PP/硅灰石/POE复合材料的性能研究

张凌燕 王 芳 洪 礼 杨香风 魏婷婷 陈慧杰 卜俊芬
(武汉理工大学资源与环境工程学院，武汉 430070)

摘 要 采用熔融共混工艺制备聚丙烯/硅灰石/聚烯烃弹性体(PP/硅灰石/POE)复合材料，研究硅灰石填充量、POE用量、硅灰石长径比对复合材料力学性能、加工性能的影响。结果表明：硅灰石填充量增加，复合材料的弯曲强度和熔体流动速率增加，冲击强度和洛氏硬度降低；随着POE用量的增加，复合材料的冲击强度增加，拉伸和弯曲强度降低；长径比高的复合材料的缺口冲击强度和熔体流动速率大。

关键词 硅灰石 PP POE 复合材料
中图分类号：TQ322 **文献标识码：A** **文章编号：1000-8098(2009)03-0014-04**

Study on Property of PP/wollastonite/POE Composites

Zhang Lingyan Wang Fang Hong Li Yang Xiangfeng Wei Tingting Chen Huijie Bu Junfen
(College of Resourceful and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract The PP/wollastonite/POE composite was prepared by melt-mixing process. The influences of POE and wollastonite content and the aspect ratio of wollastonite on mechanical and rheological properties of the composite were studied. The results show that the bend strength and melt flow rate of the composite increase as the wollastonite content increases, at the same time, the impact strength and Rockwell hardness decrease as the wollastonite content increases; the impact strength of the sample increases obviously as the POE content increases, meanwhile, the tensile strength and bend strength decrease as POE content increases. The impact strength and melt flow rate is higher with the composite when the wollastonite has a high aspect ratio.

Key words wollastonite polypropylene polyolefin elastomer composite material

聚丙烯(PP)是当今最重要的通用塑料之一，材料来源丰富，价格便宜，比重小、拉伸强度、屈服强度高，耐热性好，加工性能好，电绝缘性和耐腐蚀性好，被广泛应用于化工、机械、电力、运输等行业。但其冲击韧性低、成型收缩率大、显示出一定的脆性、缺口冲击强度低，在低温时更加严重，限制了PP的应用范围。POE是PP理想的抗冲击改性剂，POE与PP有更好的混合分散效果，使用POE弹性体，在增韧的同时，尚保持较高的屈服强度及良好的加工流动性[1,2]。大量研究发现，对于加入一定量POE的PP共混体系，其冲击强度较PP均有提高，但是拉伸强度和弯曲强度有所降低[3]；对于填充一定量硅灰石的聚丙烯体系，其强度有明显提高[4]。将PP/硅灰石/POE共混，通过对PP/硅灰石/POE三元复合材料力学性能及流变性能的研究，探讨硅灰石、POE对PP增韧增强的作用。

1 试验

1.1 主要原料、设备及仪器

聚丙烯(PP)，上海赛科石化公司；聚烯烃弹性体(POE)，市售；钛酸酯改性硅灰石微粉，湖北大冶；塑料助剂：邻苯二甲酸二正辛脂DOP(化学纯)，增塑剂，武汉市江北化学试剂有限责任公司；抗氧剂1010，市售；石蜡，分散剂，上海华永石蜡有限公司。

收稿日期：2009-02-25

双螺杆配混挤出机，SJSH-30型，南京橡塑机械厂；LQ-100冷切粒机，南京橡塑机械厂；注塑成型机，CJ50E-2型，广东佛山震得塑机厂；电子拉力试验机，RGD-5，深圳市瑞格尔仪器有限公司；洛氏硬度计，XRH-150型，上海材料试验机厂；ZBC-25A简支梁试验机，深圳市瑞格尔仪器有限公司；扫描电子显微镜，JSM-5610LV型，日本JEOL公司。

1.2 PP/硅灰石/POE三元复合材料的制备 将干燥的用钛酸酯改性的硅灰石微粉、PP、POE和塑料助剂按照不同配方在GH-10DY型高速捏合机中混合均匀，然后用SJSH-30型双螺杆挤出机共混、挤出，冷却后经LQ-100型冷切粒机切粒，粒料经过干燥后再用CJ50E-2型注塑成型机注塑成标准样条，进行性能测试，试验工艺流程见图1。SJSH-30型双螺杆挤出机各区挤出温度设置在160~185℃之间，主机转速60r/min，CJ50E-2型注射成型机各区注塑温度设置在175~205℃之间，注射时间4s、保压时间6s。

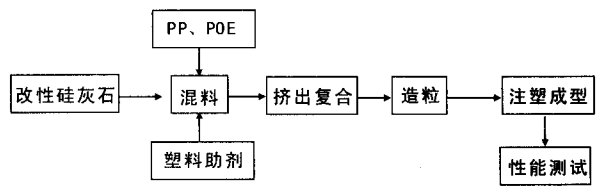


图1 PP/硅灰石/POE复合材料制备工艺流程图

1.3　复合材料的性能测试　拉伸性能按照 GB/T 1040-92 测试，弯曲性能按照 GB 9341-88 测试，冲击性能按照 GB/T 16420-1996 测试，洛氏硬度按照 GB 9342-88 测试，熔体流动速率按照 GB 3682-83 测试。

2　试验结果与讨论

2.1　硅灰石/POE 共同改性 PP　按照图 1 所示流程，用钛酸酯改性硅灰石填充复合材料，分别进行改性硅灰石填充量、POE 用量、不同长径比硅灰石三个单因素试验。纯 PP 的性能见表 1。

表1　纯PP的性能

类型	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ/m²)	洛氏硬度	熔体流动速率/(g/10min)
纯 PP	24.87	18.87	4.41	35.30	35.00

2.1.1　改性硅灰石填充量对复合材料性能的影响：固定 PP 的用量为 100 份（100 份 =300g），不填加 POE，只填加改性硅灰石并变动其填充量，硅灰石微粉的粒度 D_{90}=19.01μm，填充量的变化对复合材料性能的影响，见图 2。

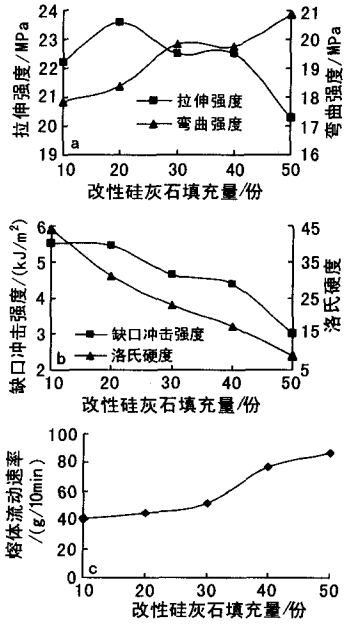


图2　改性硅灰石填充量对复合材料性能的影响

从图 2a 可看出，随着改性硅灰石填充量的增加，复合材料的拉伸强度先增大后减小，填充量为 20 份时拉伸强度达到最大值 23.58MPa，填充量为 30 份时拉伸强度为 23.49MPa，比纯 PP 降低了 5.55%。复合材料的弯曲强度随改性硅灰石填充量的增加逐渐增加，填充量为 30 份时，弯曲强度为 19.83MPa，比纯 PP 提高了 5.09%。改性硅灰石粒子具有一定的长径比，在通过注塑成型制备试样时，部分硅灰石粒子沿试样的轴向取向。以简支梁受力弯曲时，试样沿径向受力，沿轴向取向的硅灰石粒子两端镶嵌在基体中，无法从基体中拔出，弯曲变形产生的微裂缝又无法绕过，基体承受的弯曲应力几乎会全部传递给这些硅灰石粒子，硅灰石粒子可充分发挥其本身良好的刚性。故加 30 份改性硅灰石后，PP 的弯曲性能得到提高。拉伸受力时，硅灰石粒子尽管有一定的长径比，但并不大，由于硅灰石粒子与基体的界面黏结性能不好，试样所受拉伸应力大至一定程度时，硅灰石粒子会从基体中拔出，而无法分担基体传递给它的应力。故硅灰石对 PP 的拉伸强度没有贡献，反而由于局部分散不良与基体的界面黏结不好，界面处的空洞效应导致复合材料拉伸强度下降。

从图 2b 可看出，随着改性硅灰石填充量的增加，复合材料的缺口冲击强度逐渐降低，硅灰石填充量为 10 份和 20 份时缺口冲击强度变化不明显，硅灰石填充量为 50 份时缺口冲击强度降低的较快。随着改性硅灰石填充量的增加复合材料的洛氏硬度逐渐降低。填充量为 10 份时洛氏硬度大于纯 PP，填充量大于 10 份时，其性能指标都小于纯 PP。当硅灰石的含量较低时，硅灰石粒子能够引起基体的银纹或者屈服变形，对基体有一定的增韧作用，然而其含量高时，硅灰石粒子呈原态聚集在基体中，在受到冲击力量时，在聚集处力量薄弱点出现断裂，导致复合材料的冲击性能不高。同样，当硅灰石填充量高时，硅灰石粒子不能均匀分散在 PP 基体中，硅灰石粒子的刚性不能发挥，所以复合材料的洛氏硬度降低。

从图 2c 可看出，随改性硅灰石填充量的增加，复合材料的熔体流动速率逐渐增加，填充量为 30 份时熔体流动速率为 51.46g/10min，比纯 PP 提高了 47.03%，表明硅灰石的加入使复合材料的加工性能得到改善。

2.1.2　POE 填充量对复合材料性能的影响：固定 PP 的用量为 100 份，改性硅灰石微粉的填充量为 30 份，粒度 D_{90}=19.01μm，填加 POE 并变动 POE 的用量，POE 用量的变化对复合材料性能的影响，见图 3。

从图 3a 可看出，随着 POE 用量的增加，复合材料的拉伸强度、弯曲强度逐渐降低。当 POE 用量为 5 份时，拉伸强度和弯曲强度的最大值分别为 23.29MPa 和 17.75MPa，均低于纯 PP。这是因为非晶性的 POE 加入到 PP，破坏了其分子排列的规整性，降低了 PP 的结晶度，使拉伸强度和弯曲强度下降。

从图 3b 可看出，复合材料的洛氏硬度逐渐降低，缺口冲击强度逐渐增大。加入 POE 后复合材料的缺口冲击强度都大于纯 PP。由此可见，POE 的加入可以增韧 PP。当体系受到外力冲击时，POE 在体系中可以作为应力集中点，弹性体粒子可诱发周围基体产

生银纹或微小形变，吸收能量，同时又能够及时终止银纹的发展，使之不致发展为破坏性的裂纹，并且弹性体会先于周围基体发生变形，吸收一定的能量，从而提高基体的韧性。

从图3c可看出，熔体流动速率逐渐降低，是由于POE黏度高，分子量大，导致使用量大时不易流动。

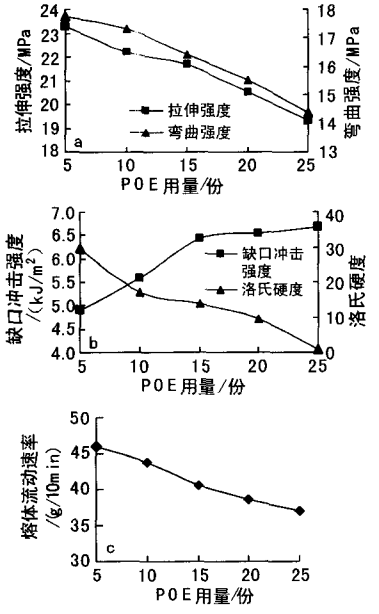


图3　POE用量对复合材料性能的影响

2.1.3　不同硅灰石长径比对复合材料性能的影响：考察硅灰石长径比对复合材料性能的影响，试验方案见表2，性能测试结果见表3。

表2　硅灰石长径比单因素试验方案

试验号	长径比	物料配比/份
①	4.00	PP：硅灰石=100：20
②	6.00	PP：硅灰石=100：20
③	9.40	PP：硅灰石=100：20

注：100份=300g

表3　复合材料性能测试结果

试验号	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ/m²)	洛氏硬度	熔体流动速率/(g/10min)
①	22.52	18.00	4.76	22.62	55.20
②	22.53	22.75	4.65	25.40	61.00
③	22.11	15.55	5.50	23.82	72.00

由上表可见，三种不同长径比的硅灰石填充的复合材料在拉伸强度上相差不大。长径比为6.00的硅灰石填充的复合材料的弯曲强度和洛氏硬度较高，可能是因为长径比为6.00的硅灰石粒度较小，能更均匀的分散在PP基体中。长径比为9.40的硅灰石填充的复合材料的缺口冲击强度和熔体流动速率较高，分别比纯PP提高24.72%和105.71%。这是因为硅灰石长径比较高，单个粒子形态较好，其表面与基体之间的接触界面增加，在配混挤出时具有取向性的几率在同等条件下较其它低长径比的粒子要高，材料受到冲击时，产生多点开裂的微裂纹的可能性要高，因而导致塑性变形的趋势。

2.2　PP/硅灰石/POE复合材料冲击断面微观结构　选择硅灰石填充量为30份、POE用量为20份的复合材料，其扫描电镜SEM照片，见图4。

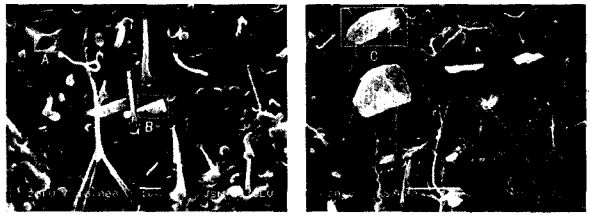


图4　复合材料冲击断面SEM图

（左图×10000，右图×5000）

从图4的A可看出，复合材料中有部分硅灰石被拔出后形成的空穴，从图中也可看出，硅灰石在PP基体中分散较均匀，硅灰石被PP包覆粘结的效果较好，两者界面较为模糊，如C所示，断面起伏不平，在受到外力冲击时，能够吸收更多的能量。从图4中B可看出，部分硅灰石粒子一端已拔出但另一端与基体结合良好，由此可见，在改性硅灰石/PP复合体系中，冲击能量的耗散是通过硅灰石刚性粒子与基体之间界面脱粘，纤维拔出，刚性粒子与基体之间的摩擦运动及界面层可塑性形变来实现的。从图中也可看出，POE与PP界面较模糊，说明POE和PP的相容性较好，POE被拔出后形成圆形的空穴，断面高低起伏，是韧性断裂。有些POE被拔出后的细丝还与PP基体粘结良好，界面模糊，说明是韧性断裂。

2.3　复合材料原材料成本估算　POE加入量较大时复合材料的强度降低较多，所以为了均衡复合材料的性能选取PP 100份、改性硅灰石30份、POE 10份为较优配比。制备复合材料所用各原料的市场售价见表4。按复合材料的较优配方：PP/硅灰石/POE=100份/30份/10份，原材料成本为11500元/t，性能见表5。

表4　各原料市场售价

原料	纯PP	POE	改性硅灰石
单价/（元/t）	14000	18000	1000

表5　纯PP与三元复合材料性能比较

类型	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ/m²)	洛氏硬度	熔体流动速率/(g/10min)
纯PP	24.87	18.87	4.41	35.30	35.00
较优配方	22.18	17.31	5.59	17.07	43.73

复合材料原材料成本比纯PP降低 （下转第22页）

本试验利用沉淀后过滤的方法测定其硫含量，所以，不与沉淀剂反应产生沉淀或发生共沉淀的离子均不会干扰测定。试验证明，在微酸性溶液中，测定0.1g SO_4^{2-}，当相对误差＜±2.5%时，共存离子中＜100mg的Al^{3+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}，＜120mg的Ni^{2+}和Co^{2+}对本测定无影响；当Ca^{2+}＞160mg、Mg^{2+}＞135mg时，可在酸性溶液中用柠檬酸铵溶液予以掩蔽，Al^{3+}＞100mg时，可用三乙醇胺掩蔽。

2.5 对比实验 本法以榆林某高岭土有限责任公司提供的软质高岭土为样品，采用国家标准的$BaSO_4$重量分析法进行对照实验，以Na_2CO_3-ZnO半熔融的碱滴定法进行测定，测定结果列于表1。

表1 测定结果比较 (n=5, wt%)

方法	测定值	平均值	RD/%	RSD/%	R/%
重量法	0.1002, 0.0986, 0.1063, 0.1019, 0.1054	0.1025	0.59	3.20	94.9~101.2
本法	0.1013, 0.0979, 0.1045, 0.1026, 0.1032	0.1019	0.59	2.45	95.4~100.6

由表1可以看出，两种方法的相对偏差(*RD*)＜1.0%，说明同一样品用两种不同的方法比较测定，其测定结果基本相符，无显著性差异。为了检验本法的准确度，样品平行测定5次，分别加入含SO_4^{2-} 1.0mg/ml的Na_2SO_4标准溶液1.0ml、2.0ml、3.0ml、4.0ml和5.0ml进行了加标回收试验，其测定结果的平均回收率(*R*)在95.4%~100.6%，说明该法的准确度高。

同时，由表1看出，测定结果的相对标准偏差(*RSD*)仅为2.45%，说明该法的重现性好，精密度较为理想。

3 结论

本研究建立的Na_2CO_3-ZnO半熔融-碱滴定法与重量分析标准法，均可作为高岭土中硫含量的测定方法，但本法简单、快速、准确、干扰小。该法不仅可用于高岭土中硫的测定，而且煤炭、矿石等中的硫以及将样品中的硫可转化为硫酸盐的试样，均可采用此法进行准确而快速的测定。

参考文献：

[1] 洪掌珠．高岭土的化学组分及其在不同粒级中的含量分布[J]．福建化工，2001(3)：38-40.

[2] 刘建华．分光光度法测定硅铝矿渣中铝含量的研究[J]．浙江化工，2005，36(5)：39-40.

[3] 张国富，朱燕娟，熊惠芳，等．高岭土黏度的影响因素及测试方法改进探讨[J]．非金属矿，2006，29(3)：1-3.

[4] 王瑞斌，王凯，薛成虎．Na_2CO_3-ZnO半熔融-EBT-1，2-丙二醇光度法测定高岭土中微量镁[J]．中国非金属矿工业导刊，2007(4)：31-33.

[5] 王瑞斌，王建国．NaOH沉淀-KF置换-酸碱滴定法快速测定高岭土中氧化铝研究[J]．中国非金属矿工业导刊，2008(3)：37-39.

[6] GB/T 14565-1993. 高岭土组分化学分析方法[S].

[7] 王瑞斌．高岭土中全硫量快速测定方法[J]．岩矿测试，2006，25(1)：82-85.

[8] 王瑞斌．NaOH间接滴定法快速测定工业废水中硫酸根[J]．非金属矿，2008，31(2)：54-56.

[9] 王瑞斌．硫酸联苯胺沉淀-碱滴定法测定原盐中硫酸根[J]．冶金分析，2007，27(4)：62-64.

[10] 华中师范大学，东北师范大学，陕西师范大学，等．分析化学实验(第三版)[M]．北京：高等教育出版社，2001.

(上接第16页) 17.86%，虽然材料的拉伸和弯曲强度有小幅度的降低，但由于塑料性能的富余性，所以并不影响材料的使用。而材料的加工性能和冲击强度都得到较大改善，可用于轻型车及小轿车的保险杠、汽车饰件、家用电器外壳、周转箱等领域。

3 结论

1. 对PP/硅灰石/POE三元复合材料的性能研究表明，POE、硅灰石能够对PP起到增韧增强的作用；

2. 具有一定长径比的硅灰石单独改性可提高复合材料的弯曲强度，填充量为30份时，弯曲强度比纯PP提高5.09%，其拉伸强度的降低主要原因是硅灰石与基体的相容性差；

3. POE的加入可提高复合材料的缺口冲击强度，但其它性能都降低，POE不能改善硅灰石粒子和聚合物基体间的相容性，导致不能改善复合材料的拉伸强度。适用于冲击性能要求较高，抗拉伸强度要求相对较低的制品；

4. 长径比为9.4的硅灰石填充的复合材料缺口冲击强度和熔体流动速率较高，分别比纯PP提高24.72%和105.71%，主要原因是较高长径比的硅灰石粒子与基体之间的接触面积增加，产生微裂纹的可能性高，从而吸收更多的冲击能。

参考文献：

[1] 朱玉俊．介绍一种新型弹性体材料——聚烯烃弹性体(POE)[J]．化工新型材料，1998(10)：21-22.

[2] 敖玉辉，等．不同弹性体增韧聚丙烯的研究[J]．中国塑料，2005，19(10)：53-56.

[3] 夏琳，孙阿彬，邱桂学，等．POE的性能及其在聚丙烯共混改性中的应用[J]．弹性体，2006，16(3)：65-68.

[4] Iztok Svab, Vojko Musil, Ivan Smit, et al. Mechanical Properties of Wollastonite-Reinforced Polypropylene Composites Modified with SEBS and SEBS-g-MA Elastomers[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(11): 1873-1880.