



采用混合改性剂改性超细碳酸钙塑料填料

段 好^a, 王燕民^{a, b}, 潘志东^{a, b}

(华南理工大学 a. 材料科学与工程学院, b. 特种功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:采用油酸-马来酸酐混合改性剂干法改性可用于塑料填料的超细 CaCO_3 粉体,借助拉曼光谱、差热分析、比表面积、粒度分布和流变性等分析手段,对不同改性情况下的 CaCO_3 颗粒表面进行表征。利用万能材料实验机和色差计对填充了改性前后 CaCO_3 粉体的聚乙烯塑料进行力学性能和物理性能测试分析。结果表明:油酸-马来酸酐混合改性剂通过干法改性可以物理吸附在 CaCO_3 颗粒的表面,使得 CaCO_3 粉体的比表面积增大,颗粒表面能、界面张力大大降低并表现出较好的亲油疏水性,制成的石蜡- CaCO_3 悬浮液的表现黏度大大下降;还可以使聚乙烯塑料具有较好的力学性能,同时聚乙烯塑料具有较高的白度。

关键词:超细粉体;填料;表面改性;混合改性剂

中图分类号:TB321, TQ170.4

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2011)04-0045-06

Surface Modification of Ultrafine Calcium Carbonate Powders as Plastic Fillers with Co-modifier

Duan Hao^a, Wang Yanmin^{a, b}, Pan Zhidong^{a, b}

(a. School of Materials Science and Engineering, b. Key Laboratory of Specially Functional Materials under Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The ultrafine powders of calcium carbonate (CaCO_3) was modified with a co-modifier of oleic acid and maleic anhydride in a high intensive stirrer. The surface structures of prepared samples were characterized by various methods like Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, specific surface area, particles size distribution and rheology. The results indicated that there existed a physical adsorption of modifiers on the surface of CaCO_3 particles. The surface free energies and polar components of the particles modified with the co-modifier were lower than those of the unmodified CaCO_3 particles. The CaCO_3 particles modified with the co-modifier appeared hydrophobic and lipophilic. The rheological behavior of the suspensions composed of the unmodified and modified CaCO_3 with paraffin was compared. The results showed that the apparent viscosity of the suspension with the modified CaCO_3 powders was lower than that of the suspension with

unmodified CaCO_3 powders. A polyethylene plastic filled by CaCO_3 powder modified with the co-modifier could had a higher whiteness and better mechanical properties.

Key words: ultrafine powders; filler; surface modification; co-modifier

在聚合物(如塑料)工业生产中所使用的活性碳酸钙(CaCO_3)粉体,主要是通过单一的硬脂酸及其盐、表面活性剂或偶联剂^[1-3]的吸附、表面涂覆和表面化学键合^[4-6]来实现表面有机化改性。但是,采用油酸和马来酸酐制备成混合改性剂对超细 CaCO_3 粉体进行干法表面改性的研究相对较少,相关基础研究更鲜有报道。油酸是一种不饱和脂肪酸,其亲水亲油平衡(HLB)值小于4,是一种不溶于水的表面活性剂。油酸的不饱和双键能参与基体聚合,具有亲油特性,羧基则具有亲水特性^[7]。马来酸酐也是一种常用改性剂,其自身引入的羧基、羟基、双键等活性基团还可以和有机聚合物上的官能基团进行有效的化学键合^[8]。

本文中采用油酸与马来酸酐的混合改性剂对可用于塑料填料的超细 CaCO_3 粉体进行干法改性,分析改性前后颗粒的粒度分布、表面组成、润湿性以及表面能,并讨论表面改性对 CaCO_3 -石蜡悬浮液的流变性行为的影响,考察改性前后超细 CaCO_3 粉体填入聚乙烯塑料的力学性能和白度。

1 实验部分

1.1 CaCO_3 粉体和试剂

实验用 CaCO_3 粉体原料为广东省连州市华丰化工科技有限公司提供的细度为 $d_{98} \leq 10 \mu\text{m}$ 的碳酸钙粉料。表面改性剂分别为马来酸酐(顺丁烯二酸酐(MAH)),分析纯,分子式为 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$;油酸,分析纯,分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$,天津科密欧化学试剂有限公司;液态石蜡,化学纯,上海强顺化学试剂有限公司。

1.2 实验设备

实验用改性设备为 RT-04 型干式高速搅拌粉碎机(台湾荣聪铁公司),在 25 000 r/min 的转速下,高速搅拌叶片转动造成冲击、剪切和摩擦力、变向气旋涡流等作用,使粉体颗粒与化学改性剂进行充分分散并提高两者的有效接触和碰撞几率,达到颗粒表面改性

收稿日期:2010-12-02,修回日期:2011-01-25。

第一作者简介:段好(1985-),男,硕士研究生,主要从事超细粉体制备与改性研究工作。E-mail: shakspacedh@126.com。

通信作者:王燕民(1956-),男,博士,教授,博士研究生导师。主要从事纳米材料颗粒制备与表征的研究。E-mail: wangym@scut.edu.cn。

的效果。采用双螺杆挤出机(德国热电卡尔斯鲁赫有限公司)使 CaCO_3 粉体与聚乙烯混炼并挤出。再经 KSH-R-100T 型自动快速热压成型机(东莞市科盛实业有限公司)注射成型,制成塑料样品。

1.3 实验过程

马来酸酐-油酸混合改性剂最佳混合配比是通过对 CaCO_3 粉料的改性优化设计实验来预先确定的。改性实验的过程为:先分别称取一定量的某一种改性剂(如马来酸酐、油酸或马来酸酐-油酸混合改性剂),并放入 5 mL 的无水乙醇中,配成溶剂,再分别将 100 g 的 CaCO_3 粉料与某一改性剂进行充分混合制成混合物,将混合物装入分散搅拌机的搅拌室,上盖后,充分搅拌约 30 s,无水乙醇气化后在盖子处冷凝与样品分离,取样干燥保存。

为了考察改性前后的 CaCO_3 粉料填入对聚乙烯塑料力学性能和白度的影响,先将 120 g 改性前后的 CaCO_3 粉料与 800 g 高分子母料充分混合,配成填充 CaCO_3 粉料质量分数为 13% 的复合材料,再通过双螺杆挤出和注射成型获得不同的塑料样品。

1.4 分析表征

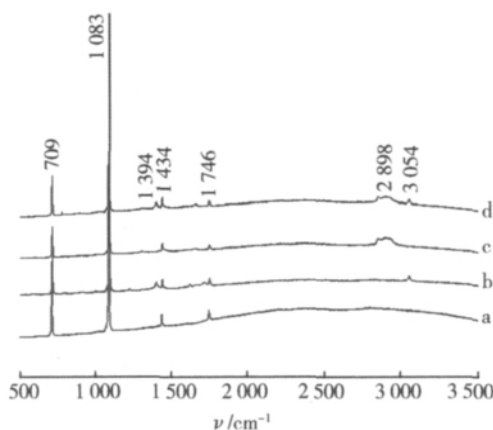
使用显微激光拉曼光谱仪(LabRAM Aramis 型,法国 HJY 公司)表征 CaCO_3 颗粒表面的拉曼光谱变化。使用同步热分析仪(STA449C-3-MFC-G 型,德国耐驰仪器制造有限公司)表征改性前后 CaCO_3 粉体的热分解行为。使用激光粒度仪(BT-9300S 型,丹东市百特仪器有限公司)测量改性前后的 CaCO_3 颗粒粒度分布,用比表面积分析仪(FlowSorb -2310 型,美国 Micromeritics 仪器公司)通过粉体对氮气的吸附情况分析改性前后的 CaCO_3 粉体的比表面积。利用表面接触角分析仪(OCA15 型,德国 DATAPHYSICS 公司)对接触角测定:将 CaCO_3 粉末压成表面较为平整光滑的圆片,采用表面接触角分析仪测定水和二碘甲烷液滴在粉体压片表面的接触角。以液体石蜡为溶剂,边搅拌边加入 CaCO_3 粉体,搅拌 30 min 后,再超声分散 30 min,在室温条件下制得 CaCO_3 质量分数为 30% 的 CaCO_3 -石蜡悬浮体系,并采用黏度计(DV-Pro 型,美国 Brookfield 公司)进行流变行为研究。采用万能材料试验机(5500R 型,美国 Instron 公司)对制成的塑料样品进行力学性能的研究。使用色差仪(X-Rite8000 型,美国 X-Rite 公司)测量塑料样品的白度。

2 结果与分析

2.1 光谱分析

图 1 是未改性和不同改性剂改性 CaCO_3 粉体的拉曼光谱图。从图 1(a)中可见:未改性 CaCO_3 粉体的拉曼光谱图是只有一个在 $1\,083\text{ cm}^{-1}$ 的强峰,一个在

709 cm^{-1} 的次强峰和两个在 $1\,434$ 、 $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 的微弱峰。而图 1(b)明显地给出了位于 $1\,394$ 、 $3\,054\text{ cm}^{-1}$ 的两个峰,即马来酸酐的特征峰。由此可知:马来酸酐可能物理吸附在 CaCO_3 的颗粒表面。而油酸中的 C—H 的伸缩振动频率在 $(2\,890 \pm 10)\text{ cm}^{-1}$ 处,卤素、羧基、硝基都能使其邻近的 C—H 基团频率增加。图 1(c)中 $2\,898\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰证明了油酸已经粘附在 CaCO_3 的颗粒表面。从图 1(d)可见,马来酸酐和油酸的特征峰均有出现,这说明通过有效地搅拌可使 CaCO_3 的颗粒表面同时粘附上马来酸酐和油酸,以达到对 CaCO_3 的颗粒表面进行改性的效果。



(a) 未改性 CaCO_3 ; (b) MAH 改性 CaCO_3 ; (c) 油酸改性 CaCO_3 ;
(d) 油酸-MAH 混合改性剂改性 CaCO_3 。

图 1 改性前后 CaCO_3 颗粒的拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of CaCO_3 particles before and after modification

2.2 热分解行为

图 2 和图 3 分别为未改性和使用油酸-马来酸酐混合改性剂(质量分数为 2.0%)改性后的 CaCO_3 粉体的热失重(TG)和热失重微分(DTG)曲线。由图 2 可见:在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,改性前后 CaCO_3 粉体失重情况一致,失重率约为 1.10%,这是因为粒子表面有吸附水存在。在 $180\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,未经改性和经混合改性剂改性后 CaCO_3 粉体的失重率分别约为 3.00%和

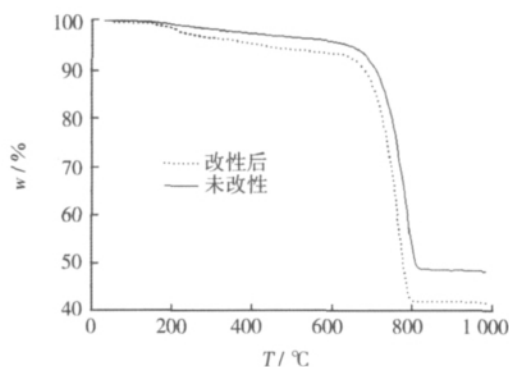


图 2 混合改性剂改性前后 CaCO_3 颗粒的热失重曲线

Fig.2 TG curves of CaCO_3 particles before and after surface modification with mixture of oleic acid and MAH

5.46%。这说明经混合改性剂改性后 CaCO_3 粉体的失重率较大是由于除了粒子表面的羟基减少外,还有油酸和马来酸酐的热分解所致。当温度超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CaCO_3 开始发生急剧热分解反应,生成固体 CaO 和气体 CO_2 。当温度达到 $775\text{ }^\circ\text{C}$ 附近时,改性 CaCO_3 基本分解完全,总失重率为 57.91%,而未改性 CaCO_3 至 $790\text{ }^\circ\text{C}$ 才分解完全,总失重率为 46.43%。改性前后 CaCO_3 粉体的热失重率相差 11.48%,这有可能由于油酸和马来酸酐的改性,使得 CaCO_3 粉体团聚体有效分散为微细粒径的颗粒,促进了改性后 CaCO_3 微细颗粒的热分解,并降低了改性后样品热分解的温度。

从图 3 可以看出:未改性和改性 CaCO_3 粉体在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的 DTG 曲线变化很小,在 $650\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现了强的失重速率峰。而改性 CaCO_3 在 $180\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现一个较小的失重速率峰,这可能是由于颗粒表面吸附的改性剂在一定温度下骤然发生燃烧所致,同时,图 2 也出现了这一现象。另外,马来酸酐的沸点大约是 $202\text{ }^\circ\text{C}$,油酸的沸点大约为 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 $180\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现的较小失重峰还说明马来酸酐和油酸在 CaCO_3 颗粒表面的吸附为物理吸附,因为新的化学键生成将会提高改性剂在颗粒表面的分解温度。

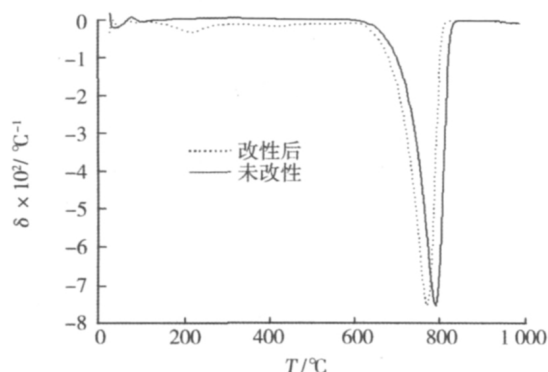


图 3 混合改性剂改性前后 CaCO_3 颗粒的热失重微分曲线

Fig. 3 DTG curves of CaCO_3 particles before and after surface modification with mixture of oleic acid and MAH

2.3 界面润湿性

图 4 和图 5 分别为水滴和二碘甲烷液滴在改性前后 CaCO_3 粉体压片表面的动态接触角示意图。由图 4 可知:水滴在未改性 CaCO_3 和混合改性剂改性 CaCO_3 粉体压片表面的润湿角变化速率从 10 s 后均达到一定值,约为 $0.53\text{ }(^{\circ})/\text{s}$ 。水滴在混合改性剂改性 CaCO_3 样品表面的润湿角均大于在未改性 CaCO_3 样品表面的润湿角,两者的差约为 40° 。另外,图 5 中二碘甲烷液滴在未改性 CaCO_3 和混合改性剂改性 CaCO_3 粉体压片表面的润湿角变化速率在 10 s 后为一定值,约为 $0.25\text{ }(^{\circ})/\text{s}$ 。二碘甲烷在混合改性剂改性 CaCO_3 样品表面的润湿角均小于在未改性 CaCO_3 样品表面的润湿角,两者的差约为 35° 。综上测试表明:

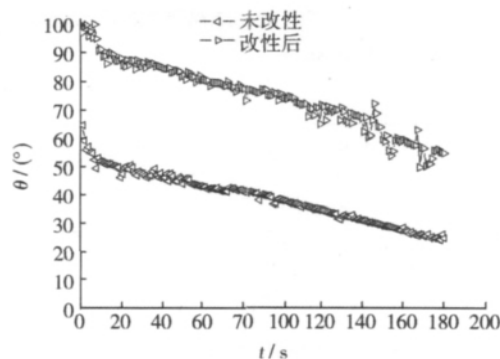


图 4 水滴在 CaCO_3 及其混合改性剂改性样品压片表面的动态接触角

Fig.4 Dynamic contact angle for water on palletized surfaces of CaCO_3 samples before and after modification with oleic acid and MAH

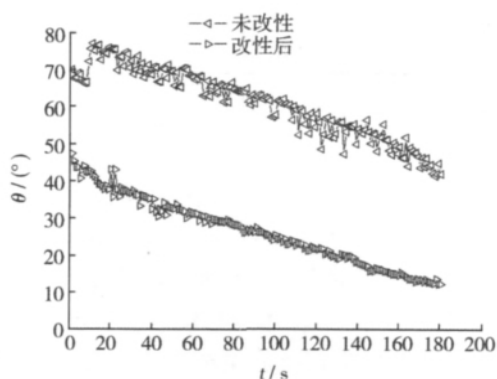


图 5 二碘甲烷在 CaCO_3 及其混合改性剂改性样品压片表面的动态接触角

Fig.5 Dynamic contact angle for methylene iodide on palletized surfaces of CaCO_3 samples before and after modification with oleic acid and MAH

未改性 CaCO_3 样品的颗粒表面呈亲水性,而油酸-马来酸酐混合改性剂改性的 CaCO_3 样品具有较强的亲油疏水性。

2.4 颗粒表面能

2.4.1 表面能计算

根据对粉体表面接触角的测定和计算,采用 Owens 二液法^[9]计算材料表面能:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P, \quad (1)$$

式中: γ_s 为表面能, mJ/m^2 ; γ_s^P 为色散力分量, mJ/m^2 ; γ_s^D 为极性力分量, mJ/m^2 。液体与固体之间的表面能和接触角有如下关系:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^D \gamma_L^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P \gamma_L^P)^{1/2}, \quad (2)$$

将实验测得水和二碘甲烷液滴在改性前后的 CaCO_3 粉体压片表面的接触角见表 1, 带入式 (1) 和 (2) 中, 可以计算出 CaCO_3 的表面能和表面分量值, 结果见表 2。由表 2 可知: 经混合改性剂改性后, CaCO_3 颗粒的表面能下降了 48.65%, 这表明混合改性剂较好地包覆在 CaCO_3 颗粒表面, 使其颗粒能有效地分散。另外, 粉体表面的极性分量值越小, 则疏水性越强^[10]。

表 1 水、二碘甲烷表面能及分量值和它们在改性前后 CaCO_3 粉体压片表面的接触角Tab.1 Surface free energy and its components of water and methylene iodide and their contact angles on surfaces of palletized CaCO_3 powders before and after modification

介质	$\gamma_L^P/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_L^D/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_L/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	γ_L^P/γ_L^D	$\theta_1/(\circ)$	$\theta_2/(\circ)$	$\theta_3/(\circ)$	$\theta_4/(\circ)$
水	51	21.8	72.8	2.36	0	15.5	51.9	91.7
二碘甲烷	0	50.8	50.8	0	76	17.9	48.6	63

注: γ_L 为液相表面能; γ_L^P 和 γ_L^D 分别为色散力和极性力分量; θ_1 、 θ_2 、 θ_3 和 θ_4 分别是水与二碘甲烷在未改性 CaCO_3 、马来酸酐、油酸及混合改性剂改性 CaCO_3 粉体压片表面的接触角。

表 2 改性前后 CaCO_3 粉体的表面能和色散及极性分量值Tab.2 Surface free energy, dispersive, polar components of CaCO_3 before and after surface modification

样品	$\gamma_s^P/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_s^D/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_s/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
未改性 CaCO_3	53.36	19.53	72.89
MAH 改性 CaCO_3	29.83	48.37	78.20
油酸改性 CaCO_3	19.11	35.05	54.16
油酸-MAH 混合改性剂改性 CaCO_3	10.58	26.85	37.43

注: γ_s 为固相表面能; γ_s^P 和 γ_s^D 分别为色散力和极性力分量。

表面改性使 CaCO_3 颗粒的极性分量值明显降低, 经混合改性剂改性后的 CaCO_3 颗粒极性分量值为 10.58 mJ/m^2 , 而未改性 CaCO_3 颗粒的极性分量值为 53.36 mJ/m^2 。极性分量降低, 表面能降低, 可以推知混合改性剂改性后 CaCO_3 粉体具有较强的疏水性。未改性 CaCO_3 粉体的颗粒表面能主要是由于颗粒表面的羟基引起的。同样, 马来酸酐改性的 CaCO_3 粉体的颗粒表面能比未改性的 CaCO_3 粉体的颗粒表面能还要高, 这是因为马来酸酐在 CaCO_3 颗粒表面水解产生了大量的羧基。相对而言, 马来酸酐改性的 CaCO_3 粉体的亲水性和亲油性最好, 油酸改性后的 CaCO_3 粉体表现出一定的疏水亲油性, 而马来酸酐-油酸改性的 CaCO_3 粉体具有较好的疏水亲油性。

2.4.2 吸附功和界面张力的计算

根据测得的水和二碘甲烷液滴在改性前后的 CaCO_3 粉体压片表面的接触角, 可根据式(3)、(4)计算固体对液体的吸附功 W_{ad} 和固液间的界面张力 γ_{SL} :

$$W_{ad} = (1 + \cos\theta)\gamma_L, \quad (3)$$

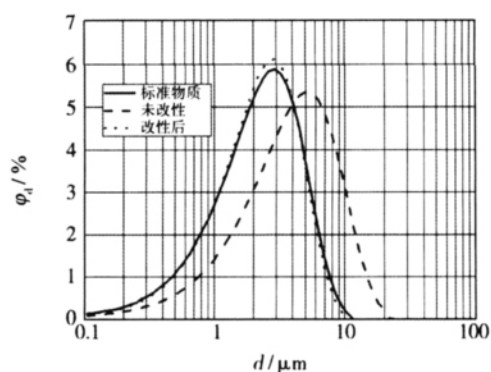
$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^D \gamma_L^D)^{1/2} - 2(\gamma_s^P \gamma_L^P)^{1/2}. \quad (4)$$

计算结果列于表 3 中。由表中数据可知: 改性后

CaCO_3 粉体的界面性质发生了不同程度的变化。经混合改性剂改性后, CaCO_3 粉体对水的吸附功分别下降了 51.48%, 而对二碘甲烷的吸附功分别增大了 17.07%, 这说明 CaCO_3 的疏水性增强。同时, 改性后 CaCO_3 粉体对液体的界面张力发生明显变化, 未改性 CaCO_3 粉体对水和二碘甲烷的界面张力分别为 0.09、60.60 mJ/m^2 , 而经混合改性剂改性后 CaCO_3 粉体对水和二碘甲烷的界面张力分别是 39.59、14.37 mJ/m^2 , 即经混合改性剂改性后, CaCO_3 粉体呈现出较好的疏水亲油性。

2.5 粒度分布与比表面积

图 6 是改性前后 CaCO_3 颗粒的粒度频率分布曲线。改性后的 CaCO_3 颗粒的粒度频率分布曲线基本与标样(通过分散剂和超声充分分散后的样品)的粒度频率分布曲线重合, 而未改性的 CaCO_3 颗粒的粒度频率分布曲线偏差较大。改性后 CaCO_3 的 $d_{50}=2.24 \mu\text{m}$, $d_{97}=6.39 \mu\text{m}$, 未改性 CaCO_3 的 $d_{50}=3.95 \mu\text{m}$, $d_{97}=13.09 \mu\text{m}$ 。在相同的频率分布范围内, 改性后 CaCO_3 颗粒的粒径

图 6 改性前后 CaCO_3 颗粒粒度分布Fig.6 Particle size distribution of CaCO_3 particles before and after surface modification表 3 改性前后 CaCO_3 粉体与水、二碘甲烷的吸附功和界面张力Tab.3 Adhesion work and interfacial tensions of CaCO_3 powders with water and methylene iodide

样品	$W_{ad}(w/s)/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$W_{ad}(m/s)/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_{SL}(w/s)/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_{SL}(m/s)/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
未改性	145.60	63.09	0.09	60.60
MAH 改性 CaCO_3	142.95	99.14	8.05	29.86
油酸改性 CaCO_3	117.72	84.39	9.24	20.57
混合改性 CaCO_3	70.64	73.86	39.59	14.37

注: w/s 代表水/固相; m/s 代表二碘甲烷/固相。

明显小于未改性 CaCO_3 颗粒的粒径,说明未改性 CaCO_3 颗粒仍存在团聚现象,经改性后其分散性得以明显改善。

通过样品对氮气的吸附测定,未改性 CaCO_3 粉体的比表面积为 $5.765 \text{ m}^2/\text{g}$,而由马来酸酐、油酸和混合改性剂分别改性的 CaCO_3 粉体的比表面积为 9.448 、 11.186 、 $10.738 \text{ m}^2/\text{g}$ 。未改性粉体中超微细颗粒由于表面极性较强、表面能较高,粒子之间极容易发生团聚,从而形成紧密团聚体,即使经过强烈搅拌,粒子之间仍是以团聚体的形式存在,难以分散,致使未经改性的 CaCO_3 粉料的比表面积较小;而不同改性剂改性的 CaCO_3 颗粒表面包覆了一层有机物质,降低了表面能,使得颗粒处于较为稳定分散状态,使改性后 CaCO_3 粉料的分散性大为改善,因而,其比表面积相对于未改性的 CaCO_3 粉体有所增大。不同改性剂改性的 CaCO_3 粉体的比表面积递增排序为:油酸、混合改性剂、马来酸酐。这说明油酸改性对 CaCO_3 粉体的分散起主要作用,这是由于油酸结构中有长碳链,起到空间位阻的效果,所以能获得较好的分散效果。

2.6 CaCO_3 -石蜡悬浮液的流变行为

图 7 是 CaCO_3 -石蜡悬浮液的流变特性曲线。从图可知: CaCO_3 -石蜡悬浮液呈现出假塑流型的流变行为。在剪切速率为 10 s^{-1} 时,未改性 CaCO_3 -石蜡悬浮液的流变特性曲线有一个较明显的转折点,这可归因于未改性 CaCO_3 颗粒表面能高且呈现疏油性,在液态石蜡中团聚较为严重,当剪切速率较低时,悬浮液体系中的团聚体难以解离,以致表观黏度较大;而当剪切速率高达一定值(10 s^{-1})后, CaCO_3 粉体中颗粒团聚体有了一定的解离,分散得到较大地改善,剪切应力随剪切速率的变化率降低。另外,经油酸-马来酸酐混合改性剂改性的 CaCO_3 -石蜡悬浮液的流变特性曲线也存在一个转折点,这可能是由于在低剪切速率时,混合改性剂改性的 CaCO_3 颗粒表面的油酸碳长链位阻效应起主要作用,使得呈润湿性较好的改性 CaCO_3 粉体(见图 5)在液体石蜡中得以均匀分散,呈

现出其剪切应力较低;而当剪切速率增加到一定值(30 s^{-1})时,呈现出较高剪切应力,这可能是由于油酸碳长链的位阻效应因被扰乱而减弱,则主要依靠马来酸酐的强亲油性使颗粒发生溶剂化现象。

CaCO_3 -石蜡悬浮液的表观黏度也可以间接地表现 CaCO_3 粉体中颗粒表面和液态石蜡间的润湿亲和作用。在相同温度下,若固-液间亲和作用强,则表观黏度较高;若亲和作用弱,则表观黏度较低。这种亲和作用是由颗粒表面极性和液体极性所决定的。因此,测量出悬浮液表观黏度便可考察粉体中颗粒表面改性的效果。图 8 为 CaCO_3 悬浮液黏度与剪切速率的关系。由图可知:当剪切速率上升时,未改性和改性 CaCO_3 悬浮液的表观黏度均降低,悬浮液显示出剪切稀化或剪切减薄行为。但是,在同一剪切速率下,各种改性剂改性后的 CaCO_3 粉体在悬浮液的表观黏度相比未改性 CaCO_3 粉体的悬浮液均有较大幅度地下降。因为未改性 CaCO_3 颗粒表面能高,有团聚现象且呈现强极性、亲水疏油性,其在非极性的液体石蜡中润湿性差,分散度低,易形成桥联和网状结构,则悬浮液的流动在颗粒附近受到阻力,因此,表观黏度较高。相反地,包覆一层表面改性剂的改性 CaCO_3 颗粒表面使表面能降低并呈现一定的亲油性,故在有机质(石蜡)中的润湿性较好,并能较稳定地分散,因此,悬浮液在流动时克服的阻力相对较小,表现出较低的表观黏度。还有,用马来酸酐、油酸和混合改性剂改性的 CaCO_3 粉体与石蜡的悬浮液表观黏度接近,说明油酸碳长链的位阻作用和马来酸酐的强亲油性结合综合决定了混合改性剂对 CaCO_3 粉体的改性效果。

以上结果说明油酸和马来酸酐各自在混合改性剂中具有不同的改性作用。油酸主要是靠碳长链的位阻效应提高 CaCO_3 粉体中颗粒的分散性,马来酸酐则是使 CaCO_3 颗粒表面由疏油性转为亲油性,并能在 CaCO_3 颗粒表面引入羧基、羟基、双键等活性基团,为 CaCO_3 粉体中颗粒表面的功能化提供基础条件。也正

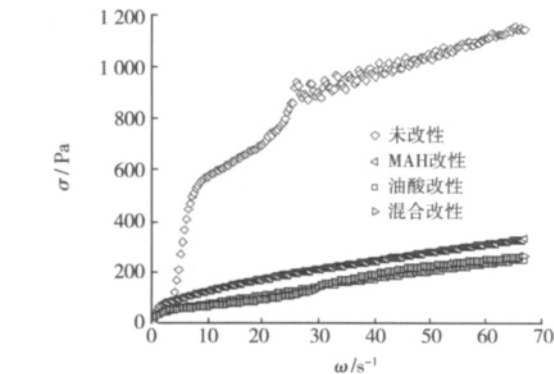


图 7 CaCO_3 悬浮液剪切应力与剪切速率的关系

Fig.7 Effect of shear rate on shear stress of CaCO_3 suspension

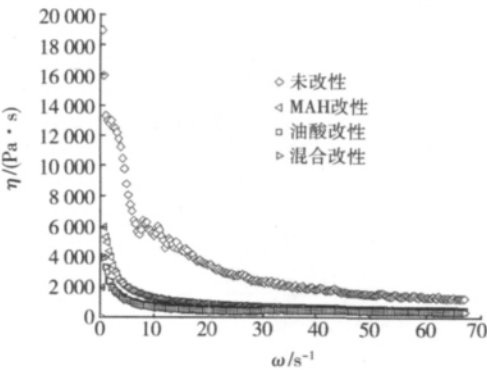


图 8 CaCO_3 悬浮液黏度与剪切速率的关系

Fig.8 Effect of shear rate on apparent viscosity of CaCO_3 suspension

是油酸和马来酸酐各自的作用,使得油酸-马来酸酐混合改性剂改性的 CaCO_3 粉体具有比单一油酸或马来酸酐改性的 CaCO_3 粉体更优越的综合表面性能。

2.7 聚乙烯塑料的力学性能和白度

表 4 给出改性前后 CaCO_3 粉体为填料的聚乙烯塑料的力学性能。综合来看:油酸-马来酸酐混合改性剂改性 CaCO_3 粉体填充的高分子拥有较好的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲应变和冲击性能,但是弯曲强度不是很高。这说明油酸-马来酸酐混合改性剂改性 CaCO_3 的粉体填入后有利于聚乙烯塑料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲应变和冲击性能的提高。

表 4 填入改性前后 CaCO_3 粉体的聚乙烯塑料力学性能

Tab.4 Mechanical property of polyethylene plastic filled by unmodified and modified CaCO_3

	σ_t/MPa	断裂伸长率/%	σ_f/MPa	$\varepsilon_f/\%$	冲击性能/J
未改性	26.00	29.00	21.56	7.24	1.26
马来酸酐	25.82	29.67	20.81	7.37	1.21
油酸	25.93	27.50	20.66	7.57	1.33
混合改性剂	28.13	29.93	20.92	7.54	1.40

表 5 给出了标样和各样品的白度值 W_H 。很明显,油酸-马来酸酐混合改性剂改性的 CaCO_3 粉体填入聚乙烯塑料后的较高白度值,为 78.14%。这说明油酸-马来酸酐混合改性剂改性的 CaCO_3 粉体与聚乙烯塑料混合后挤出注射成型过程的分散性和相容性都优于其他单一改性剂改性和未改性的 CaCO_3 粉体。

表 5 填入改性前后 CaCO_3 粉体的聚乙烯塑料白度

Tab.5 Whiteness of polyethylene plastic filled by unmodified and modified CaCO_3

	标样	未改性	马来酸酐	油酸	混合改性剂
$W_H/\%$	88.24	72.17	74.89	75.02	78.14

3 结论

1) 分别将油酸和马来酸酐按一定的比例配成混合改性剂加到超细 CaCO_3 粉体中,使用高速搅拌机

对 CaCO_3 粉体进行干式表面改性,在 CaCO_3 颗粒表面形成一层呈物理吸附形态的油酸-马来酸酐混合改性剂膜,可有效地改善 CaCO_3 粉体中颗粒的表面性能。

2) 不同改性剂改性的 CaCO_3 粉体的改性效果不同,其中以油酸-马来酸酐混合改性剂的改性效果最佳,这是由于改性后 CaCO_3 颗粒表面既有油酸的碳长链空间位阻效应,起到较好的分散效果,同时,马来酸酐的强亲油性而使得颗粒表面从疏油性变成了亲油性,从而表现出较好的综合表面改性效果。

3) 以油酸-马来酸酐混合改性剂改性 CaCO_3 粉体为填料有利于聚乙烯塑料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲应变和冲击性能的提高,获得较好的力学性能。另外,由于混合改性剂改性 CaCO_3 粉体具有较好的分散相容性,使得聚乙烯塑料具有较高的白度值。

参考文献 (References):

- [1] 曹建,曹学锋.表面活性剂在材料科学中的应用[J].表面活性剂工业,1997(3):33-36
- [2] 陈宏刚,项素云.偶联剂及其应用[J].塑料科技,1996(1):15-20
- [3] 蒋惠亮,殷福珊,邓丽,等.表面活性剂对超细碳酸钙的防团聚作用研究[J].无机盐工业,2006,38(10):36-38
- [4] 杨明山.纳米碳酸钙表面原位聚合包覆[J].材料工程,2008(10):21-24
- [5] 章正熙,华幼卿,陈建峰,等.纳米碳酸钙湿法表面改性的研究及其机理探讨[J].北京化工大学学报:自然科学版,2002,29(3):49-52
- [6] 赵丽娜,赵旭,任素霞,等.碳酸钙的原位合成及表面改性[J].物理化学学报,2009,25(1):47-52
- [7] 黄俊,邵林广.SBBR 工艺的现状与发展[J].重庆环境科学,2003,25(6):46-48
- [8] 章峻,包富荣,戴冬萍,等.马来酸酐(MAH)表面改性纳米碳酸钙粉体的制备及表面性能[J].无机化学报,2007,23(5):822-826
- [9] BRIGGS D, RANCE D, KENDALL C. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment[J]. Polymer, 1980, 21(8): 895-900
- [10] 王昌松,冯新,陆小华.十八烷基三氯硅烷表面改性钛酸钾晶须[J].化学学报,2005,21(6):586-590

学术会议信息

会议名称	时间	地点	联系方式
颗粒学最新进展研讨会 —暨第十届全国颗粒制备与 处理研讨会	2011 年 11 月 5-8 日	云南省昆明、丽江市	蔡楚江、张晓静:010-82317916, 010-82314380,13671124196
第八届全国颗粒测试学术会议	2011 年 10 月中旬	四川省 成都市	周素红、邹涛:010-88423193 传真:010-88417670
2011 年气固分离与净化技术 培训班	2011 年 9 月 27-28 日	上海市	韩秀芝、郭峰:010-62647647,62647657 传真:010-82629146