

[开发利用]

滑石粉在填充改性聚丙烯塑料中的应用与展望

项素云¹, 田春香¹, 李慧玲¹, 齐颖², 贾岫庄²

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012; 2.辽宁艾海滑石有限公司, 辽宁 海城 114200)

摘要: 滑石粉已经成为塑料改性重要的无机矿物填料, 在填充改性聚丙烯(PP)塑料的研究与应用中受到重视。开发滑石粉填充改性PP塑料有研究空间, 滑石粉填充改性PP, 提高其品质, 应用在汽车、电器领域, 有巨大的市场前景。

关键词: 滑石粉; 填充改性; 聚丙烯塑料

中图分类号: P578.958; TQ327.9

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2005)06-0013-04

1 滑石粉填料的优越性能

无机填料在塑料改性中起到重要作用, 成为不可缺少的改性助剂。在不同的应用领域, 滑石粉作为增量剂、增强剂、功能改性剂, 已经为业内人士认同。这与滑石粉本身的特性密不可分: 层间的连接力(范德华力)很微弱, 使其柔软, 降低了加工过程中对设备的磨损性; 片层结构可给予填充体系刚度和冲击强度间的最佳平衡; 对于有机物具有一定的亲和力; 滑石粉表面既有疏水性又有惰性; 较高的白度。然而, 填料与塑料基体之间的相容性差, 影响体系的最终性能, 为了改善两者之间的界面有机结合, 必须对滑石粉表面进行改性处理。

2 填充滑石粉对聚丙烯性能的改善与应用

2.1 滑石粉对于聚丙烯塑料改性的重要作用

聚丙烯(PP)树脂与其他通用热塑性塑料相比, 具有相对密度小、价格低、加工性好以及综合性能良好等优点。由于它能够与多种材料很好地配混, 能够以较低的价格模拟高价工程树脂的性能, 以及能够薄型化和减轻重量等, 使其在汽车与电器材料应用中, 满足汽车与电器用塑料的苛刻要求具有优势^[1]。

众所周知PP存在低温脆性、耐低温冲击强度低、刚性差、成型收缩率大、易老化等缺点。应用滑石粉改性可以提高填充PP塑料的热变形温度、增加制品尺寸稳定性、降低成型收缩率、提高刚性; 超细滑石粉母料的加入, 作为聚丙烯的补强填充剂, 不但能够显著的提高聚丙烯制品的刚性、表面硬度、耐蠕变性、电绝缘性, 还可以提高聚丙烯的冲击强度, 改善PP的耐冲击能力、赋予体系优良的表面性能; 滑石粉还具有熔体流动促进剂的作用, 以及与某些阻燃剂的协同剂作用^[2]; 当聚丙烯中添加

少量的滑石粉时, 能起到成核剂的作用, 细化晶粒、提高聚丙烯的结晶性, 从而使聚丙烯各项机械性能提高, 并且改善其透明性。

2.2 滑石粉/PP改性塑料汽车专用料的应用概况

汽车以节能、环保和低成本为主要发展方向, 汽车材料塑料化是实现此方向的关键之一。聚丙烯改性材料以其质轻、价廉、易加工、改性产品成熟、可回收、综合性能优良等特性在汽车部件上的应用量逐年增长。国外车用PP塑料的用量稳步增长: 日本的车用塑料以PP为主, 20世纪90年代初平均每辆汽车用PP量为25kg, 90年代末增加到37kg, PP在所用塑料中的比例也由过去的28.8%上升到37%, 占世界首位, 乘用车中PP使用比例最高, 达70.5%; 美国汽车用塑料消费量最大的品种也是PP, 约占20%, 目前每辆车用PP用量为24kg, 并以15%的速度增长; 欧洲主要车用塑料的构成与日本相似, 以PP占首位, 用量占塑料总量的28.1%, 目前以10%的速度增长。据预测, 五年内全世界汽车用PP量将增长50%^[3]。聚丙烯在塑料应用中占有重要地位。世界大型聚丙烯生产企业, 如Basell公司、Dow化学公司、Exxon-mobil公司、日本三井化学、韩国现代与SK等都能够提供不同品质的改性产品和PP共混改性的产品。合资企业日本三井石化公司、日超、上海日之升技术发展有限公司等生产滑石粉等多种填充产品及聚丙烯改性专用料^[4,5]。

据分析, 我国汽车工业对PP市场需求持续增长, 主要是因为PP能够与多种材料很好的配混, 能够以较低的价格达到与价格较高的工程塑料相同的性能以及实现薄型化和减轻重量等目标的作用, 不

收稿日期: 2005-08-11

作者简介: 项素云, 女, 65岁, 教授。

仅在替代非聚合物，而且在与其他的聚合物，如PVC、ABS、HDPE和工程塑料的竞争中也具有很大的优势。

我国汽车塑料中用量最大的塑料品种是PU和PP，PP塑料在汽车用塑料总量中占25%。

国内利用滑石粉制备汽车PP专用料可用作多种汽车零部件。国内主要生产企业有：上海杰事杰工程塑料有限公司、北化研化工新技术公司(北京化工研究院)。近年来，外资逐渐利用其雄厚的技术优势，积极在国内合资或独资办厂，主要企业有北京聚菱燕公司、上海三井复合塑料有限公司、上海金昌工程塑料有限公司、日超工程塑料有限公司等。

目前随着PP专用料制造水平的提高，改性PP在汽车上的应用将更加广泛，主导产品是制造保险杠和仪表盘的PP改性专用料。

2.2.1 改性PP保险杠专用料

在改性PP制造的汽车配件中，前后保险杠是最具有代表性、用量最大的零部件之一。当今世界普遍采用的PP/EPDM作为保险杠材料。日本的塑料保险杠开发处于领先水平，20世纪80年代末，几乎所有的乘用车采用了以PP为主的塑料保险杠，其五大汽车制造商(Nissan、TOYOTA、Mazda/Mitsubishi Motor、Honda)大多采用PP/EPDM，但是TOYOTA转向PP/EPDM较晚；德国普遍采用PP/EPDM，高档车用PU；美国多用PU或PC，近年来转向PP/EPDM^[6]。国外聚丙烯汽车保险杠发展很快，目前使用塑料保险杠的车型已占90%以上，其中使用弹性体改性的聚丙烯保险杠约为70%，日本聚烯烃公司在PP/SEBS/POE/滑石粉/PP接枝复合材料制造的保险杠，具有高冲击强度和极好的涂覆性^[3]。

日本丰田汽车工业公司与三菱化学公司共同开发成功PP/EPR(乙丙橡胶)/滑石粉纳米复合材料，该纳米复合材料克服了以往PP改性材料韧性增加而断裂伸长率下降的特点，兼具高流动性、高刚性和耐冲击性，用于制造汽车的前后保险杠，该材料被称为“丰田超级烯烃聚合物(TSOP)”^[7]。丰田公司一直在探索性价比更高的材料，已经开发出汽车仪表板和保险杠用“新一代”聚丙烯配混料，以替代TSOP，该HEHCPP性能与热塑性聚烯烃(TPO)相当，但成本低30%^[2]。

我国车用保险杠市场潜力巨大，国内许多汽车厂家和树脂生产研发单位在这方面做了许多工作。

国内研制聚丙烯保险杠材料的主要单位有：化工部北京化工研究院、中国科学院化学所、中国科学院长春应用化学所、扬子石化公司研究院、燕山石化公司、金陵石化公司等。近年来，外资积极在国内合资或独资办厂，主要企业有北京聚菱燕公司、上海三井复合塑料有限公司、上海金昌工程塑料有限公司、日超工程塑料有限公司等^[8]。

国内采用PP/TPE/滑石粉/助剂制备的专用料研制新型汽车保险杠专用料，均衡性能。康华公司窦强^[9]、李馥香等采用PP/TPE(或POE)/滑石粉/助剂制备的汽车保险杠专用料，性能优越、可涂装性好，在国内有相当用量。表1为滑石粉改性PP材料参考性能^[10]。

表1 PP/TPE/HDPE/滑石粉改性材料的性能

滑石添加份数	0	5	10	15	20
缺口冲击强度(kJ/m ²)	28.5	36	32	24	22.5
弯曲强度(MPa)	24.3	25.4	27	29.5	22.5
弯曲模量(MPa)	700	810	920	1 040	1 100
断裂伸长率(%)	640	530	490	280	200

2.2.2 改性PP仪表板专用料

仪表板是主要的汽车内饰件之一，国内外普遍采用对PP进行橡胶增韧和无机填充增强的方法，使汽车仪表盘用PP同时具有高刚性、高韧性。无机填料或增强材料有：滑石粉、云母和玻纤等^[6]。目前使用的仪表板可分为硬质仪表和软质仪表板。滑石粉改性PP主要用于成型硬质仪表板以及软质仪表板的骨架。

Kinoshita Akiira、Sadatoshi、Hajime^[3]等用共聚PP、EPDM等加20~25份滑石粉、羟基硫酸镁的熔融共混物，制得低温韧性好、耐热、硬度高的PP共混物，机械强度高、外观好、加工流动性好，用于汽车仪表盘PP专用料。

中国科学院化学研究所、岳阳石油化工总厂研究院、洛阳化工研究院、周春怀、程丽珍^[10]等采用均聚PP、共聚PP、滑石粉(海城)、增韧剂等，得到了综合性能较理想的汽车仪表板PP专用料，其中有30份滑石粉的高填充聚丙烯复合材料合金^[3]。李艳霞等^[11]采用共聚聚丙烯为基础树脂，POE为增韧剂，滑石粉为填料制得性能符合要求的汽车仪表盘专用料。利用熔融接枝的方法制备了高分子型界面相容剂，将其应用于PP与滑石粉的共混体系中，并在共混体系中加入增韧剂共聚物(POE)进行增韧。结果表

明,相容剂发挥了良好的增容作用,在一定条件下使PP/滑石粉共混体系实现了强韧化,与未加相容剂的PP汽车仪表盘专用料相比,拉伸强度与冲击强度均有较大幅度的提高。

仪表板要求具有高的冲击强度和韧性,采用EPDM含量较高的抗冲改性的滑石粉增强PP,可用于轿车的仪表板,其表面质量良好,易成型加工。采取复合增强的方法也是常用的措施,例如碳酸钙/滑石粉复合增强PP,其性能见表2。

表2 碳酸钙/滑石粉复合增强PP性能^[4]

含 量	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	洛氏硬度	模型塑 缩率(%)
20%碳酸钙	27.8	40	2 000	105	0.87
20%滑石粉	29	42	1 300	100	0.82
10%碳酸钙 +10%滑石粉	32	45	2 500	130	0.74

近年来,国内汽车用PP改性料的用量呈增长趋势,2002年PP改性料需求量为8.5万t,其中汽车生产消费PP改性料6.7万t,占总需求量的78.8%。2005年我国轿车的塑料使用量将达到90kg/辆,其中PP用量为32.2kg/辆,2010年车用塑料将达到119万t。

2.3 滑石粉/PP改性材料在家电方面的应用概况

我国是全球家电生产基地,家电的年产量基数非常大,2003年电冰箱产量达到1 850万台,洗衣机达到4 200万台。家电产品应用PP改性料不多,但应用的总量还是非常大,我国当前家电行业对PP改性料的需求总量大约为9.2万t。由于整个行业没有比较统一的材料应用标准,PP改性料在该行业中也是作为替代性材料应用,因此在家电行业PP改性料产品虽然应用广,从大件的冰箱、洗衣机和空调到小件的电饭煲、咖啡壶等都能看到PP改性料的身影,但同一产品的不同品牌的应用材料并不相同。在家电工业中,使用的改性PP主要包括聚丙烯高光泽专用料、聚丙烯阻燃专用料、玻纤填充增强聚丙烯专用料等,滑石粉在其中是增强剂,有些时候是阻燃协同剂。改性PP应用比例见表3^[3]。

表3 我国电子电器改性PP应用比例

PP类型	高光泽PP	阻燃PP	玻纤填充PP	色母粒及其他
所占比例(%)	45	15	25	15

我国家电行业对改性PP的需求总量大约为9.2万t,其中电冰箱产品中塑料占总重量约为10%,但其PP改性料的应用比重变化较大,有些品牌PP改性

料应用比重达到2%~3%,如海信每台电冰箱产品平均应用2%的PP改性料,若按照2%的应用比例,则电冰箱产品对PP改性料的需求潜力约为3万t,目前的实际需求量约为1万t。我国洗衣机的产量大于冰箱,近三年年均增长率为31.9%,如果每台洗衣机应用1kg改性PP,年需求量将达到4.2万t。据估计,对改性PP的实际需求量约2.5万t。目前空调器中应用改性PP的有空调室外机外壳、风罩、格栅、轴流风叶和暖风机出风口等。近几年随着空调器产量的增长,改性PP在该产品市场的应用也逐渐增多。2003年国内该类别对改性PP的年需求量为1.5万t。这些产品要求高刚性,需要应用滑石粉填充,最多填充量达到40%。像广东金发空调器专用料的销售增长率达到78%,其中滑石粉等填充PP材料既提高性能又降低成本。

由于我国家电产品在全球处于领先地位,特别是系列小家电,企业在选购产品材料时拥有自己开发的应用标准,他们更容易应用新材料。近三年家电产品应用PP改性料增长非常迅速。

从未来家电技术发展情况看,家用电器的人性化将更加突出,产品品种更加齐全,传统家电将向小型化、大型化两极方向发展。光电型家电产品的不断推出,将使得聚碳酸酯产品取代ABS或PS。聚丙烯性能的不断改进,特别是高刚性、高光泽聚丙烯的工业化,将有可能在某些产品,特别是小家电产品中取代PS和ABS。

从目前发展状况看,小家电产品和信息产品(如计算机类)的需求稳定增长,特别是新产品的不断涌现,为国内家电行业带来新的发展。因此对合成树脂的需求也将保持稳步增加。预计2005年国内电子电器工业合成树脂的需求量将达460万t,其中聚丙烯约为42万t。在聚丙烯消费中,用于小家电外壳的聚丙烯增加迅速,预计高光泽需求将达到4.5万t,另外电视机和其他电器的发展使得阻燃聚丙烯的需求也将保持快速增加,需求将达到1.6万t。

3 PP改性料的发展前景

国内外出现了采用晶型成核剂增韧改性PP的新方法。它通过使PP中抗冲击性能较差的晶型向冲击性能极好的晶型发生转变来达到增韧的目的,在不明显降低其他性能的情况下,能大幅度提高PP的抗冲击性能,是今后PP增韧改性的发展方向^[6]。同时,对于利用无机刚性粒子代替橡胶来增韧增强PP,已

日益受到的重视，滑石粉是首选的廉价无机成核剂，纳米技术为其应用提供了光明前景。

2003~2010年我国汽车保持16%~20%的年增长速度，预计到2010年我国汽车产量将达到1 000万辆，车用塑料为119万t，PP专用料42.7万t；到2015年需要车用塑料407万t，改性聚丙烯材料46.8万t。新聚丙烯树脂中，高结晶聚丙烯用于生产滑石粉填充的汽车仪表盘和内门板时，滑石粉的填充量分别约为12%和8%~10%，最多可以填充30~40份。改性PP占塑料用量总量的54%，其中改性PP专用料中现在滑石粉用量占10%~40%，因此汽车用改性聚丙烯专用料为滑石粉的应用提供了可观的潜在市场。

PP改性料在家电行业中有非常好的应用前景，一方面国内的家电生产企业众多，而且拥有一批极有影响力的生产企业，像海尔、春兰、格兰仕等，他们拥有强大的研发能力和产品开发能力，他们能够主动选择应用材料。而当前国内行业的竞争程度也促使他们应用价格更低、性能更合理的材料产品，广州金发近三年PP改性料产品在家电行业的销售状况也正体现了当前家电市场对PP改性料的需求态势。2010年国内电子电器工业合成树脂的需求量将达到612万t，其中聚丙烯约为76万t，改性PP的需求将达到115万t，其中，滑石粉作为重要的填充料以及阻燃协同剂，用量相当可观。

综上所述，未来国内对改性聚丙烯的需求增幅将高于聚丙烯的增长，预计到2010年汽车与家用电器共需要改性聚丙烯为195万t。活化滑石粉，适合填充高性能车用塑料的生产需要，其填充量占塑料10%~40%。不同规格的滑石粉与活化滑石粉，在汽车、电器、建材等行业的材料中应用，为滑石粉的应用提供了巨大的市场。

4 结语

(1) 滑石粉在塑料工业中有很高利用价值，在保

证增量、增强质量前提下，为了争取高利润率，必须对滑石粉进行细化、表面活化处理。

(2) PP改性复合材料成为汽车塑料的首选材料，填充滑石粉对PP进行复合改性是保证性能优良又廉价的一项措施。

(3) 要重视与开发在汽车、电器、建材行业为滑石粉应用提供的巨大市场，目前与未来在塑料中滑石粉填料市场巨大。

(4) 国内PP共混改性材料存在的主要问题是，难以控制刚性与冲击性，材料不能较好地适应工艺要求，同时存在着工艺和性能波动较大的弊端。与国际先进水平相比，我国车用废旧塑料回收再利用开发技术落后，汽车专用塑料牌号少，生产工艺陈旧，工程塑料及高性能工程塑料的使用落后于发展潮流，模具设计与制造技术欠佳，这些都是目前急需解决的问题。

[参考文献]

- [1] 赵敏, 高俊刚, 等. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 王经武. 聚丙烯改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 李霞梅, 唐小平, 等. 汽车零部件用聚丙烯塑料的开发[J]. 塑料科技, 2002, 149(3): 60-64.
- [4] 王兴海. 塑料加工中的无机粉体填充改性[J]. 塑料改性通讯, 2003, (2): 172-182.
- [5] 李荣勋, 等. 洗衣机用PP复合材料的研制[J]. 塑料科技, 2003, (3): 25-29.
- [6] 丁浩. 塑料应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社.
- [7] 蒋美丽. 高分子材料的纳米技术与应用[J]. 塑料科技, 2004, (5): 36.
- [8] 王跃. 聚丙烯汽车保险杠的应用与开发进展[J]. 塑料, 2001, 30(3): 11-17.
- [9] 窦强. 聚丙烯汽车保险杠专用料的研制[J]. 塑料, 2004, 33(1): 16-19.
- [10] 程丽珍, 等. 富康汽车仪表盘PP专用料的研究[J]. 塑料科技, 2003, (3): 10-13.
- [11] 李艳霞, 孙文强. 加相容剂的聚丙烯汽车仪表盘专用料的研制[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(6): 8-10. [编辑 杨越]

信息

新型环保微孔陶瓷滤球

山东铝业公司研发的新型环保微孔陶瓷滤球以赤泥、粉煤灰、煤矸石等为主要原料，配方和工艺方案合理，滤球的微孔分布均匀，结构呈三维连通状态。微孔陶瓷滤球气孔率达45%~57%，破损率<0.02%，磨损率<0.5%，盐酸可溶率<0.3%。微孔陶瓷滤球节水节能效果明显，且大幅度延长后续介质活性炭的使用寿命。

石英玻璃激光精细加工技术

日本产业技术综合研究所开发出利用激光化学加工技术对石英玻璃表面进行精细加工的装置，能在表面硬度高的石英玻璃等坚硬表面进行高品位精细加工。该装置利用“激光背面湿式加工法”，完成了高精度的暴光掩膜小型和激光扫描照射型两种加工装置，能迅速进行石英玻璃高品位大面积加工。(山水摘编)