

钛酸酯偶联剂改性磷石膏及其在 PC/ABS 中的应用

吴会敏¹ 刘心韵^{1,2} 付海¹ 龚维¹ 陈卓¹ 尹晓刚^{1*}

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001;

2. 贵州医科大学药学院, 贵阳 550025)

摘要 以钛酸酯偶联剂(101、201、311)改性磷石膏, 测试改性磷石膏的表面吸油值和接触角, 讨论不同结构钛酸酯偶联剂对磷石膏的改性效果。采用熔融挤出法制备钛酸酯改性磷石膏/PC/ABS 合金, 分析不同结构钛酸酯改性磷石膏对 PC/ABS 的力学影响。研究表明, 3 种钛酸酯偶联剂均能降低磷石膏表面亲水性, 其中(201)偶联剂改性效果最好, 其最佳改性条件: (201)偶联剂加入量为 2%, 反应温度为 40℃。改性磷石膏作为填料填充 PC/ABS, 可以不同程度地提升合金体系力学性能, 其中(201)改性磷石膏对改善合金体系的拉伸强度、弯曲强度效果显著, 分别为 45.71MPa、141.48MPa, 分别比 PC/ABS 提高了 10.04%、29.13%; 冲击韧性为 12.57kJ/m², 提高了 38.13%。(311)改性磷石膏填充 PC/ABS 合金体系时, 将体系冲击韧性提高了 77.91%。扫描电镜表征结果显示, 改性磷石膏嵌入了 PC/ABS 孔洞间, 其中(201)改性磷石膏分散较好。

关键词 钛酸酯偶联剂, 磷石膏, 亲水性, 聚碳酸酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物, 力学性能, 合金

Phosphogypsum modified by titanate coupling agent and its application in PC/ABS

Wu Huimin¹ Liu Xinyun^{1,2} Fu Hai¹ Gong Wei¹ Chen Zhuo¹ Yin Xiaogang¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University,

Guizhou Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, Guiyang 550001;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Guizhou Medical University, Guiyang 550025)

Abstract Phosphogypsum was modified with titanate coupling agent (101, 201, 311) to test the surface oil absorption value and contact angle of modified phosphogypsum. The effect of different structure titanate coupling agents on phosphogypsum was discussed. The titanate modified phosphogypsum/PC/ABS alloy was prepared by melt extrusion method, and the mechanical effects of different structure titanate modified phosphogypsum on PC/ABS were analyzed. The results shown that all the three titanate coupling agents can reduce the hydrophilicity of phosphogypsum surface. Among them, (201) had the best modification effect. The best modification condition was that the modifier was added in 2%, 40℃. The modified phosphogypsum was used as a filler to PC/ABS, which improved the mechanical properties of the alloy system to varying degrees. (201) had a significant effect on the tensile and bending behavior of the alloy system, which reached 45.71MPa, 141.48MPa, compared with PC/ABS increased by 10.04% and 29.13% respectively. The impact toughness was 12.57kJ·m⁻², which increased by 38.13%. The impact toughness of the system with (311) increased 77.91%. The SEM images showed that the modified phosphogypsum were embedded between PC/ABS holes, and (201) modified phosphogypsum was well dispersed.

Key words titanate coupling agent, phosphogypsum, hydrophily, polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, mechanical property, alloy

聚碳酸酯和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(PC/ABS)绝缘性良好、化学性质稳定, 有较高耐热性能, 已广泛应用于汽车装备、电子产品零件等领域^[1]。

为扩展其使用范围, 常对 PC/ABS 进行增强、增改性。颗粒填充法可以有效地改善聚合物的力学性能^[2], 例如王平等^[3]利用 SiO₂ 填充 PC/ABS, 发现

基金项目: 贵州省科技厅科技支撑项目(黔科合支撑[2016]2311)

作者简介: 吴会敏(1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事高分子材料研究。

联系人: 尹晓刚(1976-), 博士, 副教授, 硕士生导师。

SiO₂ 粒子有效增强了 PC/ABS 合金体系的拉伸强度和冲击韧性。但 SiO₂ 分散性能较差,受用量影响大,且容易在基体中团聚导致体系刚性下降。龚维等^[4]利用改性磷石膏晶须与高密度聚乙烯混合,结果表明,改性磷石膏须能有效提高基体材料的力学性能。磷石膏作为填料与聚合物基体材料共混改性,在聚合物增强、增韧方面有重要的研究价值^[5-6]。同时,磷石膏填料是矿物伴生资源的合理利用,可以有效降低环境污染。

磷石膏的主要成分是 CaSO₄·2H₂O,因其表面亲水,做填料时不易与聚合物表面相容,所以需先对其表面进行改性。常用于磷石膏表面改性的方法是利用表面改性剂对颗粒表面进行膜包覆或发生接枝反应,较常用的表面改性剂主要有表面活性剂、偶联剂、有机硅、不饱和有机酸、金属氧化物及其盐等^[7-10]。其中,钛酸酯偶联剂与磷石膏表面作用效果最强,且具有来源广泛,成本较低的优点。利用钛酸酯偶联剂对磷石膏的表面进行改性,偶联剂在磷石膏表面发生化学反应,降低了表面亲水性^[11-13],降低其与聚合物间的黏度,起到促进填料与聚合物基体相容的作用。钛酸酯偶联剂结构不同,对磷石膏改性效果也有显著差异,但目前对钛酸酯偶联剂的研究还不够充分。为此,本课题组选用钛酸酯偶联剂 101、201 和 311 在不同反应条件下分别对磷石膏表面进行改性,探究 3 种钛酸酯偶联剂对磷石膏的改性机理及改性效果,并将改性磷石膏填充到 PC/ABS 合金体系,探究其对合金力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PC/ABS,台湾塑料工业股份有限公司;超细磷石膏粉体,贵州开磷磷石膏综合利用有限公司;异丙基二油酸酰氧基(二辛基磷酸氧基)钛酸酯偶联剂(CS-101)、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯偶联剂(CS-201)、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯和三乙醇螯合钛酸酯偶联剂(CS-311),南京创世化工助剂有限公司;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),上海沪生物科技有限公司。

高速混合机(SHR-100A 型),张家港市永利机械有限公司;双螺杆挤出机(TSE40A),南京瑞亚高聚物装备有限公司;注塑成型机(BT80V-11 型),博创机械股份有限公司;接触角测试仪(JYSP-360 型),大昌洋行(上海)有限公司;鼓风干燥箱(DGG-9240B 型),上海森信实验仪器有限公司;摆锤式冲

击试验机(JBGD-300 型),美特斯工业系统(中国)有限公司;微型控制电子万能试验机(CMT4204 型),美特斯工业系统(中国)有限公司;傅里叶红外分光光度计(FT-IR, NEXUS670),美国 THER-MONICOLET 公司;扫描电镜(SEM, KYKY-2800B),北京中科仪器有限公司。

1.2 试样制备

选用 3 种钛酸酯偶联剂作为改性剂,混合等质量白油再与磷石膏高速混合改性。控制改性剂加入量分别为 0.5%、1%、2%(占磷石膏总质量的百分比,质量分数,下同),即磷石膏用量为 1.5kg,改性剂加入质量依次为 7.5g、15g、30g。温度设置为 40℃ 和 90℃,在高速混合机中制备钛酸酯改性磷石膏。

将钛酸酯改性磷石膏与 PC/ABS 以质量比为 1:10,加入 30mL 白油均匀混合,经双螺杆挤出机挤出切粒得改性磷石膏/PC/ABS 合金母粒;母粒经注塑成型机注塑成模,挤出温度段为 170~210℃,注塑温度为 215~230℃。

1.3 样品的测试

按 GB/T 23456—2009 标准测试,以 DOP 为润湿试剂做改性磷石膏吸油值(DBP)测试。用标准模具将改性磷石膏压成标准片,用移液枪吸取一定量丙三醇并加入一滴(大约 0.5mL)液滴于标准片中间,采用接触角测试仪拍摄滴落过程,并计算瞬间形成角度值。改性后的磷石膏,用 KBr 压片,在傅里叶红外分光光度计下测试。将注塑成型的样条在微型控制电子万能试验机测试弯曲和拉伸强度。在摆锤式冲击试验机测试缺口冲击韧性。将样条经液氮淬断后喷金,采用扫描电镜观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同钛酸酯偶联剂改性磷石膏机理研究

作为市面上常见钛酸酯偶联剂,101、201、311 因其结构的不同,各有不同的性质和作用机理。101 属于单烷氧基型偶联剂,201 属于单烷氧基焦磷酸酯型偶联剂,311 属于螯合型偶联剂。关于钛酸酯偶联剂的作用机理目前有化学键结合理论、浸润效应和表面能理论、配位理论^[14],钛酸酯与磷石膏表面主要发生的是化学键作用。依据化学键合理论讨论钛酸酯与磷石膏表面作用机理,如图 1(a)所示,磷石膏表面富集羟基,与钛酸酯偶联剂中的 Ti—O 键连接的有机相发生偶联作用,将磷石膏表面的无机分子有机化处理,可使磷石膏从表面亲水转为疏水。偶联剂 101 与 201 作用机理相似,均是磷石膏

表面羟基与偶联剂结构中的烷氧基发生作用,羟基与烷氧基团结合离去,偶联剂与磷石膏发生键合附着在一起。不同的是 201 还含有焦磷酸基,焦磷酸基可以发生水解反应,如图 1(b)生成焦磷酸酯与磷石膏表面结合,多一个结合位点。311 是螯合型偶联剂,对填料作用机理是直接和 Ti 连接的双氧基连接,Ti 连接的环氧基生成乙醇,所以对磷石膏表面亲水作用影响较小。

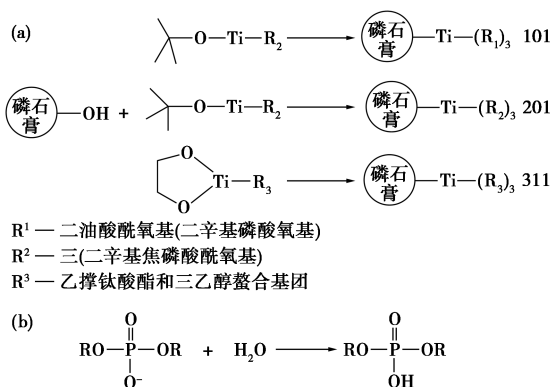


图 1 钛酸酯偶联剂与磷石膏作用机理图

[(a) 磷石膏与钛酸酯作用机理; (b) 焦磷酸基水解式]

2.2 钛酸酯改性磷石膏改性效果研究

通过控制改性剂用量、改性温度,将改性剂和磷石膏在高速混合机下进行干法改性,使用吸油值(DBP)与接触角表征不同改性剂对磷石膏表面的改性效果。吸油值是表征粉体改性效果的一个指标,其值越小,在加工时吸收润滑剂的量就越小,即改性效果越好^[15-16]。接触角表示油性物质在磷石膏表面浸润效果,浸润程度即表示改性效果。油性物质滴在成型的磷石膏模表面瞬间形成一定的角度,根据一定时间后的角度变化可知油性物质的浸润效果,其值越大说明改性效果越好。综合吸油值与接触角数值分析,讨论磷石膏表面改性效果与改性剂、改性条件的关系。

2.2.1 钛酸酯偶联剂用量对吸油值的影响研究

控制反应温度为 40℃,分别添加 0.5%、1%、2% 的偶联剂,改性磷石膏吸油值测试结果如图 2 所示。由图可见,在一定温度下,吸油值随着钛酸酯偶联剂用量的增加而下降,3 种偶联剂均在加入量为 2% 时吸油值最低,即改性效果最好。其中 201 偶联剂的曲线变化趋势最明显。究其原因,在于 101 只能与磷石膏表面存在的羟基发生水解作用,实现与磷石膏的表面联结;311 与磷石膏反应生成乙醇基团,使其难以与磷石膏表面再次反应。而 201 偶联剂是单烷氧基焦磷酸酯型偶联剂,结构中的焦磷酸

基团可以再吸附少量的水,发生水解反应生成焦磷酸酯,使 201 能与磷石膏表面发生反应。因此 201 偶联剂自身吸附性能强,且易于与磷石膏的反应,可形成填料-钛酸酯偶联剂-填料稳定结构^[17]。随着改性剂加入,磷石膏吸油值呈降低趋势,说明改性剂可以降低磷石膏的表面作用力,降低其表面亲水性。综上所述,改性剂最佳添加量为 2%。

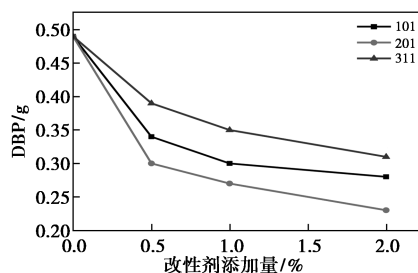


图 2 吸油值随改性剂用量的变化

2.2.2 改性温度对吸油值的影响研究

表 1 为改性剂加入量为 2%,不同温度下的吸油值变化情况,由表可知,101 与 311 改性剂受温度影响不大。在 40℃ 时,201 改性磷石膏吸油值为 0.23,改性效果比 90℃ 时好。原因是 201 结构中的焦磷酸酯基团自身的吸附效果及其与磷石膏表面的强烈化学作用,使 201 改性剂与磷石膏表面粘结程度更紧密;低温改性效果优于高温下改性效果,是因为高温状态下,破坏了焦磷酸基团和 Ti—O 键自身在环境中对水的吸附作用,降低了吸附性能。101 与 311 受温度影响程度较小,主要是因为两种偶联剂与磷石膏表面作用是通过与无机分子结合,再与大分子进行缠绕,受环境影响较小,因而不受温度影响^[14]。

表 1 吸油值随改性温度变化情况

温度/℃	吸油值/g		
	101	201	311
40	0.28	0.23	0.31
90	0.27	0.26	0.31

综合吸油值分析可知,磷石膏改性效果与改性剂、改性剂加入量和改性温度有关。由吸油值结果分析可知,201 偶联剂吸油值最低,改性效果最好,最优改性条件为添加量 2%,温度 40℃。

2.2.3 磷石膏改性前后接触角变化分析

与将改性剂加入量为 2%,温度为 40℃ 时,由 201 改性的磷石膏制成的模型片,观察丙三醇滴落表面后 4s 的接触角度值,并与未改性磷石膏进行对

比,详见表2。由表可见,滴落瞬间形成的角度最大,角度随时间增长而变小,说明磷石膏表面存在浸润性。并且改性后的磷石膏表面形成液滴的角度大于未改性磷石膏,且随时间的延长角度变化缓慢。说明经201偶联剂改性的磷石膏改变了表面张力,改性剂使得磷石膏表面由亲水变为疏水。液体与固体表面形成的角度(θ),可根据杨氏公式计算,见公式(1)。

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \times \cos\theta_e \quad (1)$$

式中, γ_{lv} 为液体饱和蒸汽压的表面张力,N/m; γ_{sv} 为固气间的界面张力,N/m; γ_{sl} 为固液间的界面张力,N/m。 θ_e 为气、固、液三相平衡时的接触角,°。

根据式(1)计算润湿情况,从而可预测固体材料的表面亲水性。由公式推测,接触角 $\theta < 90^\circ$ 时,表面润湿好,亲水性高; $\theta > 90^\circ$ 时,材料表面具有疏水性。经201偶联剂改性的磷石膏表面形成接触角均大于 90° ,说明其降低了磷石膏的表面亲水性。

表2 磷石膏改性前后接触角

磷石膏	接触角/°			
	1s	2s	3s	4s
未改性磷石膏	52.02	37.88	33.78	32.40
201改性磷石膏	107.23	103.97	102.16	101.62

2.3 钛酸酯改性磷石膏 FT-IR 表征分析

图3为磷石膏改性前后的 FT-IR 谱图,由图可见,改性后磷石膏在峰值为 3604cm^{-1} 和 3544cm^{-1} 处出现磷石膏表面羟基的特征峰, 1614cm^{-1} 处出现亚甲基振动峰,在 2934cm^{-1} 出现201偶联剂的C—H反对称振动峰,这说明磷石膏表面羟基与201钛酸酯偶联剂发生了化学键作用,磷石膏被成功改性。

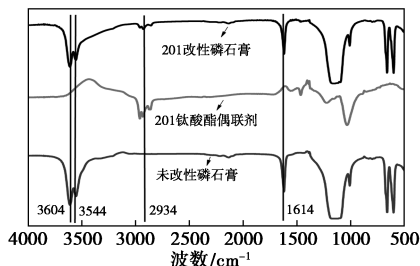


图3 磷石膏改性前后的 FT-IR 谱图

2.4 钛酸酯偶联剂对 PC/ABS 合金力学性能的影响研究

表3为改性剂加入量为2%、温度为 40°C 时,3种改性剂改性磷石膏填充 PC/ABS 合金前后的弯

曲、拉伸、冲击强度的变化情况。由表可知,改性磷石膏填充到 PC/ABS,对体系的各项力学性能指标均有影响。其中101改性磷石膏的填充提升了体系弯曲强度和冲击韧性,分别比 PC/ABS 提高了11.64%、31.76%,体系刚性得到增强;但拉伸强度有所下降,由 41.54MPa 降为 39.36MPa 。201与311改性磷石膏均对合金体系力学性能起到增强作用。201改性磷石膏对合金体系拉伸与弯曲作用效果显著,分别达到 45.71MPa 、 141.48MPa ,均比 PC/ABS 提高了10.04%、29.13%;冲击韧性为 12.57kJ/m ,提高了38.13%。311改性磷石膏填充合金 PC/ABS 体系,其拉伸强度、弯曲强度和冲击韧性比 PC/ABS 分别提高了9.41%、27.16%和77.91%。究其原因,可能是因为101改性剂的单烷基基团对磷石膏改性效果不显著,导致磷石膏作为填料时,对 PC/ABS 基体影响作用不大;填充到合金体系中,又因分散不均发生团聚效果,导致一部分改性磷石膏无法起到抗外力拉伸作用,而且粉体填充到体系内破坏合金中高分子链的完整性,所以降低了合金的拉伸强度^[18-19]。201与311结构中均含有焦磷酸基团,对磷石膏改性作用明显。311是螯合型偶联剂,有两度官能团可与填料发生反应,而且经其改性的磷石膏表面拥有较强附着能力,紧密连接了 PC/ABS 内部的连接相和分散相,使其形成稳定连续相,降低了两相的作用力,增强了两相之间的相容性;当材料受到冲击力时,会吸收更大部分功,使冲击力得到分散,韧性加强。

表3 改性磷石膏填充前后 PC/ABS 力学性能对比

磷石膏/PC/ABS	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击韧性/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
PC/ABS	41.54	109.56	9.10
101/PC/ABS	39.36	122.31	11.99
201/PC/ABS	45.71	141.48	12.57
311/PC/ABS	45.45	139.29	16.19

由不同钛酸酯改性磷石膏填充 PC/ABS 力学性能结果可看出,钛酸酯结构对合金体系力学性能有较大影响。综合实验结果发现,201改性磷石膏对提升 PC/ABS 综合力学性能的效果好,311改性磷石膏对 PC/ABS 合金的冲击韧性影响最大。

2.5 改性磷石膏/PC/ABS 断面微观形貌分析

图4是3种改性剂改性磷石膏/PC/ABS 断面的 SEM 图,由图可见,磷石膏粉体颗粒进入 PC/ABS 两相的连接处,增大了相与相之间的相容性。

未改性磷石膏/PC/ABS(图 4a)的微观表面可看到团聚的磷石膏颗粒,且仍有游离未嵌入的颗粒;而改性磷石膏/PC/ABS(图 b、c、d)微观表面几乎看不到裸露的磷石膏粉体颗粒,说明改性磷石膏与基体相容性较好。未改性磷石膏表面亲水,不易与基体聚合物相容,填充进基体后可能会发生团聚,影响基体材料力学性能。对比 3 种改性剂改性磷石膏填充 PC/ABS 的 SEM 图,可明显看到,201 改性磷石膏/PC/ABS 表面更光滑,粉体分散均匀,说明 201 与磷石膏表面羟基反应度高,磷石膏表面易于与 PC/ABS 相容。当体系受到外力作用时,其中的磷石膏会形成受力点承担部分应力,且因体系相容性增加,抗外力作用增加,所以改性体系力学性能得到提升。

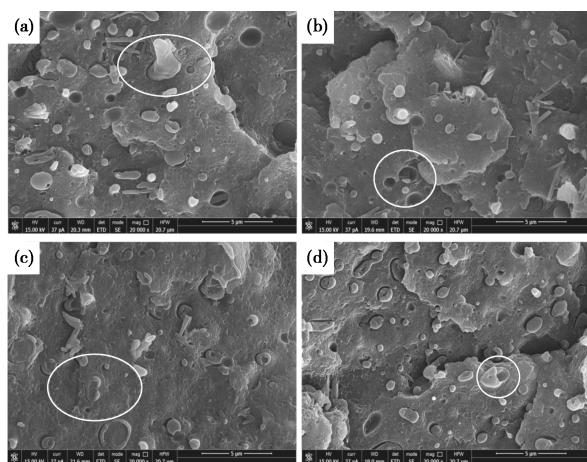


图 4 不同改性磷石膏/PC/ABS 合金的断面 SEM 图
[(a)未改性;(b)101 改性;(c)201 改性;(d)311 改性]

3 结论

(1)经钛酸酯偶联剂改性过的磷石膏,表面亲水性降低。钛酸酯偶联剂由于存在焦磷酸基的水解作用,所以对磷石膏表面改性效果最好,最优改性条件是加入量为 2%,温度为 40℃。通过磷石膏改性前后体系的 FT-IR 分析,验证了钛酸酯与磷石膏表面发生了作用。

(2)不同种类钛酸酯改性磷石膏填充 PC/ABS 体系,可不同程度提升体系的力学性能,其中 201 改性磷石膏对体系的拉伸和弯曲强度影响最大,分别较纯 PC/ABS 提升了 10.04% 和 29.13%。311 改性磷石膏的对体系的冲击韧性影响最大,提升了 77.91%。

(3)SEM 分析表明,改性磷石膏嵌入 PC/ABS 的空隙间,促进了磷石膏无机粉体与聚合物 PC/ABS 的界面粘接,其中 201 改性磷石膏在 PC/ABS

中分散最好。

参考文献

- [1] 蒋艳云,尧永春,徐伟.国内汽车用 PC/ABS 合金的研究进展[J].企业科技与发展,2017(5):88-90.
- [2] 何晓红,廖正福,李冲,等.纳米 MgO 改性 PC/ABS 合金耐刮擦性能研究[J].材料研究与应用,2010,4(4):651-654.
- [3] 王平,张世杰,赵建青,等.SiO₂ 纳米粒子改性填充 PC/ABS 的研究[J].化工新型材料,2011,39(1):70-73.
- [4] 龚维,覃亚群,罗容,等.改性石膏晶须对 HDPE 复合材料力学性能的影响[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2018,36(5):36-41.
- [5] 张杰,邹洪涛,毛海立,等.磷石膏改性及其在材料中的应用[J].武汉工程大学学报,2017,39(6):611-615.
- [6] Mechin, Khairir, Ammarm, et al. Preparation and application of Tunisian phosphogypsum as fillers in paper making made from prunusamygdalus and tamarisksp[J]. Powder Technology, 2017, 312(1):287-293.
- [7] 崔武孝,刘永生,阎晓东.活性炭吸附剂在六氟化硫生产中的应用[J].无机盐工业,2005,37(4):53-55.
- [8] 陈健,古共伟,郜豫川.我国变压吸附技术的工业应用现状及展望[J].化工进展,1998,32(1):14-17.
- [9] Xiao Q L, Ji D W, Meng J L, et al. Fe-doped TiO₂/SiO₂ nanofibrous membranes with surface molecular imprinted modification for selective photodegradation of 4-nitrophenol[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(3):527-530.
- [10] Xue M C, Jian M G, Chuan B L, et al. Effect of neutralization on the setting and hardening characters of hemihydrates phosphogypsum plaster[J]. Construction and Building Materials, 2018, 40(7):190-192.
- [11] 潘玲.磷石膏的钛酸酯偶联剂表面改性[J].非金属矿,2017,40(6):30-32.
- [12] 秦军,金翠霞,谢占金,等.两种偶联剂对磷石膏的球磨改性工艺[J].塑料,2010,39(5):18-20.
- [13] Dalia N, Danutè V, Boguslaw M, et al. The treatment of phosphogypsum with zeolite to use it in binding material[J]. Construction and Building Materials, 2018, 40(7):80-81.
- [14] 李红玲,董斌,韩延安,等.钛酸酯偶联剂的偶联机理及研究进展[J].表面技术,2012,41(4):99-102.
- [15] 徐阳,张璐滢,李成威,等.超细氧化铁红粉体表面改性的研究[J].表面技术,2007,36(4):37-39.
- [16] 石文建,刘忠进,赖寒,等.磷石膏晶须表面改性及其在 PP 中初步应用[J].塑料工业,2012,40(7):104-107.
- [17] 王艳飞,郭尧,张艳维,等.钛酸酯偶联剂表面改性纳米氢氧化铝阻燃剂的工艺[J].表面技术,2017,46(4):217-221.
- [18] 刘江,石文建,刁梦娜,等.磷石膏晶须/PP 复合材料的结构与性能研究[J].塑料科技,2013,41(5):71-74.
- [19] 冉坤.氧化钙含量对无机矿物聚合物混凝土力学性能的影响[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2015,33(4):96-99.

收稿日期:2019-01-25