

文章编号: 1000-3851(2009)03-0035-05

硅酸铝-硅灰石复合粉体材料的制备及其在聚丙烯中的应用

王彩丽¹, 郑水林^{*1}, 刘桂花¹, 王丽晶¹, 王兆华², 王 峥²

(1. 中国矿业大学 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 山西泰华工贸有限公司, 太原 030006)

摘要: 以硅灰石为原料, 以硫酸铝和水玻璃为包覆剂, 采用化学沉淀法, 制备了一种纳米硅酸铝-硅灰石复合粉体材料; 用氨基硅烷对该材料进行表面改性后填充聚丙烯制备了聚丙烯复合材料。采用 SEM、BET 氮吸附比表面积仪、粒度仪、白度仪、XRD、EDX、FTIR 等测试方法对复合及表面改性粉体材料进行了表征, 并探讨了氨基硅烷改性复合粉体的机制。结果表明: 硅灰石表面均匀地包覆了一层纳米硅酸铝, 白度由 90.5 提高到 92.5, 比表面积由 $1.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $4.78 \text{ m}^2/\text{g}$, 晶粒平均尺寸为 54 nm; 填充 PP 质量分数 40% 的改性复合粉体可以使纯 PP 的拉伸强度由 17.81 MPa 提高到 21.97 MPa, 弯曲强度由 23.72 MPa 提高到 39.20 MPa, 热变形温度由 65.7 °C 提高到 94.3 °C。

关键词: 硅灰石; 硅酸铝; 复合材料; 表面改性; PP

中图分类号: TB332 文献标志码: A

Preparation of aluminium silicate - wollastonite composite powder and its application in PP

WANG Caili¹, ZHENG Shuilin^{*1}, LIU Guihua¹, WANG Lijing¹, WANG Zhaohua², WANG Zheng²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Shanxi Taihua Industry & Trade Co. Ltd, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Taking wollastonite as raw material, aluminium sulfate and water glass as coating modifiers, a new type nano-aluminium silicate - wollastonite composite was obtained by the chemical depositing method. By modifying this composite powder with amino-silane and filling it in PP, the polypropylene composite was obtained. The composite and modified powder were characterized by SEM, BET, grain size analyser, whiteness apparatus, XRD, EDX and FTIR. The mechanism of composite powder modified by amino-silane was discussed. The results show that the surface of wollastonite is coated with nano-aluminum silicate evenly, the whiteness is increased from 90.5 to 92.5, the specific surface area is increased from $1.41 \text{ m}^2/\text{g}$ to $4.78 \text{ m}^2/\text{g}$, and the average grain size of aluminium silicate is 54 nm. Filling 40 wt% modified composite powder in PP, the tensile strength, bending strength and heat distortion temperature of the material have been increased from 17.81 MPa to 21.97 MPa, from 23.72 MPa to 39.20 MPa and from 65.7 °C to 94.3 °C, respectively.

Keywords: wollastonite; aluminium silicate; composite; modification; PP

聚丙烯(PP)的拉伸强度、屈服强度、表面硬度及弹性模量均较优异, 并有突出的耐环境应力开裂性和耐磨性, 但存在成型收缩率高、缺口冲击强度低、韧性差等缺点, 在结构材料和工程塑料的应用中受到很大的限制。过去多采用橡胶或弹性体作为增韧剂来提高 PP 的韧性, 但在达到增韧效果的同时, 也降低了 PP 的强度、弹性模量与使用温度, 且成本较高^[1]。

硅灰石属于链状偏硅酸盐, 硅灰石的结晶平行于(100)面的解离完全, 平行于(001)和(102)面的解离也较明显, 因此即使是细小颗粒也呈纤维状或针状。由于其具有优异、独特的物化及工艺性能, 作为一种新兴的无机矿物填料, 其独特的针状特征在填充改性聚合物的研究中受到了越来越多的关注^[2]。

研究表明, 硅灰石可提高基体 PP 的强度、热

稳定性、耐磨性、弹性模量，减少收缩变形性，但对 PP 的韧性损害较大。其原因在于无机矿物填料在粉碎过程中形成的尖锐棱角会在复合体系中形成应力集中点和平整光滑的解理面，导致填料和基体树脂相容性较差，同时也影响了用偶联剂对其进行表面有机化改性的效果。如能在刚性粒子表面包覆一层纳米级颗粒，那么复合材料既可保留刚性粒子所带来的强度，又可改善颗粒和有机物的结合界面^[3-5]。

硅酸铝是硅酸盐矿物填料，具有化学性质稳定、与树脂基料和表面改性剂的作用较好等特点。将超细和纳米硅酸铝粒子复合到硅灰石矿物纤维表面，使得原来平滑的解理面变得粗糙，不仅可使矿物纤维表面的化学成分复杂化，而且比表面积也因小粒子的引入增大，反应活性也随之增大；同时表面的小粒子更易于与偶联剂作用，可以增强硅灰石纤维与高聚物基体的作用。目前，有关方面的研究尚未见文献报道。

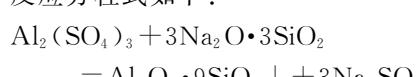
1 实验

1.1 原料

选用江西上高华杰泰矿纤科技有限公司生产的硅灰石粉体为原料，粉体白度 90.5，粒度分布 $D_{50} = 7.62 \mu\text{m}$, $D_{97} = 31.96 \mu\text{m}$, 比表面积 $1.41 \text{ m}^2/\text{g}$, 硅灰石中 SiO_2 质量分数(下同)为 49.31%， CaO 为 50.69%；氨基硅烷由张家港市国泰华荣化工新材料有限公司提供；PP K9012 由扬子石油化工股份有限公司提供；硫酸铝(Al_2O_3 含量为 15.3%)、水玻璃(模数=3)等其他试剂均为市售。

1.2 纳米硅酸铝-硅灰石复合粉体的制备

将硅灰石、水按一定的质量称量后，放入三口烧瓶中，边搅拌边水浴加热，待温度升到 80℃时，测其 pH 值为 7。由硫酸铝和水玻璃反应方程式可以看出，若硫酸铝与水玻璃以摩尔量为 1:3 同时滴加，则可以保证反应环境(pH=7)的稳定性，生成硅酸铝沉淀。因此实验用 2 台恒流泵以同样的速度分别滴入相同体积、摩尔浓度为 0.1 mol/L 和 0.3 mol/L 的硫酸铝和水玻璃。滴加完后反应一段时间，过滤，洗涤，再过滤，在烘箱内 105℃下烘干后打散，即得到硅酸铝-硅灰石复合粉体材料^[6]。反应方程式如下：



1.3 样品表征

用 DN-B 型白度仪测定复合粉体材料白度。用 ST-2000 型 BET 氮吸附比表面积仪测定复合粉体材料比表面积。用 BT-1500 型离心沉降粒度分布仪测定粒度。用 JEDL 日本电子公司 JSM-35C 扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察硅灰石原料和硅酸铝-硅灰石复合粉体材料的微观形貌。用荷兰 Xpert 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定复合粉体材料的物相组成，并用 Scherrer 公式计算包覆的硅酸铝的平均晶粒粒径。用美国 BIO-RAD FTS3000 型 Fourier 变换红外(Fourier transform infrared, FTIR)光谱仪测定硅灰石、硅酸铝-硅灰石复合粉体材料、改性硅酸铝-硅灰石复合粉体材料的红外光谱。

1.4 改性复合材料填充 PP

将 1%(硅烷与硅灰石质量比)的氨基硅烷水解后加入硅灰石复合粉体，在高速混合机中进行改性，改性温度 80~90℃，20 min 后停止搅拌加热，冷却至室温。以 40%(改性粉体与 PP 质量比)的比例将改性粉体与 PP 搅拌 1 min，然后在 TSE-35A 同向双螺杆挤出机上混合挤出造粒后在 WK-100 注塑机上注塑。

按照 GB/T 1043—93 测试简支梁缺口冲击强度；按照 GB/T 1040—92 测试拉伸强度；按照 GB/T 9341—2000 测试弯曲强度；按照 GB/T 1634.1—2004 测试热变形温度。

2 结果与分析

2.1 纳米硅酸铝-硅灰石复合粉体材料

2.1.1 SEM 分析结果

图 1 为硅灰石、硅酸铝-硅灰石复合粉体材料的 SEM 照片。图 1(a)、1(b)是硅灰石矿物纤维的 SEM 照片，图 1(c)、1(d)是包覆硅酸铝的硅灰石纤维的 SEM 照片。可以看出，硅灰石呈纤维状，具有高的长径比和平滑的结晶解理面；与图 1(a)相比，图 1(c)表面均匀地包覆了许多小颗粒，结晶解理面变得粗糙。经检测，包覆后比表面积由 $1.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $4.78 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由图 1(d)可以推算出硅灰石表面包覆粒子粒径大约在 50~80 nm 之间，说明包覆的是纳米级粒子。为了证明硅灰石表面包覆的颗粒是硅酸铝，采用扫描电镜能量分析谱对包覆前后硅灰石的微观表面进行了测定，测定结果见图 2。从图 2(a)可以看出，包覆前的硅灰石中，元素以 Si、

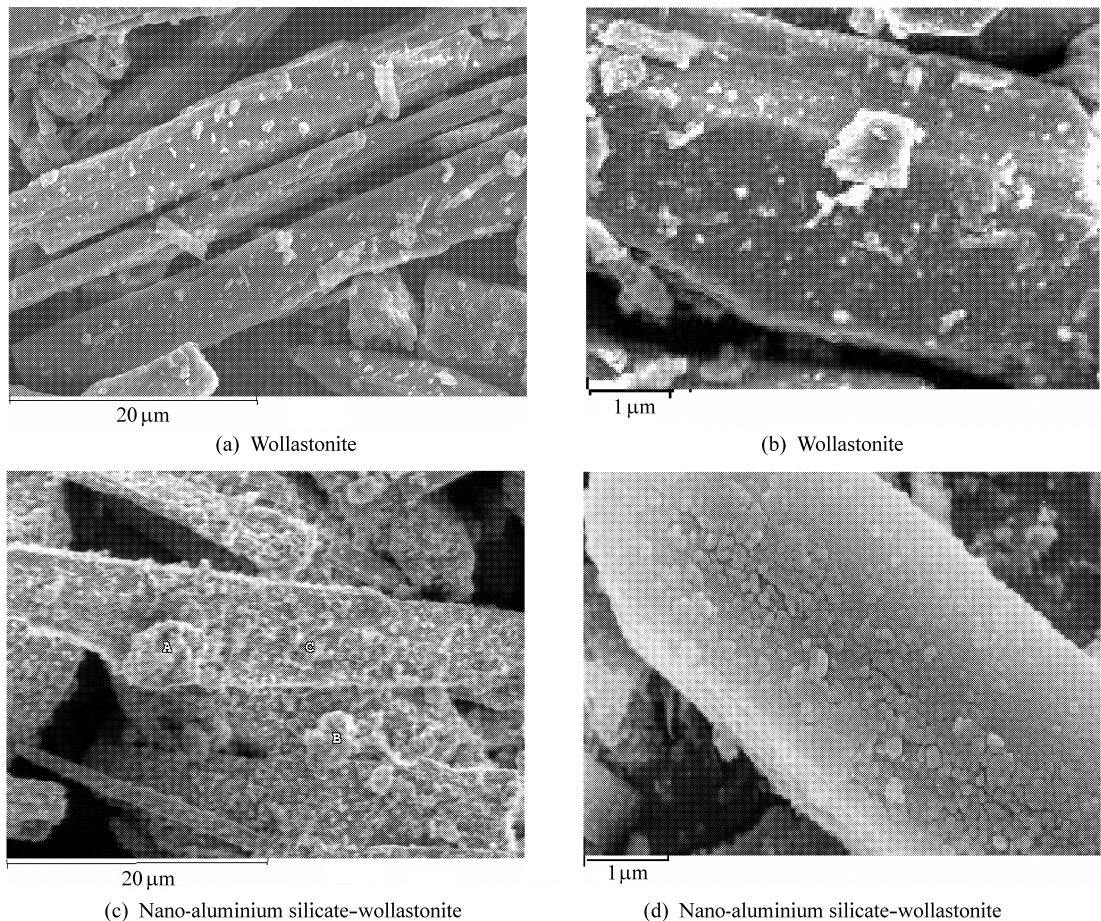


图 1 硅灰石、硅酸铝-硅灰石复合粉体材料的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of wollastonite and nano-aluminium silicate - wollastonite composite powder

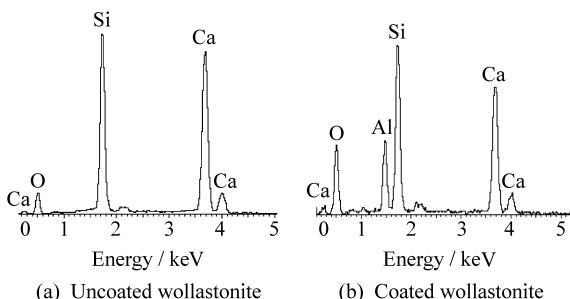


图 2 硅灰石包覆硅酸铝前后的能谱图

Fig. 2 EDX spectra of wollastonite before and after being coated with aluminium silicate

O、Ca 为主, 不含 Al_2O_3 , SiO_2 质量含量 49.31%, CaO 质量含量 50.69%; 由图 2(b)可以看出, 包覆后, 除了硅灰石本身的元素外, 又出现 Al 峰, 复合粒子表面化学成分质量含量为 Al_2O_3 9.1%, SiO_2 50.77%, CaO 40.13%; 可以看出包覆后 Al_2O_3 和 SiO_2 含量增加, CaO 含量减小。

2.1.2 XRD 分析结果

图 3 为硅灰石和硅酸铝-硅灰石复合粉体的

XRD 图。由图 3 可以看出, 经包覆硅酸铝后硅灰石衍射峰发生了变化, 最强衍射峰由 $2\theta = 23.0740^\circ$ 移动到 $2\theta = 23.1408^\circ$, 且最强衍射峰处半峰宽由 0.00343 变为 0.00257。说明表面包覆了纳米硅酸铝粒子使复合粉体材料衍射峰的半峰宽变小。包覆

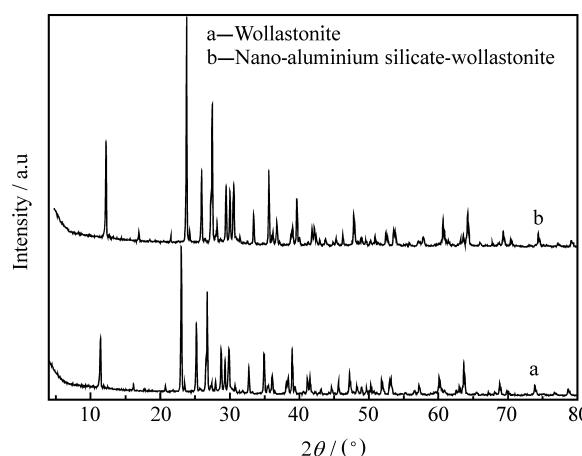


图 3 硅灰石和硅酸铝-硅灰石复合粉体材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of wollastonite and nano-aluminium silicate - wollastonite composite powder

粒子的平均单晶粒径(D)可以由 Scherrer 公式 $D = K\lambda/(B\cos\theta)$ 计算^[7]求得, 其中: B 为最强衍射峰衍射面附近慢扫描的 XRD 谱中半峰宽; K 为 Scherrer 常数, $K=0.89$; $\lambda=0.154$ nm。由此可计算出表面包覆的硅酸铝的平均晶粒尺寸为 54 nm, 与用扫描电镜观察的粒径一致。

2.1.3 FTIR 谱分析

图 4 为硅灰石和硅酸铝-硅灰石复合粉体的 FT-IR 谱分析。经分析认为, 曲线 1 上 3459.73 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动特征吸收峰, 1421.78 cm^{-1} 处为 O—H 的弯曲振动特征吸收峰, 表明未改性硅灰石表面含有大量羟基^[8-10]; $600\sim300\text{ cm}^{-1}$ 弱吸收区为 Si—O 弯曲振动和 Ca—O 伸缩振动引起的 2 个吸收带, 567.74 cm^{-1} 和 471.89 cm^{-1} 处为 Si—O 弯曲振动吸收峰, 451.2 cm^{-1} 为 Ca—O 伸缩振动吸收峰; 681.35 cm^{-1} 是硅灰石结构中硅氧四面体链中 3 种重复排列的硅氧四面体的(四面体外) Si—O—Si 的对称伸缩振动; $1100\sim850\text{ cm}^{-1}$ 强吸收区为 Si—O—Si 的非对称伸缩振动和 O—Si—O 的伸缩振动的吸收带, 1059.59 cm^{-1} 处对应为 Si—O—Si 的非对称伸缩振动吸收峰, 901.49 cm^{-1} 处对应为 O—Si—O 的非对称伸缩振动吸收峰。根据新沉淀硅胶的 FTIR 谱中 $950\sim970\text{ cm}^{-1}$ 吸收区是 Si—OH 基团 Si—O 伸缩振动所致的观点, 不仅可以说明硅灰石表面存在硅羟基, 而且可以推断出 965.71 cm^{-1} 吸收带是 O—Si—O 对称伸缩振动引起的^[8]。由曲线 2 可以看出, 经包覆硅酸铝后, 1059.59 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的非对称伸缩振动吸收峰移至 1085.53 cm^{-1} , 451.20 cm^{-1} Ca—O 伸缩振动吸收峰移至

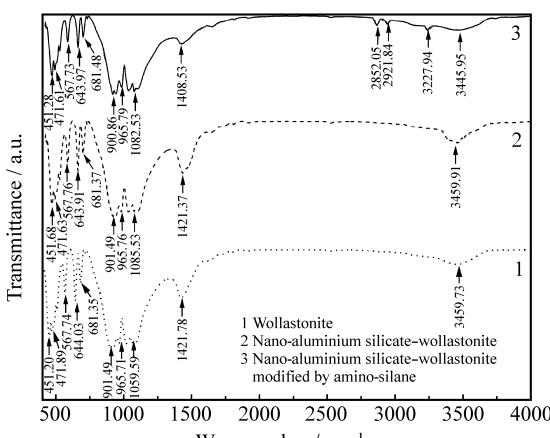


图 4 硅灰石与硅酸铝-硅灰石复合材料的 FTIR 谱分析

Fig. 4 FTIR spectra of wollastonite and nano-aluminium silicate-wollastonite

1085.53 cm^{-1} 处, 3459.73 cm^{-1} 处 O—H 的伸缩振动特征吸收峰和 1421.78 cm^{-1} 处 O—H 的弯曲振动特征吸收峰移至 3459.91 cm^{-1} 和 1421.37 cm^{-1} 处, 且其振动峰强明显加大, 说明包覆硅酸铝后硅灰石表面羟基增多。由曲线 3 看出, 包覆改性后硅灰石的特征吸收峰与曲线 2 相比也发生了偏移。 1085.53 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的非对称伸缩振动吸收峰移至 1082.53 cm^{-1} 处; 1421.37 cm^{-1} 处 O—H 的弯曲振动特征吸收峰移至 1408.53 cm^{-1} 处, 且振动峰强明显减小; 3459.91 cm^{-1} 处 O—H 的伸缩振动特征吸收峰消失; 2921.84 cm^{-1} 、 2852.05 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 经分析为亚甲基—CH₂—的特征吸收峰; 3445.95 cm^{-1} 处经分析为—NH—的伸缩振动特征吸收峰, 同时在 3227.94 cm^{-1} 处出现氢键的端羟基的伸缩振动引起的吸收峰^[10-11]。通过硅灰石、包覆硅酸铝的硅灰石、改性后的硅酸铝-硅灰石红外光谱图的对比分析, 可以得出氨基硅烷对硅酸铝-硅灰石粉体改性作用机制^[2]为: 硅烷偶联剂首先发生水解形成硅醇, 然后与硅酸铝-硅灰石复合粉体表面的羟基反应, 形成氢键并缩合成—SiO—M 共价键(M 表示硅酸铝-硅灰石复合粉体表面)。同时, 硅烷各分子的硅醇又相互缔合齐聚形成网状结构的膜, 覆盖在硅酸铝-硅灰石复合粉体颗粒表面, 使复合粉体表面有机化。

2.1.4 硅酸铝-硅灰石复合粉体的其它物理性质

硅酸铝-硅灰石复合粉体的其它物理性质见表 1。

表 1 硅酸铝-硅灰石复合粉体的其它物理性质

Table 1 Physical properties of wollastonite and aluminium silicate-wollastonite

Samples	Particle size/ μm	
	D_{50}	D_{97}
Wollastonite	90.5	7.62
Aluminium silicate-wollastonite	92.5	11.55
		45.07

2.2 复合粉体材料填充 PP 材料的性能

本实验用硅灰石矿物纤维、直接改性硅灰石矿物纤维、包覆硅酸铝未改性硅灰石矿物纤维、硅烷改性硅酸铝-硅灰石复合粉体材料分别填充 PP, 填充体与 PP 质量比均为 40%, 检测其力学性能和热变形温度, 其结果见表 2。

表 2 硅灰石填充 PP 复合材料力学性能和热性能

Table 2 Mechanical and thermology properties of the PP composites filled by wollastonite

Samples	PP	Wollastonite	Wollastonite modified by amino-silane	Nano-aluminium silicate - wollastonite	Nano-aluminium silicate - wollastonite modified by amino-silane
Charpy notched impact strength/ (kJ·m ⁻²)	8.42	3.95	4.17	4.15	4.68
Tensile strength/MPa	17.81	18.49	21.58	20.45	21.97
Bending strength/MPa	23.72	34.60	37.04	38.02	39.20
Heat distortion temperature/°C	65.7	100.7	102.9	90.3	94.3

由表 2 可以看出: 硅烷改性硅酸铝-硅灰石复合粉体材料填充 PP 后, 除简支梁缺口强度比纯 PP 降低外, 其它指标都比纯 PP 高; 简支梁缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度也普遍好于其它样品填充的 PP 材料。这是由于:(1) 硅灰石经表面纳米硅酸铝修饰后其锐利的棱角和平整的晶体解理面得到钝化, 缓解了由此造成的复合材料内局部应力集中问题;(2) 表面纳米硅酸铝修饰后颗粒表面粗糙度增加, 可以增加颗粒与有机基体的啮合;(3) 经表面纳米硅酸铝修饰后, 硅灰石比表面积增大, 可以改善充填颗粒与有机基体的界面状况^[3]; (4) 硅烷是一类两性结构的有机物, 其分子中的一部分基团可与硅灰石表面的羟基反应, 另一部分有机基团可与 PP 高分子链形成物理连接, 这样在硅灰石与 PP 之间起到了类似“桥梁”的作用, 使两者紧密粘结, 并在两者之间形成一定厚度的柔性界面层, 当材料受到外力作用时, 可以通过此柔性界面层将应力由局部传递到整个物体, 从而使材料的力学性能提高^[11]。

3 结 论

(1) 以硅灰石为原料, 硫酸铝和水玻璃为包覆改性剂, 采用化学沉淀法制备了硅酸铝-硅灰石复合粉体材料。

(2) 包覆在硅灰石上的硅酸铝晶粒平均粒径为 54 nm, 在硅灰石表面分布均匀。

(3) 包覆硅酸铝后的硅灰石纤维表面变得粗糙, 白度提高了 2.0, 比表面积由 1.41 m²/g 增大到 4.78 m²/g。

(4) 填充 PP 质量分数 40% 的改性复合粉体材料可以使纯 PP 的拉伸强度由 17.81 MPa 提高到 21.97 MPa, 弯曲强度由 23.72 MPa 提高到 39.20 MPa, 热变形温度由 65.7 °C 提高到 94.3 °C。

参考文献:

- [1] 吴美升, 黄佳木, 盖国胜. 纳米 SiO₂包覆硅灰石粉增韧聚丙烯的界面效应与结晶行为[J]. 化学建材, 2004(4): 20.
Wu Meisheng, Huang Jiamu, Gai Guosheng. Interfacial effects and crystalline behavior of nano-SiO₂ coated

wollastonite powder to flexibilize polypropylene [J]. Chemical Materials for Construction, 2004(4): 20.

- [2] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 2 版. 北京: 中国建材工业出版社, 2004: 60-116.
- [3] 樊世民. 矿物粉体表面纳米化修饰技术研究与应用[D]. 北京: 清华大学, 2004.
- [4] 季光明, 陶杰, 汪涛, 等. 纳米 TiO₂填充改性 PP 的力学性能研究[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 100-106.
Ji Guangming, Tao Jie, Wang Tao, et al. Investigation on the mechanical properties of nano-TiO₂/PP composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 100-106.
- [5] 黄丽, 孙正滨, 张金生. 复合材料领域中的纳米技术进展[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 1-4.
Huang Li, Sun Zhengbin, Zhang Jinsheng. Progress of nanotechnology in composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(3): 1-4.
- [6] 吴瑞巧, 焦淑红, 邹若飞, 等. 超细硅酸铝合成研究[J]. 山东化工, 2004, 33(5): 6-8.
Wu Ruiqiao, Jiao Shuhong, Zou Ruofei, et al. Research on synthesis of super fine aluminum silicate [J]. Shandong Chemical Industry, 2004, 33(5): 6-8.
- [7] 王利剑, 郑水林, 舒峰. 硅藻土负载二氧化钛复合材料的制备与光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(7): 823-825.
Wang Lijian, Zheng Shulin, Shu Feng. Preparation and photocatalytic activity of titania/diatomite composite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(7): 823-825.
- [8] 赵文俞, 张清杰, 彭长琪. 硅灰石分子结构的 FTIR 谱[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1137-1138.
Zhao Wenyu, Zhang Qingjie, Peng Changqi. FTIR spectra for molecular structure of wollastonite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(9): 1137-1138.
- [9] 张清辉. 无机包覆型复合无卤阻燃剂的制备及在 EVA 中的应用[D]. 北京: 北京科技大学, 2006.
- [10] 毕伟, 贾梦秋, 陈建峰, 等. 硅烷偶联剂对溶胶凝胶法纳米二氧化硅复合材料制备及应用的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 70-74.
Wu Wei, Jia Mengqiu, Chen Jianfeng, et al. Effect of silane coupling agent on the preparation and application of nano silicon dioxide composite material by sol-gel method [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 70-74.
- [11] 刘新海, 杨友生, 沈上越, 等. 硅灰石粉体对增强尼龙 6 的影响研究[J]. 化工矿物与加工, 2004(4): 6-7.
Liu Xinhai, Yang Yousheng, Shen Shangyue, et al. Study on the effect of wollastonite powder on reinforcing nylon 6 [J]. Industrial Minerals & Processing, 2004(4): 6-7.