

用于碳酸钙表面改性的改性剂的研究进展^{*}

裘 锋,陈焯璞

(上海大学化学系,上海 200436)

摘要:介绍了近年来用于碳酸钙表面改性的各种改性剂,并对各种改性剂的性质、改性机理和适用范围作了简单的讨论。

关键词:碳酸钙;表面改性;改性剂

中图分类号:TQ062 **文献标识码:**A

0 引言

碳酸钙粉体广泛应用于橡胶、塑料、涂料、造纸、油墨、化妆品、牙膏等行业。在用作橡胶和塑料制品填料时,由于碳酸钙表面具有强亲水性,使其不易在高聚物内部均匀分散,同时碳酸钙粉体难以与高聚物本体形成强的化学结合力,致使制品冲击强度、断裂伸长率等力学性能下降。通过对碳酸钙粉体进行表面改性,可以改善共混体系的流变性能,增强粉体与高聚物之间的结合力,从而提高橡塑制品的加工和力学性能。

目前,国内外对碳酸钙的表面改性方法有干法改性和湿法改性两种,广泛应用的改性剂主要有有机酸(盐)、偶联剂和各种表面活性剂。

1 碳酸钙粉体各类改性剂研究现状

1.1 有机酸(盐)类表面改性剂

硬脂酸或硬脂酸盐类改性剂是碳酸钙填料的传统改性剂,它价格低廉,且对碳酸钙填料改性效果良好,是碳酸钙填料应用较多的改性剂。国外最早对碳酸钙进行活化改性并获得成功的产品是日本“白艳华”系列产品。其制备方法就是以硬脂酸作为改性剂对碳酸钙进行表面包覆。

用于碳酸钙粉体表面处理的脂肪酸主要是含有羟基、氨基或巯基的脂肪族、芳香族或含芳烷基

的脂肪酸(盐)^{[1][2]}。由于碳酸钙表面分布着大量亲水性较强的羟基,呈现较强的碱性,脂肪酸的作用机理是利用其 RCOO^- 与碳酸钙浆液中的 Ca^{2+} 、 CaHCO_3^+ 、 CaOH^+ 等组分反应生成脂肪酸钙沉淀物,包敷在碳酸钙粒子表面,使碳酸钙的表面性质由亲水变成亲油^[3]。

木质素、树脂酸及其盐也可用来对碳酸钙粉体进行表面处理。白石公司的白艳华系列产品中就有用木质素、树脂酸等对碳酸钙粉体进行表面处理的产品。

1.2 偶联剂类表面改性剂

偶联剂是一种两性结构物质,分子中的一部分极性基团(亲水性)可与粉体表面的各种官能团反应,形成强有力的化学键合,另一部分非极性基团(疏水性)可与有机高分子发生化学反应或缠绕,从而可以将粉体(无机矿物)和高分子基体这两种性质差异很大的材料通过界面层牢固地结合在一起。但是,用此方法存在如下问题:一是偶联剂价格较高;二是不同的偶联剂对不同的聚合物有一定程度的选择性;三是在某些聚合物中使用时,偶联剂容易引起变色,贮存或在塑料混炼加工过程中,易发生水解或分解。

国内外用于碳酸钙表面处理的偶联剂有数十

种之多。常用的有钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、高分子偶联剂和复合偶联剂等。

1.2.1 钛酸酯类偶联剂

1974年美国KENRICH公司首先发明了钛酸酯偶联剂,1977年S J·Monte^[4]提出了钛酸酯偶联剂能在填料表面形成单分子层排列。C·D·Han等人^[5]提出钛酸酯偶联剂在填充体系中具有增塑作用和界面粘合作用。认为经过钛酸酯偶联剂处理后,碳酸钙粉体表面覆盖一层单分子膜,从而使碳酸钙粉体的表面性质发生根本的改变^[6]。

钛酸酯偶联剂分子按其化学结构可分为单烷氧基型、螯合型、配位型、季铵盐型、新烷氧型、环状杂原子型等类型。

钛酸酯偶联剂改性效果较好,得到广泛应用,但其对生态环境和人体健康的影响(钛酸酯类偶联剂有导致肝癌的作用)已越来越引起发达国家的重视,美国已制定了有关钛酸酯在橡皮奶嘴和玩具等制品中含量的严格规定^[7]。

国内也对钛酸酯偶联剂进行了大量的研究,翟雄伟等人^[8]采用钛酸酯偶联剂NDZ-101,201,311改性碳酸钙填充硬质PVC,碳酸钙填充量为30%时,其缺口冲击强度比未加偶联剂的样品分别提高56%,36%和46%。罗士平等人^[9]采用钛酸酯TSC改性轻质碳酸钙填充橡胶NR,在填充50%时其拉伸强度由未改性样品的17.4MPa提高到19.4MPa,接近白炭黑的19.9MPa。

目前国内钛酸酯偶联剂的使用量在几千t/a左右,有美国Kenrich公司的KR系列,南京曙光化工厂的NDZ系列,江苏亚邦集团的YB系列,常州吉耐助剂厂的JN系列等等。

1.2.2 铝酸酯类偶联剂

1986年福建师大章文贡教授等人发明了铝酸酯偶联剂。这种偶联剂在常温下为淡黄色蜡状物,热分解温度300℃,具有反应活性大,色浅、无毒、味小、热分解温度较高,适用范围广,使用时无需稀释以及包装运输方便等特点。

铝酸酯偶联剂的表面处理机理和钛酸酯偶联剂的表面处理机理相类似。铝酸酯分子中易水解的烷氧基与碳酸钙表面的自由质子发生化学反

应,分子的另一端基团与高聚物分子链发生缠绕或交联^[10]。

由于其较钛酸酯偶联剂有上述优点,因而在国内获得广泛应用。国内生产的铝酸酯偶联剂主要有福建师大高分子实验厂的DL-411和DL-451系列。任重远等人^[11]采用DL-411-A改性碳酸钙填充PVC,发现其断裂伸长率和抗冲击强度和填充未改性碳酸钙样品比有明显改善。

姚凌等人^[12]用DL-411-A改性碳酸钙填充PVC电缆料填充30%时对比硬脂酸改性碳酸钙样品,发现其很多指数优于硬脂酸改性样品。

1.2.3 复合偶联剂

复合偶联剂是分子中含有两种或两种以上金属元素的一种新型偶联剂,用于碳酸钙表面改性的主要有铝锆酸酯偶联剂、铝钛复合偶联剂。

铝锆酸酯偶联剂是美国Cavedon化学公司80年代中期开发的新型偶联剂^[13],用其改性的碳酸钙适用于各类聚合物的填充,可以显著改善填料的分散性和加工性能以及提高抗冲击性能^[14]。梁亮^[15]等人采用自制的铝锆偶联剂在碳酸钙含量50%的乙醇浆料体系中,添加填料质量0.4%的偶联剂发现其粘度值由13.2Pa·s下降至0.2Pa·s。

铝钛复合偶联剂是由山西省化工研究所开发的OL—AT系列复合偶联剂,其兼备了钛酸酯类和铝酸酯类偶联剂的特点^[16]。铝钛复合偶联剂分子中有双中心原子,且同时带有低碳链的烷氧基和长碳链的烷酰氧基,增加了与无机物和有机物互相作用的作用点。由于双金属中心原子之间存在一定的亲合作用,两者复合偶联体系在填料表面形成的单分子吸附层较单金属中心原子偶联剂更为密集,显示出良好的协同效果。

通过对100/30的PVC/碳酸钙复合填充体系进行力学测试,采用OL-AT1618铝钛复合偶联剂改性的碳酸钙填充体系除拉伸强度仅次于钛酸酯偶联剂TCS外,断裂伸长率和冲击强度均大大高于未处理碳酸钙及单一铝酸酯、单一钛酸酯活化碳酸钙的PVC填充体系^[17]。

1.2.4 高分子偶联剂

近年来,高分子偶联剂成为国内外偶联剂研究的重点,一批新型高效的高分子偶联剂产品被陆续开发出来。主要有反应性纤维素^[18]、天然高分子衍生物等。这些高分子物质可以定向地吸附在碳酸钙粉末的表面,在碳酸钙粒子的表面形成吸附层,阻止碳酸钙粒子的聚集。同时其亲油碳链较长,与树脂的相容性好,相互作用强,偶联作用较好。国内科研工作者也开展了大量的工作,并针对不同的应用开发出许多具有特殊效果的新型高分子偶联剂。熊传溪^[19]等人采用自制的高分子偶联剂改性碳酸钙粉体填充 HDPE,在加入 1% 偶联剂的情况下,碳酸钙填充量为 3% 时,其拉伸强度较纯 HDPE 提高 14.6%。

南京协和工程塑料应用研究所开发的南大 XH-C10 型新型偶联剂^[20],将具有抗氧化螯合能力的有机基团嫁接到表面处理剂分子上,对 PVC/碳酸钙填充体系具有独特的改性效果。处理轻质碳酸钙的效果优于钛酸酯和铝酸酯偶联剂处理效果。

李志君等人^[21]采用环氧化程度为 25% 的环氧化天然橡胶 (ENR-25) 改性轻质碳酸钙填充 LDPE,材料的力学性能得到明显的提高。ENR-25 分子由异戊二烯和环氧异戊二烯共聚而成,其极性链段容易与碳酸钙粒子表面的活性基团(-OH) 发生化学及物理的吸附作用,使粒子表面覆盖了一层 ENR-25,增加了碳酸钙与 LDPE 的亲性和改善了碳酸钙在 LDPE 中的分散性。采用 7.5% 的 ENR-25 改性碳酸钙与未改性碳酸钙填充 LDPE 相比,在填充量为 20% 情况下其拉伸弹性模量、断裂强度和断裂伸长率分别增加了 15.8%、33.8% 和 260%。

1.3 表面活性剂类表面改性剂

表面活性剂价格便宜,生产量大,品种多,易获得,且可以通过分子设计合成或选择有特定性能的表面活性剂,以满足不同性能要求的改性粉体产品。近年来,表面活性剂在碳酸钙表面改性方面的应用受到科研工作者的普遍重视。已开发的碳酸钙改性剂产品主要包括阴离子、阳离子或两性离子表面活性剂。

1.3.1 磷酸酯类表面活性剂

磷酸酯类表面活性剂是碳酸钙表面改性研究的热点之一,磷酸酯对碳酸钙粉体进行表面处理主要是磷酸酯和碳酸钙粉体表面的 Ca^{2+} 反应形成磷酸钙盐沉积或包覆在碳酸钙粒子表面,从而改变了碳酸钙粉体的表面性能。

用磷酸酯化合物作为碳酸钙粉体的表面处理剂,不仅可以使复合材料的加工性能、机械性能显著提高,对耐酸性和阻燃性的改善也有较好的效果。

陈烨璞等开发的新型 ADDP 表面改性剂^{[22][25][26]},就是一种多磷酸酯类表面活性剂。产品为白色或浅黄色膏状体,易溶于水,其效果与钛酸酯改性碳酸钙的效果接近。改性碳酸钙与液体石蜡的体系粘度由未改性碳酸钙的 2325 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 降低到 85.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。用其填充软 PVC 塑料所得材料的力学性能和加工性能明显提高。

1.3.2 季胺盐类表面活性剂

季胺盐类表面活性剂是一种阳离子表面活性剂,它带正电的一端通过静电吸附在碳酸钙表面,另一端可以和高聚物进行交联,实现对碳酸钙的表面改性。

张智宏等^[23]利用新型阳离子表面活性剂十六烷基二甲基烯丙基氯化铵 (CDAAC) 对碳酸钙进行有机化改性,改性产品用作橡胶填充剂获得了良好效果。

1.4 复合偶联处理改性(二次表面活化处理)

复合偶联表面处理改性是指根据高聚物填料堆砌理论,以偶联剂为基础,结合其它表面处理剂、交联剂、加工改性剂等对碳酸钙表面进行综合改性活化处理,以增加碳酸钙的表面活性,增大其填充量,进一步提高填充材料的性能。

余锡宾等人^[24]介绍了 ACS 改性碳酸钙方法,系采用二次活化工艺,其过程是,先用硬脂酸对碳酸钙进行表面色覆,然后再用廉价的有机硅酸盐作偶联剂进行二次表面活化处理。通过对 PVC 薄膜(添加量 30%) 的对比应用发现填充 ACS 改性碳酸钙的抗拉强度、断裂伸长率和直角撕裂强度均优于钛酸酯和铝酸酯改性的产品。

2 结论

经过表面改性的碳酸钙粉体吸油值显著降低,团聚粒径减小,分散性能提高。填充高聚物后混合体系的塑化温度降低,塑化时间缩短,熔融指数提高,加工流动性明显好于未经表面处理的碳酸钙。同时,制品的冲击强度、拉伸性能等力学性能也得到明显提高。

由于粉体的表面改性在很大程度上是通过表面改性剂在粉体表面的作用来实现的。因此,表面改性剂的品种、用量和用法对粉体表面的改性效果和改性后产品的应用性能也有着重要影响。就目前来看,碳酸钙的改性方法很多,但如何能够获得优良而稳定的改性效果,还需不断研究探索。

未来碳酸钙产品的发展方向是粒子细化化,结构复杂化,表面活性化。具有优异改性效果的低毒或无毒的新型表面改性剂的开发与制备、表面改性剂的作用机制和改性碳酸钙增韧增强复合填充体系的机制的研究将是今后碳酸钙改性的主要研究方向之一。

3 参考文献

- [1] A. A. Abd Et - hakim. Colloid and polym[J]. Sci. ,1991 (269) :628 - 632.
- [2] Evika Fekete et. al. ,J. Colloid and interf[J]. Sci. ,1990 (135) :1 - 11.
- [3] 潘鹤林. 碳酸钙粉末表面处理研究[J]. 化工进展,1996 (2) :40 - 42.
- [4] Theory and Use of Organic Titanate Coupling Agent[C]. 31st Annual Technical Conference,1976.
- [5] S. J. MoEte, G. Sugerma n, D. Z. Seema n. Titanate Coupling Agent - update 1977[C]. 32nd Annual Technical Conference,1977.
- [6] 施凯,田立英. CaCO_3 填充体系中钛酸酯系列偶联剂用量关系式的导出[J]. 中国塑料,1990, 4(1) :35 - 40.
- [7] 翟雄伟,姬荣琴,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.
- [8] 罗士平,周国平,等. 钛酸酯偶联剂对无机填料表面改性的研究[J]. 合成材料老化和应用,2001(1) :9 - 14.
- [9] 邵珍. 铝酸酯、钛酸酯偶联剂对高填充 CaCO_3 聚合物性能的影响[J]. 宁夏大学学报(自然科学版),2000, 21(3) :251 - 252.
- [10] 章文贡,陈田安,等. 中国塑料,1988,2(1) :23 - 24.
- [11] 任重远,于德海. 铝酸酯偶联剂在碳酸钙填充 ABS 及 PVC

中的应用研究[J]. 西安交通大学学报,1994, 28(8) :104 - 108.

[12] 姚凌,王玉兴,等. 铝酸酯偶联剂活化碳酸钙工艺及其应用[J]. 塑料,1991,20(2) :15 - 19.

[13] L. B. Cohen. Zirconium Strengthen Premium Ranges of Chemical Coupling Agents[J]. Plastic engineering,1983,39(11) :29 - 32.

[14] 陈育合. 铝酸酯偶联剂的应用[J]. 塑料工业,2001, 29(6) :44 - 46.

[15] 梁亮,廖列文,等. 铝 - 铝有机金属络合物偶联剂的合成与应用[J]. 精细化工,1999, 16(4) :49 - 52.

[16] 郁为民,王四海,等. 铝钛复合偶联剂及其在高聚物中的应用[J]. 合成橡胶工业,1998, 21(2) :102 - 104.

[17] 李桂颖,梁明,等. 偶联剂的应用及新进展[J]. 化工时刊,1999,13(3) :21 - 25.

[18] U Pdate G E. Surface Modification[J]. Plastics Compounding, 1986(9) :41 - 46.

[19] 熊传溪,刘起虹,等. 改性纳米 CaCO_3 / HDPE 复合材料性能的研究[J]. 武汉理工大学学报,2002, 27(4) :4 - 7.

[20] 黄艳,刘晓阳,等. 新型改性剂处理碳酸钙及其在 PVC 填充体系中的应用[J]. 塑料加工,2001,30(1) :35 - 36.

[21] 李志君,汪志芬,等. ENR - 25 改性 CaCO_3 填充 LDPE 的复合材料的研究[J]. 功能高分子学报,2002, 15(1) :48 - 52.

[22] 陈焯璞,刘俊康,等. ADDP 在 PVC 塑料上的应用[J]. 塑料,2001, 30(4) :42 - 46.

[23] 张智宏,沈钟,等. 新型季胺盐型表面活性剂应用研究[J]. 日用化学工业,1999(3) :1 - 3.

[24] 余锡宾,郑传芸,等. ACS 改性碳酸钙的应用研究[J]. 中外技术情报 1992(4) :29 - 30.

[25] 陈焯璞,高其君. ADDP 改性纳米碳酸钙的研究[J]. 化工矿物与加工 2001(3) ,:1 -5.

[26] 陈焯璞,赵英刚. 碳酸钙填料的表面改性[J]. 无锡轻工大学学报,1999(4) :27 -31.

Status of surface modifier of calcium carbonate

QIU Feng, CHEN Ye-pu

(Shanghai University, Shanghai 200436, China)

Abstract : The study status of modifiers which was used for calcium carbonate surface modification was introduced in this review paper. The features, mechanism and application of these modifiers were discussed simply.

Key words : calcium carbonate; surface modification; modifier