

# 马来酸酐功能化纳米碳酸钙填充聚丙烯 机械性能和表面性能的研究

马振毛

(南京师范大学 化学与材料科学学院 江苏 南京 210023)

[摘要] 将经不同含量马来酸酐(MAH)改性的纳米碳酸钙以 5% 的比例填充聚丙烯(PP),制得 PP/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合材料,并对复合材料的表面性能和机械性能进行了测试.接触角和表面性能的测试结果表明,加入适当的 MAH 可有效提高复合材料与水的接触角,降低复合材料的表面能和极性、色散数值.机械性能的测试结果表明,复合材料的机械性能随碳酸钙中 MAH 加入量的增加而提高. SEM 的测试结果表明,各样品中纳米碳酸钙在树脂中的分散情况良好.

[关键词] 纳米碳酸钙 聚丙烯 马来酸酐 接触角

[中图分类号] O632.132 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2012)04-0073-05

## Study on Mechanical and Surface Properties of PP Filled With Nano-CaCO<sub>3</sub> Modified on MAH

Ma Zhenmao

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** PP was filled with 5wt% Nanometer calcium carbonate(CaCO<sub>3</sub>) that was modified on various content maleic anhydride(MAH). Mechanical properties and surface characteristics of pure PP and a series of CaCO<sub>3</sub>-modified-MAH/PP composites were researched. The results of optical video contact angle and surface energy testing showed that the composites had lower surface energy, polar and dispersion value when it was modified on MAH. The results of impact and stretch experiments showed that the mechanical properties of composites increased with content of MAH in composites increased. The photos of SEM showed that the nano-CaCO<sub>3</sub> in various samples was dispersed well in resin.

**Key words:** nano-CaCO<sub>3</sub>, PP, MAH, contact angle

聚丙烯(PP)是五大通用塑料之一.与其他塑料相比,聚丙烯具有较高的性价比,被广泛应用于电器、汽车、包装、日用品等领域.但是,其低温脆性、成型收缩率大、耐老化性能差等缺陷,在一定程度上限制了其应用范围的进一步扩展.因此,对聚丙烯的填充改性已成为聚合物改性研究的重点<sup>[1]</sup>.聚丙烯的无机纳米颗粒填充改性是主要的改性方法之一.

碳酸钙是最重要的聚合物填充改性粒子之一,在橡塑工业上的使用量仅次于碳黑.近年来,随着碳酸钙填充颗粒的纳米化,使其对聚合物性能的改善作用大为提高,因而倍受关注<sup>[2-12]</sup>.然而纳米碳酸钙超大的比表面积也同时带来了填料分散困难和填料与树脂间界面相容性差等问题.因此,纳米碳酸钙的表面改性非常重要<sup>[13]</sup>.

文献[14]通过在纳米碳酸钙合成过程中加入一定量的 MAH 进行表面改性,合成了一系列表面性能可控的纳米碳酸钙.本文作者将纳米碳酸钙应用于 PP 的填充改性中,并研究填料表面极性和表面官能团对聚合物复合材料的机械性能与表面性能的影响.

收稿日期:2012-09-06.

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目.

通讯联系人:马振毛,实验师,研究方向:有机化学及功能材料研究. E-mail: 07015@njnu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 原料

纳米碳酸钙,自制;聚丙烯(PP),扬子石油化学工业公司产品。

### 1.2 样品制备

MAH 改性纳米碳酸钙依照文献[14]方法制得。以 R600 型哈克转矩流变仪进行密炼混合,密炼温度为 230℃,转子转速为 60 r/min,密炼时间 10 min。各样品配方及编号如表 1 所示。

### 1.3 接触角测试

将纯 PP 和 1~5 号样品压制成厚度 1 mm

的水平均匀薄片,用德国 krtiss 公司 DSA100 型

光学接触角测试仪对上述样品进行接触角测

试,测试液为去离子水,液滴大小为 90  $\mu\text{m}$ ,测试温度为 25℃。

### 1.4 表面能测试

将上述样品压制成厚度为 1 mm 的水平均匀薄片,以美国 FTA 公司的 FTA1000 型接触角测试仪对上述样品的表面能、表面极性和色散比例进行测试,测试液为去离子水和二碘甲烷,以 Owens-Wendt 方法进行数据处理。

### 1.5 拉伸性能测试

将上述样品制成宽 10 mm,厚 1 mm,跨度 50 mm 的哑铃状试条,以美国 Instron 公司的 Instron-IX 型 4 200 万能力学测试仪进行拉伸测试,拉伸牵引速度为 50 mm/min。

### 1.6 冲击性能测试

将样品制成厚度为 2.0 mm,缺口为 45°的 V 型冲击试条,以承德市材料试验机厂的 X CJ-40 摆锤式冲击仪进行冲击实验。

### 1.7 SEM 对冲击断面的测试

以日本 Hitachi 公司的 X650 型 SEM 对纯 PP 和 1~5 号样品冲击断面测试,放大倍数为 20 000 倍。

## 2 结果与讨论

图 1 是纯 PP 和 1~5 号样品光学法接触角的测试结果,具体数值如表 2 所示。由图 1 可以看出,经马来酸酐功能化改性纳米碳酸钙填充的样品(1~5 号样品),其接触角均大于纯 PP 的接触角。测试结果说明,马来酸酐功能化改性纳米碳酸钙的加入明显降低了 PP 的表面极性。对比 1~5 号样品的测试结果发现,随着碳酸钙中马来酸酐加入量的增加,PP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料样品的接触角呈上升趋势,即复合材料表面的极性明显下降。该结果与以往经验不符。另外,在文[14]中,当马来酸酐含量为碳酸钙总量的 2% 时(即 3 号样品),碳酸钙粉体的接触角最大<sup>[14]</sup>,而本文的最大接触角出现在样品 5 中,因此,上述结果也与文[14]实验结果不相一致。

对于上述结果,本文作者认为,这是由于 PP 在加工过程中,在高温和剪切作用下,少量高分子链发生断键,形成自由基,这些自由基会与空气中的氧气和水蒸汽形成羟基等极性基团,从而使非极性的 PP 产生一定的极性<sup>[15]</sup>。而马来酸酐功能化改性纳米碳酸钙表面残存的少量羟基等基团,在高温下可以与 PP 表面的极性基团发生反应,中和掉 PP 中的部分极性基团,从而导致材料与极性溶液——水的接触角上升以及 PP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料表面极性的下降。

与普通极性填料相比,纳米碳酸钙经马来酸酐改性后,残余的羟基较少,不会造成因填料中留存大量极性基团而引起的复合材料极性上升;同时,马来酸酐具有较长的链段,更易与 PP 链段上的少量极性基团发生反应,更易实现复合材料表面的极性降低。

纯 PP 与各样品中极性最弱(即与水的界面接触角最大)的 5 号样品的表面能、极性和色散部分贡献测试结果通过 Owens-Wendt 方法拟合得到,测试溶剂分别为去离子水和二碘甲烷。

表 1 MAH 在纳米碳酸钙中的含量

Table 1 Content of MAH in nano-CaCO<sub>3</sub>

Number of Sample	1	2	3	4	5
Content of MAH in nano-CaCO <sub>3</sub> /%	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

表 2 PP 及 1~5 号样品接触角实验结果

Table 2 Contact angle results of PP and samples 1~5

PP	PP-5	PP-4	PP-3	PP-2	PP-1
100.5	136.2	129.6	119.3	118.6	111.3

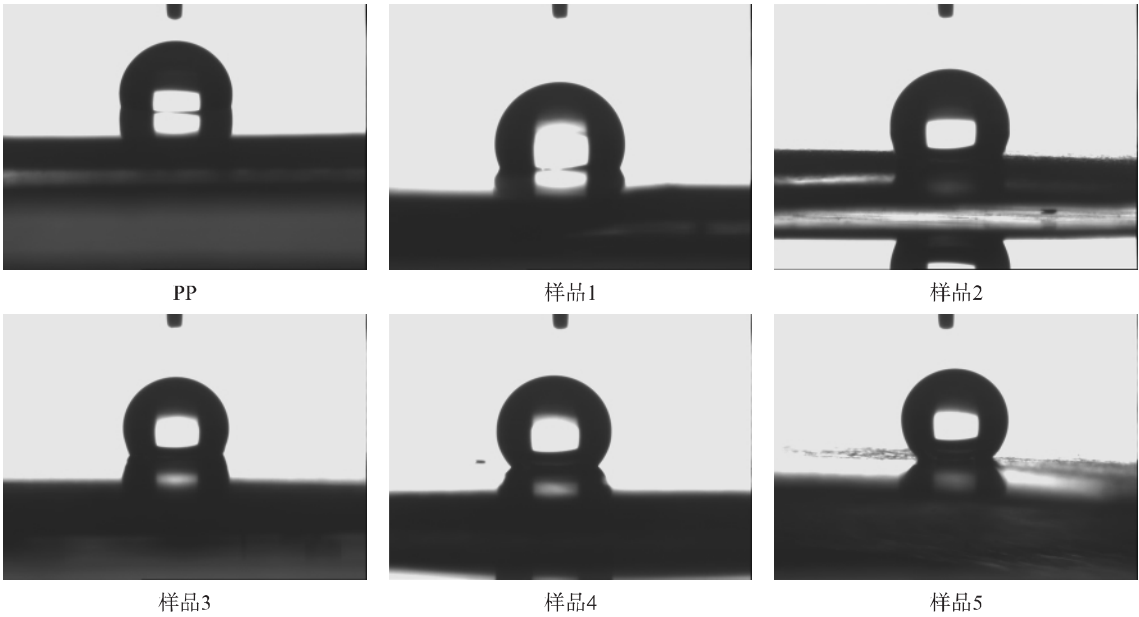


图1 PP及1~5号样品的接触角图片  
Fig.1 Contact angle photos of PP and samples 1~5

由上述方法得到的表面能、极性和色散部分贡献如表3所示.可以看出,纯PP的表面能明显高于5号样品,且两者之间极性部分的差别远大于色散部分.众所周知,样品极性部分主要是永久偶极的贡献,而色散部分则是由瞬时偶极造成的.因此,可以认为两者在表面能上的差别主要是由永久偶极造成的,也即纯PP样品比5号样品含有更多的极性基团.上述实验结果与本文作者先前的推断相一致.

纯PP与1~5号样品的拉伸、冲击测试结果分别如表4和表5所示.由表4可知,1~5号样品的拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量和冲击强度均略大于纯PP样品,但提高不大.由此可以认为纳米碳酸钙的加入在一定程度上提高了PP复合材料的机械性能,但未

出现明显的微裂纹增强、增韧现象.而通过对1~5号样品的性能比较不难发现,随着碳酸钙中马来酸酐加入量的增加,复合材料的机械性能随之提高.结合前面的结论,本文认为上述实验结果是因为马来酸酐功能化改性纳米碳酸钙后表面残存的少量羟基等基团,在高温下与PP表面的极性基团发生反应,形成化学键合所致.1~5号样品的中羟基含量依次增加,键合数也随之增加,填料与树脂的结合能力也随之提高,机械性能因此逐渐增强.

表5 PP及样品1~5的机械性能  
Table 5 Impact parameter of PP and samples 1~5

样品	PP	1	2	3	4	5
冲击强度/( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	74.2	79.5	81.7	81.9	93.8	116.7

图2为纯PP与1~5号样品拉伸断面的SEM照片.由图2可以看出,纯PP的拉伸断面表面光滑,为明显的脆性断裂.而1~5号样品的断面和纯PP相比较为粗糙,其机械性能较之纯PP样品也有所提高.其中5号样品断面的粗糙度最高,其机械性能最好.由1~5号样品的断面可以看出,1~5号样品的纳米碳酸钙颗粒基本都以单个粒子的形式分散于PP树脂中的,没有出现明显的团聚现象,说明填料在树脂中的分散情况良好.同时,1~5号样品中填料和树脂之间拉伸断裂后没有出现明显的界面剥离,断面没有明

显空洞,说明1~5号样品中的纳米碳酸钙与PP树脂间连接较好,具有良好的界面相容性.在1~5号样品的纳米碳酸钙周围,未能观察到刚性纳米粒子微裂纹增韧时所形成的延应力方向的特殊裂纹,说明该复合材料体系未能实现刚性纳米填料特殊的微裂纹增韧.因此,可以认为1~5号样品相比于纯PP在机械强度方面的少量提高,主要是由于经MAH改性纳米碳酸钙上少量的羟基等极性基团与PP在加工过程中,由于高温和剪切作用引起断链,并与空气中氧气和水蒸汽所形成的一些极性基团发生了较强的化学键合,从而提高了填料和树脂界面间的相互作用,实现对PP一定程度的补强和应力分散效果所致.但是1~5号复合材料体系在应力作用下,未能够形成微裂纹,实现微裂纹增韧,因此增强、增韧效果不够突出.而1~5号复合材料的机械性能随MAH加入量的增加依次提高,则是由于MAH含量在一定范围内的增加,增强了纳米碳酸钙与PP间的界面相互作用所致.其中5号具有的最佳机械性能可以归因于填料与树脂间更强的相互作用.

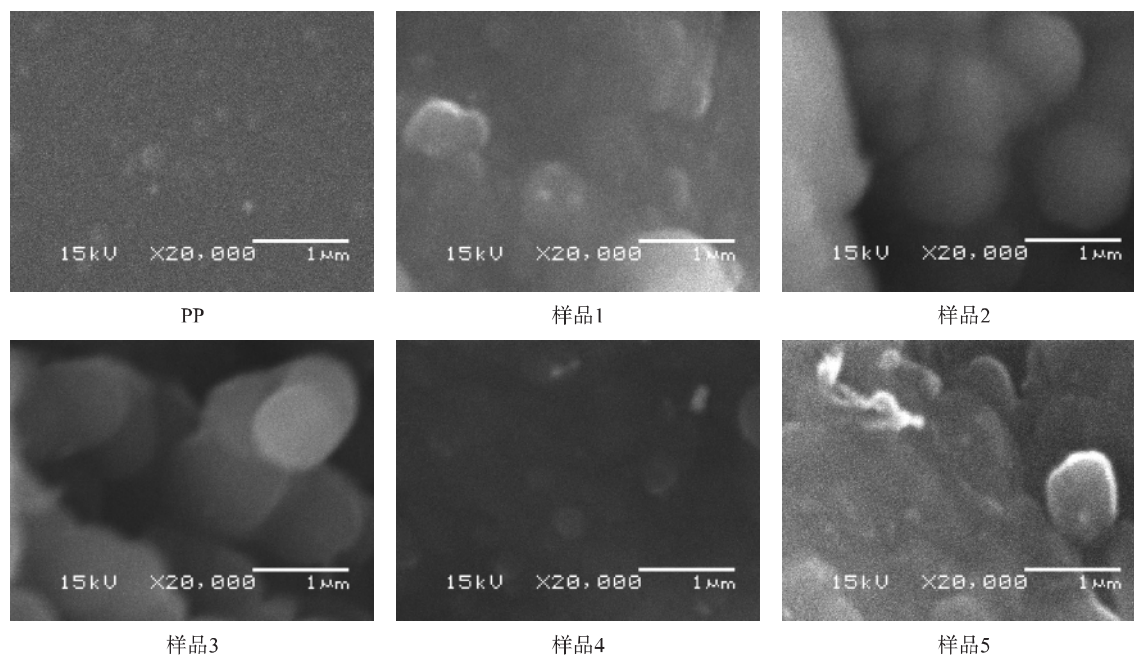


图2 PP与1~5号样品拉伸断面的SEM照片

Fig.2 SEM photos on impact of PP and samples 1~5

### 3 结论

(1) 纳米  $\text{CaCO}_3$  经过表面改性剂 MAH 处理后,可有效降低复合材料的表面能、极性和色散测试结果.

(2) 纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子经 MAH 表面改性可使聚丙烯复合材料的拉伸强度和冲击韧性上升,且机械性能随 MAH 改性剂用量的增加而上升.

### [参考文献](References)

- [1] Cai L F, Mai Y L, Rong M Z, et al. Interfacial effects in nano-silica/polypropylene composites fabricated by in-situ chemical blowing[J]. Express Polym Lett 2007(1): 2-7.
- [2] 钟明强, 俞延丰. 聚丙烯弹性体 POE 纳米碳酸钙共混复合材料研究[J]. 新型建筑建材 2003(5): 40-42.  
Zhong Mingqiang, Yu Yanfeng. The polypropylene elastomer POE nano calcium carbonate blend composite materials research [J]. New Building Materials 2003(5): 40-42. (in Chinese)
- [3] 赵辉, 陈日新, 朱国亮, 等. 纳米  $\text{CaCO}_3$  改性聚丙烯性能与结构研究[J]. 材料科学与工程学报 2003 21(2): 196-199.  
Zhao Hui, Chen Rixin, Zhu Guoliang, et al. Study on the properties and structure of polypropylene modified with nano-sized  $\text{CaCO}_3$  [J]. Journal of Materials Science and Engineering 2003 21(2): 196-199. (in Chinese)
- [4] Badran B M, Galeski A, Kryszewski M. High-density polyethylene filled with modified chalk [J]. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 3 669-3 681.

- [5] Wang Y ,Lu J ,Wang G J. Toughening and reinforcement of HDPE/CaCO<sub>3</sub> blends by interfacial modification—interfacial interaction[J]. J Appl Polym Sci ,1997 64: 1 275-1 281.
- [6] Kim G M ,Michler G H. Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part I. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology Polymer[J]. Polymer ,1998 39: 5 689-5 697.
- [7] 苏新清, 乔金梁, 华幼卿, 等. 具有包藏结构的三元聚丙烯纳米复合材料结构与性能关系的研究[J]. 高分子学报, 2005 2: 142-148.  
Su Xinqing ,Qiao Jinliang ,Hua Youqing ,et al. Studies on the relationship between structure and properties for ternary PP nanocomposites with special “salami” like structure[J]. Acta Polymerica Sinica 2005( 1) : 142-148. ( in Chinese)
- [8] 马传国, 容敏智, 章明秋. 纳米碳酸钙及其表面处理对等规聚丙烯结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2003( 3) : 381-386.  
Ma Chuanguo ,Rong Minzhi ,Zhang Mingqiu. Influence of nano-CaCO<sub>3</sub> and surface modification on the crystallization behavior of isotactic polypropylene[J]. Acta Polymerica Sinica 2003( 3) : 381-386. ( in Chinese)
- [9] 陈庆华. 超细碳酸钙对 PE 塑料的可环境消纳性能作用研究[J]. 高分子材料科学与工程 2003 ,19( 2) : 168-171.  
Chen Qinghua. Study on effects of super-fine calcium carbonate powder on environmental degradability of PE plastics[J]. Polymeric Materials Science & Engineering 2003 ,19( 2) : 168-171. ( in Chinese)
- [10] 张璐, 佟立芳, 方征平. 纳米碳酸钙增容 PVC/LDPE 共混体系的研究[J]. 高分子材料科学与工程 2005 ,21( 6) : 251-254.  
Zhang Lu ,Tong Lifang ,Fang Zhengping ,et al. Compatibilization of nano-CaCO<sub>3</sub> on PVC/LDPE blends [J]. Polymeric Materials Science & Engineering 2005 21( 6) : 251-254. ( in Chinese)
- [11] 高俊刚, 李书润, 王东. 聚乙烯/无机纳米复合材料的抗紫外老化性能[J]. 高分子材料科学与工程 2005 ,21( 5) : 152-155.  
Gao Jungang ,Li Shurun ,Wang Dong. Ultraviolet aging on the properties of PE composite materials [J]. Polymeric Materials Science & Engineering 2005 21( 5) : 152-155. ( in Chinese)
- [12] 盛淼, 杜中杰, 荣峻峰, 等. DSC 法研究原位聚合聚乙烯/凹凸棒石纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程 2003 ,19( 2) : 115-118.  
Sheng Miao ,Du Zhongjie ,Rong Junfeng. Crystallization behavior of polyethylene/palygorskite nano-composite prepared via in situ coordinated polymerization approach tested by DSC [J]. Polymeric Materials Science & Engineering 2003 ,19( 2) : 115-118. ( in Chinese)
- [13] Uehara H ,Kakiage M ,Yamanobe T ,et al. Phase development mechanism during drawing from highly entangled polyethylene melts Macromol[J]. Rapid Comm 2006 27: 966.
- [14] 章峻, 包富荣, 戴冬萍, 等. 马来酸酐( MAH) 表面改性纳米碳酸钙粉体的制备及表面性能[J]. 无机化学学报 2007 23( 5) : 822-826.  
Zhang Jun ,Bao Furong ,Dai Dongping ,et al. Preparation and surface characterization of the nano-calcium carbonate modified with maleic anhydride [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2007 23( 5) : 822-826. ( in Chinese)
- [15] Rothon R. Particulate-Filled Polymer Composites[M]. 2nd ed. UK: Rapra Technology Limited 2003.

[责任编辑: 严海琳]