

不同填充物改性聚丙烯复合材料的研究

范木良

(金旸(厦门)新材料科技有限公司, 福建 厦门 361000)

[摘要]研究了滑石粉、玻璃纤维、碳酸钙三种不同的填充物与聚丙烯共混改性对复合材料力学性能、收缩率、阻燃性能的影响。结果表明, 玻璃纤维填充对提高复合材料力学性能和降低复合材料收缩率的作用最大, 但在提高复合材料阻燃性方面不如滑石粉, 碳酸钙对复合材料力学性能的增强、降低收缩率和提高阻燃性的作用都不如玻璃纤维和滑石粉。

[关键词]填充改性; 滑石粉; 玻璃纤维; 碳酸钙; 聚丙烯复合材料

[中图分类号]TQ

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2020)09-0079-02

Study on Polypropylene Composites Modified with Different Fillers

Fan Muliang

(Jinyoung (Xiamen) Advanced Materials Technology Co., Ltd., Xiamen 361000, China)

Abstract: The effects of blending and modification of three different fillers, talc, glass fiber and calcium carbonate with polypropylene, on the mechanical properties, shrinkage and flame retardant performance of composites were studied. The results show that glass fiber filling has the greatest effect on improving the mechanical properties of the composite and reducing the shrinkage of the composite, but it is not as good as talc in improving the flame retardant performance of the composite. Calcium carbonate is not as effective as glass fiber and talc in enhancing mechanical properties, reducing shrinkage, and improving flame retardant performance of composites.

Keywords: filling modification; talcum powder; glass fiber; calcium carbonate; polypropylene composite

聚丙烯树脂原料价格低廉, 综合力学性能优异, 耐温性好及对酸碱具有良好的化学稳定性, 因此广泛应用于家用电器领域。但聚丙烯材料氧指数低, 容易燃烧, 这限制了其在电子电器产品上的应用; 另外聚丙烯树脂的收缩率一般为 1.5%~2.0%, 收缩率较大, 这对成型制品的尺寸稳定性带来一定挑战。因此, 本文针对家用电器中电源盒部件对聚丙烯复合材料的需求, 采用不同填充物填充改性聚丙烯, 考察不同填充物对聚丙烯复合材料力学性能、收缩率和阻燃性的影响, 并对相关机理进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯, 牌号: 1100N, 福建联合石油化工公司;
滑石粉, 牌号: 90-20, 龙胜华美公司;
玻璃纤维, 牌号: 988A, 巨石集团;
碳酸钙, 牌号: TD-2500, 东南新材料公司;
相容剂, 牌号: 9801, 上海日之升;
十溴二苯乙烷, 牌号: RTD-3, 海王公司;
三氧化二锑, 工业级, 闪星锑业公司;
抗氧化剂, 牌号: 1010, 巴斯夫公司;
抗氧化剂, 牌号: 168, 巴斯夫公司;
润滑剂, 牌号: EBS, 恒昌公司;

1.2 主要仪器和设备

高速混合器, GRN-20, 阜新鑫克有限公司;
平行双螺杆挤出机, TE-35, 科倍隆科亚公司;
塑料注塑成型机, SA900II/260, 海天塑机公司;
万能试验机, CMT6104, 新三思公司;
冲击试验机, GT-7045-MD, 高铁公司;
数显游标卡尺, 0-150, 上海量具刃具厂。
垂直燃烧仪, HVUL-2, 美国 ATLAS;

1.3 试样的制备

利用同向平行双螺杆挤出机熔融挤出法制备聚丙烯复合材料: 根据设计好的配方将各组分物料按比例称量, 用混合器将称好的物料搅拌均匀后, 加入到挤出机进行挤出造粒, 加工温度为 190~210 °C, 经水冷、切粒、烘干, 即制备获得聚丙烯复合材料, 然后按相应的 GB 标准注塑测试样条。其中力学性能测试实验和收缩率测试实验使用的材料配方为: 在 PP1100N 中分别加入 20% 的滑石粉/玻璃纤维/碳酸钙, 及适量的抗氧化剂、润滑剂和相容剂; 阻燃性能测试实验中用的材料配方为: 在 PP1100N+18% 十溴二苯乙烷+6% 三氧化二锑中分别加入 20% 的滑石粉/玻璃纤维/碳酸钙, 及适量的抗氧化剂、润滑剂和相容剂。

1.4 性能测试

拉伸性能: 按照 GB/T 1040-2006 标准测试; 简支梁缺口冲击强度: 按照 GB/T 1043.1-2008 标准测试; 弯曲性能: 按照 GB/T

9341-2008 标准测试; 收缩率: 按照 GB/T15585 标准测试; 垂直燃烧法阻燃性能: 按照 GB/T 2408-2008 标准测试。

2 结果与讨论

2.1 不同填充物改性对复合材料力学性能的影响

图 1 和图 2 为不同填充物改性对复合材料力学性能的影响情况, 从图 1 和图 2 可以看出, 玻璃纤维填充改性对复合材料综合力学性能提升的幅度最大, 在拉伸强度、简支梁缺口冲击强度、弯曲强度、弯曲模量上分别比 PP 原料提高 129%、132%、166%、202%; 滑石粉填充对复合材料综合力学性能提升的幅度次之, 分别为 6%、16%、40%、112%; 碳酸钙填充改性的分别为-13%、10%、13%、33%。

原因分析: (1)滑石粉填充到聚丙烯中, 可以对聚丙烯起到异相成核的作用^[1], 促进聚丙烯的结晶及提高聚丙烯的结晶度, 从而能够在一定程度上提高聚丙烯复合材料的力学性能。(2)玻璃纤维本身强度高, 可达 1500~4000 MPa^[2], 并且有着较大的长径比, 在复合材料中起着骨架结构增强作用, 可以分担材料所受的应力和载荷^[3], 因此能够大大增强复合材料的力学性能。(3)碳酸钙填充的增强作用最小, 原因在于碳酸钙为圆球形, 没有长径比, 也不能对聚丙烯起异相成核的作用, 只作为惰性填料添加到聚丙烯中。

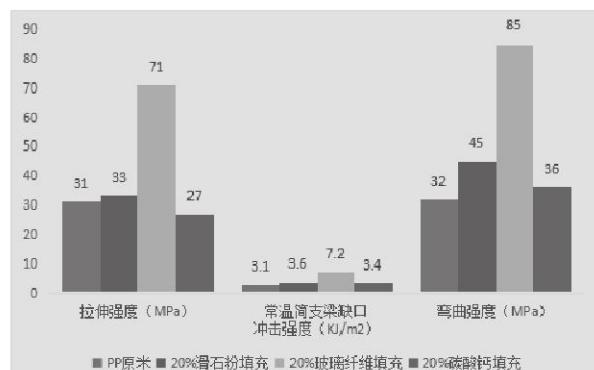


图 1 不同填充物改性对复合材料拉伸强度、简支梁缺口冲击强度、弯曲强度的影响

Fig.1 Effects of Different Filler Modifications on Tensile Strength, Notched Impact Strength and Flexural Strength of composite

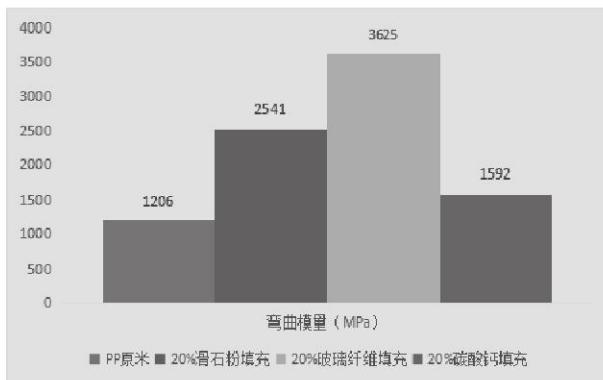


图 2 不同填充物改性对复合材料弯曲模量的影响
Fig.2 Effects of Different Filler Modifications on flexural modulus of composite

2.2 不同填充物改性对复合材料收缩率的影响

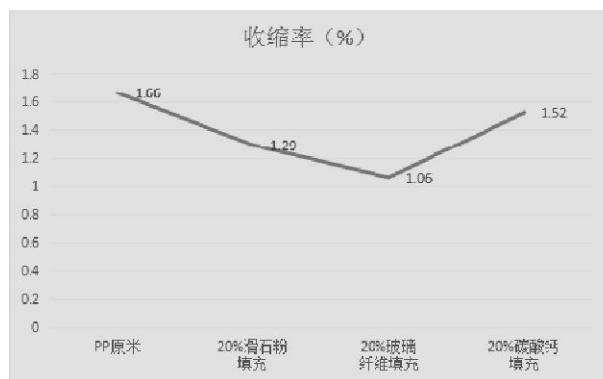


图 3 不同填充物改性对聚丙烯复合材料收缩率的影响
Fig.3 Effects of Different Filler Modifications on Shrinkage of composite

表 1 不同填充物改性对聚丙烯复合材料阻燃性能的影响
Tab.1 Effects of Different Filler Modifications on Flame retardant performance of composite

	20% 滑石粉填充	20% 玻璃纤维填充	20% 碳酸钙填充
UL 垂直燃烧阻燃性能	1.6 mm V0	3.2 mm V0	1.6 mm V2

3 结论

- (1) 玻璃纤维填充改性对提高复合材料综合力学性能的作用最大，滑石粉填充改性次之，碳酸钙填充改性的效果不如前两者。
- (2) 玻璃纤维填充改性对降低复合材料收缩率的效果最好，滑石粉填充改性次之，碳酸钙填充改性的效果不如前两者。
- (3) 在 PP+18% 十溴二苯乙烷+6% 三氧化二锑+20% 填充物的体系中，滑石粉填充改性对提高复合材料阻燃性的帮助最大，玻璃纤维填充改性次之，碳酸钙填充改性的效果最差。

参考文献

- [1] 谷博, 邓祥辉, 贾秀峰, 等. 超细滑石粉的粒径对滑石粉/聚丙烯复合

图 3 为不同填充物改性对复合材料收缩率的影响情况，由图 3 可以看出，玻璃纤维填充对降低复合材料的收缩率起着很大帮助，加入 20% 玻璃纤维即可使复合材料的收缩率从 1.66% 降低至 1.06%，大幅度提高复合材料的尺寸稳定性；滑石粉填充的则降低至 1.29%，碳酸钙填充的降低至 1.52%。

原因分析：(1) 滑石粉填充到聚丙烯中，可以对聚丙烯起到异相成核的作用，促进形成细而小的球晶，阻止较大的球晶产生，因而可以在一定程度上降低复合材料的收缩率。(2) 玻璃纤维会在熔体中沿流动方向进行排列，使 PP 分子链沿玻璃纤维方向进行取向，较大的限制了分子链的收缩^[4]，因此可以大大降低复合材料的收缩率。(3) 碳酸钙填充对降低复合材料收缩率的帮助很小，因为圆球形的碳酸钙不能对聚丙烯起成核作用，仅作为惰性矿物填充于聚丙烯中。

2.3 不同填充物改性对复合材料阻燃性能的影响

表 1 为不同填充物改性对复合材料阻燃性能的影响情况，由表 1 可以看出，在 PP+18% 十溴二苯乙烷+6% 三氧化二锑+20% 填充物的阻燃体系中，滑石粉填充对提高复合材料阻燃性的作用最好，可以使聚丙烯复合材料达到 1.6 mm V0 级阻燃；玻璃纤维填充的效果次之，可以使复合材料达到 3.2 mm V0 级阻燃；碳酸钙填充的效果最差，不能使聚丙烯复合材料达到 V0 级阻燃。

原因分析：(1) 滑石粉主要成分是滑石含水的硅酸镁，在 380~500 °C 之间会失去结合水，800 °C 以上则失去结晶水。水分在燃烧受热后蒸发带走一部分热量，这对抑制复合材料的燃烧起到积极作用；另外滑石粉中硅含量达到 30% 以上，硅元素与溴系阻燃剂形成溴-硅协同机理，提高阻燃效率^[5]。(2) 玻璃纤维本身不可燃、不助燃，但在阻燃剂添加比例固定的情况下，再加入一定比例的玻璃纤维，即减少了可燃组分(聚丙烯树脂)的比例，这就提高了溴锑阻燃剂对聚丙烯发挥阻燃作用的效果，最终也能达到 3.2 mm V0 阻燃；(3) 溴锑阻燃剂的阻燃机理为：十溴二苯乙烷在高温下分解释放出溴化氢，溴化氢与 PP 燃烧过程中产生的自由基作用，终止自由基，即可起到阻止燃烧的目的；另外十溴二苯乙烷跟三氧化二锑反应生成溴化锑气体，溴化锑气体密度高、粘度大，包覆在复合材料表面起到隔绝氧气抑制燃烧的作用^[6]。而由于碳酸钙在 800 度以上高温时会分解为氧化钙和二氧化碳，二氧化碳气体在逸出过程中会带走部分溴化氢和溴化锑，这就降低了阻燃剂的阻燃效率，进而不能使复合材料达到 UL94 V0 级阻燃。

- 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.
[2] 胡福增. 材料表面与界面[M]. 上海: 华东理工大学出版, 2008: 170.
[3] 王选伦, 张凌瑞, 尹皓, 等. 短玻纤和连续玻纤增强聚丙烯复合材料的性能比较研究[J]. 山东化工, 2016, 28(1): 6-9.
[4] 王浩江, 杨欣华, 杨育农, 等. 低模塑收缩率聚丙烯的研究[J]. 塑料工业, 2007(5): 20-22.
[5] 杨友强, 姜向新, 简思强, 等. 滑石粉和有机蒙脱土对溴系阻燃聚丙烯材料性能影响的研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(3): 43-49.
[6] 王保正. 聚丙烯用阻燃剂及阻燃聚丙烯[J]. 塑料, 2004, 33(1): 54-59.

(本文文献格式: 范木良. 不同填充物改性聚丙烯复合材料的研究[J]. 广东化工, 2020, 47(9): 79-80)