

[试验研究]

滑石粉填充改性PE和PP的性能与方法

王锡臣, 李 帅, 张 直
(北京工商大学化工学院, 北京 100037)

中图分类号: P578.958; T327.9

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2005)06-0034-03

1 前言

滑石粉是将天然滑石经加工粉碎而成。滑石的化学式为: $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ 或 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 。内含MgO 31.8%、 SiO_2 63.5%、 H_2O 4.8%和微量的CaO、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 。不同产地或同一产地不同矿床其组成有所不同, 其中 SiO_2 含量越多纯度越高。滑

石粉的密度为 $2.7 \sim 2.8 g/cm^3$, 在水中略显碱性, pH值为 $7.5 \sim 9.5$ 。其结构为单晶体系, 呈层状结构。滑石粉颗粒基本形状为片状或鳞片状, 有滑腻感。表1为辽宁艾海滑石有限公司生产的主要产品的检验报告。本文实验所用滑石粉均由该公司提供。

滑石粉在所有无机粉中硬度最小, 莫氏硬度为

表1 辽宁艾海滑石有限公司不同牌号产品检验报告

产品编号	LOI (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	色差(CR-400)				d_{50} (μm)	d_{100} (μm)	目数 (目)
							L	a	b	Y			
SL-60-2500	5.74	61.79	0.23	32.16	0.08	-	97.62	0.13	0.24	93.97	4.61	20.40	2500
SL-60-1500	6.49	60.71	0.23	32.49	0.08	-	97.35	0.16	0.26	93.31	6.04	29.03	1500
SL-60-1250	7.74	59.00	0.28	32.66	0.16	-	97.54	0.19	0.29	93.76	6.58	32.35	1250
SL-57-1500	9.40	56.65	0.23	33.43	0.16	0.14	97.10	0.18	0.41	92.68	6.53	32.00	1500
SL-57-1250	9.39	56.65	0.23	33.43	0.16	0.14	96.89	0.22	0.52	92.17	6.81	32.97	1250
SL-54-2500	10.59	55.10	0.39	33.54	0.24	0.14	96.95	0.20	0.25	92.33	4.59	22.13	2500
SL-54-1500	11.03	54.40	0.39	33.84	0.24	0.14	96.85	0.19	0.26	92.06	6.12	29.98	1500
SL-54-1250	11.11	54.34	0.39	33.78	0.24	0.14	96.93	0.19	0.31	92.26	6.52	32.69	1250

注: LOI: 1 050 下加热1h失重量; 色差(CR-400): 滑石粉色度的标志。

1, 化学性质稳定, 加热至 $380 \sim 500$ 时失去结合水, 800 以上才失去结晶水, 所以在塑料应用中不仅对设备无磨损, 而且稳定。滑石粉填充树脂改性, 可提高塑料制品的刚性、耐热性和尺寸稳定性。例如PP中填充 $10\% \sim 30\%$ 滑石粉, 其模量可提高 $10\% \sim 15\%$, 热膨胀系数接近于金属, 维卡软化点由原来的 150 提高到 154 。填充PE吹塑成薄膜可使膜具有散射和阻隔红外线功能, 与其他无机粉相比在填充量相同情况下具有较高透光率和力学性能, 所以滑石粉在农膜应用中有着其他无机粉无法比拟的优势。

2 滑石粉填充PE改性

2.1 实验方案

(1) 将不同牌号滑石粉在高搅机内 80 下用铝酸酯偶联剂活化处理 $10min$ 后, 加入一定量的加工助剂和PE(MFR=16)载体树脂, 混合均匀, 用30型双螺杆挤出机制成母粒, 母粒中滑石粉含量为 76% 。

(2) 将滑石粉填充母粒按 25% 比例与HDPE(茂名产8910)混合均匀注塑成标准样条, 测其力学性能。

(3) 将滑石粉填充母粒分别按 10% 、 15% 、 20% 比例与LDPE(燕化产1F7B)和LLDPE(茂名产7042)混合均匀(LDPE LLDPE=2 1), 吹塑成膜, 测其力学性能、透光率和雾度。

(4) 将 1250 目碳酸钙(四川宝兴微纳粉体有限公司产)用完全相同工艺制成与滑石粉相同含量的碳酸钙填充母粒。再用该母粒与滑石粉母粒相同的填充比例和同样树脂混合均匀, 分别注塑成标准样条和吹塑成膜, 测其相关性能并与滑石粉对比。

(5) 用纯树脂按完全相同的条件注塑成标准样条和吹塑成膜, 测其相关性能用作对比。

2.2 实验结果分析(见表2、表3)

从表2中数据可以看出, 滑石粉填充PE复合材

收稿日期: 2005-08-11

作者简介: 王锡臣, 男, 66岁, 教授。

表2 标准样条力学性能对比

样品名称	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (kg/m ²)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)
SL-60-2500	26.31	42.20	346.44	6.50
SL-60-1500	26.28	43.62	348.38	6.52
SL-60-1250	26.25	44.88	354.22	6.63
SL-57-1500	26.16	43.28	346.30	6.53
SL-57-1250	26.13	44.65	347.25	6.63
SL-54-2500	26.17	40.23	341.51	6.38
SL-54-1500	26.12	42.56	345.53	6.47
SL-54-1250	26.01	44.00	348.10	6.56
1 250目CaCO ₃	22.22	46.00	283.16	7.03
纯树脂	23.83	306.30	291.96	7.03

表3 膜性能对比

样品名称	母粒含量 (%)	纵向拉伸 强度(MPa)	纵向断裂 伸长率(%)	透光率 (%)	雾度 (%)
SL-60-2500	10	16.00	389.6	91.42	57.36
	15	15.12	359.2	89.75	60.12
	20	13.90	300.8	88.82	62.35
SL-60-1500	10	16.52	390.8	91.50	56.58
	15	16.10	361.2	90.45	59.86
	20	14.30	300.3	89.66	60.21
SL-60-1250	10	16.60	390.2	91.62	55.72
	15	15.84	362.4	90.70	58.32
	20	14.12	300.4	89.89	59.70
SL-57-1500	10	16.42	392.8	90.82	59.42
	15	15.56	370.9	90.05	59.93
	20	14.82	320.1	89.83	60.00
SL-57-1250	10	16.40	390.5	90.20	59.92
	15	15.60	370.5	90.00	61.18
	20	14.34	302.5	89.56	61.12
SL-54-2500	10	15.82	386.7	90.25	59.90
	15	14.90	346.5	89.70	60.12
	20	14.12	298.0	89.15	61.31
SL-54-1500	10	16.35	398.0	90.56	58.20
	15	15.43	372.1	89.80	59.80
	20	14.42	308.2	89.25	60.12
SL-54-1250	10	16.30	389.8	90.25	59.00
	15	15.28	358.4	89.60	60.10
	20	14.23	306.5	89.16	62.31
1 250目CaCO ₃	10	16.12	405.2	86.00	70.12
	15	15.84	362.1	85.20	76.46
	20	14.31	301.5	84.60	82.00
纯树脂	-	17.40	426.8	92.60	11.65

注：透光率：透过光的强度与入射光强度之比；雾度：透过而后偏离入射光的散射光与透过光之比；地膜国标优级品纵向拉伸强度14MPa，断裂伸长率300%。

料的拉伸强度、弯曲强度在相同填充量和相同粒径(1 250目)的情况下明显好于碳酸钙，而且好于纯PE，而断裂伸长率和缺口冲击强度不如碳酸钙和纯PE。该结果证明了滑石粉可明显提高复合材料的刚性，却降低了韧性，对于高分子材料来说，刚性好，收

缩率则低，变形性小，耐热性也好。

从表3中数据可以看出，在相同粒径(1 250目)相同填充量的情况下，膜的拉伸强度和断裂伸长率，滑石粉与碳酸钙相差无几，如果有差别也属于测试误差之内。而透光率和雾度，滑石粉却明显好于碳酸钙。雾度是膜对光散射功能的标志，其值越大，散射能力越强，对于农膜来说雾度大小不影响膜内温度，适当的散射光，更适合某些农作物生长。日本有专门生产能透过40%散射光的塑料农用棚膜。

从膜的力学性能和光学性能来看，滑石粉填充量越大性能越差。如果从农地膜使用性能要求来看，滑石粉填充量不宜过多，最好控制在8%~10%(纯滑石粉含量)。其他包装膜滑石粉的填充量可以增加到15%~20%。

从膜的外观来看，滑石粉明显好于碳酸钙，滑石粉填充膜表面柔软光滑。当膜的厚度小于滑石粉的粒径时，看不出有任何颗粒出现，这是由滑石粉特殊片状结构所决定的。

我国是农业大国，农膜用量居世界首位，据不完全统计，每年地膜的用量就达60多万t(有资料报导为80万t)，由于太薄无法回收再利用。农地膜的白色污染长期得不到解决，严重影响环境，滑石粉在农膜中的应用，为解决地膜白色污染开辟了新径。

滑石粉填充地膜与其他无机粉相比另一大优势是可以阻隔红外线，提高地面温度。图1、图2和图3分别是填充10%滑石粉、10%碳酸钙和纯PE三种膜红外光谱图，三者的基体树脂完全相同，但红外光谱图却不相同。从三个谱图中可以清楚看出，填充滑石粉的膜透过率明显低于纯PE膜，纯PE膜低于填充碳酸钙膜，说明碳酸钙填充农膜的保温性能最差。

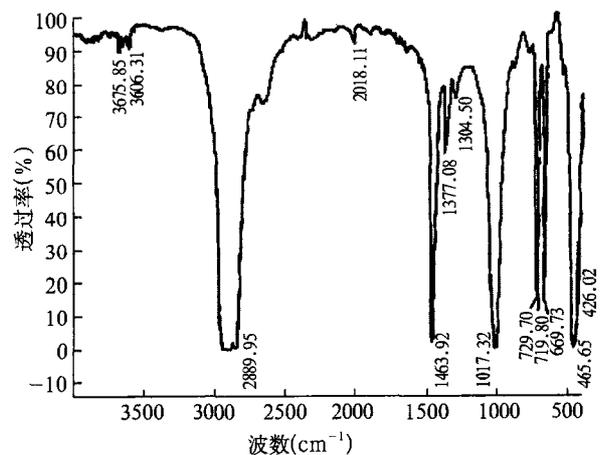


图1 填充10%滑石粉PE膜红外光谱

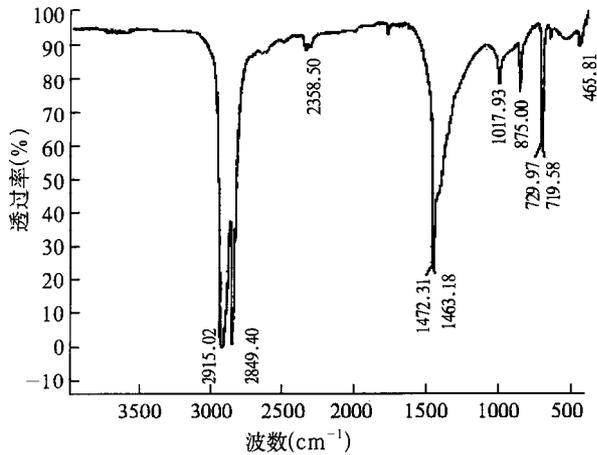


图2 填充10%碳酸钙PE膜红外光谱

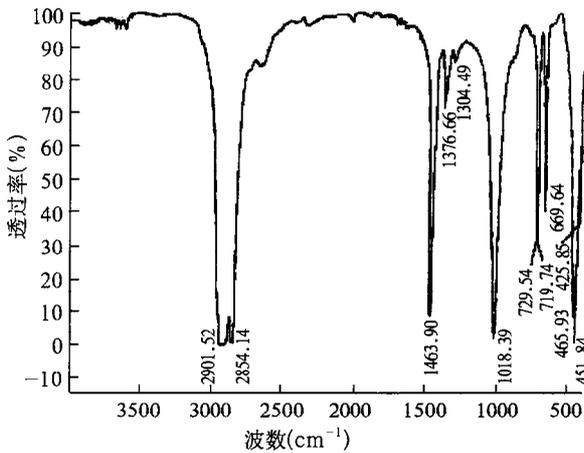


图3 纯PE膜红外光谱

从表2、表3所列出的数据综合分析，辽宁艾海生产的三种牌号的滑石粉填充改性塑料的综合性能，SL-60好于SL-57，SL-57好于SL-54，也就是说，滑石粉的纯度(SiO₂含量)越高，填充改性塑料的综合性能越好。

从理论上来说，滑石粉的粒径越小，填充改性塑料的效果越好，本实验中有些数据出现相反的结果，这是由于粒径太小，表面能大，容易团聚，使表面活化处理困难所致。

3 滑石粉填充PP改性

滑石粉填充改性PP在国外已广泛应用于汽车部件和家电制品，本文在填充改性PE的基础上，只是利用艾海提供的SL-54-1250牌号的滑石粉在表面活化处理和填充量方面对填充改性PP复合材料性能作了一些对比实验。

3.1 实验方案

(1) 将SL-54-1250(1 250目)滑石粉和1 250目碳酸钙(四川宝兴微纳粉体有限公司产)分别用2%硅

烷、钛酸酯和铝酸酯偶联剂在相同工艺条件下进行表面活化处理，采用相同配方相同造粒工艺，分别制成填充母粒，母粒中无机粉含量为76%。将制成的母粒均按20%的比例与PP(茂名石化产EPC30R)混合注塑成标准样条，测其力学性能，见表4。

表4 不同偶联剂对碳酸钙和滑石粉填充PP力学性能比较

无机粉	偶联剂	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (kg/cm ²)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)
碳酸钙	硅烷	28.3	46.5	374.2	7.4
	钛酸酯	27.8	45.7	361.8	6.8
	铝酸酯	26.9	44.1	348.6	6.1
滑石粉	硅烷	34.2	65.4	464.5	7.9
	钛酸酯	28.6	52.1	402.4	6.4
	铝酸酯	26.1	44.8	381.2	5.8

(2) 将实验方案1用硅烷偶联剂制成的滑石粉填充母粒分别以5%、10%、15%、20%、25%和30%的比例与PP(同前)混合，注塑标准样条测其力学性能，见表5。

表5 滑石粉填充量对PP/滑石粉复合材料性能影响

母粒填充量 (%)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (kg/cm ²)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)
5	27.3	114.0	402.2	10.5
10	28.9	102.2	418.3	9.2
15	32.7	82.5	438.4	8.4
20	34.2	65.4	464.5	7.9
25	31.1	60.1	421.5	6.3
30	26.8	56.5	405.3	6.0

3.2 实验结果分析

从表4中所列数据可以看出，不同性能的偶联剂对滑石粉填充PP的力学性能影响较大，其中硅烷最好，钛酸酯次之，铝酸酯较差，而且影响的幅度远远超过偶联剂对碳酸钙的影响，这说明滑石粉在表面活化处理上比碳酸钙难度大。其原因是二者结构不同所致。

从表5可以看出，PP/滑石粉复合材料的拉伸强度和弯曲强度随滑石粉母粒填充量增加而增大，当增加母粒到20%时，即滑石粉含量为15.2%时呈最大值，而后随填充量增加而逐渐减小。断裂伸长率和缺口冲击强度则随滑石粉含量的增加而逐渐降低。这与前面填充PE的结果相吻合。进一步证明滑石粉对增加塑料的刚性效果明显，而韧性有所降低。

4 滑石粉在塑料应用中值得注意的几个问题

(1) 表面活化处理问题

由于滑石粉本身呈片状结构，片与片之间摩擦力小，表面活化处理比碳酸钙困难得(下转第42页)

离。当采用铝试剂示差光度法时，标准曲线发生偏离的趋势仍然存在，但偏离的程度很小，已经趋近于直线。这主要是由于化学因素引起的偏离通过参比差减而消除，致使铝试剂示差光度法的标准曲线比普通光度法相对要直一些，但仍不是完全的线性关系。

4.2 铝试剂示差光度法测定 Al_2O_3 的范围

从表2的测试结果可以看出，在铝试剂示差光

表2 样品溶液的测定

样品号	样品溶液 V (mL)	参比溶液 V_0 (mL)	吸光度	查曲线值 V_x (mL)	(Al_2O_3) (%)	备注
G B W 03114	1.00	0.00	0.415	5.35	5.35	标准值 5.48%
	3.00	6.00	0.536	16.20	5.40	
	3.00	10.00	0.330	16.29	5.43	
	3.00	14.00	0.149	16.50	5.50	
H209	1.00	0.00	0.418	5.38	5.38	EDTA 容量法 5.75%
	3.00	6.00	0.565	16.77	5.59	
	3.00	10.00	0.362	16.89	5.63	
	3.00	14.00	0.182	17.10	5.70	
H308	1.00	0.00	0.475	6.41	6.41	EDTA 容量法 6.60%
	2.00	6.00	0.362	12.92	6.47	
	3.00	10.00	0.503	19.77	6.58	
	3.00	14.00	0.300	19.45	6.65	
H309	1.00	0.00	0.565	8.15	8.15	EDTA 容量法 8.47%
	2.00	6.00	0.565	16.76	8.38	
	2.00	10.00	0.360	16.86	8.43	
	3.00	14.00	0.603	26.04	8.68	

度法中，当采用不同浓度的参比来测试同一浓度的样品溶液时，测试结果稍有差别，但都在误差范围内，而参比溶液浓度越接近样品溶液浓度，测试结果越准确。而铝试剂普通光度法，要测定高含量的 Al_2O_3 ，取样体积小，误差增大。实验表明：示差光度法测定 Al_2O_3 的范围能扩展到 $0.600mg/100mL$ 。对于一批砂岩矿样， Al_2O_3 的含量只要不超过10%，本方法均能得到满意的结果。其结果与EDTA容量法的结果完全吻合。通过国家标准样GBW03114(砂岩)验证，本方法是切实可行的。误差符合相关质量管理规范的要求。

综上所述，铝试剂示差光度法扩大了 Al_2O_3 的测试范围，解决了砂岩矿中 Al_2O_3 含量超过铝试剂普通光度法测试范围就必须改用EDTA络合滴定的问题。本方法已经在中国建材工业地质勘查中心四川测试研究所的砂岩矿测试实践中得到了很好的应用，测试结果完全符合规定的要求。

[参考文献]

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第三版)[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [2] 地质矿产部科技司. 岩石和矿石分析规程[M]. 西安: 陕西科学出版社, 1994.
- [3] 四川大学编. 分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

[编辑 杨越]

(上接第36页)多，粒径越小难度越大，欲想获得好的活化处理效果，必须选择性能好的偶联剂，同样目数的条件下，比碳酸钙的偶联剂用量要多，处理的时间也要长。如果从有利于塑料行业应用角度来说，生产滑石粉的厂家最好直接生产活性滑石粉，根据应用对象不同，可以生产不同粒径和不同活化性能的活性滑石粉。

(2) 增韧问题

滑石粉应用于塑料其刚性、耐热性和尺寸稳定均获得显著提高，但韧性有所降低，为了解决这一问题，在填充滑石粉的同时，必须填加增韧剂，如乙丙橡胶等。增韧剂的选择或填加量可以根据制品性能要求而定。

(3) 色泽问题

不管滑石粉自身的白度如何，应用于塑料中，制品均呈灰色，这是由于滑石粉中的 MgO 所致。应用于薄膜中灰色体现不出来，相反透光性和表面润滑性好。而应用于注塑或挤出制品，如制品要求白

度，可通过填加1%~2%钛白粉得到很好解决。如制品要求其他色彩，不影响用色母或色粉调色。

(4) 具体用法问题

滑石粉应用于塑料，既可以通过填充母粒的方式，也可以通过专用料的方法。如果制品要求增强增韧，最好采用后者。因为增加增韧剂后，填充母料中载体树脂小，不利于滑石粉分散，而影响应用效果。

如果不是应用于农膜等要求高的透光率和红外线阻隔性能的话，最好与同目数的碳酸钙混合使用，加入一定量的碳酸钙，既有利于滑石粉表面活化处理，也便于双螺杆造粒。碳酸钙的用量可根据制品不同而有所不同。如果应用于农膜，只能用粒径在1250目以上的纯滑石粉，而且最好采用填充母粒的方式。

与碳酸钙相比生产填充母粒时，除了偶联剂性能和用量要求高外，最好选用熔体流动速率大(12~16)的树脂作载体树脂，润滑剂的用量也应适当增加。

[编辑 杨越]