

【加工与应用】

重质 CaCO_3 的表面改性及在 PVC 制品中的应用

吴香发,何 杰*,邢雅莉,杨万秀
(安徽理工大学化工系,安徽 淮南 232001)

[关键词] PVC 制品;重质 CaCO_3 ;表面改性;分散;偶联剂

[摘 要] 介绍了重质 CaCO_3 表面改性的方法——表面化学改性和机械力化学改性,比较了常用的表面改性剂——硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂,还介绍了重质 CaCO_3 在 PVC 制品中的应用。

[中图分类号] TQ325.3 [文献标识码] A [文章编号] 1009 - 7937(2005)12 - 0015 - 04

The surface modification of ground calcium carbonate and its application in PVC product

WU Xiang - fa, HE Jie, XING Ya - li, YANG Wan - xiu

(Chemical Department of Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Key words: PVC product ;ground calcium carbonate ;surface modification ;dispersion ;coupling agent

Abstract: Methods for the surface modification of ground calcium carbonate were reviewed, putting emphasis on the chemical modification and mechanical modification. Some common used coupling agent, such as silicane, titanate and aluminate, were compared. The application of modified ground calcium carbonate in PVC plastic products were also introduced.

聚氯乙烯(PVC)以其难燃、耐化学腐蚀等优点被广泛应用于化工、建材等领域,然而较低的韧性使其应用受到一定的限制^[1,2]。在保证质量的前提下添加无机粒子(如 CaCO_3 ^[3]、白炭黑^[4]等),不仅可以降低材料的生产成本、提高产品利润,而且可以改善其他方面的性能(如热变形性、抗静电性),并在一定程度上赋予其新的性质,扩大材料的应用范围^[5,6]。

然而,未经改性的重质 CaCO_3 (Ground Calcium Carbonate, GCC)表面是亲水的,与 PVC 的相容性和亲和性较差^[7],容易造成在基料中分散不均匀或聚集,从而导致填料与 PVC 之间的界面缺陷。这种界面缺陷容易产生应力集中,导致填充复合材料力学性能下降,使重质 CaCO_3 粉体起不到应有的性能,甚至破坏 PVC 原有的韧性。利用改性剂对重质 CaCO_3 进行表面改性,改性剂中亲水基团与重质

CaCO_3 粒子表面相结合,而亲油基团则与 PVC 牢固结合,消除了填料与 PVC 基料的相界面,从而使两种不相容的材料通过改性剂这一“分子桥”紧紧地连在一起,大大地改善了材料的性能^[8,9]。所以,要获得高性能的复合材料,就必须通过表面改性等方法尽可能地提高重质 CaCO_3 粉体在 PVC 基料中的分散性。

1 重质 CaCO_3 的表面改性

要提高重质 CaCO_3 /PVC 复合材料的力学性能,就必须使重质 CaCO_3 颗粒更好地均匀分散在 PVC 介质中。要达到这一目的,最有效的方法是对重质 CaCO_3 表面进行改性处理。

重质 CaCO_3 的表面改性方法主要有表面化学改性、机械力化学改性、微波辅助改性^[10]等。此外,还有化学气相沉积(CVD)和物理沉积(PVD),无机

* [收稿日期] 2005 - 07 - 04

[联系人] 何 杰, E-mail: jhe@aust.edu.cn

[作者简介] 吴香发(1981—),男,在读硕士,主要研究方向:无机粉体的表面改性与应用。E-mail: xifwu@aust.edu.cn

酸、碱、盐等改性方法^[11],但这些方法目前还处于实验室研究阶段。下面主要介绍表面化学改性和机械力化学改性。

1.1 表面化学改性

利用有机物分子中的官能团在无机粉体表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行有机化而达到表面改性的目的。除利用表面官能团改性外,还包括利用游离基反应、螯合反应、溶胶吸附等进行表面改性处理。

化学改性方法应用非常普遍,一般用偶联剂改性(硅烷偶联剂^[12]、钛酸酯偶联剂^[13]和铝酸酯偶联剂^[14]等),属于表面化学改性。

铝酸酯偶联剂对重质 CaCO_3 粉体的表面改性如图 1 所示。这种改性方法的特点是:在室温下也能反应,但速率较慢,反应一般需要加热来加快改性剂与重质 CaCO_3 粉体表面的反应速率;改性比较充分,改性剂与重质 CaCO_3 粉体表面形成牢固的化学吸附键合作用。

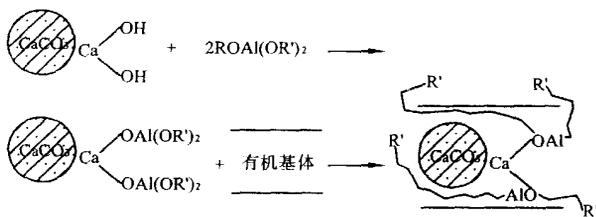


图 1 铝酸酯偶联剂对重质 CaCO_3 粉体的表面改性示意图

1.2 机械力化学改性

与单纯的化学改性不同,机械力化学改性是采用强机械搅拌、冲击、研磨等作用使改性剂或改性微粒在被改性的颗粒外面均匀分布包覆,并使颗粒和改性剂之间发生化学作用,以增强它们之间的结合力。但仅仅依靠机械激活作用进行表面改性,目前还难以满足应用领域对粉体表面物理化学性质的要求。然而,机械力化学作用激活了粉体表面,可以提高颗粒与其他无机物或有机物的作用活性。例如,通过干式冲击混合工艺,可制备以粒径 $10\ \mu\text{m}$ 左右的聚乙烯为芯核、粒径 $0.3\sim 0.9\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 为外包覆材料的包覆颗粒^[15],这是一种特殊的包覆改性材料。

Wu 等^[16]研究了机械力化学作用激发高抗冲聚苯乙烯(HIPS)在 CaCO_3 表面的接枝聚合改性过程。其实质是利用研磨过程中所释放的机械能,促进聚苯乙烯单体在 CaCO_3 颗粒表面进行接枝聚合。因此,如果在无机粉体粉碎过程中促进表面改性剂

分子在无机粉体表面的化学吸附或化学反应,可达到在粉碎过程中使无机粉体表面改性的目的。

胡平等^[17]在 SM-10 型搅拌机中将粒径为 $40\ \mu\text{m}$ 的重质 CaCO_3 细化到 $5\ \mu\text{m}$ 时,使用复合活化剂既可使粉末颗粒表面活化,而复合活化剂又可充当助磨剂、分散剂和润滑剂。在同样条件下用搅拌机粉碎并活化的填料填充 PVC 塑料,比未经活化或普通办法活化的填料填充的 PVC 塑料有着更高的冲击强度和拉伸强度。

2 改性剂的选择及作用机理

无论是表面化学改性还是机械力化学改性,在选择改性剂时,首先必须考虑粉体改性后的用途和目的。例如,存在活性位的偶联剂(硅烷类、钛酸酯类)一般用来提高复合材料的力学性能^[18]。用作塑料、橡胶等高聚物基复合材料的无机填料的表面改性所选用的表面改性剂,既要能够通过表面吸附或反应而覆盖于填料颗粒表面,又要与有机高聚物有较强的化学作用和亲水性。

对重质 CaCO_3 进行表面改性,理论上各种偶联剂都能发挥其表面改性作用。但是,在实际应用中,需要从性价比、填料种类、树脂种类、制品要求、加工过程以及其他助剂种类的特性来决定偶联剂的种类。应根据重质 CaCO_3 的用途、要求以及终端制品加工条件的差异选择不同型号的偶联剂。现对常用的硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂进行介绍。

2.1 硅烷偶联剂

硅烷偶联剂是早期作为玻璃纤维的处理剂而开发的,应用较广泛,其通式可用 RSiX_n 表示。在选择硅烷偶联剂作改性剂时,除了需要考虑硅烷偶联剂有机基团的反应活性外,还应该考虑硅烷偶联剂与有机材料的相容性以及胶料贮存稳定性的影响。硅烷偶联剂通常适合用作石英粉、滑石、云母、硅石灰、黏土矿粉及硅酸盐类矿物粉体的改性剂^[19],而对 CaCO_3 、 TiO_2 、石墨、氮化硼等则无效或效果极差,对聚烯烃等热塑性塑料(如 PVC 塑料)缺乏偶联效果^[20]。这是由于硅烷偶联剂作用特征所致,硅烷偶联剂和无机矿物的结合是从硅烷的低聚物同矿物表面的羟基作用开始的,对表面含有羟基的颗粒(如白炭黑)效果显著,而对表面不含游离酸的重质 CaCO_3 粉体就难以发挥作用。

2.2 钛酸酯偶联剂

钛酸酯偶联剂最早出现于 20 世纪 70 年代,是由美国 Kenrich 石油化学公司开发研制的,至今已

发展成为复合材料不可缺少的原料^[21],其通式为 $(\text{RO})_m\text{Ti}-(\text{OX}-\text{R}-\text{Y})_n$ 。其偶联机理(以单烷氧基型为例)如图 2 所示。

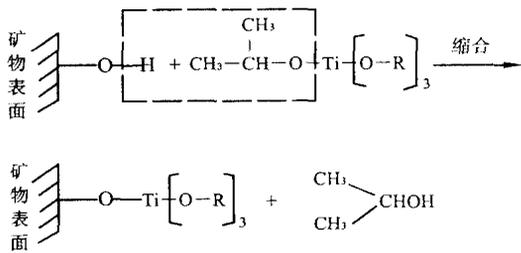


图 2 单烷氧基型钛酸酯偶联剂对无机矿物表面处理过程化学反应

但是,由于常用的单烷基型钛酸酯偶联剂大多色泽深、味道浓^[22],在改性过程中会不同程度地影响改性效果,乃至影响填充复合材料的各项性能;而且,它还会导致肝癌^[23],对生态环境和人体健康带来一定的负面效应。因此,钛酸酯偶联剂(特别是单烷基型钛酸酯偶联剂)的广泛应用受到一定程度的影响。

2.3 铝酸酯偶联剂

铝酸酯偶联剂是福建师范大学于 20 世纪 80 年代开发研制的一种新型偶联剂,其结构与钛酸酯偶联剂类似,通式可用 $\text{R}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OR})_2$ 表示。实验研究表明,在 PVC 填充体系中铝酸酯偶联剂有很好的热稳定协同效应和一定的润湿增塑效果。铝酸酯偶联剂被广泛应用于各种无机填料、颜料及阻燃剂(如重质 CaCO_3 、碳酸镁滑石粉)的表面改性处理。此外,铝酸酯偶联剂的价格仅为钛酸酯偶联剂的 50%,热稳定性也优于钛酸酯偶联剂。专家预测,铝酸酯偶联剂极有可能成为钛酸酯偶联剂的替代品^[24]。

3 重质 CaCO_3 在 PVC 制品中的应用

通常重质 CaCO_3 是作为廉价的填料,直接填充到 PVC 塑料中起增容、增量作用,一般使用的是普通大粒径粒子。这种刚性无机粒子虽可以提高制品的硬度和刚性,但降低了强度和韧性。随着工业技术的发展,特别是纳米 CaCO_3 的出现,使得重质 CaCO_3 往超细化方向发展。然而, CaCO_3 亲水疏油的特性、高的表面能导致粒子容易聚集等问题使重质 CaCO_3 粉体在高聚物中分散不均匀,达不到预想中的作用。基于以上原因,各种改性方法、改性工艺应运而生。有关企业和科研人员在此领域做了大量的研究工作,得到了很好的经济效益和学术价值。

盖国胜等^[25]分析了在不同偶联剂用量下,超细

改性重质 CaCO_3 的用量对硬质 PVC 塑料制品力学性能的影响。结果表明:试样缺口冲击强度大于 $7 \text{ kJ}/\text{m}^2$,当填充量为 70 份时,拉伸强度大于 20 MPa ,远优于添加普通重质 CaCO_3 填料的结果。

Nakamura 等^[26]通过拉伸试验研究重质 CaCO_3 粒子填充的 PVC 时发现,随着用量的增加屈服应力减小。从 SEM 照片可以看出,当外加应力达到屈服应力时,重质 CaCO_3 粒子与 PVC 基质界面出现脱层而在粒子周围形成空隙,即粒子充当空隙的作用,使颗粒周围的 PVC 基质发生有效的塑性变形。

据有关报道^[27],如果重质 CaCO_3 的平均粒径达到 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$,则在 PVC 管材、异型材等制品中的填充比例可达到 $15\% \sim 60\%$ 。

重质 CaCO_3 除了能起到降低成本、提高或赋予材料某些性能等作用外,对 PVC 塑料薄膜等制品的降解、焚烧等过程也有积极的促进作用^[28]。

4 结 语

随着人们生活水平和环境保护意识的提高,“绿色塑料”、“以塑代钢,以塑代木”已成为工业技术发展和进步的必然选择。重质 CaCO_3 作为一种公认的无毒、无“三废”的绿色环保产品,世界各国都非常重视对它的研究开发,我国的重质 CaCO_3 工业近几年发展也十分迅速。随着无机刚性粒子增韧理论^[29]的发展和完善,重质 CaCO_3 的粒度细化已引起塑料行业的极大关注。而作为新型填料填充塑料,制备复合材料是改性塑料工业发展的重要里程碑。如何合理开发出性价比高、环境友好的重质 CaCO_3 填充复合材料,是塑料工业乃至整个材料科学领域的发展方向之一。

[参考文献]

- [1] Fenglin Yang, Vladimir Hlavacek. Improvement of PVC wearability by addition of additives[J]. Powder Technology, 1999, 103: 182 - 188.
- [2] Ning Chen, Chaoying Wan, Yong Zhong, et al. Effect of nano- CaCO_3 on mechanical properties of PVC and PVC/Blendex blend [J]. Polymer Testing, 2004, 23: 169 - 174.
- [3] 潘鹤林. 碳酸钙粉末表面处理的研究进展 [J]. 化工进展, 1996, (2): 40 - 42.
- [4] 赵金义, 毕雪玲, 周丽玲, 等. 硅烷偶联剂改性白炭黑在丁苯橡胶中的应用 [J]. 青岛科技大学学报, 2004, 25 (2): 160 - 162.
- [5] H Huang. Structure Development and Property Changes in High - Density Polyethylene/ Calcium Carbonate Blends During Pan - Milling [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 1459 - 1464.

- [6] Jian - ding Chen, Christian Carrot, Yvan Chalamet, et al. Rheology of Poly (n - butyl methacrylate) and Its Composites with Calcium Carbonate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88:1376 - 1383.
- [7] 罗士平, 周国平, 曹佳杰. 钛酸酯偶联剂对无机填料表面改性的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2001, (1): 9 - 14.
- [8] 瞿雄伟, 姬荣琴, 潘明旺, 等. 钛酸酯偶联剂在碳酸钙填充 PVC 中的应用研究[J]. 河北工业大学学报, 2001, 30(1): 84 - 88.
- [9] 张强, 张高科. 重质碳酸钙在塑料工业中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2000, (4): 27 - 30.
- [10] 叶菁, 李红. 重质碳酸钙粉体表面微波辅助改性的研究[J]. 中国粉体技术, 2004, (3): 13 - 16.
- [11] 杨毅, 刘宏英, 李凤生, 等. 纳米/微米复合材料气相制备技术[J]. 中国材料科技与设备, 2004, (3): 10 - 13.
- [12] Soo - Jin Park, Joong - Seong Jin. Effect of Silane Coupling Agent on Interphase and Performance of Glass Fibers/ Unsaturated Polyester Composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 242:174 - 179.
- [13] C Albano, J Gonzalez, M Ichazo, et al. Mechanical and morphological behavior of polyolefin blends in the presence of CaCO₃ [J]. Composite Structures, 2000, 48:49 - 58.
- [14] Ji - hui He, Wen - shi Ma, Shao - zao Tan, et al. Study on surface modification of ultrafine inorganic antibacterial particles[J]. Applied Surface Science, 2005, 241(3 - 4): 279 - 286.
- [15] 李凤生. 超细粉体技术 [M]. 北京: 国防科技出版社, 2001. 306 - 311.
- [16] Wei Wu, Shou - Ci Lu. Mechano - chemical surface modification of calcium carbonate particles by polymer grafting [J]. Powder Technology, 2003, (137): 41 - 48.
- [17] 胡平, 冯升光. 粉磨改性重质碳酸钙及其在 PVC 硬板中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 1996, (4): 15 - 17.
- [18] Miao Shui. Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers [J]. Applied surface science, 2003, 220:359 - 366.
- [19] 冯启明, 张宝述, 彭同江, 等. 几种非金属矿粉体的硅烷偶联剂表面改性研究[J]. 非金属矿, 1999, 22:68 - 69.
- [20] 郑水林. 粉体表面改性 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003. 95, 101.
- [21] 郭云亮, 张涑戎, 李立平. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(11): 693 - 695.
- [22] 林美娟, 章文贡. DL - 414 铝酸酯偶联剂的性质及其在天然橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(1): 16 - 18.
- [23] 邵珍. 铝酸酯、钛酸酯偶联剂对高填充 CaCO₃ 聚合物性能的影响[J]. 宁夏大学学报, 2000, 21(3): 251 - 252.
- [24] 丁浩, 卢寿慈. 搅拌磨湿法超细磨矿中铝酸酯偶联剂改性重质碳酸钙的研究[J]. 中国矿业, 1999, 8(2): 67 - 71.
- [25] 盖国胜, 彭晓, 胡平. 超细改性重质碳酸钙制备及在 PVC 塑料制品中的应用[J]. 粉体技术, 1997, 3(2): 24 - 26.
- [26] Y Nakamura, Y Fukuoka, T Iida. Tensile Test of Poly (vinyl chloride) Filled with Ground Calcium Carbonate Particles [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70:311 - 313.
- [27] 郑水林, 佟福林. 中国超细重质碳酸钙生产现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002, (1): 10 - 16.
- [28] S Zhu, Y Zhang, C Zhang, et al. Effect of CaCO₃/Li₂CO₃ on the HCl generation of PVC during combustion [J]. Polymer Testing, 2003, 22(5): 539 - 543.
- [29] 于建, 陆明亚, 孙喜梅. HDPE 树脂的无机刚性粒子增韧[J]. 清华大学学报, 2002, 42(5): 591 - 594.

[编辑: 杨彬]

专业修理各种螺杆制冷机

成都冷冻机销售公司多年从事螺杆机销售业务及为用户维修螺杆机服务工作, 现库存较多的螺杆机及机头, 有一流的维修技术、维修设施和检测设备, 完全能够保证质量。

可优惠供应库存积压和二手螺杆机组及机头。可优惠为客户大修各种螺杆机组及机头。

可常年向客户供应及更换各种螺杆机头。可优惠向客户供应各种螺杆机配件。

可负责咨询、诊断及排除螺杆机及制冷系统故障。可调剂及回收各种螺杆机组及螺杆机头。

保证质量(有保质期)、诚信服务、真诚合作、欢迎垂询

电话: 028 - 89085288

13547839839

联系人: 张女士

地址: 成都市双流县白河路二段 48 号 成都冷冻机销售公司