

原位固相接枝改性碳酸钙/聚丙烯复合材料的制备

朱德钦 生瑜* 邹寅将 方镇 苏晓芬

(福建省高分子材料重点实验室, 福建师范大学材料科学与工程学院 福州 350007)

摘要 用马来酸酐(MAH)在碳酸钙(CaCO_3)表面引入双键,通过原位固相接枝法将聚丙烯蜡(PPW)化学键合在 CaCO_3 表面,制得3种接枝率的 CaCO_3 -MAH-PPW。将这3种改性 CaCO_3 填充聚丙烯(PP)制备复合材料,研究了PP/ CaCO_3 界面作用对复合材料强度的影响。结果表明, CaCO_3 表面经PPW接枝改性后在PP中的分散性提高,与PP相容性变好;随着改性 CaCO_3 表面PPW接枝率的提高, CaCO_3 与PP之间界面作用逐渐增强。当PPW接枝率为4.48 mg PPW/g CaCO_3 时, CaCO_3 与PP之间的界面作用最强,复合材料拉伸强度下降最小,杨氏模量提升最大,当 $m(\text{PP}):m(\text{CaCO}_3) = 100:50$ 时,杨氏模量达0.86 GPa,是纯PP的1.63倍;而PPW化学接枝率为2.49 mg PPW/g CaCO_3 时, CaCO_3 与PP之间的界面作用适中,复合材料缺口冲击强度提升最大,且当 $m(\text{PP}):m(\text{CaCO}_3) = 100:10$ 时,缺口冲击强度达3.91 kJ/m²,是纯PP的1.35倍。

关键词 聚丙烯,碳酸钙,原位固相接枝改性,界面作用,材料强度

中图分类号:O632

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)12-1411-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.30137

近年来用刚性粒子填充改性聚合物已成为制备高性能高分子材料的重要方法之一^[1-2]。通常认为^[3],决定刚性粒子增韧增强聚合物的关键因素除聚合物基体的韧性和分散相的形态外,还有填料与基体间的界面粘接状况。基体与填料两相界面之间具有足够的粘接强度,才能确保载荷能在基体与填料之间直接有效地传递,使复合材料呈最佳的综合性能^[4]。以往常用于提高界面粘接的大分子相容剂聚烯烃接枝马来酸酐(特别是PP-g-MAH)可较好地提高复合材料的强度,但对韧性提高程度有限^[5-8]。

本文采用原位固相接枝法^[9-10],用马来酸酐(MAH)对 CaCO_3 进行预处理,在其表面引入活性双键基团;接着引发 CaCO_3 表面的MAH与聚丙烯蜡(PPW)进行接枝聚合,从而在 CaCO_3 表面有效地化学键合上聚合物,形成具有核-壳结构的 CaCO_3 -MAH-PPW粒子,用于制备PP/ CaCO_3 -MAH-PPW复合材料。通过控制PPW用量等条件制备出3种接枝率的改性 CaCO_3 ,以此调节 CaCO_3 与PP基体之间的界面结合力。此方法工艺简单,操作便捷,成本低廉,便于规模化生产。迄今尚未见类似报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Z30S型聚丙烯(PP,中国石化海南炼油化工有限公司),工业级,熔融指数为25.0 g/10 min,等规指数94%,密度0.90 g/cm³。碳酸钙(CaCO_3 ,福建万旗非金属材料有限公司),工业级,粒径为60~80 nm,密度为2.71 g/cm³。聚丙烯蜡(PPW,江苏江阴市顾山镇东风合成化工厂),工业级,分子量6500。马来酸酐(MAH),分析纯。过氧化二苯甲酰(BPO),化学纯。甲苯,分析纯。以上试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

Avatar360型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国尼高力公司),KBr压片;TGA/SDTA851e型热重分析仪(瑞士Mettler-Toledo),空气气氛,以10℃/min的升温速率从常温升至350℃后,保持这一温度15 min以保证有机物完全分解;SHR-25A型高速混合机(张家港市轻工机械厂);TE-34型双螺杆挤出机(南京科亚挤出机设备有限公司);GJ型切粒机(上海高桥塑料机械厂);JN55-E型注塑成型机(震雄塑料机械有限公司);JSM-7500F型冷场发射扫描电子显微镜(SEM,日本JEOL公司),复合材料的样条经

液氮脆断后断面喷金处理,观察断面的微观形貌;CMT-4104型微机控制万能电子试验机(深圳市新三思材料检测有限公司),参照国标 GB/T1040-2006^[11]测定拉伸强度,拉伸速率 5 mm/min;ZBC-4C型液晶塑料摆锤冲击试验机(深圳市新三思材料检测有限公司),参照国标 GB/T1043-2008^[12]测定简支梁冲击强度。

1.2 CaCO₃-MAH-PPW 的制备及表面 PPW 接枝率的测定

将 CaCO₃ 加入 100 °C 的高速混合机中,加入计量的 MAH,混合 30 min 后,得到中间产物 CaCO₃-MAH;待高混机温度降至室温,加入计量的 BPO、PPW,高速混合 3 min 后将温度升至 120 °C,混合 30 min 后出料,得到 CaCO₃ 表面原位固相接枝改性产物 CaCO₃-MAH-PPW。

取适量 CaCO₃-MAH-PPW 以甲苯为溶剂索氏抽提 24 h,以去除未能接枝在 CaCO₃ 表面的 PPW。然后将提取剩余物在 100 °C 下干燥至恒重。测试经索氏抽提后的 CaCO₃-MAH-PPW 的热失重,由此得到 PPW 在 CaCO₃ 表面的接枝率(mg PPW/g CaCO₃)。

通过改变 PPW 用量,得到 3 种 PPW 接枝率(GR)的 CaCO₃-MAH-PPW 分别为:1.02、2.49 和 4.48 mg PPW/g CaCO₃ 或以 CaCO₃ 计的 0.102%、0.249% 和 0.448%。

1.3 PP/CaCO₃-MAH-PPW 复合材料的制备

分别按 $m(\text{PP}):m(\text{CaCO}_3)$ 为 100:5、100:10、100:15、100:20、100:30、100:40 和 100:50 的配比,通过高混、挤出、造粒、注射制备 PP/CaCO₃-MAH-PPW 复合材料的测试样条。挤出机参数:转速为 30 r/min,从加料段至口模各段的温度依次为 170、190、190、195、200、210 和 210 °C;注射机参数:从加料口至机头温度依次为 185、200 和 205 °C。

2 结果与讨论

2.1 产物的红外光谱分析

图 1 为将 CaCO₃ 和 CaCO₃-MAH-PPW 粉末于甲苯中抽提 24 h、烘干后的红外光谱图。与 CaCO₃ 对比,CaCO₃-MAH-PPW 在 1795 和 1072 cm⁻¹ 附近出现新吸收峰,分别归属于 MAH 中 C=O 和 C—O 的伸缩振动;在 2919 和 2850 cm⁻¹ 附近出现的新吸收峰,分别归属于 PPW 中 —CH₃ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,表明 PPW 已成功地通过以 MAH 为“纽带”、化学键合到 CaCO₃ 表面。

2.2 复合材料的电子显微镜分析

从图 2A 可见,纯 PP 断面平整光滑,为典型的脆性断裂。图 2B 显示,在 PP/CaCO₃ 复合材料中,CaCO₃ 在 PP 基体中分散不均匀,存在团聚现象,CaCO₃ 颗粒清晰可见,与 PP 基体界面明显,而且断面也比较光滑,属于脆性或半脆性断裂。图 2C 显示,改性 CaCO₃ 均匀分散在 PP 基体中,二者间界面模糊,说明 CaCO₃ 表面经 PPW 接枝改性后,提高了在基体中的分散性,改善了与基体间的相容性,同时该复合材料的断面起伏有所增大,属于韧性断裂。

2.3 复合材料界面作用情况

复合材料的界面粘结力是影响复合材料屈服强度的重要因素之一。因此可根据复合材料的屈服强度由下式计算得到复合材料两组分之间的界面作用力^[13]:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{yp} \times \frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5\phi_f} \times \exp(B\phi_f) \quad (1)$$

式中, σ_{yc} 为复合材料屈服强度(MPa), σ_{yp} 为基体纯 PP 的屈服强度(MPa), ϕ_f 为 CaCO₃ 的体积分数(%), B 为界面相互作用参数。在一般情况下, B 值越高,复合材料组分间的界面相互作用越强^[14]。实

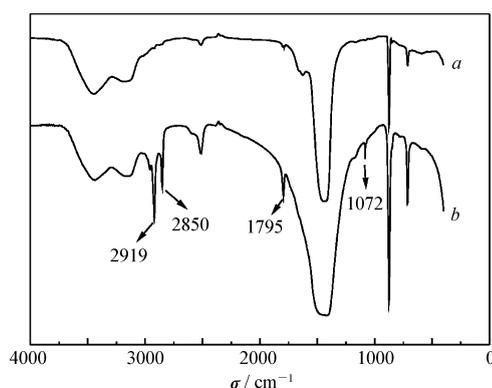


图 1 改性前后 CaCO₃ 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CaCO₃ before and after modification
a. CaCO₃; b. CaCO₃-MAH-PPW

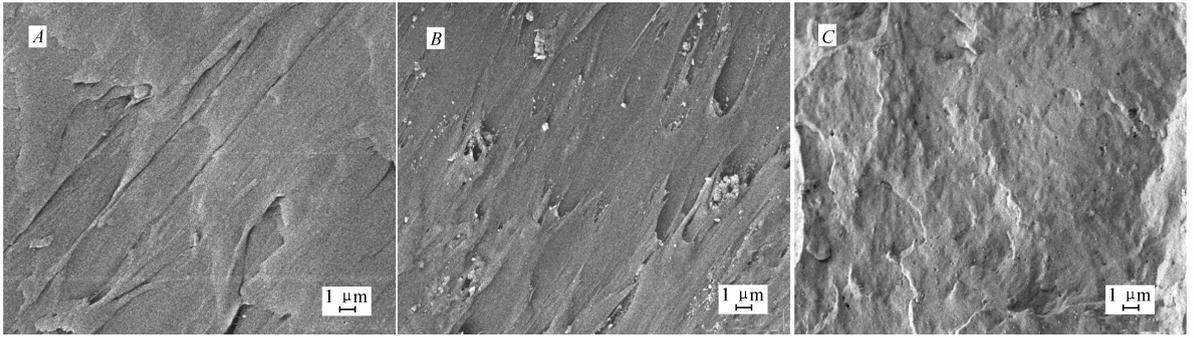


图 2 PP 及其复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of PP and its composites($m(\text{PP}):m(\text{CaCO}_3) = 100:10$)

A. PP; B. PP/CaCO₃; C. PP/CaCO₃-MAH-PPW (GR = 0.448%)

验测得各复合材料的屈服强度列于表 1。

表 1 PP 及其复合材料的屈服强度 (MPa)

Table 1 Yield strengths of PP and its composites (MPa)

$m(\text{PP}):m(\text{CaCO}_3)$	GR/%			
	0.000	0.102	0.249	0.448
100:10	32.54 ± 0.08	34.62 ± 0.09	34.72 ± 0.19	35.26 ± 0.05
100:15	32.54 ± 0.13	33.26 ± 0.34	34.82 ± 0.14	35.01 ± 0.03
100:20	31.76 ± 0.07	32.44 ± 0.26	33.42 ± 0.07	33.71 ± 0.21
100:30	29.57 ± 0.09	30.53 ± 0.05	30.94 ± 0.06	31.52 ± 0.11
100:40	29.75 ± 0.04	30.35 ± 0.15	30.29 ± 0.06	30.18 ± 0.06
100:50	28.51 ± 0.05	29.34 ± 0.22	29.56 ± 0.07	29.23 ± 0.31

Yield strength of neat PP is (37.60 ± 0.32) MPa.

以 $\ln(\sigma_{yc}/\sigma_{yp}) + \ln[(1 + 2.5\phi_f)/(1 - \phi_f)]$ 对 ϕ_f 作图得一系列直线 (见图 3), 由直线的斜率可获得各种改性 CaCO₃ 粒子与 PP 之间界面作用的 B 值, CaCO₃ 上 PPW 接枝率为 0、1.02、2.49 和 4.48 mg PPW/g CaCO₃, 样品的 B 值分别为 0.18、0.94、1.28 和 1.50。

改性体系复合材料的 B 值均高于未改性体系, 说明 CaCO₃ 经改性后与 PP 基体之间的界面相互作用增强, 且随各改性体系中 PPW 接枝率的增大而增强。接枝在 CaCO₃ 表面的 PPW 分子改善了 CaCO₃ 与 PP 基体之间的相容性, 并使 CaCO₃ 在基体中分散更均匀, 而且接枝在 CaCO₃ 表面上的低分子量 PPW 无规线团可与 PP 基体的分子链发生缠结, 可增强改性 CaCO₃ 与 PP 基体之间的界面作用力。

2.4 界面作用对复合材料杨氏模量的影响

球状无机刚性粒子填充聚合物复合材料的杨氏模量 E_c 与各组分模量之间的关系可以由以下几个经验公式进行估算^[15-17]:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\phi_p}{E_p} + \frac{\phi_f}{E_f} \quad (2)$$

$$E_c = E_p (1 + 2.5\phi_f + 14.1\phi_f^2) \quad (3)$$

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{1 + C \times D \times \phi_f}{1 - D \times \Psi \times \phi_f} \quad (4)$$

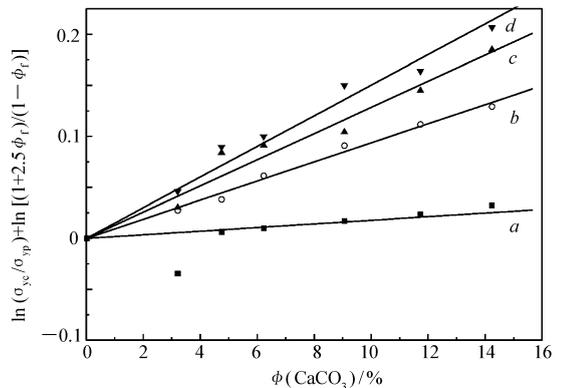


图 3 $\ln(\sigma_{yc}/\sigma_{yp}) + \ln[(1 + 2.5\phi_f)/(1 - \phi_f)]$ 与 ϕ_f 的关系

Fig. 3 Plots of $\ln(\sigma_{yc}/\sigma_{yp}) + \ln[(1 + 2.5\phi_f)/(1 - \phi_f)]$ as a function of ϕ_f

GR/% : a. 0; b. 0.102; c. 0.249; d. 0.448

其中: $C = K_E - 1$; $D = \frac{E_f/E_p - 1}{E_f/E_p + C}$; $\Psi = 1 + (\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2}) \times \phi_f$ 。式中, E_c 为复合材料杨氏模量 (GPa), E_p 为基体 PP 的杨氏模量 (GPa), E_f 为 CaCO_3 模量 (GPa), 取值 $39 \text{ GPa}^{[18]}$; ϕ_p 为聚合物基体的体积分数 (%), ϕ_f 为 CaCO_3 的体积分数 (%), K_E 为爱因斯坦常数, ϕ_m 为最大填料浓度时的堆砌系数, 球形填料无规则堆砌时, $\phi_m = 0.6^{[18]}$ 。

图4为各种体系杨氏模量实验值(见图中数据点)与根据式(2)~(4)计算得到的理论估算值(见图中曲线)的对比图。可见,随着PPW化学接枝率的提高,3种改性体系的杨氏模量越接近式(3)~(5)的理论估算的高值,即GR为0.448%和0.249%的复合体系杨氏模量实际值分别与式(3)和(4)的理论值接近,GR为0.102%的复合体系与各式的理论值均有所偏差。PP/ CaCO_3 复合体系在 CaCO_3 含量较大(大于 $m(\text{PP}):m(\text{CaCO}_3) = 100:20$)时,杨氏模量实际值分别与式(2)的理论值接近,而在 CaCO_3 含量较低时,则与理论值偏差较大。各复合体系杨氏模量的实际值均未能与各式的理论值完美重合,这可能与经验公式并没有考虑 CaCO_3 与PP基体的界面粘接作用和 CaCO_3 在PP基体中的分散性有关。

PP/ CaCO_3 复合材料中的 CaCO_3 在基体中分散不均匀,与基体相互作用较弱,因此在材料内部容易产生缺陷,少量加入时导致材料模量下降;但由于 CaCO_3 本身具有较高的模量,大量加入后会增加复合材料的模量。各改性体系杨氏模量随 CaCO_3 用量的增加而增大,且当GR为0.448%时杨氏模量达0.86 GPa。在 CaCO_3 加入量相同时,各复合材料的杨氏模量随 CaCO_3 表面PPW接枝率的提高而增大,这是因为改性 CaCO_3 在基体中的分散性趋好,以及 CaCO_3 与PP间的界面粘接变强所致。

2.5 界面作用对复合材料拉伸强度的影响

图5为改性 CaCO_3 用量与复合材料拉伸强度的关系。可见在 CaCO_3 同等添加量的条件下,复合材料拉伸强度随 CaCO_3 上PPW接枝率的增加而增加,与杨氏模量变化趋势一致。这是因为随 CaCO_3 上PPW接枝率的增加, CaCO_3 表面的PPW与PP基体分子链产生的缠结链增多,增强了 CaCO_3 与PP间的界面作用力,从而使复合材料的拉伸强度增加。但随 CaCO_3 量的增加,复合材料的拉伸强度逐渐下降。这是因为PPW与PP之间为物理缠结,界面结合力毕竟有限,随 CaCO_3 用量的增加,其在PP基体中的团聚现象逐渐明显,即复合材料内部缺陷逐渐增加。

2.6 界面作用对复合材料冲击性能的影响

图6为 CaCO_3 用量对复合材料缺口冲击强度的影响。可见,复合材料的缺口冲击强度均随着 CaCO_3 用量的增加先上升后下降。这是因为少量的 CaCO_3 在PP复合材料中能产生应力集中点,在复合材料受到外力作用时, CaCO_3 与基体的界面容易产生空穴、银纹和微裂纹而消耗能量,从而导致冲击强度增

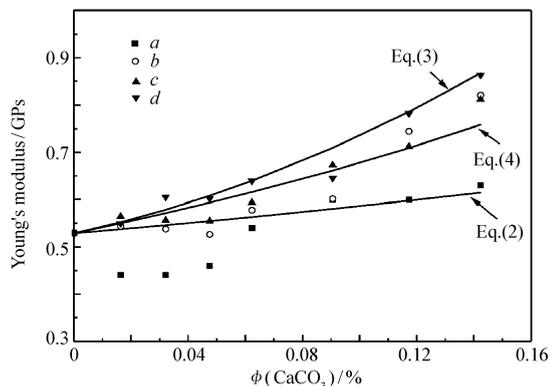


图4 复合材料的理论杨氏模量(直线部分)和实验结果(数据点)对比

Fig. 4 Comparison between theoretical (line) and experimental (dot) results of composites' Young's modulus

GR/% : a. 0; b. 0.102; c. 0.249; d. 0.448

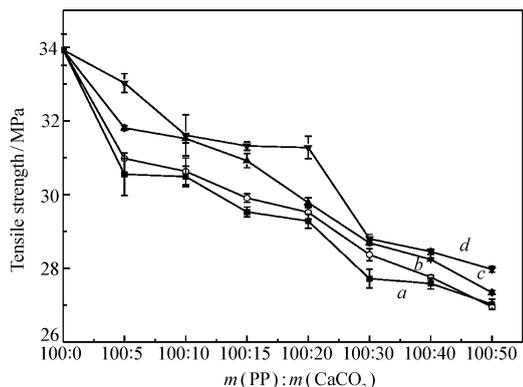


图5 改性 CaCO_3 用量与拉伸强度的关系

Fig. 5 Relationship between contents of modified CaCO_3 and tensile strength

GR/% : a. 0; b. 0.102; c. 0.249; d. 0.448

大;但随着 CaCO_3 用量的增大, CaCO_3 的团聚增多, 分散性变差, 缺陷增多, 从而导致材料的缺口冲击强度下降。

在 CaCO_3 添加量相同时, 复合材料缺口冲击强度随 CaCO_3 上 PPW 接枝率的增加先增后减, GR 为 0.249% 的复合体系优于其它体系, 当 $m(\text{PP}) : m(\text{CaCO}_3) = 100 : 10$ 时, 缺口冲击强度达 3.91 kJ/m^2 , 是纯 PP 的 1.35 倍。在无机刚性粒子增韧聚合物体系中, 二者间具有适宜的界面粘接是提高复合材料韧性的关键因素, 界面作用太弱, 不利于传递应力; 而界面作用太强, 不利于粒子与基体间界面的脱粘, 2 种情况均不利于韧性的提高。在本改性体系中, GR 为 0.249% 时 CaCO_3 与 PP 之间的界面粘接最为合适, 不仅可以较好地传递应力, 而且有利于界面脱粘, 吸收能量, 因此复合材料的冲击强度最大。

3 结论

CaCO_3 经原位固相接枝改性后提高了在 PP 基体中的分散性, 以及与 PP 基体间的相容性; 随着改性 CaCO_3 表面 PPW 接枝率的提高, 改性 CaCO_3 与 PP 基体间的界面相互作用增强, PP/ CaCO_3 -MAH-PPW 复合材料的拉伸和冲击性能明显优于 PP/ CaCO_3 复合材料; PPW 接枝率为 $4.48 \text{ mg PPW/g CaCO}_3$ 时, CaCO_3 与 PP 间界面作用最强, 复合材料拉伸强度下降最小, 杨氏模量提升最大, 当 $m(\text{PP}) : m(\text{CaCO}_3) = 100 : 50$ 时, 杨氏模量达 0.86 GPa , 是纯 PP 的 1.63 倍; 而 PPW 化学接枝率为 $2.49 \text{ mg PPW/g CaCO}_3$ 时 CaCO_3 与 PP 间界面作用适中, 复合材料缺口冲击强度增加最大, 当 $m(\text{PP}) : m(\text{CaCO}_3) = 100 : 10$ 时, 缺口冲击强度达 3.91 kJ/m^2 , 是纯 PP 的 1.35 倍。

参 考 文 献

- [1] Zebarjad S M, Sajjadi S A, Tahani M. Modification of Fracture Toughness of Isotactic Polypropylene with a Combination of EPR and CaCO_3 Particles[J]. *J Mater Process Tech*, 2006, **175**(1/3):446-451.
- [2] Zokaei S, Lesan Khosh M R, Bagheri R. Study of Scratch Resistance in Homo- and Co-polypropylene Filled with Nanometric Calcium Carbonate[J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, **445/446**:526-536.
- [3] QIAO Fang, ZHU Xiaoguang, GUAN Shumin, et al. Criterion of Interfacial Adhesion for Filler Toughening Polyolefin Composites[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 1996, **12**(6):63-67 (in Chinese).
乔放, 朱晓光, 关淑敏, 等. 硅灰石增韧聚合物的界面粘接判据[J]. *高分子材料科学与工程*, 1996, **12**(6):63-67.
- [4] FU Zheng. Polymer Material Strength and Failure Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 110-111 (in Chinese).
傅政. 高分子材料强度及破坏行为[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 6:110-111.
- [5] Wang Y H, Shen H, Li G, et al. Effect of Interfacial Interaction on the Crystallization and Mechanical Properties of PP/Nano- CaCO_3 Composites Modified by Compatibilizers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, **113**(3):1584-1592.
- [6] WANG Yuhai, ZHANG Zitao, SHEN Hao. Investigation on Interfacial Interaction in Nano- CaCO_3 /Compatibilizer/Polypropylene Composites[J]. *Acta Polym Sin*, 2010, (12):1444-1450 (in Chinese).
王玉海, 章自涛, 沈浩. 纳米 CaCO_3 /相容剂/PP 中的界面相互作用研究[J]. *高分子学报*, 2010, (12):1444-1450.
- [7] JIN Jinping, ZHANG Hengjing, JIANG Hui. Effect of Compatibilizer on the Properties and Morphology of PP/PP-g-MAH/ CaCO_3 Composites[J]. *Plast Sci Technol*, 2011, **39**(8):55-58 (in Chinese).
金建平, 张恒靖, 蒋辉. 增容剂对 PP/PP-g-MAH/ CaCO_3 复合材料性能与形态的影响[J]. *塑料科技*, 2011, **39**(8):55-58.
- [8] JIA Runli, MING Yan, WAN Shun. Reactive Compatibilization and Its Application in Polymer Modification[J]. *Polym Bull*, 2003, (3):71-79 (in Chinese).
贾润礼, 明艳, 万顺. 几种反应型相容剂及其在聚合物共混改性中的应用[J]. *高分子通报*, 2003, (3):71-79.
- [9] SHENG Yu, ZHU Deqin, WANG Jianfeng. A Preparation Method to Inorganic Powder with "Core-Shell" Structure Through

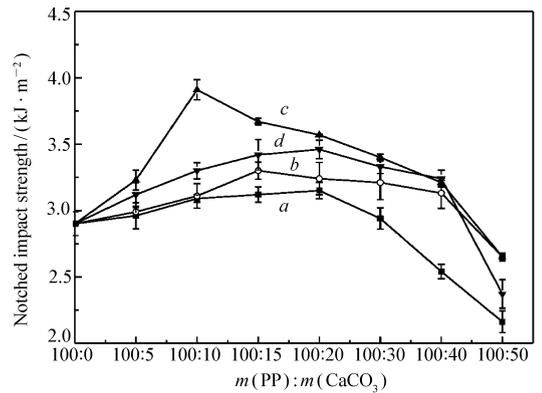


图6 改性 CaCO_3 用量与冲击强度的关系

Fig. 6 Relationship between contents of modified CaCO_3 and impact strength of composite

GR/% : a. 0; b. 0.102; c. 0.249; d. 0.448

Surface Modification; CN, 200710144038. 6[P], 2010-11-8 (in Chinese).

生瑜, 朱德钦, 王剑峰. 一种经表面改性制备具有“核-壳”结构的无机粉体的方法: 中国, 200710144038. 6[P], 2007-12-18.

- [10] SHENG Yu, ZHU Deqin, WANG Jianfeng, *et al.* Calcium Carbonate Surface Coating Modification and Its Effect on the Mechanical Properties of Filled Polypropylene[J]. *Acta Polym Sin*, 2008, (8): 813-817 (in Chinese).
生瑜, 朱德钦, 王剑峰, 等. CaCO₃ 表面包覆改性及其对填充 PP 力学性能的影响[J]. *高分子学报*, 2008, (8): 813-817.
- [11] GB/T 1040-2006. Plastics-Determination of Tensile Properties[S]. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese).
GB/T 1040-2006. 塑料拉伸性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [12] GB/T1043-2008. Plastics-Determination of Charpy Impact Properties [S]. Beijing: China Standards Press, 2008 (in Chinese).
GB/T1043-2008. 塑料简支梁冲击性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [13] Zhang Q X, Yu Z Z, Xie X L, *et al.* Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier[J]. *Polymer*, 2004, **45**(17): 5985-5994.
- [14] Demjén Z, Pukánszky B, Nagy J. Evaluation of Interfacial Interaction in Polypropylene/Surface Treated CaCO₃ Composites [J]. *Compos Part A: Appl Sci Manuf*, 1998, **29**(3): 323-329.
- [15] Guth E. Theory of Filler Reinforcement[J]. *J Appl Phys*, 1945, **16**(1): 20-25.
- [16] Zhang Q X, Yu Z Z, Xie X L, *et al.* Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier[J]. *Polymer*, 2004, **45**(17): 5985-5994.
- [17] Maiti S N, Lopez B H. Tensile Properties of Polypropylene/kaolin Composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, **44**(2): 353-360.
- [18] Kucera J, Nezbedova E. Poly(propylene) with Micro-fillers-the Way of Enhancement of Toughness[J]. *Polym Adv Tech*, 2007, **18**(2): 112-116.

Preparation of Polypropylene Composites Filled with Surface-modified Calcium Carbonate by *in-situ* Solid Phase Grafting

ZHU Deqin, SHENG Yu*, ZOU Yinjiang, FANG Zhen, SU Xiaofen
(Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering of Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract The surface of calcium carbonate (CaCO₃) was firstly pretreated with maleic anhydride (MAH) to introduce active double bond groups, then grafted chemically by polypropylene wax (PPW) *via in-situ* solid phase grafting to increase its compatibility with polypropylene. Three kinds of modified CaCO₃ with different chemical grafting ratio of PPW were prepared by changing experimental conditions, and their PP-based composites were produced. The effects of interfacial interaction between CaCO₃-MAH-PPW and PP matrix on the strength of PP-based composite filled with modified CaCO₃ were studied. The results show that the dispersibility of CaCO₃-MAH-PPW in PP is improved, suggesting an improved compatibility between them. With the improvement of grafting ratio of PPW on the surface of CaCO₃, the interfacial interaction between CaCO₃ and PP increases gradually. When the grafting ratio of PPW is 4.48 mg PPW/g CaCO₃, the interfacial interaction between CaCO₃ and PP is strongest and the decrease of tensile strength of composites is the least, the young's modulus increases most at the same time. When $m(\text{PP}) : m(\text{CaCO}_3) = 100 : 50$, the young's modulus reaches 0.86 GPa, which is the 1.63 times of PP's. When the grafting ratio of PPW is 2.49 mg PPW/g CaCO₃, the interfacial interaction between CaCO₃ and PP is suitable and the notch impact strength of composites improves the most. And when $m(\text{PP}) : m(\text{CaCO}_3) = 100 : 10$, its notch impact strength is 3.91 kJ/m², which is the 1.35 times of PP's.

Keywords polypropylene, calcium carbonate, solid phase grafting *in-situ*, interfacial interaction, material strength