

文章编号: 1009-038X(1999)04-0011-05

# 碳酸钙填料的表面改性

陈焯璞, 吉红念, 赵英刚, 宗李燕, 殷福珊

(无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036)

**摘要:** 对不同表面活性剂改性的  $\text{CaCO}_3$  填料进行研究, 并将其应用于硬质 PVC 塑料体系. 从接触角、吸水率、表面自由能、粒径分布等方面研究了改性  $\text{CaCO}_3$  的表面性质. 结果表明, 改性后的  $\text{CaCO}_3$  表面疏水亲油, 在油中的平均团聚粒径减小. 将改性  $\text{CaCO}_3$  以高比例 ( $\text{CaCO}_3$  : PVC = 50 : 100) 填充于塑料体系, 发现用表面活性剂改性的  $\text{CaCO}_3$  填料可显著改善塑料的加工性能和力学性能.

**关键词:** 碳酸钙; 改性; 表面活性剂; 聚氯乙烯; 加工性能; 力学性能

**中图分类号:** TQ 327. 8      **文献标识码:** A

碳酸钙作为一种无机填料已经有很长的历史了. 但在填充各种聚合物时, 存在着明显的缺点. 一是它表面亲水疏油, 在聚合物材料内部分散性差; 二是碳酸钙与高聚物本体结合力差, 仅能起增容作用. 当使用高比例碳酸钙填充时, 聚合物材料性能急剧下降, 以至于制品难以加工和使用. 为此, 近几十年来, 人们从各个途径对碳酸钙进行表面改性处理. 采用表面活性剂改性碳酸钙就是其中一条重要途径.  $\text{CaCO}_3$  经表面活性剂改性, 可在很大程度上克服其原有的缺点, 使改性碳酸钙成为一种功能性补强型填充材料. 目前这一技术在塑料和橡胶加工领域越来越受到重视.

常见的  $\text{CaCO}_3$  改性方法主要有干法改性和湿法改性<sup>[1]</sup>. 对于表面活性剂改性来说, 两种方法都可以使用. 一般偶联剂因为遇水易分解, 所以主要采用干法改性; 表面活性剂在  $\text{CaCO}_3$  表面吸附后也可以有与偶联剂相类似的作用. 但因表面活性剂种类繁多, 与  $\text{CaCO}_3$  之间的表面吸附作用也有多种类型, 所以其改性作用也有所不同.

## 1 主要仪器、试剂及方法

### 1.1 主要仪器及型号

NDJ-79型旋转式粘度仪 同济大学机电厂生产; G-1型接触角测量仪 日本制造; K10T型表面张力仪 德国 Kruss GmbH Hamburg 公司生产; NSKC-1A型光透射粒度测定仪 南京化工大学硅酸盐工程研究所生产.

收稿日期: 1999-03-08; 修订日期: 1999-09-21

基金项目: 与马来西亚国家棕榈研究所国际合作项目

作者简介: 陈焯璞 (1954年 10月生), 男, 江苏无锡人, 工学硕士, 副教授.

## 1.2 主要试剂

轻质  $\text{CaCO}_3$  常州碳酸钙厂生产; 液体石蜡 无锡东湖塘化学试剂厂生产; 丙烯酸 天津天达精细化学品有限公司生产; 乙二醇 上海试剂供应站提供; 亚麻油 进口; 辛酸 中国医药公司生产; 钛酸酯 工业级, 南京曙光化工厂生产; 五氧化二磷 上海试剂供应站提供; 各种表面活性剂 自制.

## 1.3 改性方法

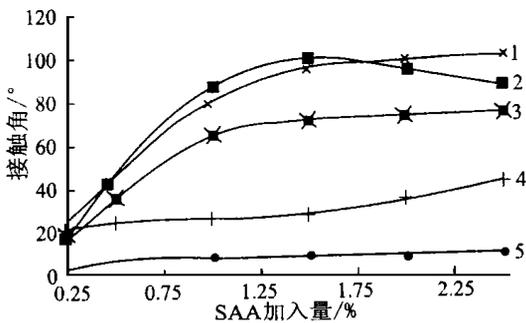
在 10 L 高速搅拌器中加入一定量的  $\text{CaCO}_3$  (轻质或重质), 升温至  $85\sim 90^\circ\text{C}$ , 开动搅拌器, 搅拌 10 min, 加入一定量表面活性剂, 继续搅拌 15 min, 取出密封保存.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂改性对 $\text{CaCO}_3$ 表面性质的影响

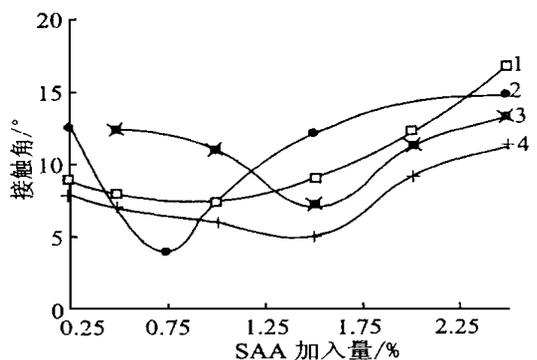
用表面活性剂对轻质  $\text{CaCO}_3$  进行改性,  $\text{CaCO}_3$  许多表面性质都发生了显著的变化.

**2.1.1 对接触角的影响** 加入不同量的表面活性剂时, 接触角的变化见图 1, 2 由图 1 可知, 增加表面活性剂的量,  $\text{CaCO}_3$  与水的接触角也逐渐增大, 并趋向于某个平衡值, 这一变化趋势与  $\text{CaCO}_3$  颗粒表面被包覆的情况有关<sup>[2]</sup>. 由图 2 可知, 随着表面活性剂加入量的增加, 曲线并非单调上升,  $\text{CaCO}_3$  与液体石蜡的接触角有一个低谷区, 这可能与表面活性分子在  $\text{CaCO}_3$  表面的排列情况有关. 当表面活性剂在  $\text{CaCO}_3$  表面以单分子层覆盖比例最大时, 曲线出现最低点, 此时改性  $\text{CaCO}_3$  的亲油性达到最佳点.



1. 加氢牛油基二胺 2.  $\text{C}_{12}$  磷酸酯 3. 钛酸酯 4.  $\text{C}_{16}$  醇  
5. 恶唑啉

图 1 与水的接触角

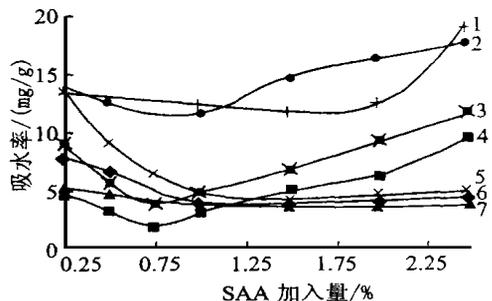


1. 加氢牛油基二胺 2.  $\text{C}_{12}$  磷酸酯 3. 钛酸酯 4. 恶唑啉

图 2 与液体石蜡的接触角

### 2.1.2 对吸水率的影响

不同改性剂改性的  $\text{CaCO}_3$  的吸水率曲线显著不同, 见图 3. 这些曲线提示了  $\text{CaCO}_3$  表面有效包覆和改性的信息. 例如, 用钛酸酯 加氢牛油基二胺、磷酸酯等改性的  $\text{CaCO}_3$  随着加入量的增加, 其吸水率降至一个很小值而不再明显上升, 说明这些改性剂在  $\text{CaCO}_3$  表面只以单分子层形式形成有效包覆<sup>[3]</sup>, 且  $\text{CaCO}_3$  表面的亲水性活性中心大部分被改性剂稳定覆盖. 用恶唑啉、季胺盐等



1. 硬脂酸单甘酯 2. 恶唑啉 3. 油酸 4. 芥子酸  
5.  $\text{C}_{12}$  磷酸酯 6. 钛酸酯 7. 加氢牛油基二胺

图 3 吸水率—表面活性剂加入量的关系

亲水性强的改性剂时,随着表面活性剂加入量的增加,其吸水率不断增大;而用油酸、芥子酸等改性剂时,当加入量少时(少于 0.75%),随着加入量增加,吸水率下降。当加入量较多时(多于 0.75%),随着加入量增加,吸水率反而上升。因此可以认为,前者为表面活性剂以单分子层排列,而后者则形成了多分子堆积。

**2.1.3 对表面能的影响** 分别以环法测定了水、体积比为 1:9 的乙醇水溶液、1:5 的乙醇水溶液,以及液体石蜡、正辛醇、DOP 等的表面张力及其在不同表面活性剂处理  $\text{CaCO}_3$  样品上的接触角,然后按 Zisman 方法处理数据。结果表明,改性  $\text{CaCO}_3$  表面能均有显著下降,见表 1。经表面改性后, $\text{CaCO}_3$  的表面自由能降至接近于 PVC 的表面自由能。降低表面能,可以减少团聚现象,这是提高材料力学性能的必要条件;同时也有利于  $\text{CaCO}_3$  与 PVC 的互相浸润,有利于提高 PVC 与  $\text{CaCO}_3$  的相容性。

**2.1.4  $\text{CaCO}_3$  粒径分布的改变** 填 表 1 几种改性  $\text{CaCO}_3$  的比表面自由能  $\text{N/m}$

	PVC	未改性	加氢牛油基二胺	柠檬酸单甘酯	硬脂酸
料进入聚合物体系中形成复合材料,其力学强度与填料的平均粒径有关。	3.90	> 10.0	2.67	2.71	2.70

王建民等<sup>[4]</sup>以刚性粒子在 PVC 中作 注:\* 据文献 [7]

填料,发现其冲击强度与平均粒径有关;傅强等<sup>[5]</sup>做了  $\text{CaCO}_3$  填充 HDPE 的试验,结果表明粒径在  $1\sim 15\mu\text{m}$  之间,粒径越小,材料韧性越好。这是因为填料越细,比表面积越大。当两相界面结合力良好的情况下,粒径较细的,材料力学性能较好。市售的轻质  $\text{CaCO}_3$  未改性时,其原生粒子粒径一般仅为  $1\sim 3\mu\text{m}$ ,但由于其表面能高,极易团聚,在聚合物中其团聚颗粒直径往往很大,有的大至  $20\sim 30\mu\text{m}$ <sup>[6]</sup>。故此,加入表面活性剂来降低其表面能和平均团聚粒径,对于提高材料力学性能有利。 $\text{CaCO}_3$  经表面活性剂改性后,在汽油中的平均团聚粒径见表 2。

表 2 汽油中  $\text{CaCO}_3$  的团聚粒径分布

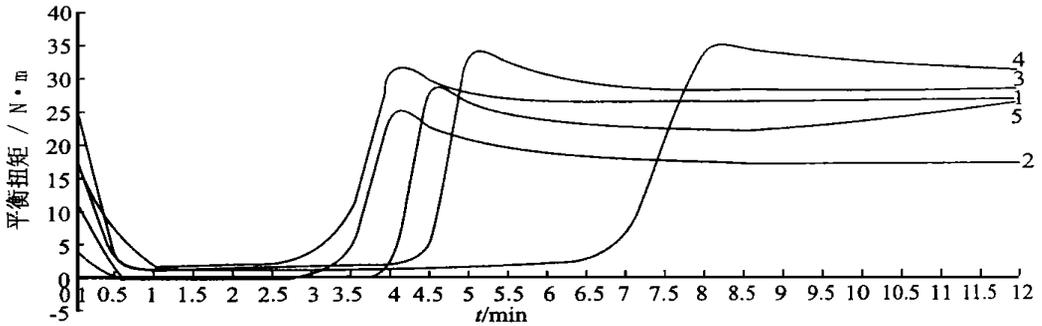
样品	粒径分布 /%						平均粒径 $\mu\text{m}$
	< $2\mu\text{m}$	$2\sim 3\mu\text{m}$	$3\sim 5\mu\text{m}$	$5\sim 7\mu\text{m}$	$7\sim 10\mu\text{m}$	> $10\mu\text{m}$	
未改性	9.60	0.33	50.62	19.36	21.97	43.13	9.06
$\text{C}_8$ 磷酸酯	20.77	23.44	18.45	17.72	11.8	7.82	3.63
$\text{C}_{12}$ 磷酸酯	54.07	35.64	10.24	0	1.02	0.03	1.85
芥子酸	41.47	17.37	12.70	1.81	7.39	19.27	2.49
油酸	43.5	20.52	13.57	15.12	6.47	1.18	2.33
柠檬酸单甘酯	55.07	13.57	9.80	11.43	10.12	0.01	1.82
钛酸酯	47.46	7.60	12.76	17.51	9.73	4.92	2.33
OP4磷酸酯	25.89	16.30	27.63	13.26	8.81	8.12	3.57
氧化胺磷酸酯	9.60	9.80	21.42	8.61	14.10	36.48	7.12
市售活性 $\text{CaCO}_3$	22.89	11.95	20.96	16.19	12.64	15.37	4.45
丙烯酸磷酸酯	31.99	20.15	24.83	5.32	17.70	0.01	2.89

## 2.2 改性 $\text{CaCO}_3$ 在硬质 PVC 中的应用

$\text{CaCO}_3$  经表面活性剂改性后,其表面性质发生了显著的变化。为了研究改性  $\text{CaCO}_3$  填充 PVC 塑料后材料的性能,作了改性  $\text{CaCO}_3$  填充硬质 PVC 的应用试验。

**2.2.1 PVC/ $\text{CaCO}_3$  共混体系加工性能的改善** PVC/ $\text{CaCO}_3$  材料重要的加工性能有熔体平衡扭矩(粘度)、塑化时间和塑化温度等。这些参数可由 Brabender 转矩流变仪测定。

结果如图 4 所示,可知,采用  $C_{12}$  磷酸酯、柠檬酸单甘酯、丙烯酸乙二醇磷酸酯改性时, PVC/ $CaCO_3$  共混体系熔体的平衡扭矩显著低于采用未改性  $CaCO_3$  的,说明  $CaCO_3$  经改性后, PVC/ $CaCO_3$  熔体粘度降低,加工流动性显著改善,由图 4 还可以看出, PVC 的塑化时间缩短,塑化温度有所降低,这对改善材料的加工性能有利。



1.  $C_{12}$  磷酸酯 2. 柠檬酸单甘酯 3. 未改性 4. 氧化胺磷酸酯 5. 丙烯酸磷酸酯

图 4 Brabender 流变曲线

2.2.2 PVC/ $CaCO_3$  材料力学性能的改善 力学性能是材料的重要参数,以往的研究往往认为表面活性剂只能改善 PVC/ $CaCO_3$  体系的加工性能,而不能提高 PVC 塑料制品的力学强度,特别是材料的冲击强度.经过大量的筛选和研究,发现情况并非完全如此,部分实验结果见表 3.可知,用表面活性剂改性  $CaCO_3$  后, PVC 的冲击强度和断裂伸长明显优于未改性的  $CaCO_3$ ,与钛酸酯改性  $CaCO_3$  的效果接近.这说明采用表面活性剂作为改性剂不仅可以显著改善 PVC/ $CaCO_3$  的加工性能,而且对于改善材料的力学性能也很有潜力。

表 3 几种 PVC/ $CaCO_3$  的力学性能

改性剂	添加量 /%	填充量 /份	断裂强度 /MPa	伸长率 /%	冲击强度 /( $kJ/m^2$ )
纯 PVC	0	0	50.1	50	8.7
空白	0	50	36.6	39	10.1
钛酸酯	0.4	50	33.9	46	12.1
磷酸酯	0.4	50	36.8	46	11.8
聚磷酸酯	0.4	50	35.2	50	12.3
柠檬酸酯	0.4	50	35.8	46	11.1
磷单甘酯	0.4	50	35	44	10.9

2.2.3 表面活性剂分子结构及涂敷量对力学性能的影响 在大量的筛选实验中,作者发现并非任何表面活性剂都是有效的,只有某些特定结构的表面活性剂才有显著的改性效果,见表 4。

表 4 分子结构对冲击强度的影响

改性剂	添加量 /%	断裂强度 /MPa	伸长率 /%	冲击强度 /( $kJ/m^2$ )
一短链聚磷酸酯	0.4	34.6	46	10.7
	0.7	34.6	34	10.3
一羟基二短链聚磷酸酯	0.4	36.5	44	12.0
	0.7	35.6	36	11.4
三短链聚磷酸酯	0.4	34.3	40	10.9
	0.7	34.8	40	10.2

由表 4 可知,表面活性剂的分子结构,以及在  $\text{CaCO}_3$  表面的涂敷量对其改性效果有明显的影响.所以,选择合适的表面活性分子结构,控制适当的表面活性剂涂敷量是表面改性技术的关键.

致谢 上海氯碱总厂新材料研究室帮助作者做了大量材料应用性能的测试工作,特此表示衷心的感谢.

## 参考文献:

- [1] 刘颖悟.碳酸钙的活化改性 [J].无机盐工业,1990(6): 34~ 36
- [2] 王贵恒,陆载,盛兆碧.聚丙烯的填充改性 [J].塑料工业,1990(1): 5~ 7
- [3] 陈昌杰,李惠康,刘汝范等编.塑料滚塑与搪塑 [M].北京:化学工业出版社,1997.
- [4] 王建明,李风岭,常旭升等.具有核壳结构的有机刚性粒子对 PVC 的改性 [J].现代塑料加工应用,1997(2): 1~ 4
- [5] 傅强.碳酸钙刚性粒子增韧 HDPE 的影响因素 [J].高分子材料科学与工程,1992(1): 107~ 110
- [6] 吴绍吟,叶佩凡.碳酸钙在 HDPE/ $\text{CaCO}_3$  体系中的分散状况研究 [J].工程塑料与应用,1997(2): 12~ 16
- [7] 吴培熙,张留城编著.聚合物共混改性 [M].北京:中国轻工业出版社,1996
- [8] 陈烨璞,吉红念,殷福珊等.表面活性剂的工业应用 [J].表面活性剂工业,1997(4): 28~ 31

## Modification of Calcium Carbonate with Surfactants

CHEN Ye-pu, JI Hong-nian, ZHAO Ying-gang, ZONG Li-yan, YIN Fu-shan  
(School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

**Abstract** In this paper,  $\text{CaCO}_3$  is modified by different surfactants. It shows that the surface properties of  $\text{CaCO}_3$ , such as contact angle, amount of oil absorbed, surface energy and granule diameter, change after modification. When filling the treated  $\text{CaCO}_3$  into PVC system with high ratio ( $\text{CaCO}_3$  : PVC = 50 : 100), the processing and mechanical properties are far better than the system with untreated  $\text{CaCO}_3$  and reach the same level as with titanium ester.

**Key words** calcium carbonate; modification; surfactant; PVC plastic; processing property; mechanical property