

# 超细重质碳酸钙粉表面改性 与充填聚丙烯试验研究

李 珍 沈上越 王文起

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

主题词 超细重质碳酸钙粉 改性 功能填料 聚丙烯 塑料

提 要 重质碳酸钙粉是一种普通的无机非金属填料,经过超细粉碎和改性,可以将其变成一种性能优越的功能填料。本文选用鄂西生产的超细重质碳酸钙粉为试验物,对其表面改性的试验方法、改性剂选择及用量、改性条件及改性效果等方面进行了一定探讨。分别采用了表面化学包覆法的干法和湿法两种改性方法对超细重质碳酸钙进行了改性。用表面改性偶联剂中的金属酯偶联剂和硅烷偶联剂,按不同剂量进行不同条件多组改性实验,使超细重质碳酸钙粉由亲水变为疏水。通过对改性前后的超细重质碳酸钙粉体的白度、粒度等性能及红外光谱特征的对比和评价,确定了超细重质碳酸钙粉表面改性的较优方案。最后将不同改性剂处理的超细重质碳酸钙粉按一定比例充填在聚丙烯塑料中,利用复合成型工艺制成聚丙烯复合塑料。经过塑料性能对比试验研究,表明充填改性超细重质碳酸钙粉可以使聚丙烯塑料的主要物理性能得到明显提高。

## 1 引言

重质碳酸钙粉是一种用途广泛的无机非金属填料,在塑料、橡胶、涂料、胶粘剂等高分子及复合材料领域中有很重要的地位。重质碳酸钙粉填料不仅可以降低材料的成本,还能提高材料的刚性、硬度、尺寸稳定性等物理性能。但由于其与有机高聚物的界面性质不同,相容性差,直接或过多地填充易导致材料力学性能降低以及易脆化等缺点。表面改性对重质碳酸钙粉表面进行改性,以改善其与高聚物的相容性,提高其在有机高聚物中的分散性,从而提高材料的机械强度及综合性能。目前,超细重质碳酸钙粉表面改性是使一般增量填料转变为功能填料的深加工技术之一。随着新型高分子材料、功能性复合材料以及无机非金属材料的发展,经过表面改性处理的超细重质碳酸钙粉矿物填料的需求量将持续增长。据统计,在塑料工业中,经表面改性重质碳酸钙的用量,今后将以每年约15%的速度递增<sup>[1]</sup>。因此,对超细重质碳酸钙粉进行表面改性,提高其在功能性复合材料中的应用价值有着重要意义。

## 2 试验用超细重质碳酸钙粉的质量

本次试验采用的超细重质碳酸钙粉是利用鄂西地区方解石矿资源,选择适当分散剂经

第一作者简介 李 珍,女,1963年生,硕士,讲师,现从事矿物材料研究与教学工作。

收稿日期 1998-12-28, 改回日期 1999-01-25

高效研磨剥片机生产<sup>[2]</sup>,其物理性能见表1。从表1可以看出,该试验样品的粒度分布合理,不含过粗粒子( $>10\mu\text{m}$ 超细重质粒子)和过细粒子。样品白度也相当高。具有超纯、超细、超白特征。

表1 鄂西超细重质碳酸钙粉的质量

Table 1 The quality of superfine heavy calcium carbonate from West Hubei

化学成分(%)		白度 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒度分布(%)			
CaCO <sub>3</sub>	TFe			-10 $\mu\text{m}$	-5 $\mu\text{m}$	-2 $\mu\text{m}$	-1 $\mu\text{m}$
$\geq 98$	$\leq 0.1$	$>92$	0.96	100	$>98$	$\geq 90$	$\geq 53$

### 3 表面改性试验及评价

#### 3.1 改性方法及改性剂选择

试验采用表面化学包覆方法<sup>[3]</sup>的两种改性方式:湿法包覆和干法包覆。湿法包覆是在样品中加入一定量的改性剂,按一定的固液比充分搅拌,使改性剂均匀地覆盖于样品表面。干法包覆是把样品与改性剂放入高速混合搅拌机中,按一定的时间和温度搅拌,使改性剂均匀地覆盖于样品表面。

非金属材料表面改性往往根据特定的应用背景和应用领域进行,不同的矿物或同一矿物用于不同领域,选用的表面改性剂可能有所不同,表面改性剂的选择只有兼顾矿物性质和应用目的这两方面,才能使改性的效果与作用达到最佳。偶联剂是具有两性结构的物质,按其化学结构分为硅烷类、金酯类等几种,其分子中的一部分基团可与粉体表面的各种官能团反应,形成强有力的化学键合,另一部分基团可与有机高聚物发生化学反应或物理缠绕,从而将两种性质差异很大的材料牢固地结合起来,使无机填料和有机高分子之间产生具有特殊功能的“分子桥”,改善了复合材料的综合性能,特别是抗张强度、冲击强度、弯曲强度等。据此,笔者选择两种液态改性剂:金属酯类偶联剂(JZ)和硅烷偶联剂(GW)。

#### 3.2 改性条件

笔者分别进行四组试验:① JZ 湿法包覆;② JZ 干法包覆;③ GW 湿法包覆;④ GW 干法包覆。每组改性实验采用相同条件进行多次实验,其重复性好。每组实验条件如下:

改性剂用量(%): 0.3、0.5、0.7、1.0、1.2、1.5;

改性温度: 25~80℃;

改性时间: 湿法包覆 30 分钟;干法包覆 15~25 分钟;

#### 3.3 改性效果评价

改性效果采用气浮法评价,即测定样品在水中搅拌静止澄清时,漂浮物占样品总量的比例,该比例称为活化率。活化率越高,改性效果越好。由每组改性效果(图1)可知,改性剂用量不同,改性效果不同,其与活化率基本呈正态分布关系。不同改性方式的改性效果亦不同,在用金属酯类偶联剂改性剂改性的样品中,干法(a)改性剂用量 0.7% 的活化率最高,为 98%;湿法(c)改性剂用量 0.5% 的活化率最高,为 90%。在用硅烷偶联剂改性剂改性的样品中,干法(b)改性剂用量 0.7% 的活化率最高,为 94%;湿法(d)改性剂用量 0.7% 的活化

率最高,为84%。

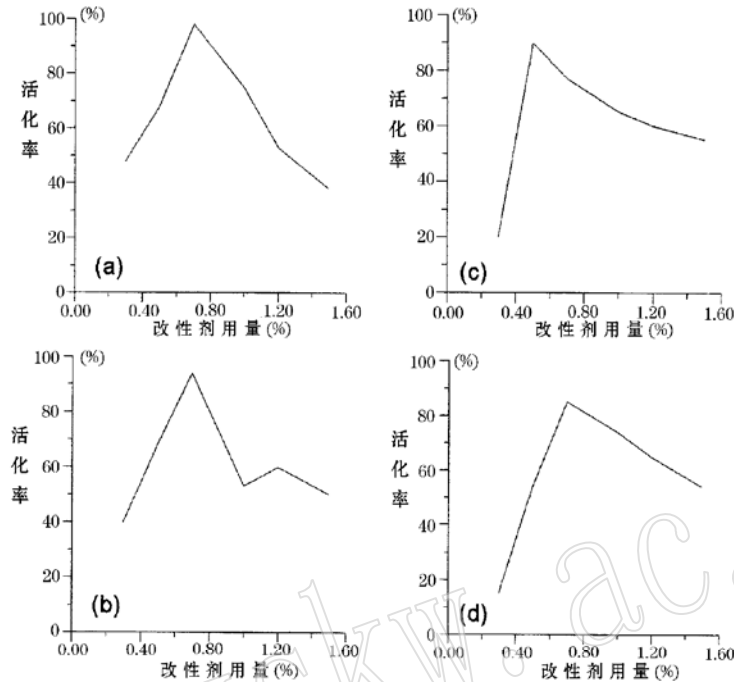


图1 改性剂用量与活化率关系曲线图

Fig. 1 Relationship between the dosage of modifying agent and active rate  
(a)—JZ干法; (b)—GW干法; (c)—JZ湿法; (d)—GW湿法

综上所述,同一种改性方式,金属酯类偶联剂的改性效果比硅烷偶联剂好;而用同一种改性剂,干法包覆(a、b)比湿法包覆(c、d)效果好。

### 3.4 改性产品性能评价

超细重质碳酸钙粉经金属酯类偶联剂和硅烷偶联剂表面改性,其白度、粒度等性能均有显著变化。

#### (1) 白度

改性前超细重质碳酸钙粉的白度为98.4%。与改性后对比(表2),改性剂的添加对粉体的白度有影响,其白度普遍有所降低。但相对而言,金属酯类偶联剂比硅烷偶联剂对超细重质碳酸钙粉白度的影响小,说明用金属酯类偶联剂比用硅烷偶联剂改性效果好。

#### (2) 粒度

改性前超细重质碳酸钙粉体的平均粒径为 $0.89\mu\text{m}$ ,改性后其平均粒径普遍增大(表3)。试验数据显示,干法包覆和湿法包覆对样品平均粒度的影响程度有差异,干法包覆对样品平均粒径增加的幅度相对要小些。即使同一种改性方式,在改性剂浓度不同时,改性样品平均粒径增大也不相同。试验表明,当湿法包覆改性金属酯类偶联剂和硅烷偶联剂用量为0.5%时,改性样品的平均粒径增加最小。而干法包覆改性金属酯类偶联剂和硅烷偶联剂用量为0.7%时,改性样品的平均粒径增加最小。通常要求在超细重质碳酸钙粉改性中,样品

平均粒径的改变越小越好。

表 2 改性超细重质碳酸钙粉白度的变化

Table 2 The variation of the whiteness of the modified superfine heavy calcium carbonate

改性方式	改性剂	改性剂用量(%)					
		0.3	0.5	0.7	1.0	1.2	1.5
		白度(%)					
湿法包覆	JZ	96.3	95.8	96.2	96.4	95.6	95.8
	GW	95.4	95.2	96.0	96.2	95.0	95.3
干法包覆	JZ	97.3	97.8	98.2	97.6	98.0	97.7
	GW	97.1	97.5	97.8	97.3	97.2	97.4

测试单位: 中国地质大学(武汉)材料系中心实验室。

表 3 改性超细重质碳酸钙粉平均粒径的变化

Table 3 The variation of the average grain size of the modified superfine heavy calcium carbonate

改性方式	改性剂	改性剂用量(%)					
		0.3	0.5	0.7	1.0	1.2	1.5
		平均粒径( $\mu\text{m}$ )					
湿法包覆	JZ	1.37	1.15	1.22	1.45	1.26	1.34
	GW	1.24	1.16	1.54	1.16	1.87	1.42
干法包覆	JZ	0.82	1.06	1.06	1.12	1.15	1.32
	GW	1.06	1.04	0.98	1.25	1.04	1.18

测试单位: 中国地质大学(武汉)材料系中心实验室。

### (3) 改性超细重质碳酸钙粉的红外光谱特征

通过上述的一系列试验和对比分析,笔者选择了 0.7% 浓度的金属酯类偶联剂为表面改性剂,在 25℃ 室温条件下,用干法包覆改性对样品进行约 20 分钟改性处理的较优方案。并对改性处理后的超细重质碳酸钙粉进行了红外光谱分析(图 2)。由图 2 可知,1600 $\text{cm}^{-1}$  左右的 1420 $\text{cm}^{-1}$ 、873 $\text{cm}^{-1}$ 、714 $\text{cm}^{-1}$  为方解石谱峰,样品在 1790 $\text{cm}^{-1}$ 、2870 $\text{cm}^{-1}$ 、2960 $\text{cm}^{-1}$  三处出现的吸收峰为金属酯吸收峰,表明超细重质碳酸钙粉微粒表面已覆盖了一层改性剂。

## 4 改性超细重质碳酸钙粉在聚丙烯中的应用试验

未改性超细重质碳酸钙粉微粉在塑料中只能起填充作用,且它的加入将降低塑料的抗张强度的力学性质。为了试验用经改性的超细重质碳酸钙粉填充到塑料中对塑料性能的影响,笔者将改性处理的超细重质碳酸钙粉按一定比例添加到聚丙烯<sup>[4]</sup>中,按图 3 成型工艺流程制成了聚丙烯复合塑料测试试件,并进行了性能测试,结果列于表 4。从表 4 可以看出:① 改性超细碳酸钙聚丙烯塑料的物理性能比未改性超细重质碳酸钙粉聚丙烯塑料的物理性能好;② 填充超细重质碳酸钙粉的聚丙烯塑料的性能除拉伸强度外,其它性能普遍提高;③ 金属酯类偶联剂改性超细重质碳酸钙粉聚丙烯塑料的性能比硅烷偶联剂改性超细重质碳酸钙粉聚丙烯塑料的性能好。

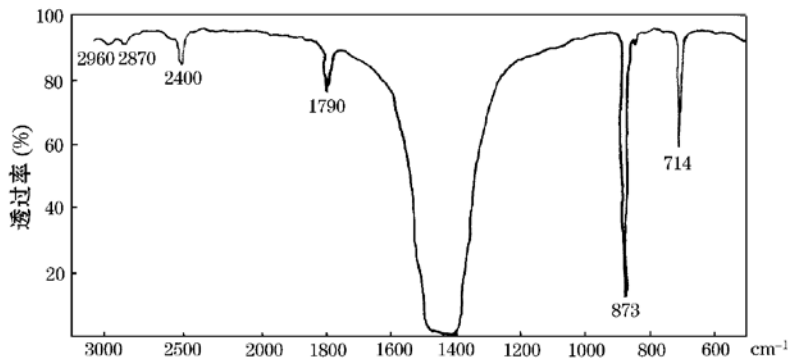


图 2 改性超细重质碳酸钙粉的红外光谱图

Fig. 2 The infrared spectrogram of the modified superfine heavy calcium carbonate

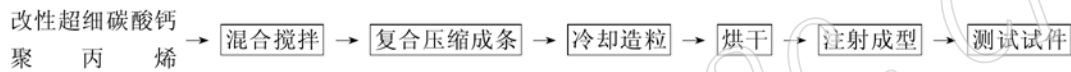


图 3 改性超细重质碳酸钙粉与聚丙烯复合成型工艺流程图

Fig. 3 The process chart of shaping and compounding of the modified superfine heavy calcium carbonate and polypropylene

表 4 纯聚丙烯塑料与复合聚丙烯塑料的性能

Table 4 The performance of the pure polypropylene and compound polypropylene plastics

测试试件	熔融指数 (g/10min)	悬臂梁冲击 J/M	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	热变形 (°C)
纯聚丙烯	2.1	42.5	48.4	34	52.4	65
未改性超细重质碳酸钙粉与聚丙烯复合	1.9	95.1	42.1	31	59.7	75
GW 改性超细重质碳酸钙粉与聚丙烯复合	2.2	111.4	43.4	52	62.0	76
JZ 改性超细重质碳酸钙粉与聚丙烯复合	2.6	123.6	44.0	62	60.2	83

测试单位：武汉石油化工研究所。

## 5 结束语

综上所述,对优质的超细重质碳酸钙粉进行表面改性处理后,可以大大改变超细重质碳酸钙粉的表面性能,使其在改进无机-有机复合材料—超细重质碳酸钙粉中的应用性能得到提高。同时,由于超细重质碳酸钙粉的价格比其它超细无机填料低,将其充填于聚丙烯中可以降低复合聚丙烯塑料的成本。鄂西地区有着十分丰富的方解石资源,质量优,易开采<sup>[5]</sup>,若经过适当工艺流程的超细粉碎和表面改性,就可以获得用于塑料的优质改性超细重质碳酸钙粉产品,满足我国目前塑料业对改性无机矿物填料的需求。

## 参 考 文 献

- 1 Haskin R W. Cal. Eckert. IM. March, 1987, (3): 54.
- 2 李 珍, 张 德等. 鄂西超细重质碳酸钙产品开发及在造纸涂料中的应用. 非金属矿, 1998, (6): 25.
- 3 郑水林. 粉体表面改性. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
- 4 郑晓降, 吕亚非. 塑料工业, 1992, (1): 21.
- 5 沈上越, 潘铁虹等. 鄂西超细重质碳酸钙产品开发应用研究. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 3(17): 204.

## Test Study on the Surface Modification of the Superfine Heavy Calcium Carbonate and Its Filling to Polypropylene Plastics

Li Zhen Shen Shangyue Wang Wenqi

(College of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

**Key words:** superfine heavy calcium carbonate; surface modification; functional filling; polypropylene; plastics

### Abstract

Through superfine pulverization and modification, heavy calcium carbonate powder, a kind of common filling agent, can be changed into superfine heavy calcium carbonate (SHCC) powder, which is a sort of function material with excellent properties. The authors collected SHCC from calcite mines of western Hubei. First, the authors tested different surface modification methods for SHCC, defined the types and dosages of modification agents, found out the conditions of modification and appraised the results of tests. In the modification process, the authors applied two kinds of surface chemical covering methods, i. e., dry method and wet method, to change the surface properties of the SHCC, and used metal ester coupling agent and silane finish as surface modification agents to perform the test according to different dosages of the agents under various conditions. In the final test, the SHCC was changed from lyophilic to lyophobic. The authors decided the better test plan for the surface modification of SHCC by comparing and appraising the whitenesses, grain sizes and infrared spectral features of the SHCC. At the second step, the authors filled a few kinds of modified SHCC powder which were treated with different surface modification agents into the polypropylene plastics, and then produced a few kinds of compound polypropylene plastics by means of the compound shaping skill. Through comparing the properties of different kinds of compound polypropylene plastics, the authors conclude that (1) the functions of compound polypropylene plastics filled with modified SHCC were better than those of polypropylene plastics not filled with modified SHCC except for tension intensity, and (2) the functions of polypropylene plastics filled with the SHCC which was modified by metal ester coupling agent are better than those of polypropylene plastics filled with the SHCC which was modified by silane finish.