注塑机: HBW500-FA3 型, 宁波海波机械制造有限公司。

有限公司。

1.3 实验方法

将经过特殊设备加工处理的适量硅灰石在加热至 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 的高速混合机中干燥 $10 \sim 15 \text{ min}$, 加入硅烷偶联剂, 表面改性 $5 \sim 8 \text{ min}$, 加入 $0.8\% \sim 2.0\%$ 的 PE 蜡及适量树脂, 高速混合 3 min , 输送到双螺杆挤出机中挤出造粒, 然后用注塑机注塑标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试;

断裂伸长率按照 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试;

密度按照 GB/T 1033-2008 测试;

模塑收缩率按照 GB/T 17037-2003 测试;

热变形温度按照 GB/T 1643-2004 测试。

2 结果与讨论

2.1 硅灰石在 PA6, PP 中的应用

(1) 性能测试数据。

分别在 PA6, PP 中添加不同量的改性硅灰石, 测试材料的力学性能、热性能及物理性能, 有关数据见表 2、表 3。

表 2 改性硅灰石在 PA6 中应用的测试数据

项目	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	悬臂梁缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	模塑收缩率 (纵向) / %	模塑收缩率 (横向) / %	热变形温度 / $^\circ\text{C}$	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
纯 PA6	65.4	64.5	90.2	2577	7.5	1.33	1.16	105	1.14
PA6 / 30% 改性硅灰石	80.0	4.33	121	4198	8.0	0.82	0.57	165	1.34

表 3 改性硅灰石在 PP 中应用的测试数据

项目	纯 PP	8 ~ 9 μm 改性硅灰石含量 / %			4 ~ 6 μm 改性硅灰石含量 / %			
		10	20	30	10	20	30	40
拉伸强度 / MPa	32.4	30.1	22.2	19.5	27.9	27.8	27.1	22.2
断裂伸长率 / %	789	732	661	520	616	698	75.2	56
弯曲强度 / MPa	36.7	40.1	42.6	38.8	39.1	40.6	38.3	40.5
弯曲弹性模量 / MPa	929	1333	1559	1842	1366	1596	1907	2045
悬臂梁缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	4.4	5.4	5.3	6.2	6.2	6.9	5.9	4.1
密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.91	0.95	1.02	1.10	0.95	1.01	1.11	1.20
模塑收缩率 (纵向) / %	1.86	1.34	1.21	1.05	1.30	1.12	1.01	0.83
模塑收缩率 (横向) / %	1.72	1.20	1.07	0.90	1.11	0.97	0.79	0.61
热变形温度 (0.45 MPa) / $^\circ\text{C}$	93.0	96.6	98.8	102.0	98.3	106.0	109.0	132.0

(2) 对力学性能的影响。

由表 2、表 3 可以看出, 由于硅灰石具有针状结构和刚性特点, 在 PA6, PP 中加入适量的改性硅灰石可显著改善材料的力学性能, 特别是弯曲弹性模量提高非常显著。将改性硅灰石应用在挤出制品、中空制品、滚塑制品等产品中具有明显的产品技术优势。

在 PA6 中加入 30% 的改性硅灰石, 材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、悬臂梁缺口冲击强度分别提高 22.3%, 34.1%, 62.9%, 6.7%, 但断裂伸长率明显降低。

在 PP 中加入粒径为 $8 \sim 9 \mu\text{m}$ 的改性硅灰石, 当改性硅灰石含量分别为 10%, 20%, 30% 时, 材料的弯曲强度分别提高 9.3%, 16.1%, 5.7%; 弯曲弹性

模量分别提高 43.5%, 67.8%, 98.3%; 悬臂梁缺口冲击强度分别提高 22.7%, 20.5%, 40.9%。在 PP 中加入粒径为 4~6 μm 的改性硅灰石, 当改性硅灰石含量分别为 10%, 20%, 30%, 40% 时, 材料的弯曲强度分别提高 6.5%, 10.6%, 4.4%, 10.4%, 弯曲弹性模量分别提高 47.0%, 71.8%, 105.3%, 120.1%; 悬臂梁缺口冲击强度分别提高 40.9%, 56.8%, 34.1%, -6.8%。但在 PP 中加入改性硅灰石, 随着其加入量的增加, 材料的拉伸强度和断裂伸长率总体呈现逐渐降低的趋势。另外在 PP 中加入 10% 粒径为 8~9 μm 的改性硅灰石时, 拉伸强度与纯 PP 接近; 在 PP 中改性硅灰石粒径的变化对拉伸强度的影响不是特别明显, 有待进一步试验验证。

(3) 对耐热性能的影响。

塑料制品的耐热性差是制约塑料应用的重要指标。由表 2、表 3 可以看出, 加入改性硅灰石可以提高 PA6, PP 的热变形温度。在 PA6 中加入 30% 的改性硅灰石, 材料热变形温度提高 57.1%。在 PP 中加入粒径为 8~9 μm 的改性硅灰石, 当改性硅灰石含量分别为 10%, 20%, 30% 时, 材料的热变形温度分别提高 3.9%, 6.2%, 9.7%; 在 PP 中加入粒径为 4~6 μm 的改性硅灰石, 当改性硅灰石含量分别为 10%, 20%, 30%, 40% 时, 材料的热变形温度分别提高 5.7%, 14.0%, 17.2%, 41.9%; 随着改性硅灰石含量的增加, 材料的热变形温度逐渐增大。因此在各类灯具、耐热零部件、电线、电缆、片材、薄膜、管材等塑料制品中, 适当添加硅灰石, 可提高其耐热温度。

(4) 对尺寸稳定性的影响。

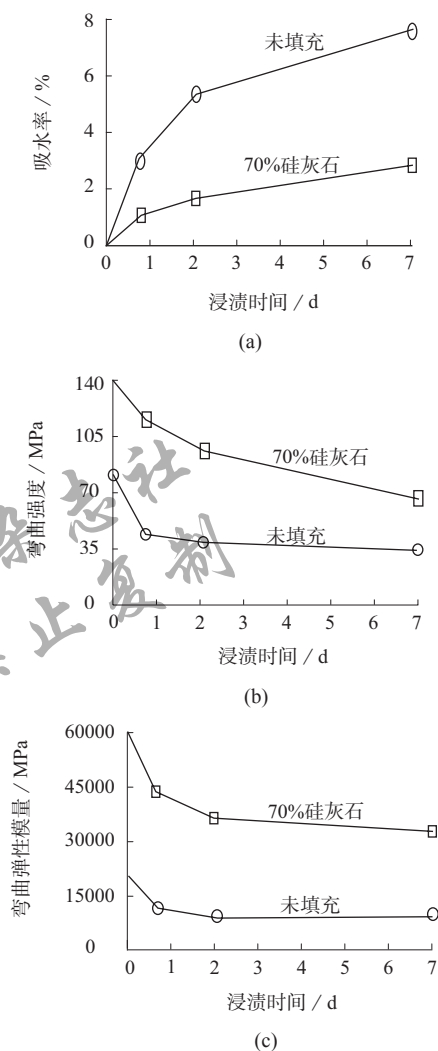
塑料制品的收缩率是加工塑料精密件的重要指标。塑料制品在高温、高压、高剪切等条件下加工生产, 当制品脱离模具模腔后, 温度会大幅下降, 制品内的应力难以在短时间内释放。特别是生产板材、片材和大型塑料制品时, 会出现明显的凸凹收缩缺陷, 还会产生翘曲、弯曲等现象, 影响塑料制品的尺寸稳定性, 而加入改性硅灰石后, 可明显降低收缩率, 提高产品质量, 同时可缩短制品加工的冷却周期。由表 2、表 3 可以看出, 在 PA6, PP 中加入适量的改性硅灰石, 可明显降低材料的收缩率。

(5) 对密度的影响。

由表 2、表 3 可以看出, 在 PA6, PP 中加入改性硅灰石提高了材料的密度, 加入量越多, 密度增加越明显。这是由于硅灰石的密度较大引起的。

(6) 对吸水性的影响。

将改性硅灰石含量为 70% 的 PA6 浸渍在 50℃ 的水中, 浸渍时间对材料吸水率、弯曲强度和弯曲弹性模量的影响如图 2 所示。



a—吸水率; b—弯曲强度; c—弯曲弹性模量

图2 不同浸渍时间下改性硅灰石填充 PA6 的吸水率及弯曲性能

由图 2 可知, 在 PA6 中加入改性硅灰石, 材料的吸水率明显降低, 并可避免因制品吸水而导致弯曲强度及弯曲弹性模量明显下降。由于硅灰石的性能稳定, 吸水率低, 在易吸水而影响产品质量的树脂中添加适量的硅灰石, 可缩短树脂的干燥时间, 还能有效地改善塑料因吸水率过高致使产品的性能下降、外观表面粗糙等现象。

(7) 对其它性能的影响。

试验表明, 在塑料制品中加入适量的改性硅灰石, 可提高塑料制品的耐刮擦性和耐摩擦性。另外, 硅灰石来源丰富, 价格优势明显, 可有效地降低生产成本, 为生产企业带来明显的经济效益。

2.2 硅灰石的应用工艺^[2-3]

(1) 喂料。

硅灰石为针状结构,为保证其针状结构不被破坏,应尽量使用侧喂料。硅灰石的添加比例高于30%时,可使用分步喂料,一小部分在主喂料口添加,另一部分在侧喂料口添加。

(2) 表面改性。

无机粉体表面改性的效果是界面相容的重要决定因素。无机粉体经过表面改性后,可形成均匀的有机包覆层,能够在温度、压力等作用下与有机材料很好地相容。为保证硅灰石在塑料中分散均匀、相容性好,采用表面包覆改性技术,将硅灰石粒子用偶联剂进行包覆,偶联剂根据用户的需要可选用硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂或钛酸酯偶联剂等。采用表面改性工艺,加入适量的助剂,在一定的温度、压力、时间等条件下,使亲水性的无机粉体表面转换为亲油性表面,无机粉体与有机材料可“亲密”地相容、结合成为牢固的结合体,从而提高材料的性能。表4为硅灰石表面改性对PA66性能的影响,由表4可以看出,对硅灰石进行表面改性,提高了PA66的性能。

(3) 不需表面处理时一般不必单独干燥处理。

水分及易挥发物在塑料加工时形成的气体,会在机械输送过程中往复运动。在冷却后,塑料制品表面会产生鲨鱼皮细纹、气泡及不规则裂纹等,影响产品的外观和性能。硅灰石的高致密性结构使其含水量较低,使用的硅灰石不需表面处理时,使用前一般不必单独进行干燥处理,这与许多无机粉体有明显的差异。

表4 硅灰石表面改性对PA66性能的影响

项目	纯 PA66	50% 硅灰石		70% 硅灰石	
		未处理	硅烷偶联剂处理	未处理	硅烷偶联剂处理
弯曲强度 / MPa	98.6	93.1	117.9	100.0	122.0
弯曲弹性模量 / MPa	2 206.4	7 446.6	7 377.6	14 272.6	15 582.7
拉伸强度 / MPa	64.8	54.5	55.2	52.4	66.2
拉伸弹性模量 / MPa	2 551	9 515	9 170	19 306	24 063
热变形温度 / °C	75	202	215	195	235

3 结论

硅灰石资源丰富、成本低,其独特的结构与性能赋予了塑料制品优良的性能,扩大了塑料制品的应用领域,高分子聚合物多为石油裂解产物,而硅灰石在塑料中的广泛应用,可节约合成树脂,使有限的石油资源得到充分利用,同时降低了生产成本,给企业带来可观的经济效益。

参考文献

- [1] H.S. 卡茨, J.V. 米路西凯. 塑料用填料及增强剂手册 [M]. 李佐邦等译. 北京: 化学工业出版社, 1987: 361-372.
Katz H S, Milewski J V. Handbook of fillers and reinforcing agents for plastics [M]. Li Zuobang, et al. translating. Beijing: Chemical Industry Press, 1987: 361-372.
- [2] 徐同考. 塑料填充改性实用技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 72-73.
Xu Tongkao. Practical techniques of filling modification for plastics [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010: 72-73.
- [3] 徐同考. 塑料改性实用技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012: 118-120.
Xu Tongkao. Practical techniques of modification for plastics [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2012: 118-120.
- [4] foaming processes under shear stress [J]. Polymer Testing, 2012, 31(3): 417-424.
- [10] Ishikawa T, Taki K, Ohshima M. Visual observation and numerical studies of N₂ and CO₂ foaming behavior in core-back foam injection molding [J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(4): 875-883.
- [11] 谢侃, 靳奉林, 毕丽景, 等. PE 泡沫绝缘料模压发泡质量的影响因素研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(2): 9-12.
Xie Kan, Jin Fenglin, Bi Lijing, et al. Study influence on forming quality of foam insulation PE in molding [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2000, 12(2): 9-12.
- [12] Gong Wei, Yu Jie, Fu H, et al. Strengthening and toughening mechanisms for polypropylene / glass fiber composite foams under three-phase coexistence [J]. Polymery, 2015, 60(7-8): 457-461.

(上接第113页)

bubble growth in microcellular foaming of PP / CO₂ system [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(4): 169-172.

- [7] 龚维, 李宏, 张纯, 等. 无机粉体形状对微发泡聚丙烯材料发泡行为的影响 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2): 78-82.
Gong Wei, Li Hong, Zhang Chun, et al. Effect of shape of inorganic powder on foaming behavior polypropylene composite [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2): 78-82.
- [8] 贺朝晖. 气泡生长的理论模拟及可视化实验台的建立 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
He Zhaohui. The establishment of bubble growth theoretical simulation and visualization experiment station [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [9] Wong A, Park C B. A visualization system for observing plastic