

重质碳酸钙的表面改性及填充聚丙烯

张陶忠¹, 陈晓龙², 郝晓宇¹, 于福家²

(1. 山西紫金矿业有限公司, 山西 忻州 034000; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 这是一篇矿物材料领域的论文。采用钛酸酯偶联剂 JN-114 与铝酸酯偶联剂 DL-411 为改性剂, 采用干法改性对重质碳酸钙进行表面改性, 以活化指数和接触角为表征手段, 研究重质碳酸钙表面改性效果, 结合红外光谱对表面改性机理进行分析, 并对其填充聚丙烯 (PP) 复合材料进行研究。结果表明, JN-114 改性较佳工艺: 药剂用量 1.0%, 改性温度 70 °C, 改性时间 30 min, 改性重质碳酸钙活化指数 99.21%, 接触角 114.34°。DL-411 改性较佳工艺: 药剂用量 1.0%, 改性温度 90 °C, 改性时间 30 min, 改性重质碳酸钙活化指数 100.00%, 接触角 121.70°。红外光谱分析结果表明 JN-114 和 DL-411 二者均以化学吸附作用于重质碳酸钙表面上, 从而使得重质碳酸钙由亲水性变为疏水性。JN-114 与 DL-411 表面改性能够有效提高 PP 复合材料的冲击强度, 当添加量 20% 时, 复合材料冲击强度较大, 较纯 PP 分别提高了 38.87% 与 41.97%。

关键词: 矿物材料; 重质碳酸钙; 表面改性; 机理研究; 聚丙烯

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.022

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 06-0141-05

引用格式: 张陶忠, 陈晓龙, 郝晓宇, 等. 重质碳酸钙的表面改性及填充聚丙烯[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 141-145.

ZHANG Taozhong, CHEN Xiaolong, HAO Xiaoyu, et al. Surface modification of heavy calcium carbonate and its application in polypropylene[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 141-145.

重质碳酸钙, CaCO_3 , 其理论组成为 46.03%CaO 和 43.94% CO_2 , 密度 2.9 g/cm^3 , 以天然的方解石与大理石等矿物采用物理机械的方法将其粉碎而制成。由于其具有来源广、价格便宜、成分稳定、环保及白度高等优点使其被广泛应用于塑料、橡胶、油墨与涂料等领域^[1-3]。

而聚丙烯 (PP) 由于合成工艺简单、质量轻、耐腐蚀性好与较好的力学性能等优点, 因此被广泛用于化工设备、汽车、日用品材料与设备零件制造中^[4-5]。但由于纯 PP 存在冲击性能差, 特别是低温易开裂等缺点限制了 PP 在其他方面的应用。而通过矿物填料对 PP 进行填充改性, 能够更好地改善 PP 复合材料的尺寸稳定性、刚性、热稳定性及低温开裂等^[6-8]。

但由于重质碳酸钙表面自由能大, 易发生团

聚, 且其表面极性大, 属于亲水性, 而有机聚合物属于亲油性, 因此直接填充会因为两者相容性差, 自身团聚严重, 分散不均匀等问题影响复合材料性能, 因此有必要对其进行表面改性以改善其与有机聚合物的相容性。

因此本研究使用钛酸酯偶联剂 JN-114 和铝酸酯偶联剂 DL-411 对重质碳酸钙进行表面改性, 探讨重质碳酸钙干法改性的工艺实验条件及表面改性剂在重质碳酸钙表面的作用机理, 并将其填充到聚丙烯中, 以扩大其在聚丙烯材料中的应用。

1 实验原料、仪器和方法

1.1 主要原料及试剂

聚丙烯: K1008; 重质碳酸钙: 1250M; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 KH-570; 化学

收稿日期: 2022-06-30

作者简介: 张陶忠 (1993-), 男, 硕士, 主要从事矿物材料和选矿方面的研究。

纯；异丙基三（二辛基焦磷酸基）JN-114；化学纯。

1.2 仪器及设备

实验所用仪器和设备有：高速混合机：SHR-25A；双螺杆挤出机：SJSH-30；注塑机：SA600/150；冲击实验机：ZBC8151-B；接触角测定仪：XG-CAMB；傅里叶红外光谱仪，Nicolet380。

1.3 试样制备

1.3.1 重质碳酸钙表面改性处理

称取定量的重质碳酸钙加入到高速混合机中，将物料加热到实验温度后添加表面改性剂，反应一定时间后，停止搅拌得到表面改性的重质碳酸钙。

1.3.2 PP/重质碳酸钙复合材料制备

将按照比例称取 PP 粒料、重质碳酸钙、液体石蜡及加工助剂混合，然后将混合物混匀后加入到双螺杆挤出机进行熔融共混，挤出机温度设定为 165、170、180、185、190、190 和 180 °C，主螺杆转速 70 r/min。上述挤出粒料在 80 °C 温度下烘干 4 h 后注塑。

1.4 性能测试及结构表征

活化指数测定：称取 3 g 改性后的矿物填料干燥粉末，倒入盛有 200 mL 水的 250 mL 容量分液漏斗中，摇晃 100 次后将分液漏斗静置，等待漏斗中的水澄清后，将漏斗底部沉淀的物料取出，烘干称重后用公式（1）计算

$$H = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：H-活化指数；M₀-试样总质量，g；M₁-沉入分液漏斗底部的试样，g。

接触角测定：先利用压力机制取物料薄片，再将薄片置于载玻片上，利用软件拍摄功能将水珠滴在固体表面上的投影拍下来；然后利用测量仪上的软件测量出物料的接触角。

红外光谱测定：将改性前后的重质碳酸钙在干燥箱 80 °C 直至完全烘干，将其与光谱纯溴化钾在玛瑙研钵中充分研磨，压制成片后放入傅里叶红外光谱仪上进行红外光谱检测，样品频谱为 4 cm⁻¹，扫描次数为 64 次。

冲击强度：以 GB/T 1843—2008 单缺口悬臂冲击强度标准制备实验样条，V 字型缺口，缺口宽度为（2±0.2）mm，采用冲击实验机侧向冲击，摆锤为 11 J，冲击强度取 10 次测量结果平均值。

2 结果与讨论

2.1 改性工艺条件实验研究

2.1.1 表面改性剂用量的影响

为了确定 JN-114 与 DL-411 改性重质碳酸钙较适宜的用量，进行表面改性剂用量的单因素实验。在固定改性温度 90 °C，改性时间 45 min 条件下，考查表面活性剂用量分别为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 对改性效果的影响。图 1（a）（b）分别为 JN-114 与 DL-411 用量对重质碳酸钙活化指数与接触角的影响。

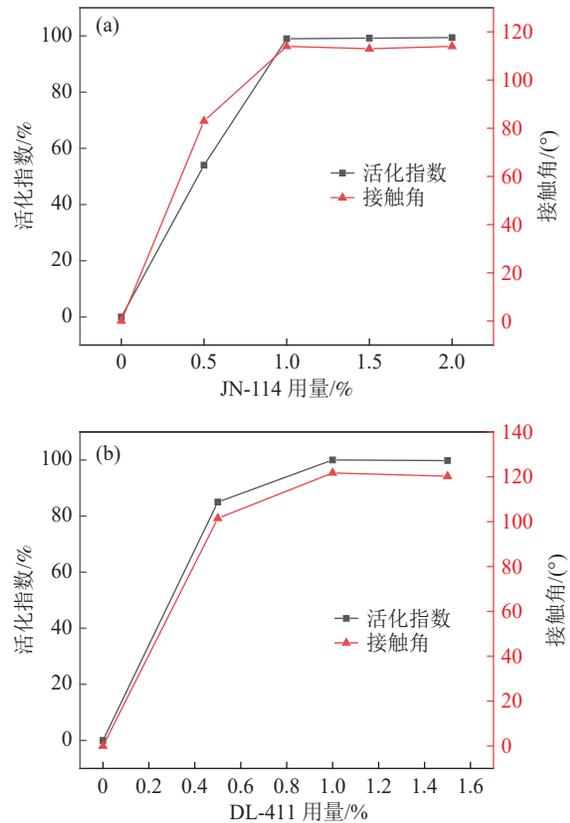


图 1 改性剂用量对重质碳酸钙接触角和活化指数的影响

Fig.1 Effect of modifier dosage on contact angle and activation index of heavy calcium carbonate:

由图 1 可知，未经表面改性的重质碳酸钙表现出很强的极性和亲水性，能够被水浸润，由于在水中所受的重力大于与分散介质的相界面作用力，重质碳酸钙会发生沉降。随着表面改性剂 JN-114 与 DL-411 的作用，重质碳酸钙活化指数与接触角都随着用量的增大表现为先增大后趋于不变。当用量为 1.0% 时，JN-114 改性重质碳酸钙活化指数达到 99.21%，接触角大小为 114.34°，DL-

411 改性重质碳酸钙活化指数为 100%，接触角大小为 121.70°。再增大改性剂用量，活化指数与接触角大小不再变化。出现上述变化的原因为：表面改性剂用量较低 (<1%) 时，没有足量的药剂与重质碳酸钙充分接触，重质碳酸钙表面部分还表现出较强的极性和亲水性，大部分重质碳酸钙沉入水中，故活化指数较小；当药剂用量达到 1% 时，改性效果较好，表明此时重质碳酸钙表面被药剂完全包覆；继续增加药剂用量变为多层包覆，改性作用不再明显，因此接触角和活化指数变化不大，故取表面改性剂 JN-114 与 DL-411 较佳用量均为 1.0%。

2.1.2 改性时间的影响

为了确定 JN-114 与 DL-411 改性重质碳酸钙较佳的改性时间，进行了改性时间的单因素实验。在固定药剂用量为 1.0%，改性温度为 90 °C 条件下，考查改性时间为 15、30、45 和 60 min 对改性效果的影响。图 2 (c) (d) 分别为改性时间对重质碳酸钙活化指数与接触角的影响。

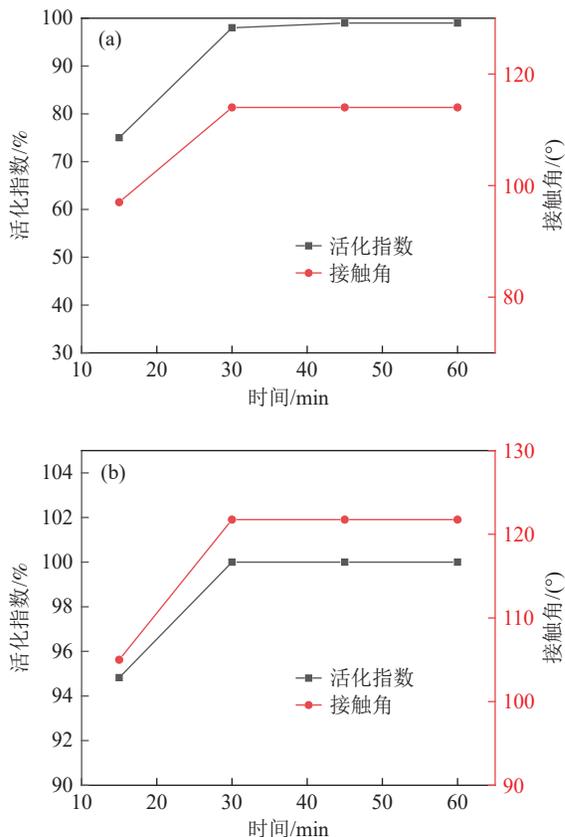


图 2 改性时间对重质碳酸钙接触角和活化指数的影响：c-JN-114; d-DL-411

Fig.2 Effect of modification time on contact angle and activation index of heavy calcium carbonate: c-JN-114; d-DL-411

由图 2 可知，随着改性时间的延长，重质碳酸钙活化指数与接触角都是先增大后趋于不变。在改性时间为 30 min 时，JN-114 与 DL-411 改性效果较佳，接触角分别达到 114.34°与 121.70°，活化指数达到 99.21%与 100%，再延长改性时间活化指数与接触角几乎不变。这是由于改性时间较短时，药剂与重质碳酸钙的反应时间短，碰撞接触的概率小，无法将颗粒表面完全包覆；随着改性时间的延长，药剂能够与颗粒表面充分反应接触，改性效果变好；继续延长改性时间，机械力作用使重质碳酸钙表面上的表面改性剂发生脱落与重新碰撞的概率相当，改性作用不再明显，因此接触角和活化指数变化不大，故取表面改性剂 JN-114 与 DL-411 取改性时间为 30 min。

2.1.3 改性温度的影响

为了确定 JN-114 与 DL-411 改性重质碳酸钙较适宜的改性温度，进行改性温度的单因素实验。固定药剂用量为 1.0%，改性时间 30 min 条件下，改性温度为 30、50、70、90 与 100 °C 对改性效果的影响。图 3 (e) (f) 分别为 JN-114 与 DL-411 改性温度对重质碳酸钙活化指数与接触角的影响。

由图 3 可知，随着改性温度的升高，重质碳酸钙活化指数与接触角都是先增大后趋于不变。当改性温度较低时，JN-114 与 DL-411 无法溶化分散，改性作用较弱；随着改性温度的升高，药剂与重质碳酸钙反应活性得到提高，其反应速度加快，在颗粒表面的吸附量增多，因此改性效果增强。从图 3 (e) 中可知，JN-114 改性在改性温度 70 °C 时，接触角达到 114.34°，活化指数达到 99.21%，再升高温度活化指数与接触角几乎不变。从图 3 (f) 中可知，DL-411 改性在改性温度 90 °C 时，接触角达到 121.70°，活化指数达到 100%，再升高温度活化指数与接触角几乎不变。故 JN-114 与 DL-411 改性重质碳酸钙温度分别取 70 与 90 °C。

2.2 改性重质碳酸钙红外光谱分析

图 4 为重质碳酸钙表面改性前后的红外光谱，曲线 (a) 为未改性重质碳酸钙的红外光谱，3 476 cm^{-1} 为重质碳酸钙表面与水形成的羟基产生的伸缩振动峰，1 436 cm^{-1} 为重质碳酸钙的 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动峰，880、729 和 713 cm^{-1} 分别为 CO_3^{2-} 面内与面外弯曲振动吸收峰，对比发现，曲线 (b) 为 DL-411 改性重质碳酸钙的红外光谱，DL-411 改性重质碳酸钙在 2 916 与 2 849 cm^{-1} 生成

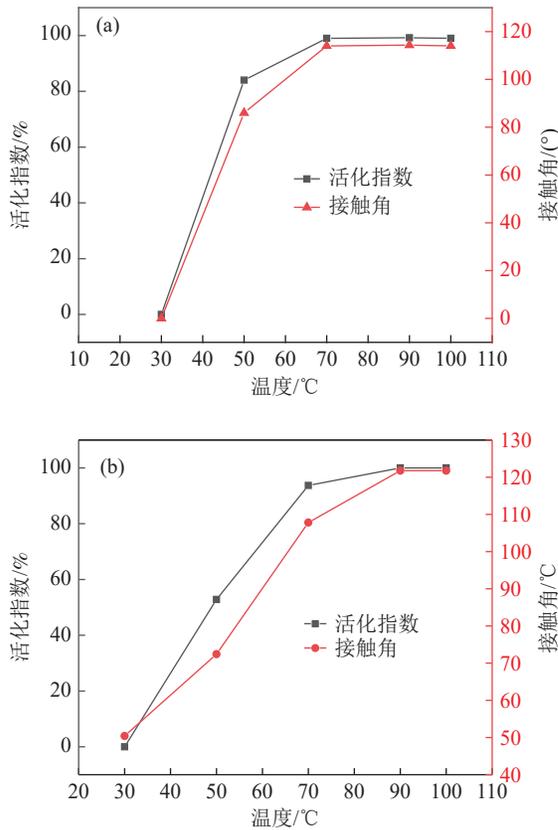


图3 改性温度对重质碳酸钙接触角和活化指数的影响: e-JN-114; f-DL411

Fig.3 Effect of modification temperature on contact angle and activation index of heavy calcium carbonate: e-JN-114; f-DL411

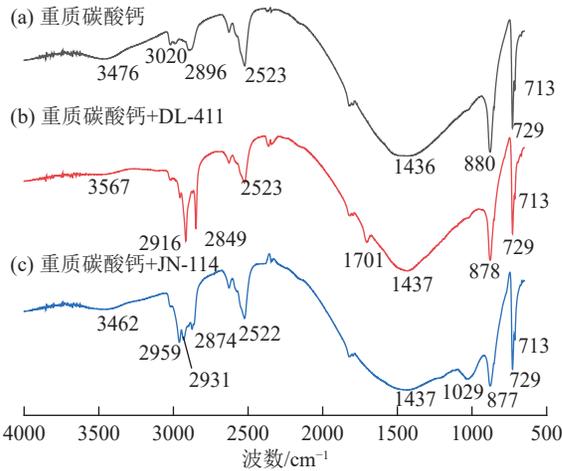


图4 重质碳酸钙改性前后红外光谱

Fig.4 Infrared absorption spectra of unactivated and activated heavy Calcium carbonate

了CH₃与CH₂的伸缩振动吸收峰,此外在1701 cm⁻¹出现羧基的C=O的伸缩振动吸收峰,原有的3476cm⁻¹处的特征峰移动到3567 cm⁻¹处,且3567 cm⁻¹羟基产生的伸缩振动峰强度明显减小,

重质碳酸钙由亲水性变为亲油性,其他特征峰也略有移动;曲线(c)为JN-114改性重质碳酸钙的红外光谱,JN-114改性重质碳酸钙在2931与2874 cm⁻¹生成了CH₃与CH₂的伸缩振动吸收峰,此外在1029 cm⁻¹出现P-O-C的反对称伸缩振动吸收峰,原有的3476 cm⁻¹处的特征峰移动到3462 cm⁻¹处,其他特征峰也略有移动,这些变化说明DL-411和JN-114与重质碳酸钙表面发生了化学吸附。

2.3 改性重质碳酸钙对PP复合材料冲击强度影响

图5为重质碳酸钙的添加量和表面改性对复合材料悬臂梁缺口冲击强度的影响。从图中可以看出,随着重质碳酸钙添加量的增加,复合材料冲击强度都是先上升后下降。而JN-114与DL-411改性较未改性重质碳酸钙填充PP复合材料冲击强度有较大幅度提高。当重质碳酸钙添加量20%时,PP/重质碳酸钙体系、PP/(JN-114)重质碳酸钙体系与PP/(DL-411)重质碳酸钙体系复合材料冲击强度达到较佳值,分别为4.64、4.93和5.04 kJ/m²,比纯PP(3.55 kJ/m²)分别提高了30.7%、38.87%和41.97%。当重质碳酸钙添加量40%时,其冲击强度分别下降到4.43、4.63和4.55 kJ/m²,但较纯PP冲击强度还是提高了24.79%、30.42%和28.17%。

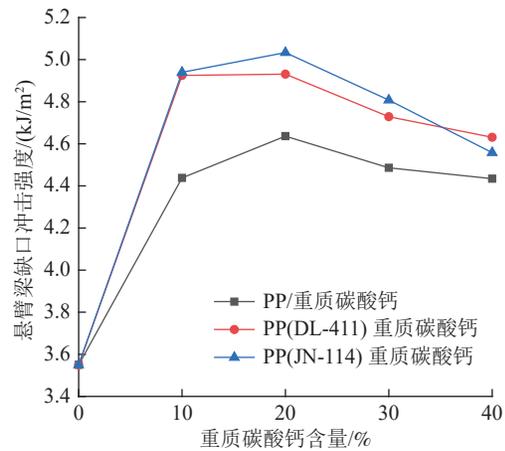


图5 重质碳酸钙添加量与表面改性对V型缺口冲击强度的影响

Fig.5 Effect of calcium carbonate content and surface modification on V-shape notched impact strength

3 结论

(1) 钛酸酯偶联剂JN-114在重质碳酸钙表面发生化学吸附,其干法改性重质碳酸钙较佳条件为:JN-114用量1.0%,改性温度70℃,改性

时间 30 min。此条件下改性重质碳酸钙接触角达到 114.34°，活化指数达到 99.21%。

(2) 铝酸酯偶联剂 DL-411 在重质碳酸钙表面上发生化学吸附，其干法改性重质碳酸钙较佳条件为：DL-411 用量 1.0%，改性温度 90 °C，改性时间 30 min。此条件下改性重质碳酸钙接触角达到 121.70°，活化指数达到 100%。

(3) JN-114 和 DL-411 表面改性能够有效提高 PP 复合材料的冲击强度，当添加量 20% 时，复合材料冲击强度较大，较纯 PP 分别提高了 38.87% 与 41.97%。

参考文献：

- [1] 胡盛, 高雪, 洪颖, 等. 咸丰重质碳酸钙的干法改性研究[J]. 矿产综合利用, 2021, 42(3):176-179+175.
HU S, GAO X, HONG Y, et al. Study on dry modification of heavy calcium carbonate from Xianfeng, Shandong[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021, 42(3):176-179+175.
- [2] 任晓玲, 骆振福, 吴成宝. 重质碳酸钙的表面改性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2011, 40(2):269-272+304.
REN X L, LUO Z F, WU C B. Study of the surface modification of heavy calcium carbonate[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2011, 40(2):269-272+304.

[3] Yang K, Yang Q, Li G, et al. Mechanical properties and morphologies of polypropylene with different sizes of calcium carbonate particles[J]. Polymer Composites, 2010, 27(4): 443-450.

[4] 洪定一. 聚丙烯——原理、工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011.

HONG D Y. Polypropylene--principle, process and technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2011.

[5] Ana M Díez-Pascual, Mohammed Naffakh, Carlos Marco, et al. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2014, 18(2):62-80.

[6] 王千. 改性重质碳酸钙及其在聚丙烯中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.

WANG Q. Modified heavy calcium carbonate and its application in polypropylene[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology. 2015.

[7] 张青, 黄传荣, 毕舒. 亚微米重质碳酸钙表面改性及填充聚丙烯塑料研究[J]. 塑料工业, 2006(S1):118-120.

ZHANG Q, HUANG C R, BI S. Research on surface modification of sub-micron heavy CaCO₃ and application to filling of PP composite[J]. China Plastics Industry, 2006(S1):118-120.

[8] 杨坤. 无机刚性粒子及其级配共混增强增韧聚丙烯的研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.

YANG K. Study on polypropylene toughened and reinforced by inorganic single-filler and hybrid filler[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.

Surface Modification of Heavy Calcium Carbonate and its Application in Polypropylene

ZHANG Taozhong¹, CHEN Xiaolong², HAO Xiaoyu¹, YU Fujia²

(1. Shanxi Zijin Mining Group company limited, Xinzhou 034000, Shanxi, China; 2. College of Resource and Civil Engineer, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. While titanate coupling agent JN-114 and aluminate coupling agent DL-411 were used as modifiers, the surface of heavy calcium carbonate was modified by dry method. The effect of surface modification on heavy calcium carbonate was studied by means of activation index and contact angle. The mechanism of surface modification was analyzed with infrared spectrum analysis, and its filled PP composite was studied. The results show that the best modification process of JN-114 is as follows: reagent dosage 1.0%, modification temperature 70 °C, modification time 30 min, modified heavy calcium carbonate activation index 99.21%, contact angle 114.34°. DL-411 modification best process: reagent dosage 1.0%, modification temperature 90 °C, modification time 30 min, modified heavy calcium carbonate activation index 100.00%, contact angle 121.70°. Infrared spectrum analysis showed that JN-114 and DL-411 both acted on the surface of heavy calcium carbonate by chemical adsorption, heavy calcium carbonate changed from hydrophobicity into hydrophobicity. The surface modification of JN-114 and DL-411 can effectively improve the impact strength of PP composite. When the modified heavy calcium carbonate filling content is 20%, the impact strength of the composite reaches the best, which is 38.87% and 41.97% higher than that of pure PP, respectively.

Keywords: Mineral materials; Heavy calcium carbonate; Surface modification; Mechanism research; Polypropylene