

重质碳酸钙在塑料工业中的应用*

张强¹, 张高科²

(1. 武汉工业大学材料学院, 湖北武汉, 430070; 2. 武汉工业大学非金属矿研究设计所, 湖北武汉, 430070)

摘要:介绍了塑料工业用重质碳酸钙的一般加工方法, 描述了塑料工业对重钙产品的质量要求, 论述了重钙对塑料制品性能的影响, 通过分析国内外塑料发展趋势及重钙生产应用状况, 提出了我国重钙工业发展的一些建议。

关键词:重质碳酸钙; 塑料填料; 重钙生产

中图分类号:TQ320.462 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2000)04-0027-04

Application of Ground Calcium Carbonate in Plastics Industry

ZHANG Qiang, ZHANG Gao-ke

(Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070)

Abstract: In this paper, the processing technology and quality requirements of ground calcium carbonate (GCC) for plastics industry are introduced, the influences of the GCC on the properties of the plastics materials are described. Current situation and development prospect of the GCC used in the plastics industry in the world are analyzed, some proposals on the development of the GCC industry in China are presented.

Key words: ground calcium carbonate, plastics filler, GCC production

重质碳酸钙是相对于轻质碳酸钙而言, 将以天然的高纯度和高白度方解石、石灰石、大理岩、白垩以及贝壳等碳酸钙岩类为原料, 经物理方法(如机械、气流等方法)粉碎而成的矿粉, 通常简称为重钙。其主要化学成份为碳酸钙(CaCO_3)。由于重质碳酸钙具有以下优点:(1)矿藏丰富, 原料来源方便, 开采成本低, 原料综合成本低。(2)生产工艺相对较简便, 加工成本低。(3)相对其它矿物产品白度高, 纯度高。(4)生产加工无“三废”产生, 属于环保型的绿色产品。正因如此, 近年来世界许多各国十分重视重钙产品的开发。

重质碳酸钙根据其纯度和粒度的不同可用作作为填料和颜料, 其被应用的行业有造纸、

涂料、塑料、橡胶、印刷油墨以及化妆品等行业。重钙在造纸行业的应用发展十分迅速, 尤其是在国外, 在美国 1998 年用于造纸重钙即达 80 万吨, 而在欧洲重钙在造纸上的优势则更为明显, 年用量约在 500 万吨左右^[1]。重钙之所以在这些国家造纸行业得以大量应用, 与其普遍采用中性造纸方法是分不开的。而在中国除了少数合资造纸厂外, 大多数造纸仍采用酸性造纸工艺, 这使得重钙目前在中国造纸行业的应用受到限制。不过, 在中国塑料及橡胶行业仍然是重钙的使用大户^[2], 虽然其年用量约在 60~70 万吨, 但其前景却十分看好, 本文着重论述重质碳酸钙在塑料及橡胶行业中的应用。

* 收稿日期: 2000-05-03

作者简介: 张强(1965-), 男, 讲师, 从事无机非金属材料研究。

1 重质碳酸钙的一般加工工艺

重质碳酸钙的加工设备及工艺比较多,通常按其基本介质的不同可分干法(空气为介质)和湿性(以水为介质),按粉碎机械的原理,可分机械方法和气流粉碎。一般可划分为以下几种工艺。

1.1 气流粉碎工艺

这种加工工艺、产品粒度最细可加工至 $5\mu\text{m}$ 左右,由于工艺复杂、产量低以及能源较大,对于售价不是很高的重钙产品来说采用的不是很多。其流程如下:

原矿→破碎→机械粉碎→325 目产品→气流粉碎→600~2500 目产品。

1.2 干法机械粉碎

其基本流程如下:

原矿→破碎→球磨、雷蒙磨及冲击磨等机械粉碎→分级→600~1250 目产品。

这种工艺路线设备投资少、产量大,目前许多厂家采用该工艺,所用机械设备可根据厂方的投资能力大小、设计产量规模而定。

1.3 干湿法生产工艺

该工艺主要是在使用干法机械粉碎生产 325 目产品的工序基础上,按不同要求增加 2~4 道湿磨剥片工艺,非常适合于 $2\mu\text{m}$ 的产品,其基本流程如下:

原矿→破碎→机械粉碎→分级→600~1250 目产品

↓
制浆 ← 325 目粉
↓
2~4 次剥片 { d_{90} -2 微米浆状产品
 ↓
 干燥 → d_{90} -2 微米干粉

1.4 表面改性工艺

应用于塑料等行业的重质碳酸钙通常需要进行表面改性处理。这是由于重钙粉的表面是亲水的,不经改性的重钙粉与高分子聚合物的相容性很差,在重钙粉颗粒与高分子键之间很容易形成大量相界面,这种界面往往会产生应力集中,以至于填充复合材料物理性能的下降,同时也导致重钙粉的添加量

下降。而通过使用表面改性剂对重钙粉进行表面处理,表面改性剂中亲水基团与重钙粒子表面相结合,而其中亲油基团则与聚合物分子牢固结合,消除了填充材料的相界面,大大改善了材料的性能。

表面改性工艺可建立在以上几种工艺之后。常用表面改性设备有高速捏合机,另外还有三筒连续表面改性机、流态化床干燥机、锥形混合机等。常用表面改性剂有硅烷、钛酸酯、铝酸酯、铝钛复合等各种偶联剂,硬脂酸等各种表面活性剂及不饱和有机酸等。此外,有些厂家的表面改性工艺是在冲击式机械粉碎及气流粉碎过程进行的^[2~6]。

2 塑料工业对重钙的质量要求

塑料工业对重钙的要求主要集中在重钙产品的纯度、白度及粒度要求上。然而,我国对重钙产品的质量要求尚未有统一的标准,仅有一些参考标准。通常要求重钙的最低纯度为 CaCO_3 含量为 95%,白度最小不低于 90 度,粒度要求各粒度级别产品粒度分布愈窄越好。目前我国塑料行业所用 600~1250 目重钙产品比例相对较大。此外,针对塑料树脂的种类不同,还需对重钙产品进行不同的改性处理^[7]。表 1 给出了“中国塑料加工

表 1 重质碳酸钙技术指标

理化性质	技术指标	理化性质	技术指标
CaCO_3	98%~99%	莫氏硬度	≤3
MgCO_3	≤0.5%	白度	>92%
铁锰含量	≤0.2%	pH 值	83~9
盐酸不溶物	≤0.1%	吸油率	20~65ml/100g
水分及挥发物	≤0.3%	比表面积	5~25m ² /g
密度	≤2.7g/cm ³	细度(400 目)	筛余物<0.01%

协会塑料专业委员会”所制订的 400 目重质碳酸钙技术指标。美国材料试验标准有关钙质碳酸盐的标准,依据粒度、纯度及白度等指标将重钙产品划分四个等次八个级别,具体见表 2^[8]。

从某些重钙生产厂家及塑料制品行业来看,用于某些低档的塑料(包括橡胶)制品的

重钙,除粒度要求严格外,重钙产品的白度或 纯度要求可稍放宽^[7]。

表 2 美国重钙质量标准

项目	I 级	I 级	Ⅱ级	Ⅱ级	Ⅱ级	Ⅲ级	Ⅲ级	Ⅳ级
325 目筛余 (%)	0.005	0.01	0.02	0.02	0.0	1.0	1.0	2.20
粒度范围(μm)	0.5~15.0	0.5~31.0	0.5~36.0	1.0~50.0	5.0	8.0	8.0	40.0
平均粒度(μm)	3.0	6.5	7.0	12.5	13	17.5	17.5	36.0
比重(g/cm ³)	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71
PFK(酸度)	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
硬度(莫氏)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
折射率(平均)	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59
干亮度(极小值)	96.0	96.0	94.0	93.0	93.0	95.0	93.0	90.0
CaCO ₃ (%)	98.0	98.0	98.0	98.0	95.0(min)	95.0(min)	95.0(min)	95.0(min)
MgCO ₃ (%)	0.60	0.60	0.60	3.00(max)	3.00(max)	3.00(max)	3.00(max)	
Fe ₂ O ₃ (%)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
湿度(H ₂ O%)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.15	0.15	0.15

3 重钙在塑料填充体系中的作用

目前,重钙产品已广泛应用于 PVC、PE、PP、PEP、HDPE、MPE 及橡胶等制品中,将重钙用于塑料体系,不仅可以大大降低成本,同时还可以改善制品的一系列性列。

研究发现,与轻钙相比,重钙在 PEP 填充体系中与 PEP 的相容性要远远好于轻钙,这是由于轻钙粒子晶格缺陷严重,粒子表面活性大,原生粒子易凝聚或团聚,从而容易以多聚集形态的形式存在。这种多聚粒子难以分散,与聚烯烃树脂相溶性也差^[1,10]。

重钙在填充塑料体系中对体系性能的影响主要在以下几个方面^[11,21]:(1)可以改变原有塑料的比重。(2)改善体系的滞燃性能。(3)提高制品的热变形温度和尺寸稳定性。(4)改进制品的散光性,起到遮光或消光的作用。(5)改善制品部分力学性能。(6)降低产品的生产成本。(7)改善塑料(或橡胶)电线及电缆的绝缘性。

值得注意的是,不同粒级及表面处理工艺不同的重钙对制品的性能影响是不同的,与其它无机非金属填料相比,重钙这一优势尤为明显。吴绍吟等研究了 HDPE/CaCO₃ 体系^[11],结果证明,对于 HDPE/重质碳酸钙(配比为 50/50)体系,以 2.0 份硬脂酰-L-

谷氨酸改性,可使体系断裂伸长率达到 630%,缺口冲击强度提高到 25kJ/m²;而 HDPE/普通轻钙(配比为 60/40)体系,以 1.0 份天然油脂衍生物改性,体系的断裂伸长率,仅达 550%,缺口冲击强度达 24.2kJ/m²;而对于 HDPE/超细轻钙(80/20)体系,其中以 1.5 份硬脂酸进行改性,体系的断裂伸长率仅为 500%,缺口冲击强度为 24.5kJ/m²。此外,我国一些单位还研制出重钙含量达 50% 的高钙聚丙烯^[22],其拉伸强度可达 37.5 MPa,弯曲强度达 57.4MPa,密度为 1.339g/cm²,热变形温度达 144℃,该材料可满足板框压滤机、汽车配件、复印机、微波炉、集成电路板、电扇及泵壳等方面的使用要求。

4 重钙在塑料行业中应用

到目前为止,在用于塑料工业的非金属矿物填料中,重质碳酸钙仍占主导地位。重钙在塑料工业中,尤其在聚氯乙烯(PVC)塑料和聚乙烯(PE)塑料用量最大,其次为 PP 塑料,通常重钙在各类塑料制品的用量如下^[8,23]:(1)在轻质聚乙烯电线、电缆及鞋底中,重钙占 10%~50%。(2)在聚乙烯管材、板材、异型材中,重钙加入量为 9%~50%。(3)在聚氯乙烯瓦、地板砖中,重钙占 44%~80%。(4)在聚氯乙烯、聚丙烯包装材料、汽

车零部件中,重钙占 20%~60%。(5)在钙塑材料中,一般重钙用量为 50%~90%,有时最高可达 95%。

近年来,国外及国内塑料工业发展均十分迅速,1994 年柔性聚氯乙烯电线、电缆的用量增加了 6%~7%,聚氯乙烯塑料总耗量增加了 10%。1996 年我国塑料总产量达 716.9 万吨^[2],比 1995 年增长 7.26%,其中 PVC 产量达 130 万吨,而 PVC 总需求量为 180 万吨左右。1996 年塑料工业所消耗各种非金属矿物填料达 80 万吨,而其中重钙消耗达 50 万吨。至 2000 年,我国塑料制品的实际产量,将达到或接近 900 万吨,其中所消耗非金属矿填料将达到 105 万吨,碳酸钙需求量达 87 万吨。至 2010 年,我国塑料制品总产量将达到 1600 万吨,无机非金属矿物填料的需求量则达到 200 万吨,其中碳酸钙的需求量将达到 160 万吨。可以预见,在我国塑料工业中,重质碳酸钙的应用前景十分乐观。在北美,塑料工业是重钙的最大应用市场,年消耗量达 200 万吨,占消耗非金属矿物填料总量的 44%。在欧洲,塑料工业也是重钙的主要消费者,1995 年用于热塑性的重钙即达 110 万吨。即使在拉丁美洲,1996 塑料橡胶消耗重钙的总量也达 33 万吨,占重钙总消耗量的 30%^[24,25]。世界 1996 年人均消耗塑料为 15.6kg,而在中国仅为 7.1g,可见在中国塑料市场前景光明。

5 结束语

重质碳酸钙目前已被国外公认为无“三废”污染的绿色环保产品,国外非常重视重钙生产和技术的发展,我国的重钙工业近几年发展也十分迅速。重钙塑料制品除了对制品性能有许多改善外,最主要的还是它的矿藏丰富,纯度高,白度高,易开采,综合生产成本低,这是其它非金属矿物填料难以比拟的优越条件。值得注意的是,我国重钙生产,还应该因地制宜,避免盲目、一窝蜂地上马,以免

造成产品的局部过剩现象,有计划、有目标制订重钙的发展规划及生产规模,才能使我国重钙生产走上良性发展。

参考文献:

- [1] Nina keegan. Minerals in paper[J]. Industrial Minerals. 1997:61-79.
- [2] 郑水林. 表面活性非金属矿物在塑料制品中的应用及发展前景[A]. 98' 非金属加工利用技术、设备及贸易交流会论文集[C]. 北京, 1998. 20-28.
- [3] 杜仕国. 填料的改性及其表征[J]. 塑料工业, 1994, (2):48.
- [4] 刘少权. 偶联剂处理碳酸钙对聚烯烃树脂的填充改性[J]. 塑料, 1998, 17(2):29.
- [5] 祝桂香. 高分子偶联剂在 CaCO_3 填充 PVC 体系中的应用[J]. 中国塑料, 1997, 61(6):43.
- [6] 张邦华, 古正明. 大分子偶联剂在 PVC 复合体系中的应用[J]. 中国塑料, 1995, 9(2):26.
- [7] Baker R. A. Minerals and polymers[J]. Industrial minerals, 1998, (6):72.
- [8] 刘伯元. 重质碳酸钙的加工与应用[J]. 非金属矿开发与应用, 1998, (增刊):79.
- [9] 蔡赐春. PEP 填充母料中 CaCO_3 的选择[J]. 中国塑料, 1996, 10(6):43.
- [10] 刘俊峰. PP/超细 CaCO_3 /LMPE 体系的流变性质[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(4):19.
- [11] 吴绍吟, 叶佩凡. 碳酸钙在 HDPE/ CaCO_3 体系中的分散状况研究[J]. 工程塑料应用, 1997, 25(2):12.
- [12] 日本专利, JP10156921, 1998.
- [13] 日本专利, JP10158590, 1998.
- [14] 日本专利, JP1058517, 1998.
- [15] 德国专利, DE19654, 836, 1998.
- [16] 日本专利, JP1018909, 1998.
- [17] 日本专利, JP10168252, 1998.
- [18] 日本专利, JP10168229, 1998.
- [19] 美国专利, WO9829248, 1998.
- [20] 美国专利, WO9829480, 1998.
- [21] 工程塑料应用[J], 1998, 26(5):7.
- [22] Parikh chandresh. Indian white minerals[J]. Industrial Minerals, 1998, (2):69.
- [23] Jones Tony. Plastic fillers[J]. Industrial Minerals, 1997, (5):61.
- [24] Luiz Ricardo Renha. Calcium carbonate -- markets in Latin America[J]. Industrial Minerals, 1998, (11):91.