

无机填料填充改性聚丙烯的研究进展及应用

王昊宇¹, 劳志超¹, 郑浩¹, 韩顺涛², 马秀清^{1*}

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029;

2. 中国核电工程有限公司, 北京 100840)

摘要: 综述了无机填料填充改性聚丙烯 (PP) 的研究进展, 包括碳酸钙填充改性 PP、硅化合物填充改性 PP 和复合填料填充改性 PP, 介绍了 PP 填充改性产品在汽车、电力和建筑领域中的应用。

关键词: 聚丙烯; 无机填料; 改性; 研究进展; 应用

中图分类号: TQ325.7

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)11-0048-04

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.11.010

0 前言

聚丙烯 (PP) 是一种热塑性合成树脂, 不仅价格低、产能高, 还具有良好的耐磨性、耐化学性、电绝缘性和机械性能^[1], 被广泛地应用在包装、医疗、车辆等领域。但是, PP 易发生热氧化和光老化, 且低温下 PP 的抗冲击性能较差、收缩率大。因此, 为提高 PP 性能、拓展其应用范围, 常需对 PP 进行改性。本文综述了无机填料 (碳酸钙、硅化合物和复合填料) 填充改性 PP 的研究进展并简述了改性 PP 在汽车、电力和建筑领域的应用, 为 PP 的研究提供参考。

1 无机填料填充改性 PP

1.1 碳酸钙填充改性 PP

碳酸钙 (CaCO₃) 是 PP 填充改性中最常用的无机填料之一, 不仅能提升 PP 的耐热性、尺寸稳定性和加工性能, 还能降低 PP 的收缩率, 同时还具有增强和增韧的效果^[2]。

CaCO₃ 的来源和添加量等常会对 PP 改性效果产生影响。艾青等^[3]研究了四种不同原矿 (大方解石、大理石、白云石和小方解石) 制备的 CaCO₃ 对 PP 性能的影响, 结果表明, 通过大方解石制备的 CaCO₃ 在 PP 中的分散性最好, 且 PP/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率优于其它原矿制备的 CaCO₃; 而通过大理石和小方解石制备的 CaCO₃ 制备的 PP/CaCO₃

复合材料则具有更好的弯曲强度和冲击强度。Kabiru Mustapha 等^[5]将矿物碳酸钙和蛋壳 (CaCO₃ 含量达 94%) 作为对比对 PP 进行填充改性, 并与未改性聚丙烯作对比, 结果表明, 蛋壳填充拥有与矿物 CaCO₃ 相似的改性效果, 在二者质量分数为 10%~15% 时, 复合材料的强度最佳。Zoltain 等^[4]研究了 CaCO₃ 添加量对 PP 改性效果的影响, 结果表明, 当 CaCO₃ 的添加量在 20%~40% 时, 改性效果最好; 而当添加量低于 10% 或高于 50% 时, 改性效果较差。

除上述影响因素外, CaCO₃ 的粒径大小也是影响 PP 改性效果的重要因素之一。Yang 等^[6]研究了粒径分别为 25 μm、4 μm、1.8 μm 和 70 nm 的 CaCO₃ 对 PP 力学性能的影响, 结果表明, 相比于微米 CaCO₃, 纳米 CaCO₃ 能够明显提升 PP/CaCO₃ 复合材料的冲击强度, 但是弯曲强度、弯曲模量和屈服强度提升幅度不大。这是因为纳米 CaCO₃ 能够明显提升复合材料的结晶速率、晶体结构和结晶度。可以看出, 相比于微米 CaCO₃, 纳米 CaCO₃ 对 PP 具有更好的填充改性效果。石璞等^[7]研究了纳米 CaCO₃ 高填充份数对 PP/CaCO₃ 复合材料性能的影响, 结果表明, 复合材料的拉伸强度随纳米 CaCO₃ 填充份数的增加而略有下降、

作者简介: 王昊宇 (2001-), 男, 本科, 主要研究方向为机械制造及其自动化。

收稿日期: 2023-12-06

冲击强度和弯曲模量则随填充份数的增加而显著提升,这是因为纳米 CaCO_3 可以增加复合材料内部的纳米级孔洞的数量,这些孔洞能有效提升复合材料的韧性。张翼清等^[8]进一步研究了纳米 CaCO_3 不同添加量下 PP/ CaCO_3 复合材料的力学性能,结果表明,复合材料的拉伸强度与纳米 CaCO_3 添加量呈负相关关系、弯曲强度和弯曲模量与纳米 CaCO_3 添加量呈正相关关系、缺口冲击强度随纳米 CaCO_3 添加量的增加呈现出先增大后减小的变化趋势,但是当纳米 CaCO_3 添加量超过 30% 后,纳米 CaCO_3 会出现团聚,导致复合材料力学性能下降。

由于 CaCO_3 的表面极性较强,而 PP 是非极性聚合物, CaCO_3 与 PP 的相容性较差,需对 CaCO_3 进行表面改性处理^[9]。柳晨醒等^[10]采用硅烷偶联剂处理 CaCO_3 ,并研究了处理后 CaCO_3 不同添加量对 PP/ CaCO_3 复合材料性能的影响,结果表明,相比于 CaCO_3 未处理时,处理后 CaCO_3 的添加量在 25% 以下时,在 PP 中的分散更加均匀,能够有效阻止银纹扩张,显著提升复合材料的冲击强度;但是当处理后 CaCO_3 的添加量超过 25% 后,仍会在 PP 内出现团聚现象,导致复合材料力学性能降低。张陶忠等^[11]对比了钛酸酯偶联剂 JN-114 与铝酸酯偶联剂 DL-411 表面改性重质碳酸钙后填充 PP 对复合材料冲击强度的影响。研究表明,两种偶联剂使得重质碳酸钙具有疏水性,均有效提高了 PP 复合材料的冲击强度,当添加量为 20% 时,复合材料冲击强度最大,较未改性对照组提高了 40% 左右。

1.2 硅化合物填充改性 PP

我国硅化合物产量丰富、价格低廉,而且硅化合物不仅能改善 PP 的力学性能,还能增强其耐热、耐老化、电绝缘、阻燃等性能,硅酸盐和纳米 SiO_2 等硅化合物是 PP 填充改性中最经济的无机填料之一。

常用于 PP 改性的硅酸盐有滑石粉、硅灰石和云母等。王鑫等^[12]研究了滑石粉对 PP 性能的影响,结果表明,滑石粉可以吸收一部分冲击能,从而提升复合材料的冲击强度,但滑石粉与 PP 的相容性较差,产生的空穴会造成复合材料的受力面积变小,导致复合材料拉伸强度下降。俞飞等^[13-14]研究了环境温度和滑石粉填充量对 PP/滑石粉复合材料拉伸和弯曲性能的影响,结果表明,复合材料的拉伸强度和弯曲强度随环境温度的升高而不断降低,但是增加滑石粉的填充量能够有效提升复合材料在高温下拉伸强度和弯曲

强度的保持率。

杨树竹等^[15]研究了硅灰石添加量和粒径大小对 PP/硅灰石复合材料性能的影响,结果表明,当硅灰石的添加量小于 30% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弹性模量和弯曲模量均随硅灰石添加量的增加而有所提升,大于 30% 后强度和模量均会有不同程度的下降;当硅灰石粒径较大时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度较好,但是冲击性能较低,而粒径较小时,复合材料的冲击性能更好。同时,加入不同成核形貌的硅灰石可以依靠成核剂与硅灰石的协同作用得到力学性能更加均衡的复合材料^[16]。另外,铝酸酯等偶联剂还能进一步改善硅灰石与 PP 的相容性,提升复合材料的力学性能^[17]。

陈秀宇等^[18]对比研究了硬脂酸偶联剂和硅烷偶联剂对 PP/云母复合材料性能的影响,结果表明,相比于硬脂酸偶联剂,硅烷偶联剂对云母的包覆改性效果更好,当云母的质量分数为 20%,硅烷偶联剂的质量分数为 1.2% 时,复合材料的缺口冲击强度最高。Zhou 等^[19]对比研究了纳米 SiO_2 和滑石粉对 PP 性能的影响,结果表明,纳米 SiO_2 能够更显著提升 PP 的拉伸模量和屈服强度,且当纳米 SiO_2 的质量分数约 5% 时,复合材料的各项性能已基本优于滑石粉的质量分数为 40% 时。Vidakis 等^[20]研究了纳米 SiO_2 对 PP 复合材料力学性能的影响。结果表明, SiO_2 会影响基体的机械性能,即使在质量分数较低时也是如此, SiO_2 的填充提高了 PP 复合材料的总体性能。

1.3 复合填料填充改性 PP

单一填料改性 PP 有时对复合材料性能的提升并不明显,或者对部分性能产生负面影响。因此,综合利用两种、多种填料,充分发挥各种填料的优势,达到协同效果,是全方位改性 PP 的合理方法。

Leong 等^[21]研究了滑石粉与 CaCO_3 复配对 PP 力学性能的影响,结果表明,滑石粉改善了 PP 的拉伸强度和弯曲强度, CaCO_3 改善了 PP 的抗冲击性,且当滑石粉与 CaCO_3 的添加量相同时,协同效果最佳,复合材料具有最佳的综合力学性能。李善吉等^[22]研究了 CaCO_3 和钛酸酯改性的纳米 SiO_2 复配对 PP 力学性能的影响,结果表明,复合填料能够改变 PP 内部的晶体结构、结晶度和晶体尺寸,从而改善复合材料的力学性能,弯曲强度、冲击强度和拉伸屈服强度均明显提高。聂畅等^[23]将高岭土与硫酸钡在偶联剂的作用下进行复配,并对 PP 进行改性,结果表明,高

岭土起到增强作用,硫酸钡起到增韧作用,二者按比例复配后能够明显提升复合材料的拉伸强度、弯曲模量、断裂伸长率和缺口冲击强度等,且相比于单一偶联剂改性,利用钛酸酯偶联剂与铝酸酯偶联剂共同改性所得复合材料的综合性能更加优异。王艳芝等^[24]研究了 Al_2O_3 和BN复配对PP力学性能的影响,结果表明, Al_2O_3 和BN复配后与PP具有更好的相容性,且 Al_2O_3 能够提升PP的抗冲击强度,BN能够提升PP的弯曲模量,当 Al_2O_3 和BN的质量比为1:1时,复合材料能够达到刚韧平衡,综合力学性能最佳。可以看出,复合填料具有综合性改性的优势,深入开展复合填料的研究,对PP填充改性具有重要的现实意义。

2 无机填料填充改性PP的应用

2.1 汽车领域

PP作为一种高性价比的通用塑料,密度较低且成型加工简便,广泛用于汽车保险杠、仪表板、门板、中央通道、饰柱、行李箱等零部件的生产^[25]。边亚微等^[26]使用滑石粉和增韧剂EPDM填充改性PP,有效提高了PP的抗冲击强度,且滑石粉填充量为10%~30%时,抗冲击强度随增韧剂的增加而进一步提升,能够满足汽车保险杠材料所需的性能要求。Govindaraj等^[27]制备的PP/滑石粉复合材料不仅能达到前保险杠集成式格栅部件的关键技术指标和汽车行业的规格要求,还能实现轻量化,降低了车身400g的重量。庞龙凤等^[28]在玄武岩纤维(BF)改性PP的基础上,制备了一种可用于汽车仪表板的PP/BF/ $CaCO_3$ 复合材料,结果表明,当BF的质量分数为20%时,复合材料的综合力学性能和光学性能均达到最佳,相比于未添加 $CaCO_3$ 时,复合材料的力学性能进一步提升,且光学性能未受影响。

2.2 电力领域

PP本身具有电绝缘性、耐热性,在电力工程中,PP复合材料凭借其优异的绝缘性和力学性能被大量应用在电缆等设施上。竺佳一等^[29]采用纳米 $CaCO_3$ 填充改性PP制备了一种能够用于绝缘电缆的PP/ $CaCO_3$ 复合材料,且当 $CaCO_3$ 的质量分数为3%时,复合材料的介电常数最大,拉伸性能较好。

2.3 建筑业

在现代建筑行业中,常在混凝土中添加PP工程纤维来提高混凝土的拉伸强度、抗压强度、耐磨性、抗冲击性等,同时,PP纤维的加入,也能降低混凝土

开裂、渗透的几率。有研究表明^[30],在混凝土中加入 0.9 kg/m^3 的PP工程纤维能够最大限度发挥混凝土的力学性能,防止混凝土出现开裂,而且PP工程纤维在混凝土中的不定向分布还可以起到加强筋的作用,提高混凝土的综合性能。不仅是PP工程纤维,PP填充改性材料也有重要的应用,周健等^[31]制备了PP/纳米 SiO_2 功能母粒,利用其改性绿色建筑塑料模板的PP再生料,结果表明,该功能母粒可以使再生PP的拉伸强度达到19.6 MPa、弯曲强度达到34.1 MPa,弯曲模量达到1669 MPa,同时,特殊的中空结构还能提高模板的刚性和强度,使其能够达到建筑行业的使用要求,这一应用不仅响应了国家“以塑代木,以塑代钢”的理念,还令废旧PP得到重新利用。

3 结语

PP树脂因其优异的性能和巨大的产能,在各领域的应用十分广泛。随着人们对PP制品性能的要求越来越高,加强PP填充改性的研究以实现其更优异的质量和更广泛的应用是具有重要意义和巨大价值的。随着研究的不断深入,将新技术赋予PP填充改性,并不断创新方法和更新思路,将使填充改性PP拥有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 乙志静,王海东,崔梦雅.聚丙烯(PP)催化剂浓度分析方法讨论[J].中国石油和化工标准与质量,2022,42(05):52-53+56.
- [2] 毛佩林.无机填料改性聚丙烯的力学性能研究[J].江西建材,2018,236(11):12-14+17.
- [3] 艾青,彭鹤松,王光硕.不同原矿加工的重质碳酸钙改性聚丙烯的综合研究[C]//吴小媛.2020年中国非金属矿科技与市场交流大会论文集.中国安徽黄山,2020:15-20.
- [4] Mustapha K, Ayinla R, Ottan A.S. et al. Mechanical properties of calcium carbonate/eggshell particle filled polypropylene Composites[J]. MRS Advances, 2020, 5:2783-2792.
- [5] Zoltain Demjen, Bela Pukanszky, et al. Evaluation of interaction polypropylene/surface treated $CaCO_3$ composites[J]. Composites Part A(29A), 1998:323-329.
- [6] Yang K, Yang Q, Li G, et al. Mechanical properties and morphologies of polypropylene with different sizes of calcium carbonate particles[J]. Polymer Composites, 2006, 27(4):443-450.
- [7] 石璞,陈浪,董建国,等.高组分纳米碳酸钙填充改性聚丙烯的研究[J].塑料工业,2015,43(01):31-34.
- [8] 张翼清,初立秋,金剑,等.纳米碳酸钙改性聚丙烯的性能与增韧机理[J].合成树脂及塑料,2023,40(02):1-5.

- [9] 郭涛, 王炼石, 何一帆. 碳酸钙填充改性聚丙烯复合材料[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(04):46-50.
- [10] 柳晨醒, 杨睿. 碳酸钙高填充聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 广东化工, 2018, 45(19):49-50.
- [11] 张陶忠, 陈晓龙, 郝晓宇, 等. 重质碳酸钙的表面改性及填充聚丙烯的研究[J/OL]. 矿产综合利用:1-10.
- [12] 王鑫, 李智, 刘学, 等. 滑石粉和玻璃纤维填充聚丙烯力学性能的研究[C]//中共沈阳市委, 沈阳市人民政府, 中国农学会. 第十三届沈阳科学学术年会论文集, 2016:5.
- [13] 俞飞, 雷亮, 吴国峰. 填充聚丙烯复合材料不同温度下拉伸性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(05):16-17+96.
- [14] 俞飞, 吴亦建, 聂鑫, 等. 填充聚丙烯复合材料不同温度下弯曲性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(01):16-17+60.
- [15] 杨树竹. 改性硅灰石对PP复合材料性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(02):17-19.
- [16] Ding Q, Zhang Z, Dai X, et al. Effect of hybrid wollastonite with different nucleation and morphology on the crystallization and mechanical properties of polypropylene[J]. Polymer Composites, 2019, 40:638-646.
- [17] 杨其盈, 陈晓宇. 超细硅灰石改性聚丙烯的研究[J]. 化工时刊, 2021, 35(04):15-18.
- [18] 陈秀宇, 林谦, 余美琼, 等. 包覆天然云母粉增韧PP复合材料的研究[J]. 中小企业管理与科技 2016(11):190-191.
- [19] Zhou Y, Rangari V, Mahfuz H, et al. Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 402:109-117.
- [20] Vidakis N, Petousis M, Velidakis E, Tzounis L, Mountakis N, Korlos, A, Fischer-Griffiths P.E, Grammatikos S. On the Mechanical Response of Silicon Dioxide Nanofiller Concentration on Fused Filament Fabrication 3D Printed Isotactic Polypropylene Nanocomposites[J]. Polymers 2021, 13(12):2029.
- [21] Leong Y W, Ishak Z A M, Ariffin A. Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 91(05):3 327-3 336.
- [22] 李善吉, 谢鹏波, 袁宁宁, 等. 复合无机填充剂对聚丙烯力学性能的影响研究[J]. 广东化工, 2019, 46(18):62-64.
- [23] 聂畅, 严肖, 邓益祺, 等. 多填料改性汽车内饰用聚丙烯[J]. 塑料工业, 2018, 46(05):151-156.
- [24] 王艳芝, 陈厚振, 张艳丽, 等. Al₂O₃和BN共混合填充PP复合材料的结构与性能[J]. 塑料工业, 2022, 50(12):69-75.
- [25] 王超. 车用聚丙烯研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2022, 39(03):83-86.
- [26] 边亚微, 陈峥, 杨树娥, 等. 汽车专用改性聚丙烯复合材料的研发[J]. 化学工程师, 2018, 32(07):86-87+60.
- [27] Govindaraj K, Junankar A, Venkateshwara R, et al. Polypropylene copolymer material for automotive thin wall front bumper with integrated grill application[R]. SAE Technical Paper, 2018.
- [28] 庞龙凤, 张朝山, 董虹星. 汽车仪表板用改性聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(05):57-61.
- [29] 竺佳一, 肖立飞, 许欣, 等. 改性聚丙烯复合材料的绝缘性和抗腐蚀性性能研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(08):47-50.
- [30] 杜虎, 张启志. 聚丙烯工程纤维在建筑混凝土中的应用[J]. 粘接, 2019, 40(06):95-98.
- [31] 周健. 改性回收废塑料用于新型塑料建筑模板的开发[D]. 西安: 长安大学, 2020.

Research progress and application of inorganic filler filled modified polypropylene

Wang Haoyu¹, Lao Zhichao¹, Zheng Hao¹, Han Shuntao², Ma Xiuqing^{1*}

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. China Nuclear Power Engineering Co. LTD., Beijing 100840, China)

Abstract: This article reviews the research progress of inorganic filler filled modified polypropylene (PP), including calcium carbonate filled modified PP, silicon compound filled modified PP, and composite filler filled modified PP, and introduces the application of PP filled modified products in the automotive, power, and construction fields.

Key words: polypropylene; inorganic fillers; modification; research progress; application

(R-03)

