

doi: 10.11920/xnmdzk.2025.05.006

钛酸酯偶联剂改性重质碳酸钙填充 PVC 复合材料性能研究

李楷文¹, 李林富¹, 彭贵明¹, 彭建蓉¹, 张玉满¹, 周庆翰²

(1.四川亿欣新材料有限公司, 四川 雅安 625408; 2.西南民族大学, 四川 成都 610207)

摘要:以获得一种赋予聚氯乙烯(PVC)体系良好力学性能和加工性能的填充改性重质碳酸钙为目的,采用钛酸酯偶联剂对超细重质碳酸钙进行表面改性,将不同钛酸酯添加量改性碳酸钙与PVC树脂按照一定配方制备出PVC/CaCO₃复合材料,研究了不同钛酸酯添加量对改性碳酸钙吸油值、包覆度、活化度以及流变性能的影响,测试了复合材料的拉伸性能和抗冲击性能。结果表明:当钛酸酯添加量为2.0%,高速混合机在100℃,改性时间10min条件下,改性碳酸钙吸油值最低为10.6g/100g,活化度最高达到97.70%,其流变性能最好,加工热稳定时间最长达到11分29秒。2.0%钛酸酯添加量改性碳酸钙填充PVC体系复合材料断裂伸长率最高达到105.9%,冲击强度最高达到4.46kJ/m²,该体系复合材料力学性能最佳。基于钛酸酯改性的碳酸钙填充技术,成功优化了PVC复合材料的力学性能,可有效提升门窗型材、管道、板材等PVC制品的韧性、抗冲击性以及严苛环境下的耐用性,显著提高产品使用寿命、可靠性与整体经济性。

关键词:碳酸钙;钛酸酯偶联剂;聚氯乙烯;物理性能;力学性能

中图分类号:TQ325.3

文献标志码:A

文章编号:2095-4271(2025)05-0517-06

Study on the properties of PVC composites filled with titanate coupling agent modified heavy calcium carbonate

LI Kaiwen¹, LI Linfu¹, PENG Guiming¹, PENG Jianrong¹, ZHANG Yuman¹, ZHOU Qinghan²

(1.Sichuan Yishin New Material Co., LTD, Ya'an 625408, China; 2.Southwest Minzu University, Chengdu 610207, China)

Abstract: In order to obtain a polyvinyl chloride (PVC) composite filled with modified heavy calcium carbonate, which has good mechanical and processing properties, the surface of ultrafine ground calcium carbonate was modified by titanate coupling agent. PVC/CaCO₃ composites were prepared by adding different amounts of titanate coupling agent modified calcium carbonate and PVC resin according to a certain formula. The effects of different amounts of titanate on the oil absorption value, coating degree, activation degree and rheological properties of modified calcium carbonate were studied. The tensile properties and impact resistance of the composites were tested. The results showed that with addition of 2.0% titanate, the modification time of high-speed mixer at 100 °C was 10 minutes, the minimum oil absorption value of modified calcium carbonate was 10.6 g/100 g, the activation degree was up to 97.70%, and the best processing thermal stability time of its rheological properties was up to 11 minutes and 29 seconds. The elongation at break of PVC composites filled with 2.0% titanate modified calcium carbonate was up to 105.9%, and the impact strength was up to 4.46 kJ/m². The mechanical properties of this composites were the best. Based on the titanate modified calcium carbonate filling technology, the mechanical properties of PVC composites were successfully optimized, which could effectively improve the toughness, impact resistance and durability in harsh environments of PVC products

收稿日期:2025-03-25

作者简介:李楷文(1996-),男,研究方向:塑料加工、无机非金属材料

通信作者:李林富(1985-),男,高级工程师,研究方向:塑料加工、自动化控制.E-mail:llf@scyx.com

基金项目:雅安市科技成果转化示范项目(22CGZHZF0001)

such as doors and windows, pipes and plates, and could significantly improve the service life, reliability and overall economy of the products.

Keywords: calcium carbonate; titanate coupling agent; polyvinyl chloride; physical property; mechanical property

聚氯乙烯(PVC)作为全世界最早投入工业生产及应用的高分子材料之一,具有价格低廉和加工方便等优点,是应用最广泛的热塑性树脂之一^[1].由于聚氯乙烯制品韧性较差,受到冲击时易发生破坏,因此需要对聚氯乙烯复合材料进行增韧处理^[2].化学改性和物理改性这两种途径都可以实现增韧的效果,前者是在氯乙烯分子上引入改性剂分子,得到的制品性能优异但工艺相对复杂^[3-4].在工业生产中常用的方法是物理改性法,也就是将弹性体、有机或无机刚性粒子加入聚氯乙烯制品配方之中,通过共混熔融得到成品,以此改善复合材料的冲击强度和拉伸性能,但是以牺牲复合材料的强度和刚性为代价^[5-10].无机刚性粒子,诸如碳酸钙等,能在一定程度上提高 PVC 的冲击强度,同时提高 PVC 制品的弹性模量.

以碳酸钙为填料对 PVC 制品进行增韧,通常选用价格较为昂贵的纳米碳酸钙或复合纳米碳酸钙进行填充,以保证性能的需要^[11].随着市场竞争的加剧,出于成本的考虑,PVC 厂家将目光投向价格更重的重质碳酸钙,而重质碳酸钙如何有效填充 PVC 制品也成了研究的热点^[12].由于碳酸钙本身含有极性化学键而具有亲水性,在与树脂材料复合加工过程中容易发生颗粒团聚或分散不均匀现象,进而影响塑料制品的加工性能.因此,需要通过表面改性处理改善碳酸钙与树脂基体的相容性.使用钛酸酯偶联剂对碳酸钙表面进行改性处理,通过化学键合将钛酸酯偶联剂的短链烷氧基与碳酸钙表面的羟基结合,同时利用其长链烷氧基在碳酸钙表面形成一层均匀的包覆层,这使得碳酸钙表面呈现出亲油性,从而显著提高其在树脂中的相容性.

本试验针对钛酸酯偶联剂表面改性处理过程中添加量对碳酸钙表面性能的影响,设置钛酸酯偶联剂外掺量(与碳酸钙添加量的百分比)共四个梯度对碳酸钙进行表面改性处理后,测试样品的物理性能、加工流变性能以及力学性能,对其材料整体性能进行表征以获得一种赋予 PVC 体系良好力学性能和加工性

能的填充改性重质碳酸钙.

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

本研究所选用的碳酸钙来自四川亿欣新材料有限公司,外观呈白色,主要成分是 CaCO_3 ,规格为环辊磨生产平均粒径大小为 11 mm,试验原料如表 1 所示,主要仪器设备如表 2 所示.

表 1 试验原料

Table 1 Test raw material

序号	药品名称	规格	生产厂家
1	碳酸钙	AP10	四川亿欣新材料有限公司
2	钛酸酯偶联剂	T-2	重庆嘉世泰化工有限公司
3	聚氯乙烯树脂	SG-8	四川省金路树脂有限公司
4	钙锌热稳定剂	248	成都金山化学试剂有限公司
5	钛白粉	分析纯	成都金山化学试剂有限公司
6	蜡	G617	成都金山化学试剂有限公司
7	抗冲改性剂	HK-708	成都金山化学试剂有限公司
8	DOP(邻苯二甲酸二辛酯)	分析纯	成都金山化学试剂有限公司

表 2 试验设备

Table 2 Testing equipment

序号	设备名称	型号/规格	生产厂家
1	电子天平	TP-A500	福州华志科学仪器有限公司
2	电子天平	JJ224BC	常熟市双杰测试仪器厂
3	混炼式转矩流变仪	RM-200A	哈尔滨哈普电气技术有限公司
4	激光粒度分布测试仪	Mastersizer3000	马尔文帕纳科仪器有限公司
5	具塞量筒	100mL	江苏三爱思科学仪器有限公司
6	箱式电阻炉	TSTWKT4A	成都特思特仪器有限公司
7	精密开炼机	ZL-3018-76	东莞中力仪器科技有限公司
8	平板硫化机	XLB	青岛亚华机械有限公司
9	试样锯	XJS-30	承德市精密试验机有限公司
10	哑铃型制样机	XFX-45	承德市精密试验机有限公司
11	电动缺口制样机	ZL-3040	东莞中力仪器科技有限公司
12	电子万能试验机	LSDWJ-2T	厦门莱斯特科学仪器有限公司
13	高速混合机	————	————

1.2 试验方法

1) 表面改性碳酸钙粉是通过特定的表面处理工艺,使普通碳酸钙粉的表面性质发生改变,从而提高其在复合材料中的分散性和相容性.本研究所用改性碳酸钙通过机械法进行制备.设置表面改性处理所用钛酸酯偶联剂外掺量(与碳酸钙添加量的百分比)分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%,将称量好的碳酸钙粉加入到高速混合机中 90 °C 进行 5 min 搅拌处理后,将加热熔化的已称量好的钛酸酯偶联剂倒入高速混合机中,并待温度升至 100 °C 后搅拌 10 min 得到表面改性碳酸钙粉(后续统称为改性碳酸钙),然后根据 GB/T 19281-2014《碳酸钙分析方法》将改性碳酸钙进行活化度、吸油值、热失重(包覆度)以及激光粒度检测.

2) 使用哈普 200A 型转矩流变仪对不同加药量改性碳酸钙流变性能进行检测.在固定流变性能测试配方中,除碳酸钙外的其他成分保持不变,分别添加不同钛酸酯用量的改性碳酸钙进行测试,根据 GB/T 5761-2018《悬浮法通用型聚氯乙烯树脂》和 JG/T 451-2018《建筑塑料门窗型材用未增塑聚氯乙烯共混料》观测其塑化峰、分解峰以及热稳定时间并评估出稳定度最高的改性碳酸钙的钛酸酯偶联剂添加量.

3) 将 PVC 与改性碳酸钙按照固定配方进行混合后置于 190 °C 精密开炼机中炼化 5 min,然后将样品于平板硫化机 190 °C 热压 450 s,常温冷压 300 s 后取出进行标准样条的制样.复合材料的拉伸性能根据 GB/T 1040.2-2022《塑料拉伸性能的测定第 2 部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》进行拉伸强度和断裂伸长率的测试,并对复合材料的缺口冲击强度进行了测试.

2 结果与讨论

2.1 钛酸酯不同添加量对碳酸钙物理性能的影响

2.1.1 钛酸酯添加量对改性碳酸钙粒径的影响

图 1 为不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙粒径分布折线图,通过对图 1 进行分析可以得出,不同钛酸酯偶联剂添加量改性所得碳酸钙粒径无线性变化,整体粒径分布维持在 12.2 mm±0.2 mm 的范围内,而未使用钛酸酯偶联剂改性碳酸钙——AP10 原粉,经马尔文激光粒度仪器分析其粒径 D97 为 11.8 mm,即改性后的碳酸钙粒径整体呈现一定上升趋势,但不同药剂添加量对碳酸钙粒径不具有线性关系.仅依靠

粒径检测无法对钛酸酯偶联剂添加量同碳酸钙影响得出线性相关规律,但粒径小幅度增加,侧面反映出碳酸钙表面得到了有机包覆.后续 2.1.5 以及 2.2 补充说明了未改性碳酸钙与改性碳酸钙填充 PVC 树脂对其加工流变性能变化的影响.

2.1.2 钛酸酯添加量对改性碳酸钙热失重(包覆度)的影响

通过对改性碳酸钙进行热失重检测,能够定量分析出钛酸酯偶联剂在活化试验中附着在碳酸钙表面的包覆度,从而更直观地确定钛酸酯偶联剂占总体成分的比例.图 2 为不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙热失重(包覆度)变化柱状图.通过对图 2 进行分析能够得出:随着钛酸酯偶联剂添加量的不断增加,改性碳酸钙包覆度呈现上升趋势.当钛酸酯偶联剂添加量为 2.0% 时,包覆度达到最大值 1.38%;钛酸酯偶联剂添加量为 0.5% 时,包覆度最低为 0.31%.因此可以得出:碳酸钙包覆度最高的钛酸酯偶联剂最佳添加量为 2.0%.

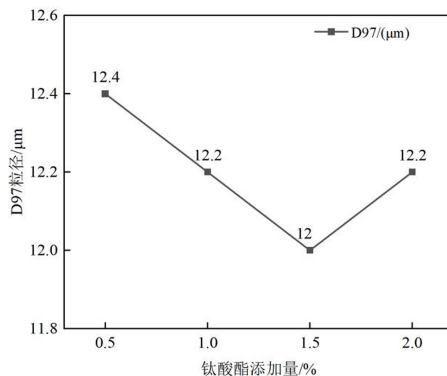


图 1 改性碳酸钙粒径分布折线图

Fig.1 Distribution line chart of particle sizes of modified calcium carbonate

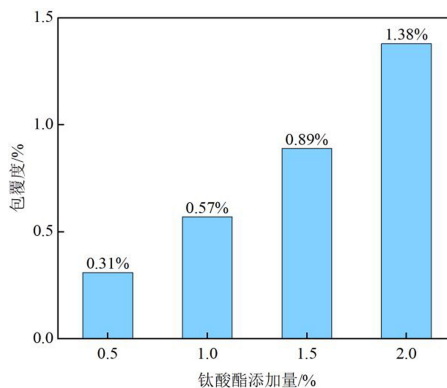


图 2 改性碳酸钙热失重(包覆度)变化图

Fig.2 Diagram of the thermal weight loss (coating degree) of modified calcium carbonate

2.1.3 钛酸酯添加量对改性碳酸钙吸油值的影响

图 3 为不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙吸油值变化折线图,通过对图 3 进行分析得出:随着钛酸酯偶联剂添加量的增加,改性碳酸钙产品吸油值逐渐降低.当添加量为 2.0%时,吸油值最低,为 10.6 g/100 g;而添加量为 0.5%时,样品吸油值最高达到 14.5 g/100 g.随着钛酸酯偶联剂添加量的增加,碳酸钙表面附着的烷基增多,碳酸钙表面由极性变为非极性.经表面改性后的碳酸钙颗粒分散性提高,由于表面包覆了一层钛酸酯使得颗粒表面孔隙率降低,从而降低了吸油值.

在塑料行业生产加工中,产品的吸油值对材料性能以及成本有着巨大的影响,作为填料的碳酸钙吸油值越大,树脂的消耗量也就越大,随之而来的成本越高.因此保证产品吸油值最低的改性碳酸钙钛酸酯添加量为 2.0%,此时效果最佳.

2.1.4 钛酸酯添加量对改性碳酸钙活化度的影响

图 4 为不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙活化度变化柱状图.通过对图 4 进行分析得出:随着钛酸酯偶联剂添加量的增加,改性碳酸钙活化度呈现增加的趋势,当钛酸酯偶联剂添加量达到 2.0%时,改性碳酸钙活化度最高,达到 97.70%.

活化度反映了碳酸钙的表面改性程度,未改性碳酸钙表面极性极强,在水中沉降,改性碳酸钙表面由极性转为非极性,具有很强的疏水性,在水面上漂浮^[13-14].因此加入碳酸钙于高速混合机中 90 °C 进行 5 min 搅拌处理后,将加热熔化的已称量好的钛酸酯偶联剂倒入混合机中并待温度升至 100 °C 后搅拌 10 min 得到改性碳酸钙活化工艺的最佳钛酸酯偶联剂添加量为 2.0%.

2.1.5 钛酸酯添加量对改性碳酸钙流变性能的影响

表 3 为不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙塑化时间、塑化扭矩和热稳定时间数据表,图 5 为不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙流变性能曲线图.

通过对表 3 进行分析能够得出,当钛酸酯偶联剂添加量为 2.0%时,热稳定时间最长达到 11 分 29 秒.当使用 AP10 碳酸钙原粉时,流变热稳定时间最短仅为 10 分 15 秒,且此时塑化时间最长达到 42 秒,表明未使用钛酸酯偶联剂改性钙粉在 PVC 树脂基体中流动性较差,熔融阻力较大,导致塑化时间更长且转矩

下降更为缓慢.而添加量为 1.5%时的配方热稳定时间与 2.0%相差很小,基本上能视作热稳定时间一致,0.5%钛酸酯偶联剂添加量塑化时间最长达到 40 秒,其余塑化时间均在 32~36 秒区间之内.

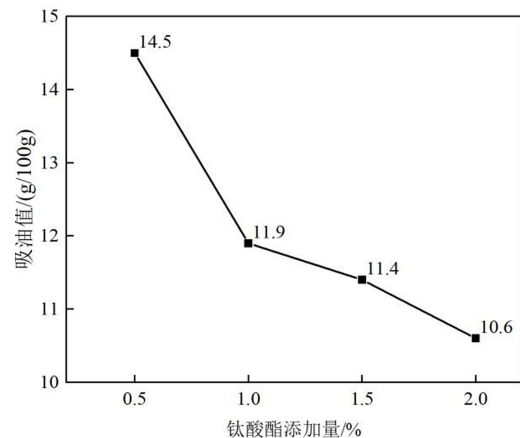


图 3 改性碳酸钙吸油值变化折线图

Fig.3 The line chart of oil absorption value of modified calcium carbonate

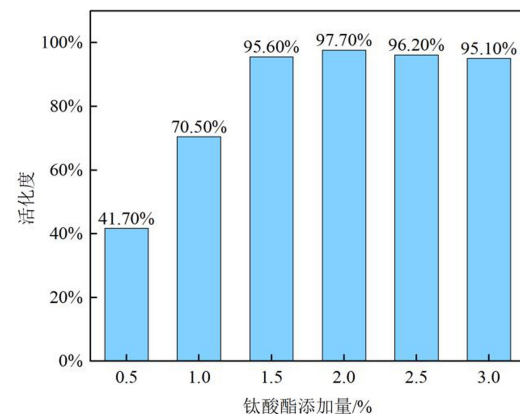


图 4 改性碳酸钙活化度变化图

Fig.4 Diagram of activation degree of modified calcium carbonate

表 3 不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙塑化时间、塑化扭矩和热稳定时间

Table 3 The plasticizing time, plasticizing torque and thermal stability time of calcium carbonate modified by different amounts of titanate coupling agent

钛酸酯添加量/%	塑化扭矩/(N·m)	塑化时间/(min:s)	热稳定时间/(min:s)
0.0%	26.87	00:42	10:15
0.5%	27.16	00:40	11:19
1.0%	28.08	00:34	11:05
1.5%	27.49	00:32	11:28
2.0%	26.75	00:36	11:29

通过对图 5 不同钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙流变性能曲线叠加图进行分析能够得出:未使用钛酸酯偶联剂改性碳酸钙——AP10 原粉,翘头时间最早即最快到达分解点;2.0%钛酸酯偶联剂添加量改性碳酸钙平稳度最高且平衡扭矩最小,在叠加曲线的最下方.通过图谱能够看出曲线整体温度范围波动基本一致,加料峰出现时间间隔相差不大.

材料热稳定时间是指在加工条件下,PVC 塑料加工体系保持稳定加工而不分解变黄的时间,流变曲线对应时间点为物料到达塑化峰开始计时,到物料到达

分解点结束计时,这一时间段的过程为热稳定时间^[15].2.0%钛酸酯添加量改性碳酸钙热稳定时间最长的原因:该条件下所得改性碳酸钙活化效果最好,其吸油值最低,在树脂基体中的分散性最优,能够在同树脂加工过程中,与 PVC 材料有较好的相容性,显著优化复合材料的加工流动性和稳定性.而在转矩流变曲线中,因为物料不同的物理状态对转子的黏滞阻力不同,其产生的扭矩不同,当扭矩突然变大,即材料到达分解焦化阶段,此时材料失去所需物理性能,加工结束.

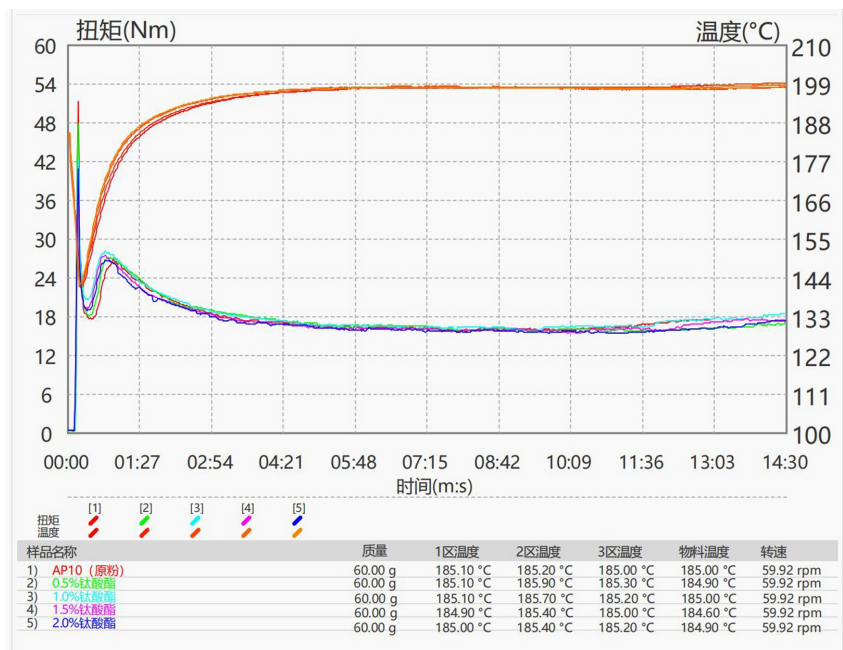


图 5 改性碳酸钙填充 PVC 体系流变性能曲线叠加图

Fig.5 Superposition diagram of rheological property curves of PVC system filled with calcium carbonate modified

2.2 钛酸酯改性碳酸钙填充 PVC 力学性能影响

2.2.1 钛酸酯改性碳酸钙填充 PVC 拉伸性能影响

图 6 为钛酸酯偶联剂不同添加量改性碳酸钙填充 PVC 体系力学性能变化折线图,通过对图 6 进行分析能够得出:加入改性碳酸钙后的 PVC 树脂体系拉伸强度有一定的降低,但随着钛酸酯偶联剂添加量的增加,体系断裂伸长率逐渐上升,2.0%钛酸酯改性碳酸钙填充 PVC 树脂体系的断裂伸长率达到最大为 105.9%,此时材料脆性变低,韧性得到明显增加.这是因为钛酸酯添加量为 2.0%时,颗粒表面形成较为完善的包覆层,该包覆层与 PVC 树脂有较好的黏结作用,提高材料的力学性能^[16].

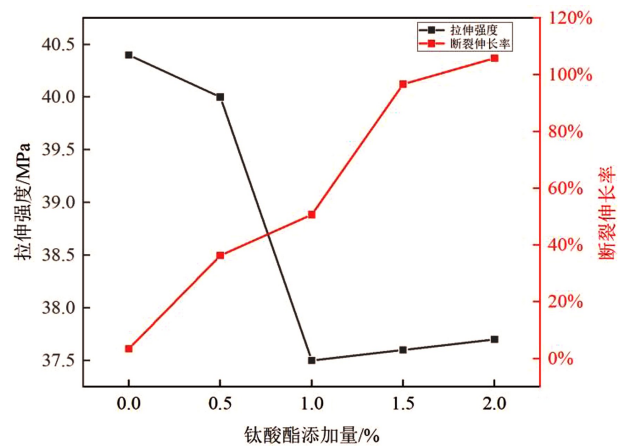


图 6 改性碳酸钙填充 PVC 体系力学性能变化图

Fig.6 Diagram of the mechanical properties of PVC system filled with modified calcium carbonate

2.2.2 钛酸酯改性碳酸钙填充 PVC 冲击强度影响

图 7 为钛酸酯偶联剂不同添加量改性碳酸钙填充 PVC 体系悬梁冲击强度变化柱状图,通过对图 7 进行分析得出:体系中加入纯碳酸钙的悬梁冲击强度为 2.35 kJ/m^2 ,而当加入 2.0% 钛酸酯改性碳酸钙后,冲击强度提升至 4.46 kJ/m^2 ,对材料韧性有较大幅度的提高。

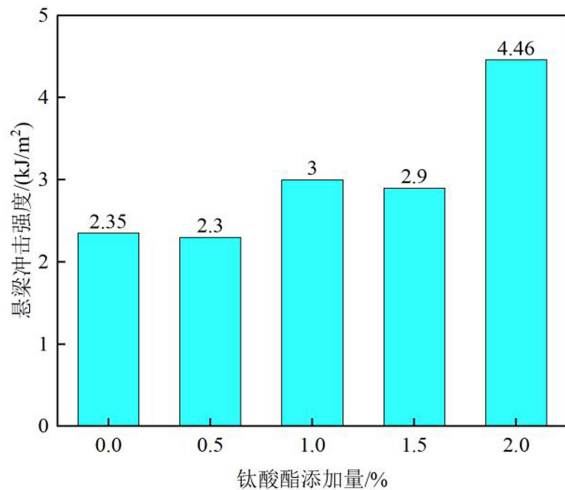


图 7 改性碳酸钙填充 PVC 体系冲击强度变化图

Fig.7 Diagram of impact strength change of PVC system filled with modified calcium carbonate

3 结语

1) 当钛酸酯添加量为 2.0%, 高速混合机 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 改性时间 10 min 时, 改性碳酸钙吸油值最低为 $10.6 \text{ g}/100 \text{ g}$, 活化度最高达到 97.70%, 其流变性能最好, 加工热稳定时间最长达到 11 分 29 秒。

2) 当钛酸酯添加量为 2.0% 时, 改性碳酸钙填充 PVC 体系复合材料断裂伸长率最高, 达到 105.9%, 冲击强度最高达到 4.46 kJ/m^2 , 此时复合材料体系力学性能最佳。

参考文献

[1] YE L P, QI C C, HONG J L, et al. Life cycle assessment of polyvinyl chloride production and its recyclability in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 142: 2965-2972.

- [2] 杨冬冬, 李迎春, 李洁, 等. 不同碳酸钙对硬质聚氯乙烯复合材料的影响[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2022, 43(4): 377-384.
- [3] 包永忠, 李波. EVA 增韧改性聚氯乙烯合金的制备和性能[J]. 塑料助剂, 2019(6): 28-32.
- [4] 夏宇正, 玉恒, 石淑先, 等. 丙烯酸酯乳液原位接枝共混高抗冲聚氯乙烯的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(2): 121-128.
- [5] ZHANG Z, ZHAO X J, WANG S C, et al. Inducing a network structure of rubber phase: An effective approach to toughen polymer without sacrificing stiffness[J]. RSC Advances, 2014, 4(105): 60617-60625.
- [6] WANG T, LI X J, XIONG Y, et al. Super-tough PVC/CPE composites: An efficient CPE network by an MGA copolymer prepared through a vibro-milling process[J]. RSC Advances, 2020, 10(72): 44584-44592.
- [7] 李爽, 任亮, 李新, 等. PVC/ACR 共混物结构与性能的研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(8): 31-34+50.
- [8] 李文俊, 张勇. PVC/MBS/EVA 共混物的制备及其抗紫外光老化性能[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(3): 13-18.
- [9] 宾涛, 曹有名, 张伟东. NBR/Nano-BaSO₄ 复合增韧 PVC 压延膜基体材料性能研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(2): 64-68+73.
- [10] LI Y C, LV L D, WANG W S, et al. Effects of chlorinated polyethylene and antimony trioxide on recycled polyvinyl chloride/acryl-butadiene-styrene blends: Flame retardancy and mechanical properties[J]. Polymer, 2020, 190: 122198.
- [11] SHAIKH F U A, SUPIT S W M. Mechanical and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concrete containing calcium carbonate (CaCO₃) nanoparticles [J]. Construction and Building Materials, 2014, 70: 309-321.
- [12] ABDELLAH ALI S F, EL BATOUTI M, ABDELHAMED M, et al. Formulation and characterization of new ternary stable composites: Polyvinyl chloride-wood flour- calcium carbonate of promising physicochemical properties [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 12840-12854.
- [13] 陈杨, 李喜宏, 胡明, 等. 钛酸酯偶联剂对碳酸钙表面改性的研究[J]. 塑料助剂, 2008(4): 30-32.
- [14] 马梦绮, 武志鹏, 胡跃鑫, 等. 硬脂酸改性纳米碳酸钙表面研究[J]. 当代化工, 2024, 53(03): 582-586.
- [15] 龙武林, 杜桂敏, 扈廷勇, 等. 转矩流变仪法测定 PVC 材料的热稳定时间[J]. 聚氯乙烯, 2021, 49(2): 27-31.
- [16] 李永安, 彭鹤松, 宋世坤, 等. 钛酸酯偶联剂改性超细重碳酸钙填充的 ABS 复合材料性能研究[J]. 塑料助剂, 2017, (04): 33-36+52.

(责任编辑:肖丽,殷锋,付强,张阳,和力新;英文编辑:周序林,郑玉才)