

改性深海钙质软泥充填高分子复合材料研究

摘 要

自上世纪 30 年代,海洋资源成为学者们研究的新对象以来,关于大洋沉积物的沉积过程、组成特征、地质特征和环境学特征方面的研究络绎不绝,获得了大量相关的基础资料和研究成果,但在其实际应用方面的研究却很少,关于深海钙质软泥(PCO)应用的研究还未见报道。PCO 由方解石、石英等粒状矿物和伊/蒙混层等层状矿物组成,并含有多孔的钙藻,有着刚性强、稳定性好、活性高等特点,发掘其作为增强型有机基体复合材料的充填物质的应用潜力,在地表同类资源日趋枯竭的当今时代十分必要。

本文首先从 PCO 的结构与组成入手,通过 XRD 和 FT-IR 证明了其中结晶部分主要为方解石。SEM 图像表明 PCO 中还存在伊/蒙混层矿物和分布均匀的藻类残骸,在 EDS 分析下确定该藻类为未经过硅化的钙质藻类,主要由碳酸钙组成。形成了粒状、片状和孔状的混合结构。钙藻的形貌可根据粒度大小分为大、中、小三种,对 PCO 的粒度分析表明,大型钙藻、中型钙藻和方解石、小型钙藻和伊/蒙混层矿物分别集中在 30.1 μm 、9.7 μm 、2.5 μm 三个粒级,形成了连续开级配的特征,证明了 PCO 具有合理的颗粒级配特征。

由于 PCO 作为无机矿物为主体的混合物,难以自然与有机基体相容分散,本文在复合材料制备前首先对 PCO 进行了改性。通过沉降实验选择了硬脂酸(SA)、N,N'-乙撑双硬脂酰胺(EBS)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)作为改性剂,并用机械力化学法完成了 PCO 改性过程。选用有机高分子塑料中较有代表性的 ABS、线性低密度聚乙烯(LLDPE)和聚丙烯(PP),分别与 PCO 复合制备了多种机械性能提高的新型复合材料。在制备 PCO 复合材料的工艺条件上,通过正交试验优选出混炼时间 10 min、转子速度 30 r/min、成型时间 1 min、保温时间 24 hr 的工艺参数。随后按照此条件进行混炼成型的过程,获得了三种 PCO 充填复合材料。

性能测试表明,PCO/ABS 复合材料在填加 10.0 wt.% KH-550 改性 PCO 时,

拉伸强度和弯曲强度均达到最高，分别为 56.1 MPa 和 69.3 MPa，较对照组样品（即未添加 PCO 的样品）分别提高了 26.9 %和 6.6 %，同时复合材料的硬度提高了 14.1 %；PCO/LLDPE 复合材料在添加 5.0 wt.% KH-550 改性 PCO 时，弯曲强度达到最高，为 15.6 MPa，较对照组样品提高 20.3 %、添加 10.0 wt.%的 KH-550 改性 PCO 时，拉伸强度达到最高，为 23.2 MPa，较对照组样品提高 8.2 %；；PCO/PP 复合材料在添加 5.0 wt.% KH-550 改性 PCO 时，拉伸强度和弯曲强度达到最高，为 28.73MPa 和 41.58MPa，较对照组提高了 8.41%和 24.1%，同时提高了 7.57 %的硬度。

FT-IR 测试结果显示，PCO 与有机基体复合过程中分子结构未发生变化。XRD 测试表明，PCO/PP 复合过程中 PP 的结晶度有所提高，导致其机械性能提高。同时，三种复合材料样品的断口 SEM 图像均表明了 PCO 通过嵌入有机基体的结晶片层或非结晶区的组织内，在材料受力时分散并阻碍应力在微观上的传递，从而阻碍复合材料微观位错运动导致其力学性能提升。

关键词：

深海钙质软泥，有机化改性，复合材料，机械性能。

Study on modified Pelagic calcareous ooze filled polymer composites

Abstract

Since the 1930s, when marine resources became a new object of study, a lot of basic information and research results have been obtained on the deposition process, compositional characteristics, geological characteristics and environmental characteristics of oceanic sediments, but very little study has been done on their practical applications, and no study has been reported on the application of deep-sea calcareous clay (PCO). PCO is composed of granular minerals such as calcite, quartz, and layered minerals such as elysium/montmorillonite, and contains porous calcium algae, which has the characteristics of high rigidity, good stability and high activity, and it is necessary to explore its application potential as a filling material for enhanced organic matrix composites in the present era when similar resources on the surface are becoming depleted.

In this study, we firstly started from the structure and composition of PCO, and proved that the crystalline part of it was mainly calcite by XRD and FT-IR. SEM images showed that there were also elysium/montmorillonite layer minerals and uniformly distributed algal remains in PCO, which were determined to be calcareous algae, mainly composed of calcium carbonate, under EDS analysis. A mixture of granular, lamellar and pore-like structures was formed. The morphology of calcareous algae can be classified into large, medium and small according to the particle size. The particle size analysis of PCO shows that large calcareous algae, medium calcareous algae and calcite, and small calcareous algae and elysium/montmorillonite mixed layer minerals are concentrated in three particle sizes of 30.1 μm , 9.7 μm and 2.5 μm , forming a continuous open gradation composed, which proves that PCO has reasonable particle size characteristics.

As a mixture of inorganic minerals as the main body, PCO is difficult to be naturally compatible and dispersed with organic matrix. In this paper, PCO was first modified before the preparation of composites. Stearic acid (SA), N,N'-ethylenedi (stearamide) (EBS), (3-Aminopropyl) triethoxysilane (KH-550) and 3-(2, 3-Epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane (KH-560) were selected as modifiers through sedimentation experiments, and the PCO modification process was completed by mechanical force chemical method. ABS, linear low density polyethylene (LLDPE) and polypropylene (PP), which are more representative among organic polymer plastics, were selected to be compounded with PCO to prepare a variety of new composites with improved mechanical properties. For the process conditions of preparing PCO composites, the process parameters of mixing time of 10 min, rotor speed of 30 r/min, molding time of 1 min and holding time of 24 hr were preferentially selected by orthogonal tests. Subsequently, three PCO-filled composites were obtained by following this condition for the mixing and molding process.

The performance tests showed that the PCO/ABS composites achieved the highest tensile and flexural strengths of 56.1 MPa and 69.3 MPa, respectively, when filled with 10.0 wt.% KH-550 modified PCO, which increased by 26.9 % and 6.6 %, respectively, compared with the control samples (i.e., samples without PCO filling), while the hardness of the composites increased by The PCO/LLDPE composite reached the highest bending strength of 15.6 MPa when filled with 5.0 wt.% KH-550 modified PCO, which was 20.3 % higher than that of the control sample, and the highest tensile strength of 23.2 MPa when filled with 10.0 wt.% KH-550 modified PCO, which was 8.2 % higher than that of the control sample; the PCO/LLDPE composite reached the highest bending strength of 15.6 MPa when filled with 5.0 wt.% KH-550 modified PCO, which was 20.3 % higher than that of the control sample. The tensile and flexural strengths of the PCO/PP composites reached the highest when filled with 5.0 wt.% KH-550 modified PCO, 28.73 MPa and 41.58 MPa, 8.41% and 24.1% higher than the control group, and 7.57% higher hardness.

The FT-IR test results showed that the molecular structure of PCO did not change during the composite process with the organic matrix. XRD tests showed that the crystallinity of PP could be increased during the PCO/PP composite process, leading to an increase in its mechanical properties. Meanwhile, the fracture SEM images of all three composite samples showed that PCO disperses and hinders the stress transfer on microscopic level when the material is stressed by embedding into the organization of crystalline lamellae or non-crystalline regions of the organic matrix, thus hindering the microscopic dislocation motion of the composite leading to its mechanical properties enhancement.

Keywords:

Pelagic calcareous ooze, Organic modification, Composite, Mechanical properties.

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 深海钙质软泥研究概述	2
1.3 塑料类复合材料应用研究概述	3
1.3.1 ABS 复合材料研究概述	3
1.3.2 线性低密度聚乙烯复合材料研究概述	4
1.3.3 聚丙烯复合材料研究概述	5
1.3.4 有机化改性概述	7
1.4 本文研究内容与创新点	8
1.4.1 本文研究内容	8
1.4.2 本文创新点	9
第 2 章 深海钙质软泥改性	11
2.1 深海钙质软泥特征	11
2.1.1 深海钙质软泥组成特征	11
2.1.2 深海钙质软泥结构特征	13
2.2 深海钙质软泥改性剂优选	18
2.3 改性深海钙质软泥分析表征	20
第 3 章 改性深海钙质软泥/ABS 复合材料的制备与分析	23
3.1 实验设计及工艺条件优选	23
3.1.1 正交实验设计	23

3.1.2 制备工艺条件优选.....	25
3.2 深海钙质软泥/ABS 复合材料制备与测试.....	29
3.3 深海钙质软泥/ABS 复合材料性能与结构分析	30
3.3.1 深海钙质软泥/ABS 复合材料性能分析.....	30
3.3.2 深海钙质软泥/ABS 复合材料结构分析.....	32
3.4 小结.....	38
第 4 章 改性深海钙质软泥/LLDPE 复合材料的制备与分析.....	39
4.1 LLDPE 复合材料稳定剂与脱模剂填量研究.....	39
4.2 深海钙质软泥/LLDPE 复合材料制备与测试.....	40
4.3 深海钙质软泥/LLDPE 复合材料性能与结构分析.....	41
4.3.1 深海钙质软泥/LLDPE 复合材料性能	41
4.3.2 深海钙质软泥/LLDPE 复合材料结构分析	42
4.4 小结.....	48
第 5 章 改性深海钙质软泥/PP 复合材料的制备与分析.....	49
5.1 深海钙质软泥/PP 复合材料制备与测试.....	49
5.2 深海钙质软泥/PP 复合材料性能与结构分析.....	49
5.2.1 深海钙质软泥/PP 复合材料性能	49
5.2.2 深海钙质软泥/PP 复合材料结构分析	51
5.3 小结.....	56
第 6 章 结论与展望.....	57
参考文献.....	59

作者简介及攻读硕士学位期间的科研成果	69
致 谢.....	71

第 1 章 绪论

1.1 引言

大洋中广泛分布着软泥沉积物。根据中国大洋协会“十一五”计划相关项目研究结果显示世界大洋中软泥资源量约为 $3.1 \times 10^7 \text{ km}^3$ ，其资源潜力巨大^[1]。1936 年，Revelle 等人首次通过 X 射线衍射分析发现了太平洋海域的大洋沉积物具有结晶特性，开创了大洋沉积物这一新的研究方向。经过数十年的研究，人们对大洋沉积物的成因^[2]、来源^[3, 4]、含量、组成以及根据不同海域的分布等方面^[5-9]取得了大量成果，且随着现代科技的发展，海洋环境及沉积物形成过程的模拟技术更加成熟，促进了大洋中沉积物资源的预测、评估与开采利用。

至今为止的大洋沉积物研究已积累了大量的基础资料，此方面研究的目的多在于研究地质环境或稀土元素这两方面。在地质环境的推演方面，世界范围内的学者根据不同深海矿土沉积物的物化组成，对古气候古环境变化的关系进行分析^[10-15]，能够针对性地根据成岩成矿条件来推演地质环境的变化^[16-20]。对大洋沉积物资源的研究相对较少，且多集中在稀土资源的分布、提取和应用等^[21-24]。对大洋沉积物本身的应用研究则更少。

据前人研究结果，可将大洋沉积物大致分为两类，包括软泥和粘土。大洋沉积物与地表同类资源相比具有矿物组成复杂、颗粒级配合理、结构无序等特点，使其有着独特的优势和应用潜力。由于现今陆地的同类优质资源日益减少且存在过度开采的趋势，从地球环境和可持续发展的角度来讲，进一步提升开发海洋中储备的沉积物资源的技术手段、拓展大洋沉积物资源的多方面利用途径是迫在眉睫的课题^[25]。如何开发、利用资源储备量巨大的大洋沉积物，使其逐步在更多领域代替陆地土而成为新的应用型矿土资源，有着更为长远的探索和研究意义。深海钙质软泥(PCO)作为大洋沉积物的一种，由于其优秀的性能和巨大的资源量，是作为复合材料充填物的理想物质。但目前为止并没有 PCO 附加值应用相关的研究先例，这项有着较大发展潜力应用开发背景仍是空白。

1.2 深海钙质软泥研究概述

深海钙质软泥(PCO)作为大洋沉积物的一种, 同样多集中于分析矿物的结构、成因等地质特征, 并通过软泥沉积物的组成特征推导古海洋的环境上^[16-20, 26-28]。不同的海洋、海域、大洋区等, 由于地理环境和气候, 生态系统的不同而导致所在海域的深海软泥的的沉积过程、组成结构、性能特点等都有所不同^[29-33]。海底沉积物的厚度和碳酸盐含量与地形有着较密切的关系^[34, 35]。我国学者对中国南海海礁及中央盆地上的珊瑚软泥、碳酸盐岩层和粘土样品的研究也表明, 沉积的机制和沉积速度随着地形和地质环境的不同, 有着明显差异^[36, 37]。

深海软泥主要由方解石和粘土矿物组成, 且富含深海藻类的残骸。这些藻类残骸经过硅化过程可转化为化学组成以二氧化硅为主的硅藻, 未产生硅化的藻类则保持以碳酸钙为主要化学组成的钙藻^[38-42]。PCO 主要由方解石、粘土矿物(主要为伊/蒙混层矿物)和未硅化的钙质藻类组成。由于其是在长时间的海洋环境演变过程中沉积而形成, 其各组分自然混合均匀, 难以通过常规人工手段达到类似效果。

到目前为止, 无机非金属矿物和有机高分子的复合方面有着大量研究。此方向作为新型功能型复合材料的重要来源之一, 多着重于提高已有高分子材料的机械性能及热性能。无机非金属矿物多质地坚硬, 能够有效改善高分子材料硬度不足的缺陷。且高分子聚合物易燃烧或在高温下氧化而老化。大多数无机矿物填料由于自身的不燃性, 在加入到聚合物基体中后减少了可燃物质, 能够以此延缓基体的燃烧。

碳酸钙由于其刚性强、与有机基体基础分散性高、工艺适应性广等特征, 常被选用作复合材料中的填料组分。PCO 是一种混合物, 其主要由方解石组成, 有着上述碳酸钙所具有的特征; 且 PCO 组成成分均为不燃物, 充填高分子基体时能够一定程度提高其耐温性能。结合 PCO 自身具有的合理级配特征、混合均匀度高和活性高等特点, 使得 PCO 有着作为有机基体复合材料充填物的应用潜力。

1.3 塑料类复合材料应用研究概述

塑料由于其质量轻、质地坚固、易加工、形状可塑且耐化学性好等优秀性能，成为目前发展最快、种类最多、应用范围最广的材料。其不仅自身性能优秀，还可以通过充填功能型填料从而提高其某方面的性能，即制备功能型复合材料。具有代表性的塑料类材料主要包括 ABS、聚乙烯和聚丙烯等。

1.3.1 ABS 复合材料研究概述

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物简称 ABS，是一种强度和韧性优秀，且加工性能较好的非结晶热塑型塑料。ABS 易于成型且加工出的产品表面光洁，易于二次加工与后续的电镀染色，被广泛作为原料应用于合金和塑料等诸多材料研究领域。ABS 是由丙烯腈、1,3-丁二烯、苯乙烯三种单体共聚而成的高分子化合物。ABS 中各组分分别为其提供相应性能，其中丙烯腈硬度较高、耐热且耐化学腐蚀、1,3-丁二烯具有低温延展性和抗冲击性、苯乙烯则具有较好的加工性能且表面光洁度高，上述特征均被有机统一后体现在 ABS 塑料中。作为新兴的塑料种类之一，这种兼具单体材料优良性能的特点使 ABS 成为目前产量最大，应用最广泛的有机共聚物。且通过三种单体的成分比例还可以定性改变 ABS 塑料的具体性能，使其能够适用于各种特定的应用领域。几种常被使用的，通过选取特定的单体成分比例聚合而成，凸显其不同方面性能优势的 ABS 已被纷纷归类为工业生产型号。ABS 由于其聚合物塑料的特性，可通过本体聚合法（单体在引发剂或热、光、辐射的作用下，不加其他介质进行的聚合过程）合成原料相同而性能不同的新型高分子材料，由 ABS 甚至可延伸出更多单体所聚合的四元聚合材料^[43]，其发展前景不可小觑。

关于各种型号的 ABS 材料之间的性能测试和比较，以及以 ABS 塑料为基底材料的复合材料等方向上已有多名学者进行过相关研究。一些常用的如耐热级 ABS 材料 PA-777B、PA-777D 与普通级 PA-717C 的拉伸强度、断裂伸长率和洛氏硬度已有研究进行分析和比对^[44]。ABS 材料型号种类繁多，性能也各不相同，相关的测试与研究无法普及到每一种型号的 ABS，且 ABS 与无机填料的复合材

料中不乏有复合效果不佳,或是提高某一性能却使其他性能大幅下降而导致实用性反而降低等问题。

目前为止的研究所对 ABS 塑料使用的充填材料种类繁多,地表土中如蒙脱土^[45]、高岭土^[46]和凹凸棒石^[47]与 ABS 的复合均有学者进行过研究。而 ABS 的复合材料中,最常用的填料为碳酸钙,从加工过的大方解石^[48]到纳米碳酸钙^[49]均常被用于充填。然而碳酸钙作为刚性无机颗粒,作为单一的充填物与 ABS 复合的效果有限,更多的研究者倾向于将弹性体增韧剂与其混合充填 ABS 制备复合材料。复合的结果能够使复合材料的刚性和韧性同时提高,达到两性能之间的平衡^[50],许多学者认为这种混合充填物的协同效应将是 ABS 及 ABS 基体复合材料将来发展的热点之一。

在影响 ABS 基体复合材料性能的各个因素中,制备工艺是较为主要的因素之一,且各工艺参数随着填料种类的不同,影响的程度和主次顺序也各不相同。如混炼步骤、成型方法、冷却时间等的变化均会对复合材料的性能造成不可忽视的影响^[51, 52]。由于 PCO 是混合物,其组成成分和性质较一般填料有着独自的特点,并且目前尚未有过其与 ABS 复合的相关研究报道,无法通过过去的类似制备经验直接进行借鉴。

1.3.2 线性低密度聚乙烯复合材料研究概述

聚乙烯是世界上用量最大的热塑性塑料。线性低密度聚乙烯(LLDPE)被称作第三代聚乙烯树脂。除了具有一般聚烯烃树脂韧性好、耐热、耐寒、耐冲击、耐撕裂、并耐酸、碱、等有机溶剂的性质外,还有着更为优越的抗张强度、伸长率、耐热、耐油及耐环境应力开裂等特征,是市场容量最大的聚乙烯品种之一^[53]。LLDPE 的这些优势特征使其在性能上领先传统聚乙烯,在各个聚乙烯的适用范围内逐渐进行着取代^[54]。

由于具有窄分子量分布且短支链数目较多,LLDPE 在各应变速率下都有较低的粘度,不会在拉伸时产生应变硬化。LLDPE 的这些特征使其尤其适合制作薄膜,但由于其结晶度较高,故表面较为粗糙,在制备过程中往往需要通过混入少量低密度聚乙烯(LDPE)来进行弥补。不同的制备工艺条件和填料选择会影

响 LLDPE 的具体性能，这点正体现在了薄膜的制备过程中。薄膜材料中有一种名为薄膜晶点的常见缺陷类型，即加工制得的薄膜中出现鱼眼状的缺陷，LLDPE 树脂在成型过程中未得到充分塑化往往会导致此种缺陷出现，是薄膜材料制备与加工中主要的难点之一^[55, 56]。晶点主要由于聚合物在薄膜制备过程中分布不均或是受到一些无机污染物质的影响而产生^[57]。缺陷部位的聚合物分子量在制备过程中由于某些原因导致较周围更高，从而使该处熔点升高，在熔化时保持较高的粘度。在这种情况下吹膜时，缺陷处聚合物无法和周边均匀分散并混合，产生提前凝固的现象，最终形成晶点缺陷。晶点形成的原因很多，原料质量、聚合时的工艺条件、添加剂的配方及种类等多个方面处理不当都有可能产生缺陷。故 LLDPE 材料制备时不仅要考虑填料的性质，制备时的工艺条件和稳定剂与脱模剂等都需要适当选择来避免其性能受到影响。

高结晶度是 LLDPE 重要的性质之一。LLDPE 由其高结晶度而获得的较好的韧性和延展性使其能应用于各类弹性材料的需求领域。有研究表明，片晶的尺寸、取向和微观下晶体的聚集情况等结晶特征均会影响其性能^[58]。无论任何 LLDPE 为基体的材料，都必须考虑填料和工艺对其结晶性的影响，如何利用其结晶特性有目的地制备高性能 LLDPE 也是相关研究中的一个热门方向。现今 LLDPE 广泛应用于工业、农业、医药和日常生活用品等多个领域^[59, 60]，且 LLDPE 由于自身具有的韧性优势，常被用作工业用弹性材料，在如模具和管材等方面应用广泛。由于工业化的日益推进，对于工业用材料的机械性能门槛也随之被拔高，LLDPE 自身的机械强度逐渐无法满足新时期工业环境的需求。为此，开发机械性能增强的 LLDPE 基体复合材料成为 LLDPE 复合材料的又一热门研究方向之一。目前为止的研究针对该材料选取的充填物较为繁杂，地表土^[61]、碱金属^[62]、纳米材料^[63]和植物纤维^[64]等都被研究者们选取过，以通过不同填料的特性提升 LLDPE 自身不足或有待提高的各项物理性能。

1.3.3 聚丙烯复合材料研究概述

聚丙烯(PP)为当今最常见的高分子材料之一。自 80 年代以来，其产量在合成树脂中仅低于聚乙烯，居第二位。PP 为无色半透明热塑性的轻质塑料，具有

良好的耐热性、绝缘性、耐化学性，且机械性能和耐磨加工性能也十分优秀,自问世以来，迅速在汽车、机械、电器、建筑、纺织、包装和医学等各方面得到广泛应用^[65]。PP 由于其较高的强度、韧性和可塑性，正在随着制备工艺的进步而逐渐在一些应用领域取代木制及金属材料。我国于上世纪 60 年代开始研究 PP 的制备工艺，到 2015 年，我国的 PP 产能已达 2013 万吨/年。

PP 是半结晶型塑料，兼具较高的强度和韧性，适用的材料范围极广，自诞生以来至受到世界范围内的学者的关注。由于 PP 的应用领域被不断扩宽，随之而来的是对其各方面性能的更高要求。由于 PP 在物理性能方面随着现代工业的发展开始产生与实际需求的差距，对其的改性成为当前塑料加工领域的焦点之一。目前常通过如共混改性、增强改性和填充改性的物理改性法或交联改性、共聚改性和接枝改性等化学改性法，提高 PP 的各项性能以适应更多材料应用情况。

除自身改性外，开发新型 PP 基体复合材料是 PP 相关研究的大方向之一，高机械性能的 PP 复合材料便是其中一部分。为提高 PP 的拉伸强度、弯曲强度、硬度和弹性模量等机械性能，学者们选取了炭黑^[66]、碳酸钙^[67]、碳纳米管^[68]、植物纤维^[69-71]、地表土^[72]等多种类型各异的填料进行研究，取得了大量的研究成果，积累了 PP 复合材料相关研究的基础经验。已有的研究表明，除充填物的种类和填加量之外，工艺条件和制备环境的变化也会对 PP 复合材料的基础性能产生影响。在 Shojaie 等人的研究中，将制备过程处于辐射环境下， γ 射线辐射量达到特定值时，可以提高木质纤维/PP 复合材料的机械性能，拉伸强度最高达到 28.4MPa^[73]。

由于聚丙烯等高分子材料的广泛应用，也带来了大量难以降解的 PP 废弃物。PP 在使用过程中受热、光照、氧化和外力等因素影响，分子结构发生变化，使得 PP 材料变脆甚至开裂。由于废旧 PP 产品的稳定性和可加工性能大幅降低，将其进行资源化循环利用的技术也在不断发展。通过 PP 废料与其他聚合物复合并开发出高机械性能的复合材料，实现 PP 循环利用的技术也在渐渐发展。Xiaona Lin 等人研究了纤维素、半纤维素、木质素和 PP 之间各自的催化作用，将木塑废弃物转化为升级燃料或增值化学品，从而促进有机废弃物的利用^[74]；Lin Ting An 等人将聚丙烯接枝马来酸酐（MA）作为相容剂，结合界面相容性较差的 PP

和 TTPU，提高它们的结合强度和应力传递，制得的 PP/MA/TTPU 混合物具有比原材料更好的热性能和表面韧性^[75]。在制备一次 PP 基体复合材料时，越来越多的学者开始也由此关注到循环利用的问题，并在研究中给出方案。

碳酸钙是常用的 PP 基体复合材料充填物之一。对于 PP 的增强^[76]、增韧^[77]和流变性能的提高^[78]等均大多采用碳酸钙。碳酸钙的稳定性好、价格低廉、附加值高，能够有效提高 PP 的机械性能，且不需要复杂的操作和昂贵的成本。目前有大量关于碳酸钙及碳酸钙矿物充填 PP 的研究和报道，多是利用碳酸钙成本低、刚性强、与 PP 分散性好、白度高、工艺适应性广等多种优势。

1.3.4 有机化改性概述

目前关于制备无机/有机复合材料的研究表明，由于无机矿物填料和有机基体的相容性较差，即便是少量的填入也会导致基体力学性能显著下降^[79-81]，故无机矿物填料往往需要先经过有机化表面改性。复合材料是如今应用最广泛的材料之一，有机化改性作为其制备中至关重要的一环，在改性剂的选择、改性方法以及改性效果评价等多个方面均有大量的相关研究。通过有机化改性，无机矿物填料从体积填料转变为功能性填料^[82]。改性后的无机矿物填料能够产生提高基体材料机械性能等增益效果，进一步提高原材料的优势性能或是弥补原材料某项性能的缺陷，拓宽了材料的应用范围，使其能够适应更多的实际应用环境。

改性剂一般为同时具有亲水基团和亲油基团的物质，能够在不改变材料或产品的目的性能的前提下改善填料在基体中的分散性能，增强二者间的结合力，提升复合材料的整体性能，并降低复合材料的生产成本^[83-85]。用于复合材料充填物的改性剂种类较多，目前仅针对无机矿物，就有表面活性剂、硅烷偶联剂、不饱和有机酸、烷烃与聚合物等大类^[86]，具体的改性剂种类不计其数。除了改性剂种类的选取之外，有机化改性的方法也十分繁杂。有人将目前为止已大规模应用的十余种改性方法简介归类，分为了物理法、化学法和机械力化学方法^[87]。由于机械力化学效应可以提高充填物表面活性且操作简单易行，易于连续化和自动化，因此利用此效应进行改性的机械力化学法被普遍认为是应用价值和开发潜力最高的改性方法。

对复合材料填料的改性完成后，需要对改性的效果进行评价。由于涵盖所有不同改性情况和目的的规范难以制定，有机化改性效果的评价目前尚未有统一的规定。目前最常用的两种评价方法分别为通过改性充填而制备出的材料性能进行直接比对的应用结果评价法和通过对改性样品自身性质变化的表征提前进行评价的预先评价法。应用结果评价法的结论虽然直观且更加准确，但由于需要制备目的产品后再根据产品性能反推改性效果，其耗费成本也更高。其在粉体充填物表面改性的研究和应用中被广泛采用^[88-90]。预先评价法对改性样品进行各项表征，如 XRD 和 FT-IR 分析等，通过分析可见的性质变化来推测改性效果和实际充填时产品的性能变化。这种方法能够节省成本，但也有着不确定性。

1.4 本文研究内容与创新点

1.4.1 本文研究内容

本文设计选取上述三种高分子材料，即 ABS、LLDPE 和 PP 作为基体材料，利用 PCO 作为充填物质，分别制备新型复合材料并进行表征，分析复合材料的性能和结构变化并探讨 PCO 对复合材料的增强机理。

1. PA-777B 型 ABS 树脂比起其他型号的 ABS，具有耐热性和高冲击强度的特点，且价格低廉，在发热家电外壳、吹风机及熨斗外壳、汽车零配件如仪表盘、水箱罩等方面具有广泛的应用，但其机械性能尚有改善的空间。本实验选取 PA-777B 型号作为基体材料，将其与改性 PCO 进行复合，以提升机械性能，拓展其适用领域。

2. LLDPE 基体复合材料的研究有着许多先例，但所选取的填料类型各式各样，其中充填碳酸钙的研究较少。由于 LLDPE 的性质柔软，存在机械性能较低的不足之处，本实验使用 PCO 作为填料，填入 LLDPE 以制备高机械强度的复合材料。

3. PP 的产量大、使用范围广且有着大量关于其与碳酸钙复合的基础资料。PCO 作为碳酸钙为主要化学组成的混合物，具有普通碳酸钙填料的各种优势特征，针对 PP 有着可以预测的充填提升效果。故本实验将两者共混，以改善 PP 的

力学性能和硬度等机械性能。

PCO 是一种海洋沉积物，结构疏松且具有较强的亲水性，与有机溶剂的相容性较差。本实验总结以往类似研究中对于无机非金属矿物表面改性的方法和评价体系，设计 PCO 的有机化表面改性实验，并通过预先评价法对改性效果进行对比评价、优选改性剂。由于 PCO 复合材料在过去未有相关的研究报道，本实验采用正交试验的方法，探究材料性能的最佳工艺条件。

1.4.2 本文创新点

1. 本实验首次将 PCO 与各种有机材料复合，制备了多种高机械强度的改性 PCO 充填复合材料，为未来此类的复合材料研究提供新的思路。

2. PCO 作为地表同类资源有力的代替选择，至今为止未曾有关于其应用化研究的报道。本实验为储量大、潜力大的 PCO 资源提供了一种应用途径，填补了此方向研究的空白。

第 2 章 深海钙质软泥改性

2.1 深海钙质软泥特征

2.1.1 深海钙质软泥组成特征

本实验选取印度洋深海钙质软泥 (PCO) 作为原料。将 PCO 样品在 100 °C 环境下烘干 48 hr, 利用 X 射线荧光光谱 (XRF) 测试了其化学组成。结果为 PCO 中含 CaO 79.5 %, SiO₂ 10.24 %, Na₂O 2.56 %, Al₂O₃ 1.42 %。

利用 DX2700 型 X 射线衍射分析 (丹东方圆仪器有限公司生产, 测试条件为: 测试条件为 Cu 靶辐射, 管流 25 mA, 管压 35 kV, 2 θ 角度范围为 5°~80°) 和尼高力 380 型傅里叶变换红外光谱分析仪 (Thermo Fisher Scientific Co. Ltd 生产, 测试条件为: 波数范围为 400 cm⁻¹~4000 cm⁻¹, 扫描速度 40 次/30 秒) 分别对 PCO 样品进行 X 射线衍射分析 (XRD) 和红外光谱分析 (FT-IR)。

PCO 的 XRD 和 FT-IR 分析结果分别如图 2.1(a)和图 2.2(b)所示。由图 2.1(a)可见, PCO 样品的 XRD 谱线中出现位于 2 θ = 29.0 °的一较强衍射峰, 该峰是方解石的(202)晶面衍射峰。此外在谱线位于 2 θ = 23.0 °、31.6 °、35.9 °、39.5 °、43.2 °、47.2 °和 48.4 °处出现较弱的衍射峰, 分别为方解石的(014)、(006)、(110)、(113)、(202)、(018)和(116)晶面的衍射峰。说明 PCO 的晶态矿物主要为方解石。

图 2.2(b)为 PCO 样品的红外衍射图谱。由图可见谱线 1450 cm⁻¹、874 cm⁻¹、1780 cm⁻¹ 和 725 cm⁻¹ 处出现吸收特征峰, 进一步证明 PCO 的主要矿物组成为方解石, 该四处特征峰分别可归属于为 CO₃²⁻的反对称伸缩振动, C-O 的对称伸缩、面外弯曲和面内弯曲振动。另外, 3490 cm⁻¹、1130 cm⁻¹ 和 456 cm⁻¹ 处的吸收峰证明 PCO 中有粘土矿物存在, 其中 3490 cm⁻¹ 处由羟基振动引起、1130 cm⁻¹ 由 Si-O-Si 的伸缩振动引起、456 cm⁻¹ 处由 Al-O 弯曲振动引起。红外谱线表明 PCO 的主要有方解石和粘土矿物组成, 含有少量有机质。依据红外光谱计算的 PCO 矿物组成为: 方解石 80%, 粘土矿物 20%。

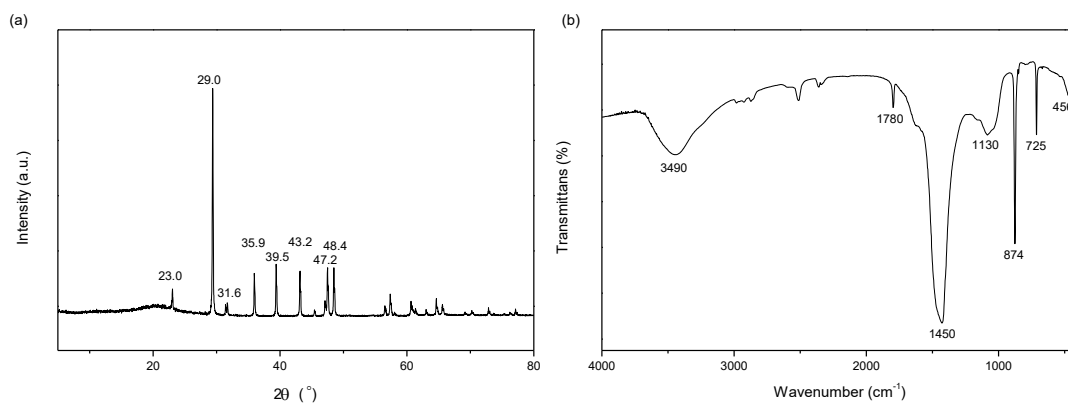


图 2.1 PCO 样品的(a) XRD 谱图与(b) FT-IR 谱图

Fig. 2.1 (a) XRD patterns and (b) FT-IR spectra of pristine PCO samples.

通过 N_2 吸附脱附过程，利用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 方法计算 PCO 样品的比表面积。本实验使用 JW-BK222 型比表面积分析仪（北京精微高博科学技术有限公司生产），经测试和计算得 PCO 样品的比表面积为 80.3。表明 PCO 样品颗粒细小，活性较高。

利用 Winner 2000 型激光粒度分析仪（济南微纳仪器公司生产）对 PCO 样品进行激光粒度分析。在仪器中将 PCO 样品超声分散，照入激光并通过散射效应采集样品各粒径组分的体积频率，整理得样品的粒度分布图（粒度累计曲线）。结果如图 2.2 所示，可见 PCO 样品的粒度累计曲线在粒径为 2.5 μm 、9.7 μm 和 30.9 μm 处出现三个显著的累计峰，表明 PCO 中有着三种或以上平均粒径互不相等的成分，其中包含方解石和粘土矿物。这些成分的具体化学组成、形貌和特征还需要通过扫描电子显微镜和 EDS 能谱检测进一步分析。

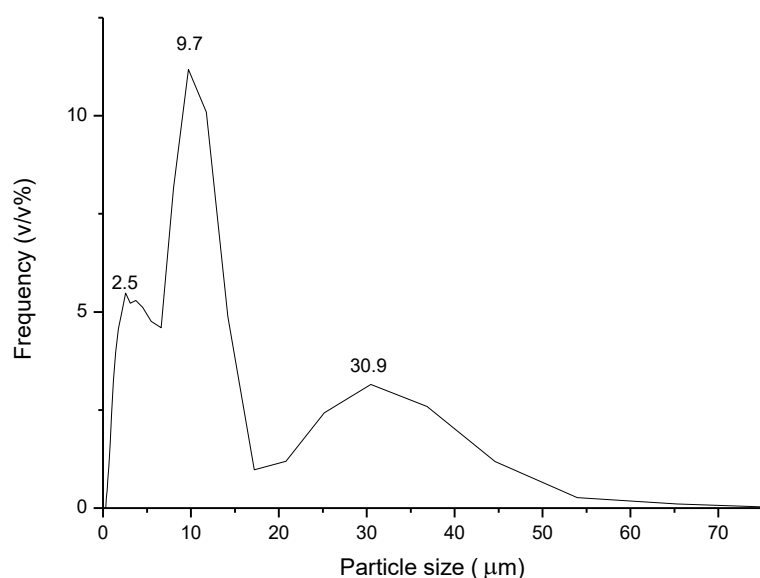


图 2.2 PCO 样品的粒度分布图

Fig. 2.2 Particle size distribution of pristine PCO samples.

2.1.2 深海钙质软泥结构特征

PCO 由方解石、黏土矿物和钙藻组成。大量对于现代海洋环境的研究和开采表明，海洋沉积物中广泛存在着藻类的残骸，经过长年的海洋环境，藻类残骸在沉积物中分散得十分均匀。大多数海洋资源相关的研究中所使用的海洋沉积物样本，其中所含的藻类经过了长年的海洋环境演化，部分或全部有机质被矿物所取代，产生了硅化现象。

硅化一般发生于岩石矿物，海底的藻类由于成分为有机质和无机碳酸盐，在海底经过长年沉积演化也多会发生硅化。硅化又称“石化”，即有机组织被矿物取代，也是化石的演变过程，经过硅化的生物组织只有少量的有机质能够保留下来。现代则能够通过技术手段，通过高温等方式促进材料的硅化来制备抗氧化涂层^[91, 92]。由于硅化的岩石及大型的硅化岩石带往往在火山岩地区沿着断裂带形成，且研究表明有机质结构或岩石的硅化均经过了热液浸泡到冷却的过程^[93, 94]，以往的学者一度认为硅化的产生仅有这一种途径。而后续对高古玉类的硅化现象研究表明，即便是在非高温下，经过长年的环境影响而蚀变也能够产生硅化，海洋中的藻类残骸硅化的大部分原因也在于此。将硅化后的藻类称为硅藻，未产生硅化、化学组成主要为钙盐的藻类称为钙藻。

为探究使用的 PCO 中组成的结构特征，并进一步分析所含藻类的化学组成，

对 PCO 样品进行扫描电镜分析。对 PCO 中的藻类集中进行扫描电镜拍摄，并对其进行 EDS 分析，以探究其化学组成、元素分布和微观形貌。

图 2.3 为 PCO 的扫描电镜图片，由图 2.3(a)~图 2.3(d)可见，PCO 中均匀分布着方解石，伊/蒙混层矿物和形貌大小各种各样的钙质藻类。其中方解石和伊/蒙混层矿物的尺寸分别大约为 $10.0\ \mu\text{m}$ 和 $5.0\ \mu\text{m}$ 。图 2.3(a)中标示的筛盘状钙藻和图 2.3(c)中标示的蜂窝状钙藻的尺寸均在 $5.0\ \mu\text{m}$ ~ $10.0\ \mu\text{m}$ 左右，且标示的钙藻颗粒边缘呈现破损的样貌，推测此类大型钙藻完整的尺寸可达 $30.0\ \mu\text{m}$ 或以上。图 2.3(e)和 2.3(f)中可见 PCO 中均匀分布着大量颗粒尺寸较小组扣状钙藻。该类钙藻的尺寸平均在 $5.0\ \mu\text{m}$ 左右，由于颗粒较小且分布均匀，PCO 的各微观图像都能发现大量的纽扣状钙藻存在。图 2.3 证明了 PCO 由方解石、伊/蒙混层矿物和钙藻均匀混合组成，方解石的微观形状规则且表面光滑，伊/蒙混层矿物具有层片状结构且层片的形状较不规整。钙藻根据不同的形貌和尺寸特征可分为大型、中型和小型三类，不同组分以及钙藻形貌类型的不同，其平均尺寸也不同，共同形成了连续开级配的颗粒级配特征，即整体颗粒分布范围较窄，从最小粒径到最大粒径在数个粒级上以连续的形式出现。

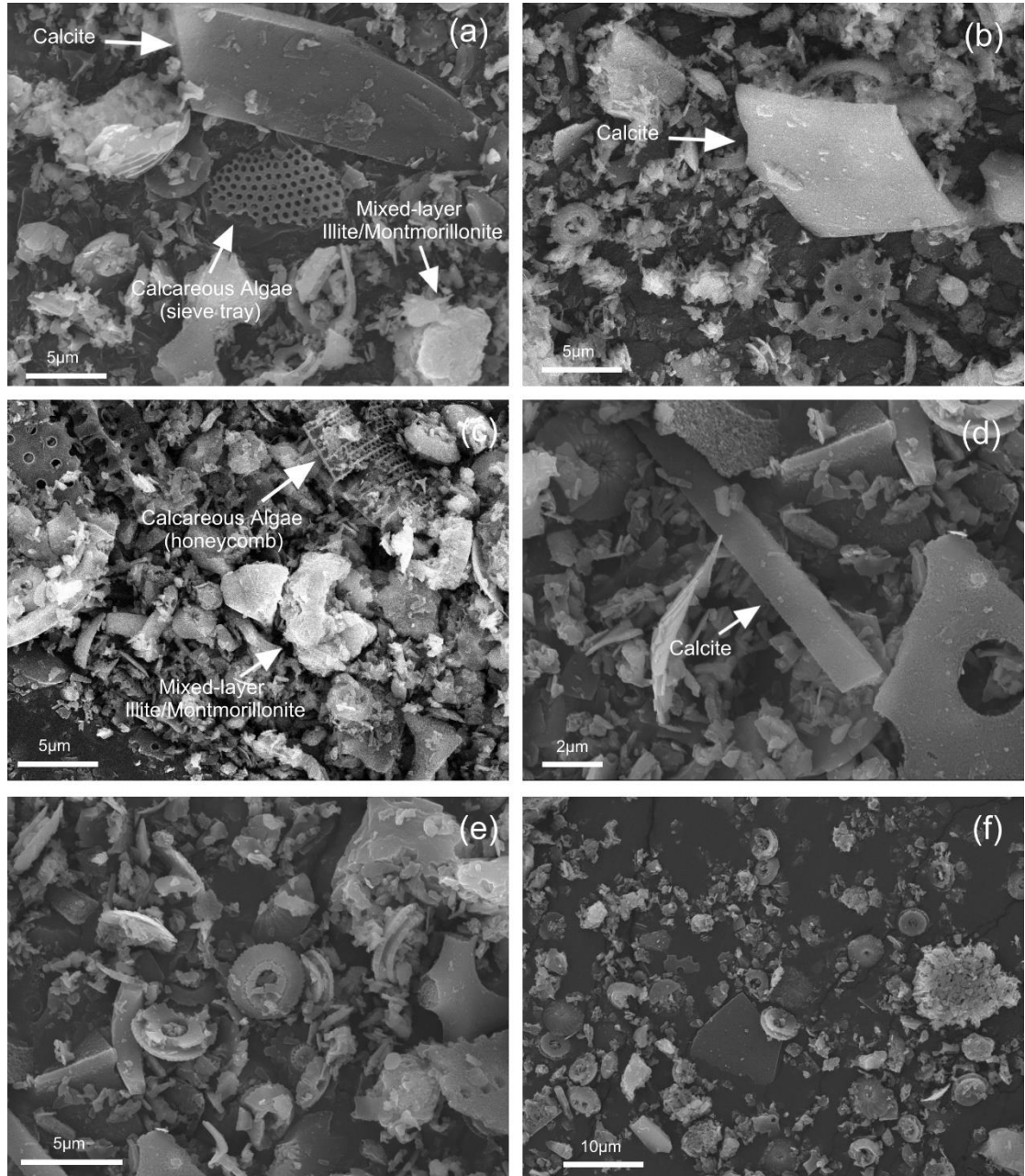


图 2.3 PCO 样品的 SEM 图像

Fig. 2.3 SEM images of pristine PCO sample

对 PCO 中含有的钙藻进行了集中观察，并拍摄了其中较为常见的几种钙藻形貌，如图 2.4 所示。图 2.4(a)~2.4(i)中分别列出了钙藻中纽扣状、漩涡状、牙齿状、花朵状、管道状、口琴状、蜂窝状、筛盘状和复筛盘状形貌的部分。图 2.4(a)~2.4(d)中纽扣状、漩涡状、牙齿状和花朵状的钙藻尺寸在 $2.0\ \mu\text{m}$ ~ $3.0\ \mu\text{m}$ 左右，为小型钙藻；2.4(e)和 2.4(f)中管道状和口琴状的钙藻尺寸在 $5.0\ \mu\text{m}$ ~ $10.0\ \mu\text{m}$ 左右，为中型钙藻；图 2.4(g)~2.4(i)中蜂窝状、筛盘状和复筛盘状的钙藻完整尺

寸可达到 20.0 μm 以上，为大型钙藻。由图 2.4 总体可见，中小型的钙藻的形貌保持较完整，且钙藻生物组成部分的微型孔洞和管道等结构都保留了下来。纽扣状、漩涡状和牙齿状钙藻中央的孔洞直径约为 1.0 μm ，管道状和口琴状钙藻的管道内径在 1.0 μm 以下，蜂窝状和筛盘状钙藻的孔洞直径约为 2.0 μm 、复筛盘状钙藻的孔洞内筛孔直径则在 0.1 μm 以下。上述微型孔洞和管道数量多且保持完好，使得 PCO 自身活性较高，且能够允许改性剂分子覆盖时进入这些微型结构，降低改性剂改性过程中与自身结合的概率，提升改性效果。图 2.4 进一步表明了 PCO 中钙藻的形貌多样，但按尺寸可总体分为小、中、大三种。且三种钙藻尺寸的粒级连续，与方解石、伊/蒙混层矿物共同形成连续开级配的粒度分布特点，解释了图 2.2 中 PCO 样品粒度累计曲线样貌的形成原因。

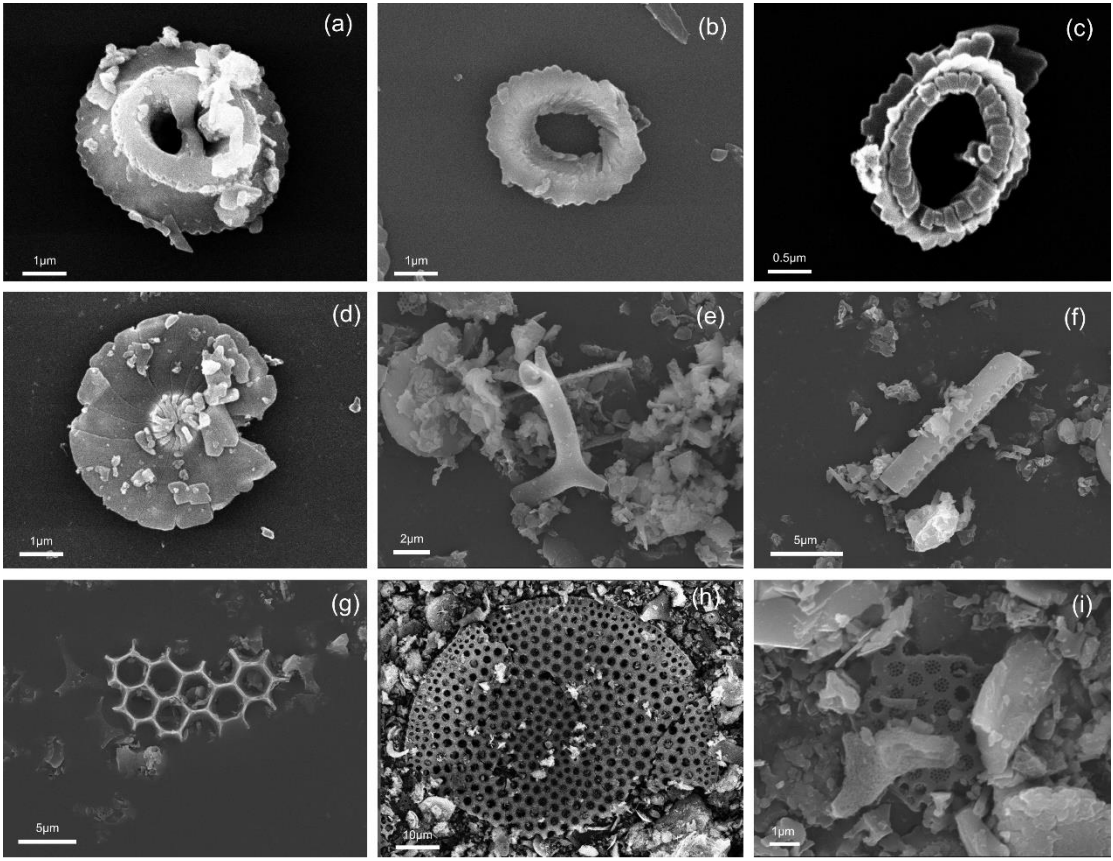


图 2.4 PCO 样品中各类钙藻的 SEM 图像

Fig. 2.4 SEM images of various calcarous algae from PCO sample

选取 PCO 钙藻中最常见的纽扣状钙藻，对其进行 EDS 分析。得到图 2.5 所示的元素分布图和表 2.1 所列的 PCO 中主要元素的质量和原子百分比。图 2.5(a)~图 2.5(e)分别为 EDS 衍射区域及区域中 C、O、Ca、Si 元素的分布图。由图 2.5(a)

可见，图像中央和中央上方各有一枚纽扣状钙藻。图 2.5(d)为衍射区域 Ca 元素的分布图，可见衍射区域的纽扣状钙藻对应部分均匀分布着 Ca 元素，而图 2.5(e)所示的衍射区域 Si 元素分布图中几乎无法在相应区域找到 Si 元素的存在。且图 2.3(d)中 Ca 元素在相应纽扣状钙藻的区域分布均匀，无局部元素富集的现象，排除了其他物质干扰元素分布图准确度的可能性。元素分布图表明了 PCO 中的藻类主要组成元素为 Ca 而非 Si，为没有经过硅化的钙质藻类。

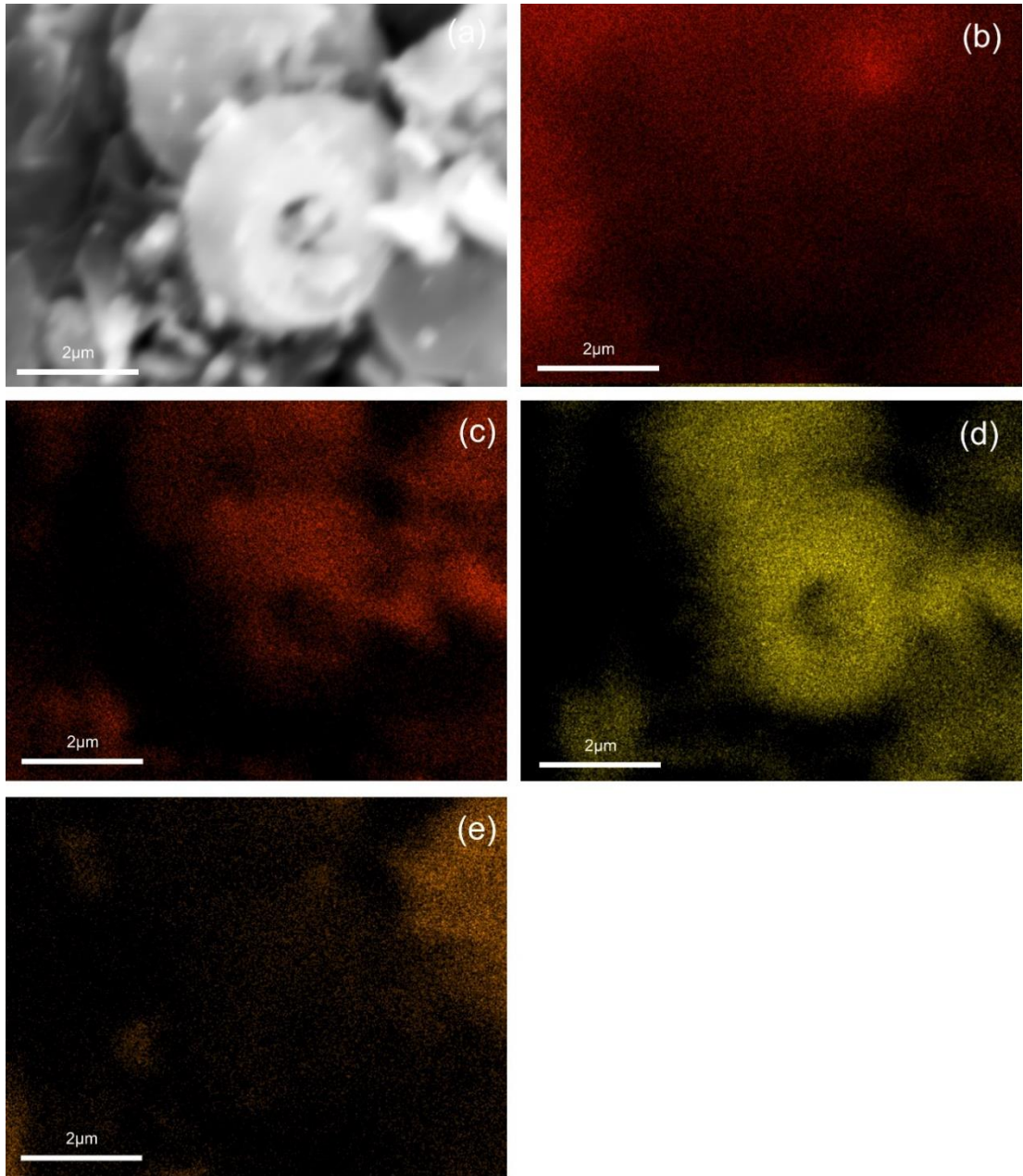


图 2.5 PCO 样品的元素分布图

Fig. 2.5 Element mapping images of PCO sample

表 2.1 为通过 EDS 检测衍射区域中的元素含量百分比。可见质量和原子百

分比最高的是碳元素，随着氧、钙、硅的顺序质量百分比降低（样品为提高导电效果经过喷金处理，故含一定量金元素）。C 元素的质量和原子百分比分别为 49.74 %和 63.29 %，远高于其他元素。由于此组 PCO 样品为分散在导电胶上，经喷金处理后进行的观察，推测其中大部分 C 元素来自于背景的导电胶，致使碳元素的质量和原子百分比测得值较高。Ca 元素的原子与质量百分比分别为 4.14 %和 10.85 %，约为 Si 元素原子与质量百分比的 7 倍与 10 倍，Si 元素的质量和原子百分比极低。表明了 PCO 中的 Si 仅少量存在，来源于伊/蒙混层矿物，PCO 中的藻类大部分为 Ca 元素为主的钙藻。

表 2.1 PCO 样品中 C、O、Si、Ca、Au 的原子和质量百分比
Table 2.1 Quality percentage and atomic percentage of C, O, Si, Ca, Au
from PCO sample

Element	C K	O K	Si K	Ca K	Au M
Mass%	49.74	33.02	1.13	10.85	5.26
Atom%	63.29	31.55	0.62	4.14	0.41

通过 SEM 与 EDS 的综合分析，可以证明本研究采用的印度洋 PCO 中所含藻类主要以 Ca 元素组成，是典型的钙藻。PCO 中的钙藻未产生硅化现象，由于没有经过硅化的蚀变过程，钙藻的形貌与硅藻相比更为完整，诸如管道和孔洞等都结构都保持完好，活性高。结合 XRD 和 FTIR 的分析结果可知，钙藻的化学组成主要为碳酸钙，与如今被大量用作有机基体复合材料充填物的碳酸钙一样，有着刚性强、分散性好、工艺适应性广等特点，化学组成以二氧化硅为主的硅质藻类则不具备上述特点。结合对 PCO 的 SEM 分析结果，可以得知 PCO 作为方解石为主要成分的混合物，将其作为复合材料的充填物时，内含的藻类残骸种类为钙藻比硅藻有着更大的优势。

2.2 深海钙质软泥改性剂优选

PCO 主要由方解石组成，并含有少量的伊/蒙混层矿物和钙藻。由于其组成成分大部分为无机矿物，与有机物基体的相容性差，直接充填时难以在有机基体中均匀分散并起到增强效果。故在两者复合时，应提前对 PCO 进行有机化改性过程。

表面改性剂种类繁多,目前针对无机矿物填料,表面活性剂、硅烷偶联剂、不饱和有机酸与聚合物等均为常被使用的改性剂类型。由于改性剂各自有自身的特性和适用范围^[95, 96],本实验综合可行的实验条件,选择硬脂酸(SA)、N,N'-乙撑双硬脂酰胺(EBS)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、钛酸正丁酯(TBT)和三乙醇胺(TEA)作为PCO的表面改性剂,进行有机化改性优选实验。各个试剂的信息如表 2.2 所示。

表 2.2 实验用化学试剂及来源

Table 2.2 Experimental reagents and sources

名称	化学式	纯度	来源
硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	化学纯	上海阿拉丁生化科技公司
EBS	C ₃₈ H ₇₆ N ₂ O ₂	化学纯	上海阿拉丁生化科技公司
KH-550	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	分析纯	山一塑化有限公司
KH-560	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	分析纯	山一塑化有限公司
KH-570	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	分析纯	山一塑化有限公司
钛酸四丁酯	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	分析纯	上海阿拉丁生化科技公司
三乙醇胺	C ₆ H ₁₅ NO ₃	分析纯	上海阿拉丁生化科技公司
甘油	C ₃ H ₈ O ₃	分析纯	北京化工厂有限公司

根据已有的改性方面的研究,本实验采取易操作、高效率的机械力化学法对PCO进行改性,并采用预先评价法中直接观测改性样品在有机溶剂中的分散性的沉降体积法优选PCO改性剂。

将PCO在80℃下烘干,分别加入质量分数为2.0 wt.%的SA、EBS、KH-550、KH-560、KH-570、TBT和TEA,球磨1-2小时后过1300目筛子,获得初步改性PCO,并将未改性的等量PCO经过相同处理后作为对照组。在平底试管中加入10 ml 液态石蜡,将各改性剂改性的PCO样品放入,振动使改性PCO充分分散在液态石蜡中形成悬浊液。将所有平底试管竖直静置,在静置5 min和10 min时观察浑浊层与清澈层的界面高度,以确定改性PCO在液态石蜡中的沉降程度。随后每隔10 min观察一次,直至沉降时间超过一小时,将各改性PCO的沉降程度观测结果整理至图 2.6。

由图 2.6 可见，对照组的 PCO 由于未经过改性，沉降速度很快，且 70 min 后的沉降界面的高度也最低。选取的改性剂中，KH-570、TBT 和 TEA 改性 PCO 样品在液态石蜡中的沉降速度较快，表明改性的效果较差。SA、EBS、KH-550 和 KH-560 改性样品的沉降速度较慢，表明样品在能够较好地分散在有机溶剂中，并保持悬浊液状态更长时间。本实验根据沉降实验的结果，选取 SA、EBS、KH-550 和 KH-560 作为后续复合材料制备所使用改性 PCO 的改性剂。

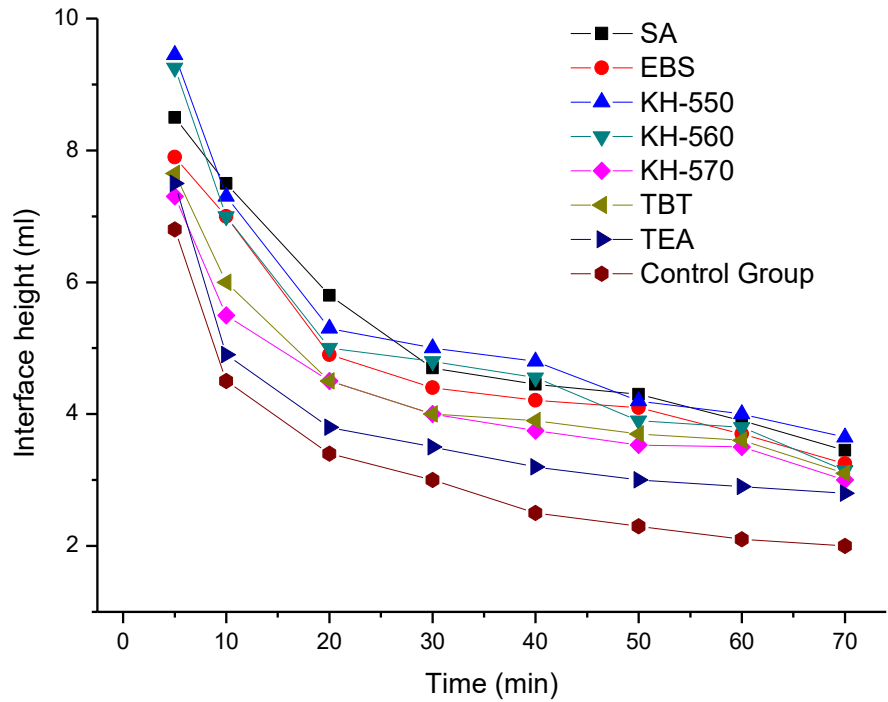


图 2.6 不同改性剂改性 PCO 样品在石蜡中的分散曲线

Fig. 2.6 Dispersing curves of various organic modified PCO samples in paraffin

2.3 改性深海钙质软泥分析表征

根据本文 2.3 中沉降实验的结果选定 SA、EBS、KH-550 和 KH-560 四种改性剂，对它们分别改性的 PCO 样品和对照组的未改性 PCO 样品进行 XRD 和 FT-IR 分析，分析结果如图 2.7 所示。

图 2.7(a)为上述各样品的 XRD 谱图。图中未改性 PCO 样品的谱图与本文 2.1.1 中所表征的一样，可在 $2\theta=29.0^\circ$ 处观察到一较强的衍射峰，为方解石的(202)晶面衍射所产生，在其余各处产生的较弱衍射峰也分别归属于方解石的其他晶面衍射，可通过和方解石标准衍射图谱比对进一步证明。谱线中并未出现结晶较差

的伊/蒙混层矿物的特征衍射峰。图 2.7(a)上方列出了各个改性剂改性后 PCO 的 XRD 谱线。可见相较于未改性 PCO，改性 PCO 的 XRD 谱线既没有出现新的特征峰，原有特征峰的相对强度也未发生变化。表明改性并未使 PCO 的晶体结构和结晶度产生明显变化。

样品的 FT-IR 分析结果如图 2.7(b)，各 PCO 样品在 1450 cm^{-1} 、 874 cm^{-1} 、 1780 cm^{-1} 和 725 cm^{-1} 处均出现吸收峰，分别由方解石的 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动峰、C-O 对称伸缩、面外弯曲和面内弯曲振动产生。此外，各改性后样品的谱线均在 3490 cm^{-1} 、 1130 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} 处产生吸收峰，分别由羟基振动、Si-O-Si 伸缩振动和 Al-O 弯曲振动引起。改性后 PCO 的 FT-IR 谱线中，方解石和粘土矿物的特征峰仍清晰存在，与未改性 PCO 的谱线可一一对应，表明了改性过程并没有使 PCO 原本的分子结构发生变化。SA 和 EBS 改性后的样品中出现了改性剂的分子振动峰，分别位于 2918 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 处，由 C-H 键的伸缩振动产生。其他改性剂改性的 PCO 的 FT-IR 谱图中并没有明显的，改性剂的吸收峰出现，推测是改性剂的含量较低导致。

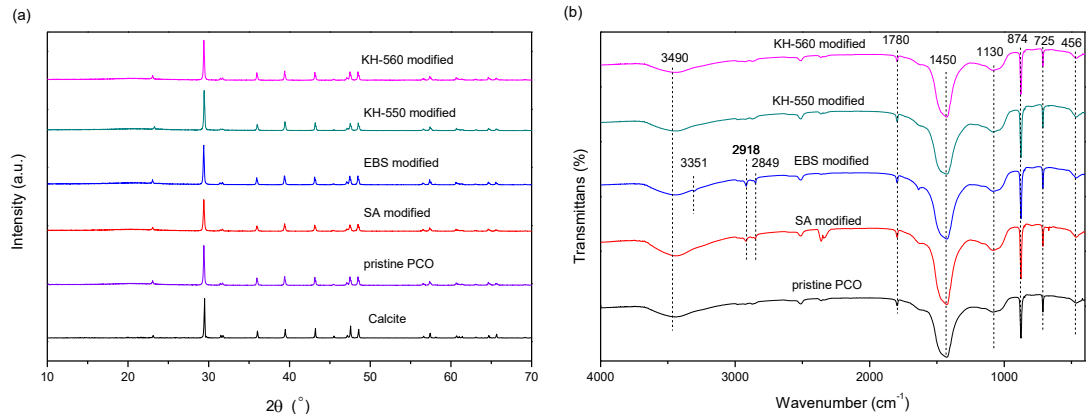


图 2.7 不同改性剂改性 PCO 样品的 (a) XRD 谱图与 (b) FT-IR 谱图

Fig. 2.7 (a) XRD patterns and (b) FT-IR spectra of various modified PCO samples.

对改性前后的 PCO 样品进行激光粒度分析，分别绘制每份样品的粒度累计曲线并整理至图 2.8。由图 2.8 整体可见，各样品的粒度累计曲线均出现三个显著的累计峰，结合本文 2.1.2 中分析结果，推测这三个累计峰分别由平均粒径为 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的伊/蒙混层黏土矿物及小型钙藻、 $9.7\text{ }\mu\text{m}$ 的方解石及中型钙藻和 $30.1\text{ }\mu\text{m}$ 的大型钙藻累计形成。PCO 的累计粒度曲线特征进一步证明了本文 2.1.2 中所提出的，PCO 中存在连续开级配的颗粒级配特征的分析结果。根据连续开级配的定

义，PCO 符合整体颗粒分布范围较窄（1 μm -50 μm ），从最小粒径到最大粒径在数个粒级（2.5 μm 、9.7 μm 和 30.1 μm ）上以连续形式出现的特征。图 2.8 中改性 PCO 的累计粒度曲线与未改性 PCO 的特征相同，均有着三个累计峰连续出现的特征存在，表明改性过程并未使 PCO 的级配特点发生变化。

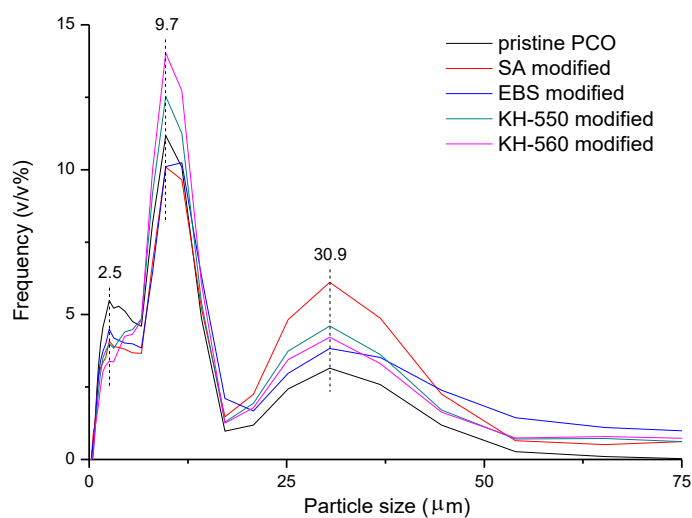


图 2.8 不同改性剂改性 PCO 的粒度分布图

Fig. 2.8 Particle size distribution of various modified PCO samples.

第3章 改性深海钙质软泥/ABS 复合材料的制备与分析

ABS 全称为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物，是一种强度高、韧性好、易于加工、表面光洁的塑料，由于其优秀的性能而被广泛利用。ABS 作为共聚体非结晶塑料，其各个共聚单体的性能特点及优势都在聚合物中有所体现，且能通过改变单体的占比来定制 ABS 的具体性能。为了某些领域需求的性能定制的，一些常用单体配比聚合成的 ABS 被分为不同型号。其中 PA-777B 型 ABS 树脂的机械性能较其他型号有所不足，本实验利用 PCO 作为机械性能的增强型填料，经过改性后填入 PA-777B 型 ABS 塑料（以下简称 ABS），制得了拉伸强度、弯曲强度和硬度均有明显提高的复合材料。

3.1 实验设计及工艺条件优选

3.1.1 正交实验设计

在制备 PCO 为填料的复合材料前，首先需要对工艺条件进行优选。根据以往的相关研究，可知影响无机充填物与有机基体复合材料性能的工艺条件有很多，且随着充填物的不同，性能最优的工艺条件也有所区别。本实验首次使用 PCO 作为充填材料，为了优选制备改性 PCO 充填有机物基体复合材料的最佳工艺条件，需要对各个条件独立进行制备与测试，再观察其对复合材料样品性能的影响。这一步骤需要进行大量的试验，为了简化实验并提高效率，本实验采取了正交试验的方法。

正交试验是研究多因素多水平的一种析因设计方法，其通过利用规格化的正交表对试验样品分组，安排试验方案并分析结果。对于因素和水平数量较多的析因设计试验，正交试验方法有着诸多优势，如大幅缩小试验规模、探究影响质量的主要因素、协助控制质量指标等。

如今正交试验在实验设计的领域中得到了广泛的应用，它能够通过较少的试验次数，较低的成本而获得更高的试验效率以及等效于全面试验的结果，还可以通过假设检验和极差分析进一步分析各个因素与质量之间的关系^[97-101]。本实验结

合过去已有的复合材料相关研究，选取混炼时间、转子转速、成型时间和保温时间四项工艺条件作为影响因素，探究它们对 PCO/ABS 复合材料性能的影响，以优选最佳的制备工艺条件。选取为正交试验因素的工艺条件与因素水平如下：

- （1） 混炼时间：5 min、10 min 和 15 min。
- （2） 转子转速：20 r/min、25 r/min 和 30 r/min。
- （3） 成型时间：1 min、2 min 和 3 min。
- （4） 保温时间：12 hr、24 hr 和 36 hr。

由于本试验选取的因素和相应水平较多，所要求的试验次数较大。为避免浪费实验储备的 PCO 资源和其他化学试剂且提高效率，采取了正交试验的方式，从全面试验中选取具有代表性的试验组进行试验。通过查找，本实验选用了 $L_9(3^4)$ 型正交表，表示需作 9 次试验，最多可观察四个因素，每个因素均为三个水平。设计的正交表如表 3.1 所示。

表 3.1 正交试验表
Table 3.1 Orthogonal table

样品	混炼时间 (min)	转子转速 (r/min)	成型时间 (min)	保温时间 (hr)
A	5	20	1	12
B	5	25	2	24
C	5	30	3	36
D	10	20	2	36
E	10	25	3	12
F	10	30	1	24
G	15	20	3	24
H	15	25	1	36
I	15	30	2	12

由表 3.1 可知，正交实验共有九组样品，表明仅用九次试验便可达到与全面试验等效的结果，全面试验则需要进行 3^4 共 81 次试验。正交试验方法可以有效提升试验的效率，节约试验成本和资源，适用于条件繁多的制备工艺优选过程。

3.1.2 制备工艺条件优选

量取 30g ABS 母粒（台湾奇美实业有限公司生产），向其中分别加入质量分数为 5.0 wt.%的硬脂酸锌（化学纯，上海阿拉丁生化科技公司生产），4.0 wt.%的 EBS 和 0.4 wt.%的硬脂酸作为稳定剂和脱模剂。并分别加入 10.0 wt.%未改性的 PCO 和经过 SA 改性的 PCO，将所有原料混合均匀。将 A~I 试验组整体分为充填未改性与改性 PCO 两个部分分别进行制备和测试，以探究工艺条件对性能的影响是否会随着改性情况的不同而变化。

将 RXP-250A 型双转子密炼机（浙江荣昊工贸有限公司生产）的工作区温度加热至 170℃并启动转子，调节转子转速为 8 r/min，将混合好的原料放入工作区进行预混。等待 1 min 后，ABS 开始融化，预混完成。调节转子转速至 15 r/min 混炼 5 分钟，之后按照正交试验表对 A~I 组样品以相应转子速度混炼相应时间，最后调节转子转速为 15 r/min 再次混炼 5 分钟后，完成混炼过程。

将混炼好的样品分别放入厚度为 2 mm 和 4 mm 两种模具中。调节平板硫化机（东莞市厚街源聚机械厂生产）的工作温度至 220℃，待达到工作温度后，将厚度为 2 mm 的模具置于下加热板上。调节系统进行自动热压成型，根据正交实验表对 A~I 组样品设定相应成型时间。完毕后取出样品及模具，冷却至室温后脱模得到拉伸用 A~I 组 PCO/ABS 复合材料样品板材。在相同条件下将厚度为 4 mm 的模具及样品热压成型，冷却脱模后得到弯曲用样品板材。根据正交实验表将 A~I 组两种不同厚度的样品板材在 24℃室温下恒温放置相应时间。

根据《塑料拉伸性能试验方法》（GB1040-92）中所规定的 II 型样品尺寸，对 A~I 组拉伸用 PCO/ABS 复合样品板材进行裁剪，获得拉伸测试样品。该批样品的标距、中间平行部分宽度和厚度分别为 25 mm、6 mm 和 2 mm。设定 CSS-1102C 型电子万能试验机（机械工业部长春试验机研究所生产）加载速度为 5 mm/min，夹住样品两端并加载至样品断裂。获得样品拉伸强度与断裂伸长率。根据《塑料弯曲性能试验方法》（GB/T9341-2008）中记载的推荐试样尺寸裁剪 A~I 组弯曲用 PCO/ABS 复合样品板材，获得长度、宽度和厚度分别为 80 mm、10 mm 和 4 mm 的弯曲测试样品。设定万能试验机加载速度为 2 mm/min，加载至载荷

开始随位移的增大而下降时卸载。实验曲线中载荷最大点处即对应的样品到达弯曲强度。通过 XH-3 型数字显微维氏硬度计（上海恒企精密机械厂生产）测试各样品硬度。将所有正交试验组样品的测试结果整理成表进行对比，结果如表 3.2 所示。

表 3.2 正交试验结果

Table 3.2 Orthogonal test results

样品	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	硬度 (HV)
A(SA 改性)	53.1	65.6	14.8	170.4
A(未改性)	44.2	63.3	12.2	167.2
B(SA 改性)	53.5	64.4	15.7	172.2
B(未改性)	46.5	60.2	13.4	172.3
C(SA 改性)	52.7	62.9	16.6	159.3
C(未改性)	41.0	58.7	12.5	158.7
D(SA 改性)	54.5	63.6	16.0	164.4
D(未改性)	42.3	59.9	14.3	160.3
E(SA 改性)	54.1	64.8	14.7	166.8
E(未改性)	43.3	62.2	13.5	165.0
F(SA 改性)	55.7	66.2	16.2	169.2
F(未改性)	45.8	65.9	15.9	162.2
G(SA 改性)	50.3	66.0	12.3	159.8
G(未改性)	41.2	64.7	12.1	150.2
H(SA 改性)	55.2	64.8	15.9	167.2
H(未改性)	46.5	62.1	14.6	163.4
I(SA 改性)	53.9	65.9	16.4	160.3
I(未改性)	47.7	60.1	13.7	158.5

由表 3.3 可见，各正交试验组样品中，填加 SA 改性 PCO 的复合材料样品的拉伸强度、弯曲强度和硬度均高于填加未改性 PCO 的复合材料样品。表明改性

过后的 PCO 与 ABS 结合较好，性能有所提升。对比 A~I 组 SA 改性和未改性样品的拉伸强度和弯曲强度，可见综合机械性能最好的是 F 组，即在混炼时间为 10 min、转子速度为 30 r/min、成型时间为 1 min、保温时间为 24 hr 的工艺条件下制备的 PCO/ABS 复合材料样品。根据正交试验的结果优选出该工艺条件，并作为后续复合材料制备实验的工艺条件。

正交试验的另一个目的在于帮助分析影响试验结果的几项因素的主次关系。极差分析法为其中常用的试验结果分析方法之一，广泛应用于试验误差较小，精度要求不高的试验当中。极差分析法通过计算各因素的 R 值来确定各因素与指标之间的关系：

$$R_j = \max(\overline{K_{j1}}, \overline{K_{j2}}, \dots, \overline{K_{jm}}) - \min(\overline{K_{j1}}, \overline{K_{j2}}, \dots, \overline{K_{jm}}) \dots\dots\dots(4.1)$$

式中， K_{jm} 为第 j 列因素所对应的试验指标之和， $\overline{K_{jm}}$ 为其平均值。

R_j 为第 j 列因素的极差，其反映随着第 j 列因素的水平变化，试验指标随之改变的幅值。该值越大，表明试验指标随对应因素水平的变化越剧烈，故正交试验中选取的因素的主次关系可以通过该因素计算所得 R 值的大小来判断。

本实验选取 SA 改性 PCO 充填 ABS 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别作为正交试验的两项指标，使用极差分析法对设计的正交试验表格进行整理和计算，以确定四项工艺条件对复合材料性能影响的主次关系。整理结果如表 3.3 与表 3.4 所示。

表 3.3 拉伸强度极差分析表

Table 3.3 Range analysis table of tensile strength

样品	混炼时间	转子转速	成型时间	保温时间	拉伸强度(MPa)
A	1(5min)	1(20r/min)	1(1min)	1(12hr)	53.1
B	1	2(25r/min)	2(2min)	2(24hr)	53.5
C	1	3(30r/min)	3(3min)	3(36hr)	52.7
D	2(10min)	1	2	3	54.5
E	2	2	3	1	54.1
F	2	3	1	2	55.7
G	3(15min)	1	3	2	50.3
H	3	2	1	3	55.2
I	3	3	2	1	53.9
K ₁	159.3	157.9	164.0	161.1	
K ₂	164.3	162.8	161.9	159.5	
K ₃	159.4	162.3	157.1	162.4	
$\overline{K_1}$	53.1	52.6	54.7	53.7	
$\overline{K_2}$	54.8	54.3	54.0	53.2	
$\overline{K_3}$	53.1	54.1	52.4	54.1	
R	1.7	1.7	2.3	0.9	

由表 3.3 可见，四个因素随 R 值由大到小排列为成型时间，混炼时间，转子转速和保温时间。其中成型时间的 R 值最大，为 2.3，表明该因素为影响改性 PCO/ABS 复合材料拉伸强度的主要因素。

表 3.4 弯曲强度极差分析表

Table 3.4 Range analysis table of flexural strength

样品	混炼时间	转子转速	成型时间	保温时间	弯曲强度(MPa)
A	1(5min)	1(20r/min)	1(1min)	1(12hr)	65.6
B	1	2(25r/min)	2(2min)	2(24hr)	64.4
C	1	3(30r/min)	3(3min)	3(36hr)	62.9
D	2(10min)	1	2	3	63.6
E	2	2	3	1	64.8
F	2	3	1	2	66.2
G	3(15min)	1	3	2	66.0
H	3	2	1	3	64.8
I	3	3	2	1	65.9
K ₁	192.9	195.2	196.6	196.3	
K ₂	194.6	194.0	193.9	196.6	
K ₃	196.7	195.0	193.7	191.3	
$\overline{K_1}$	64.3	65.1	65.5	65.4	
$\overline{K_2}$	64.9	64.7	64.6	65.5	
$\overline{K_3}$	65.6	65.0	64.6	63.8	
R	1.3	0.4	0.9	1.7	

由表 3.4 可见，四个因素随 R 值由大到小排列为保温时间，混炼时间，成型时间和转子转速。其中保温时间的 R 值最大，为 1.7，表明改性 PCO/PP 复合材料的弯曲强度受此因素影响最大。

3.2 深海钙质软泥/ABS 复合材料制备与测试

为探究不同改性剂及改性 PCO 填加量对 PCO/ABS 复合材料机械性能的影响，按照本文 3.1.2 中步骤，首先量取 ABS 母粒 30g，向其中分别加入稳定剂和脱模剂。准备经 SA、EBS、KH-550 和 KH-560 改性的四种改性 PCO 各四份和未改性的 PCO，按照 ABS 母粒的质量分别填入质量分数为 2.5 wt.%、5.0 wt.%、

10.0 wt.%、15.0 wt.%和 20.0 wt.%的改性与未改性 PCO，将原料混合均匀。准备未添加 PCO，其他成分和质量相等的原料混合物作为对照组。

根据本文 3.1.2 中优选的改性 PCO 充填复合材料制备条件，在加热工作区至 170℃后将原料放入。待预混完成，按照转子转速在 15 r/min 下混炼 5min，转子转速在 30 r/min 下混炼 10min，转子转速在 15 r/min 下混炼 5min 的顺序完成复合材料混炼过程。将混炼过后的样品分别放入厚度为 2 mm 和 4 mm 两种模具中。在平板硫化机上热压成型 1 min 后取出脱模，冷却至室温后保温 24 hr 获得 PCO/ABS 复合材料样品板材。将板材按照国家标准规定裁剪，获得拉伸与弯曲测试用复合材料样品。

利用万能试验机和维氏硬度计测定样品的拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率和硬度，并对制得的 PCO/ABS 复合材料样品和对照组进行 XRD 和 FT-IR 分析。对综合机械性能较好的样品进行 SEM 分析。

3.3 深海钙质软泥/ABS 复合材料性能与结构分析

3.3.1 深海钙质软泥/ABS 复合材料性能分析

将 PCO/PP 复合材料样品按照改性情况分组，并绘制机械性能随改性 PCO 填充量变化的曲线，结果如图 3.1 所示。图 3.1(a)和图 3.1(b)分别为改性与未改性 PCO 充填 ABS 复合材料样品的拉伸强度和弯曲强度随充填 PCO 质量分数变化的曲线。两图中，复合样品的拉伸强度和弯曲强度均随充填物质量分数的增大，呈现先增大后减小的趋势。在 PCO 填充量达到 20.0 wt.%时，PCO/ABS 样品的弯曲强度已经下降到低于对照组，即未填时的水平。各样品的拉伸强度也在填充量超过 20.0 wt.%时，表现出将要降低到对照组水平以下的趋势。表明 PCO 作为充填物时，填充量并非越大越好，填充过多时反而会导致机械性能的急剧下降。由图 3.1(a)中可见，各组样品的拉伸强度均在填充量为 10.0 wt.%时达到最高值。按照 SA、EBS、KH-550 和 KH-560 的顺序分别为 55.0 MPa、49.6 MPa、56.1 MPa 和 47.2 MPa，其中填充 10.0 wt.% KH-550 改性 PCO 充填 ABS 复合材料样品的拉伸强度最高。图 3.1(b)中，SA、KH-560 改性以及未改性复合材料样品的弯曲

强度在 PCO 填加量为 5.0 wt.% 时最高, 分别为 67.9 MPa、66.7 MPa 和 67.4 MPa。EBS 和 KH-550 改性复合材料样品的弯曲强度在 PCO 填加量为 10.0 wt.% 时最高, 均为 69.3 MPa, 且高于其他复合材料样品。改性 PCO 充填复合材料的拉伸强度与弯曲强度整体来看大多高于未改性 PCO 充填复合材料, 表明经过改性的 PCO 能够更好地分散在 ABS 基体中与之结合。图 3.1(c) 和图 3.1(d) 分别为上述样品的拉伸伸长率和硬度随充填物质量分数变化的曲线, 可见随充填物质量分数的增大, 各组样品的拉伸伸长率稍微上升后逐渐降低, 硬度则逐渐升高。说明 PCO 在填加量较低时能够稍微改善 ABS 的延性。并且由于 PCO 本身是方解石为主的无机混合物, 填入会使复合材料的硬度和脆性不断增大。对图 3.1 整体分析和数据对比可知, 使用 KH-550 改性 PCO, 充填 10.0 wt.% 时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均达到最高, 且高于其他 PCO/ABS 复合材料样品。故优选的结果为使用 KH-550 作为改性剂, 改性 PCO 的填加量为 10.0 wt.%。此情况下复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别为 56.1 MPa 和 69.3 MPa, 相比于未添加 PCO 的对照组, 拉伸强度提高 26.9 %、弯曲强度提高 6.6 %、硬度提高 14.1 %。通过分析图 3.1 中各曲线误差棒, 可知改性 PCO 充填复合材料比起对照组, 各机械性能数据的离散性均有所下降, 表明改性过程能够使复合材料的机械性能变得更加稳定。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/808062004012006107>