

PP/EPDM/CaCO₃ 三元复合材料的相结构及力学性能研究*

朱德钦 生 瑜** 王剑峰

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 采用以化学键合方式在 CaCO₃ 表面包覆上聚丙烯蜡和将改性后的 CaCO₃ 先与 EPDM 复合、再与 PP 复合的工艺,制备 PP/EPDM/CaCO₃ 三元复合材料,以期在 PP 基体材料中得到 EPDM 包裹 CaCO₃ 的相结构.通过测量三元复合体系中各组分的表面张力,计算各可能组分对之间的界面张力和黏结功,分析三元复合体系中可能的相结构.热力学计算结果表明,三元复合体系中既存在以 EPDM 为壳、CaCO₃ 为核的“核壳结构”,又存在 CaCO₃ 与 EPDM 各自独立分散在 PP 基体中的结构.电镜照片进一步揭示,在 PP/EPDM/改性 CaCO₃ 三元复合体系与 PP/EPDM/未改性 CaCO₃ 三元复合体系中,这两种相结构的比例是不同的,在前者中以核壳结构为主. CaCO₃ 表面性质的不同是产生这一差别的原因.由于这一结构差别的存在,PP/EPDM/改性 CaCO₃ 三元复合体系比 PP/EPDM/未改性 CaCO₃ 三元复合体系具有更好的力学性能.当 EPDM 用量为 8 phr、改性 CaCO₃ 用量为 15 phr 时,三元复合体系的冲击强度达 14.25 kJ/m²,是纯 PP 的 3.17 倍.

关键词 碳酸钙,表面改性,聚丙烯,三元乙丙橡胶,相结构,力学性能

作为四大通用塑料之一的聚丙烯(PP)因其优良的综合力学性能、化学稳定性和耐热性、较好的成型加工性能和相对低廉的价格而在生产生活中扮演越来越重要的角色.但同时 PP 也存在冲击韧性低、低温易脆裂、耐候性差、强度、模量、硬度低、成型收缩大、尺寸稳定性差、制件易变形等缺点,极大地限制了其应用.因此,增强增韧 PP 以拓宽其应用领域一直是人们研究的热点.早期对 PP 的增韧主要是以 EPDM 等弹性体作为增韧剂,但此法往往在提高 PP 韧性的同时,牺牲了其刚性和强度. CaCO₃ 与弹性体协同增韧 PP 是近年来研究开发的增韧新技术.它既能发挥刚性粒子填充基体的增强作用又能有效提高材料韧性,显示出独特的优越性^[1].但因 CaCO₃ 亲水疏油,易发生团聚,与 PP、弹性体 EPDM 相容性差,致使其优势得不到应有的发挥.因此对 CaCO₃ 进行适当的表面改性以降低其表面极性对其在 PP 中的应用具有重要的意义.目前已报道的 CaCO₃ 的表面改性方法有许多,主要有表面改性剂处理^[2],弹性体包覆^[3],核壳结构法^[4]等.对于弹性体/刚性粒子协同增韧 PP 体系,影响其力学性能的因素多而复杂,不但与组分的构成及特性有关,还与材料中的相结构密切联系.根据 Matonis

的理论分析^[5],当刚性粒子与弹性体分别独立分散于 PP 基体中时,难以得到预期的改性效果.只有当高模量刚性无机填料表面部分或全部包覆上弹性体层、并良好分散在基体中时,软壳才能有效地将应力从基体传递到硬核,耗散能量,从而提高材料的力学性能.

作者采用本课题组专利方法^[6]在碳酸钙表面化学键合上与 PP 基体性质相近的聚丙烯蜡,以期降低 CaCO₃ 表面极性,提高其与基体的相容性,文献^[7]报道了有关该改性方法的表征.本文主要研究改性 CaCO₃ 填充 PP/EPDM 中,对三元复合材料的相结构及力学性能的影响,有关材料的结晶性能、热性能等表征亦将随后报道.

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

聚丙烯(PP),F401 型,甘肃兰港石化有限公司.聚丙烯蜡改性 CaCO₃,简称为改性 CaCO₃ 或 PPW-CaCO₃,用专利方法通过化学键在 CaCO₃ 表面包覆聚丙烯蜡.其中,原料 CaCO₃ 的粒径为 90 nm,上海耀华纳米科技有限公司.聚丙烯蜡(PPW)的分子量为 6500,江苏江阴市东风合成化工厂.

* 2008-01-23 收稿,2008-03-24 修稿.福建省科技厅(基金号 2006F5031,2004J017)和教育厅基金(基金号 JB06075)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shengyu@fjnu.edu.cn

EPDM,3745p 型,美国杜邦公司.

1.2 实验仪器及设备

高速混合机,SHR-25A 型,张家港市轻工机械厂 接触角测定仪,TY-82 型,河北承德实验机总厂 双辊开炼机,SK-160B 型,上海橡胶机械厂 双螺杆挤出机,TE-34 型,南京科亚挤出机设备有限公司 注塑成型机,JN55-E 型,震雄塑料机械有限公司 机械式拉力试验机,LJ-5000N 型,河北承德实验机有限公司 简支梁冲击试验机,ZBC-4 型,深圳新三思材料检测有限公司 植物纤维破碎机,FZ102 型,北京市永光明医疗仪器厂 压片机,HY-12 型,天津光学仪器厂 压力成型机,YX-25(O) 型,上海西玛伟力橡塑机械有限公司.

1.3 材料接触角的测定

将未改性和改性 CaCO₃ 粉末用制样机制成圆片,PP 和 EPDM 用压力成型机压成约 20 μm 的薄片,然后用接触角测定仪测定样品与各种试剂的接触角.

1.4 PP/EPDM/改性 CaCO₃ 三元复合材料的制备

先将 CaCO₃ 加入料桶温度为 60℃ 高速混合机中,依次加入计量的丙烯酸(AA)、过氧化苯甲酰(BPO)和 PPW,搅拌 30 min.而后料桶升温至 120℃,继续搅拌 20 min 后出料,得到聚丙烯蜡改性 CaCO₃.

先将改性 CaCO₃ 与 EPDM 按不同比例在双辊开炼机上塑炼均匀后,破碎成细粉.再将细粉与 PP 混匀后,用双螺杆挤出机挤出、造粒,然后用注射机制成国家标准测试样条.

1.5 相结构分析

取样条的冲击断面用于复合材料的相结构分析,为提高 PP 基体和 EPDM 相之间的反差,样品断面用二甲苯室温下处理 0.5 h,以移除样品表面的 EPDM 组分.样品经离子溅射仪镀金后,在荷兰 PHILIPS 公司的 XL30 ESEM/TMP 型环境扫描电镜上进行断面形貌观察.

1.6 机械性能测试

参照国标 GB1040-92 测定材料拉伸强度,参照国标 GB1043-79 测定缺口冲击强度.

2 结果与讨论

2.1 改性 CaCO₃ 与 PP、EPDM 之间的界面及相容性的研究

超细 CaCO₃ 粒子比表面积大,反应活性大,表面极性大,易发生团聚,因此与非极性的 PP 基体共混时出现填料分散不均匀、与基体相容性差等问题,导致界面黏结弱,直接影响到改性材料的加工与使用性能,尤其是力学性能.因此研究改性 CaCO₃ 的表面性质,探讨其与 PP 基体之间的界面及相容性,对于研究改性 CaCO₃ 填充 PP/EPDM 三元复合体系的力学性能具有重要的指导意义.

通过测定不同极性的液体在样品上的接触角,可以比较样品与液体之间的相容性与润湿性,在一定程度上可以反映出样品的表面性质^[3].从表 1 可见较之未改性的 CaCO₃,改性 CaCO₃ 与非极性的液体石蜡的接触角略有下降,说明改性 CaCO₃ 对非极性液体的润湿性有一定程度提高;与极性较大的液体如蒸馏水、乙二醇、丙三醇的接

Table 1 Contact angle of materials used in this investigation with different liquids

	Water	Glycol	Glycerol	Aniline	Liquid paraffin
Uncoated CaCO ₃	76.5	50.25	59.5	16.0	16.0
PPW-CaCO ₃	101.0	71.7	95.5	15.75	11.7
PP	118.0	78.5	93.5	14.0	10.5
EPDM	113.0	76.0	87.0	15.5	10.5

触角均有较大提高,甚至超过 90°.这说明 CaCO₃ 表面已经由亲水变为疏水,表面极性显著降低.

通过接触角数据,可以进一步地计算出粉体的表面张力,研究其表面性质.根据文献有:

$$\gamma_1(1 + \cos\theta) \approx 2[(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_1^p)^{1/2}] \tag{1}$$

式中 γ_1 为液体表面张力, θ 为接触角, γ_s^d 、 γ_s^p 则为固体表面张力的色散分量和极性分量, γ_1^d 、 γ_1^p

分别表示液体表面张力的色散分量和极性分量.据表 1 所测接触角和从文献查到的这些液体相应的 γ_1 、 γ_1^d 、 γ_1^p 数据,以 $\gamma_1(1 + \cos\theta)/2(\gamma_1^d)^{1/2}$ 对 $(\gamma_1^p/\gamma_1^d)^{1/2}$ 做图,求出直线的截距 $(\gamma_s^d)^{1/2}$ 和斜率 $(\gamma_s^p)^{1/2}$,进一步可算出 γ_s^d 、 γ_s^p ,即可求得各材料的表面张力 γ_s ,如表 2 所示.从表中可见 PPW-CaCO₃ 较未改性 CaCO₃ 的表面张力明显下降,尤其是极性分量 γ_s^p 大幅度下降,并且接近 PP 及

EPDM 的极性分量,仅为 0.71 mJ/m²,证实 CaCO₃ 高与 PP、EPDM 相容性的目的. 表面包覆聚丙烯蜡后,可达到降低其表面极性、提

Table 2 Surface tension and its dispersion and polar component of materials used in this investigation

Material	Surface tension (mJ/m ²)		
	Dispersion component (γ _s ^d)	Polar component (γ _s ^p)	Total (γ _s)
Uncoated CaCO ₃	17.99	27.62	45.61
PPW-CaCO ₃	22.17	0.71	22.88
PP	29.80	0.53	30.33
EPDM	28.00	0.68	28.68

2.2 PP/EPDM/改性 CaCO₃ 三元复合体系的相结构分析

Pukanszky 等^[9] 在制备 PP/EPDM/CaCO₃ 三元复合材料的过程中发现,复合材料的最终相结构是由诸多因素所决定的,包括热力学因素和动力学因素,如体系中自由能的改变,相界面黏结力,聚合物熔体黏度及材料混炼过程中受到剪切力大小等. 本研究中可能存在的相结构有 EPDM 与 CaCO₃ 粒子各自分散于 PP 基体中;CaCO₃ 粒子被 EPDM 包裹形成核壳结构,再分散于 PP 基体中;或同时具有这两种相结构. 最终相结构究竟如何,可以通过形成各种相界面的表面自由能做一定量判断.

当体系中有新的表面及相界面形成时,体系需要消耗能量且相结构趋于具有最小总自由能的形态. 表面能的变化与新表面的大小及界面张力相对应的,界面张力可以通过 W_u^[10] 的计算公式得出:

$$\gamma_{12} = [(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_1^p)^{1/2} - (\gamma_2^p)^{1/2}]^2 \quad (2)$$

式中 γ₁₂ 为两种相互接触材料 1、2 之间的界面张力,γ^d、γ^p 分别为材料表面张力的色散分量和极性分量.

因此,利用表 2 中各材料的色散分量和极性分量,可计算得到 CaCO₃、PP、EPDM 三者之间的界

面张力 γ₁₂,结果见表 3.

由表 3 可以发现,不管 CaCO₃ 改性与否,在同一三元复合体系中,PP/CaCO₃ 与 EPDM/CaCO₃ 的界面张力无明显差别,这表明 CaCO₃ 均有可能分散在 PP 和 EPDM 中. 由于在本研究中三元复合材料的制备采用先将 CaCO₃ 与 EPDM 制成母料后,再和 PP 进行复合的方式,因此,在母料中形成的 EPDM 包裹 CaCO₃ 粒子的核壳结构能否保持,就要看其是否能经受住加工过程中剪切力的作用. 剪切力倾向于将 EPDM 从 CaCO₃ 表面剥离,从而破坏 CaCO₃/EPDM 所形成的核壳结构. 因此,为了表征三元体系中,各相界面的黏结力大小,按下式进一步计算体系中各相界面的黏结功:

$$W_{12} = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad (3)$$

由表 3 还可以发现,PP/CaCO₃ 和 EPDM/CaCO₃ 的黏结功 W₁₂ 相差无几. 然而,由于 PP 的低黏度及在整个材料中更高的浓度,所以 CaCO₃ 粒子有可能被加工中的剪切力从 EPDM 中拽出而被 PP 所包围,在基体中独立分散,导致最终的相结构既存在以 EPDM 为壳,CaCO₃ 为核的“核壳结构”,又存在 CaCO₃ 与 EPDM 各自独立分散在 PP 基体中的结构. 这一分析与扫描电镜的结果(见 2.3 节)是一致的.

Table 3 The calculated interfacial tension and work of adhesion for all possible PP/EPDM,PP/CaCO₃,EPDM/CaCO₃ pairs in the ternary composites

System	Possible pairs	Interfacial tension (γ ₁₂) (mJ/m ²)	Work of adhesion (W ₁₂) (mJ/m ²)	Final phase structure in ternary composites
PP/EPDM/uncoated CaCO ₃	PP/EPDM	0.037	58.97	Separation and encapsulated
	PP/uncoated CaCO ₃	23.81	53.97	
	EPDM/ uncoated CaCO ₃	22.04	53.56	
PP/EPDM/PPW-CaCO ₃	PP/EPDM	0.037	58.97	Separation and encapsulated
	EPDM/PPW-CaCO ₃	0.66	52.64	
	PP/PPW-CaCO ₃	0.24	51.23	

虽然经本方法改性后, CaCO_3 在三元体系中未能全部被 EPDM 包裹形成“核壳结构”, 但由表 4 可见, 改性 CaCO_3 同 PP 及 EPDM 的界面张力均有明显下降, 且改性 CaCO_3 与 PP 及 EPDM 的极性很接近, 说明改性 CaCO_3 与 PP 基体及 EPDM 均具有良好的相容性. 用其填充 PP 后, 它能够与基体在充分接触浸润后形成有效相互作用的界面层, 改善其与基体树脂之间的界面黏结, 促进应力的均匀传递, 减缓应力集中, 阻止裂纹扩展, 提高材料的力学性能.

2.3 PP/EPDM/ CaCO_3 三元复合材料断面形貌

图 1、图 2 分别为 PP/EPDM/未改性 CaCO_3 三元复合材料及 PP/EPDM/改性 CaCO_3 三元复合材料的冲击断面经二甲苯刻蚀前(a)及刻蚀后(b)的电镜照片, 图(b)中的黑洞和球形低洼部分代表被选择性刻蚀除去的 EPDM 颗粒. 从图中可以看出, 对于 PP/EPDM/未改性 CaCO_3 复合体系, CaCO_3 粒子在 PP 基体中团聚严重且粒子与基体的界面明显(图 1a), 其相结构基本上是以 CaCO_3 与 EPDM

各自独立分散在 PP 中为主, 但仍有少量 CaCO_3 粒子保持了被 EPDM 包裹的结构(图 1b); 而对于 PP/EPDM/改性 CaCO_3 复合体系, 可以看出 CaCO_3 经表面改性后, 其与 PP 基体之间的界面趋于模糊, 在基体中的分散性也得以明显改善(图 2a). 大部分 CaCO_3 颗粒存在于 EPDM 被刻蚀后形成的孔洞中, 这说明形成了以 EPDM 为壳, CaCO_3 为核的“核壳结构”, 同时还有少量的 CaCO_3 分散在 PP 基体中(图 2b).

尽管这两个体系中均存在着以 EPDM 为壳, CaCO_3 为核的“核壳结构”和 CaCO_3 与 EPDM 各自独立分散在 PP 基体中的两种相结构, 但这两种相结构所占的比例是明显不同的. 这显然与 CaCO_3 的表面处理所带来的表面性质的改变有关, 说明通过对填料的表面改性和选择母料法的加工工艺, 有利于形成弹性体包裹刚性粒子的核壳结构, 但不能完全控制这一结构的形成. 通过少量弹性体包裹刚性粒子, 制备“核壳结构”粒子的形成方法已在本课题组研究成功, 这一结果将随后报道.

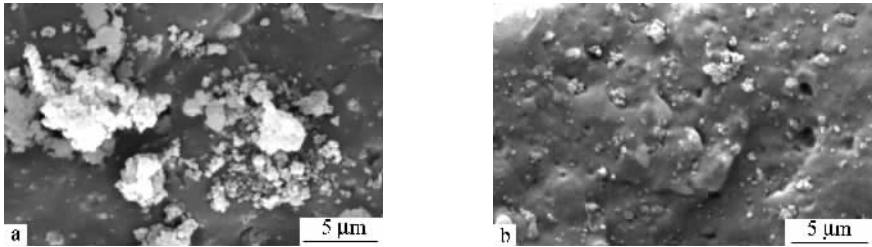


Fig. 1 Fractographs of PP/EPDM/uncoated CaCO_3 composites before (a) and after (b) etched
PP/EPDM/ CaCO_3 = 100/10/15

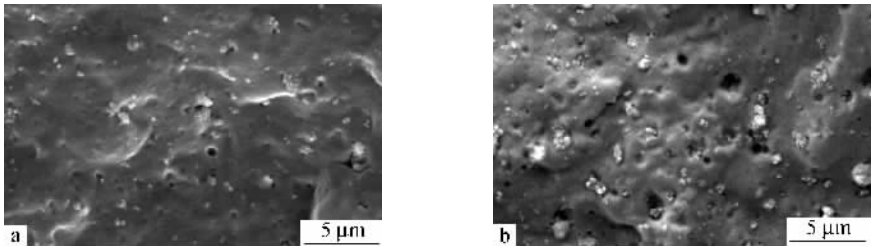


Fig. 2 Fractographs of PP/EPDM/PPW- CaCO_3 composites before (a) and after (b) etched
PP/EPDM/PPW- CaCO_3 = 100/10/15

2.4 PP/EPDM/改性 CaCO_3 三元复合体系的力学性能

2.4.1 EPDM 用量对复合体系力学性能的影响

从图 3、图 4 可见, 固定 CaCO_3 用量为 15 phr 时, 随着 EPDM 用量的增加, 改性 CaCO_3 体系与未改性 CaCO_3 体系的冲击强度均有不同程度的提高,

但改性 CaCO_3 体系的增幅要明显大于未改性 CaCO_3 体系; 当 EPDM 用量达到 8 phr 时, 改性 CaCO_3 体系出现明显的脆韧转变, 冲击强度大幅度提高. 同时, 材料的拉伸强度逐步下降, 这是由 EPDM 的低模量特性所决定的. 但改性 CaCO_3 体系的拉伸强度要明显高于相应未改性 CaCO_3 体

系,即使在 EPDM 用量为 12 phr 时,改性 CaCO₃ 体系的拉伸强度也比未改性 CaCO₃ 体系高 12%。这归因于改性 CaCO₃ 与 EPDM、PP 有较好的相容性,

其间形成较为稳定的界面层,有利于将应力从基体传递到 CaCO₃,使体系的力学性能得到改善。

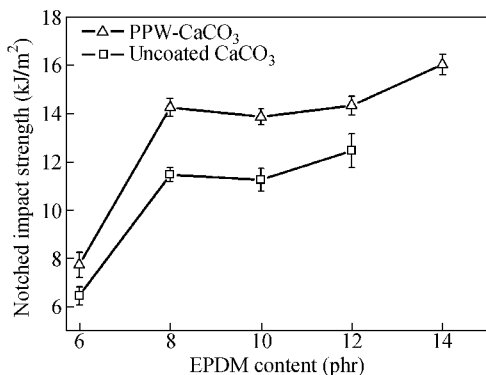


Fig. 3 Effect of contents of EPDM on notched impact strength of PP/EPDM/CaCO₃ composites

CaCO₃ = 15 phr

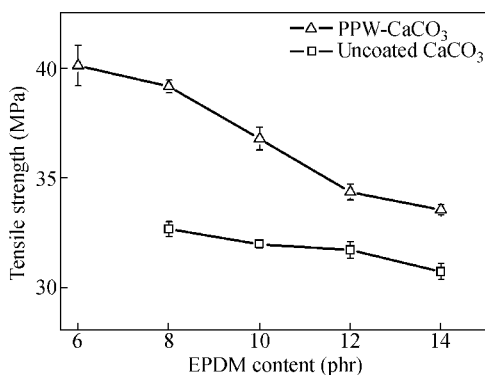


Fig. 4 Effect of contents of EPDM on tensile strength of PP/EPDM/CaCO₃ composites

CaCO₃ = 15 phr

2.4.2 改性 CaCO₃ 用量对复合体系力学性能的影响 从图 5、图 6 可见,固定 EPDM 的添加量为 8 phr 时,随着 CaCO₃ 用量的增加,未改性 CaCO₃ 和改性 CaCO₃ 三元体系的拉伸强度及断裂

伸长率均有不同程度下降,但改性 CaCO₃ 体系的下降趋势明显滞后,在改性 CaCO₃ 用量小于 10 phr 时拉伸强度及断裂伸长率基本保持不变。

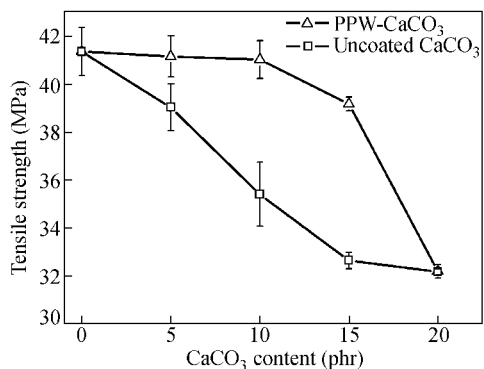


Fig. 5 Effect of contents of CaCO₃ on tensile strength of PP/EPDM/CaCO₃ composites

EPDM = 8 phr

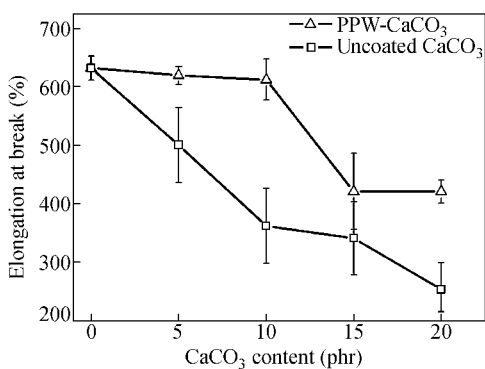


Fig. 6 Effect of contents of CaCO₃ on elongation at break of PP/EPDM/CaCO₃ composites

EPDM = 8 phr

随着 CaCO₃ 用量的增加,未改性 CaCO₃ 体系和改性 CaCO₃ 体系的冲击强度均呈上升趋势(见图 7),这表明不论改性与否,CaCO₃ 和 EPDM 之间对 PP 的增韧存在着协同作用,这一结果与很多文献报道相一致。但从图 7 可见,改性 CaCO₃ 体系的升幅更大,在 CaCO₃ 用量为 15 phr 时,体系的冲击强度达到峰值,为 14.25 kJ/m²,是纯 PP 的 3.17 倍。这一结果显然与 EPDM 与 CaCO₃ 在 PP 基体中的相结构有直接关系。从 2.3 节可知,在未改性

CaCO₃ 体系中,CaCO₃ 与 EPDM 各自独立分散在 PP 中,仅有少量 EPDM/CaCO₃“壳核”粒子。而在改性 CaCO₃ 体系中,情况正好相反,存在着大量的 EPDM/CaCO₃“壳核”粒子。这种结构有效地提高了弹性体的表观体积分数,它们与纯弹性体一样,能有效地产生应力集中,释放对塑性变形的限制,诱发基体产生剪切变形。所以在相同的 EPDM 用量下,改性 CaCO₃ 体系比未改性 CaCO₃ 体系具有更高的冲击韧性。

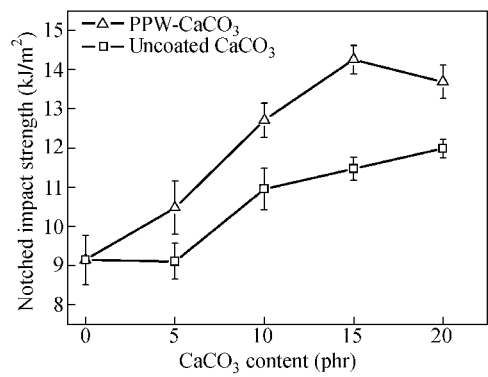


Fig. 7 Effect of contents of CaCO₃ on notched impact strength of PP/EPDM/CaCO₃ composites
EPDM = 8 phr

3 结论

在 CaCO₃ 表面以化学键合方式包覆聚丙烯蜡的改性方法,使改性 CaCO₃ 的表面极性 & 表面张力显著下降,其与 PP 及 EPDM 的界面张力也均有

明显下降.改性 CaCO₃ 与 PP 基体及 EPDM 均具有基本同等的良好相容性,PP/CaCO₃ 和 EPDM/CaCO₃ 的黏结功亦相差无几.相结构分析表明,三元体系中既存在以 EPDM 为壳、CaCO₃ 为核的“核壳结构”,又存在 CaCO₃ 与 EPDM 各自独立分散在 PP 基体中的结构.电镜分析结果证实了这一分析.采用先将改性 CaCO₃ 与 EPDM 制成母料后,再和 PP 进行复合的方式,有利于形成弹性体包裹刚性粒子的核壳结构,但不能完全控制这一结构的形成.PP/EPDM/改性 CaCO₃ 三元复合体系的各项力学性能均优于同等用量下的未改性 CaCO₃ 三元复合体系.当 EPDM 用量为 8 phr,改性 CaCO₃ 用量为 15 phr 时,PP/EPDM/改性 CaCO₃ 三元复合材料的力学性能最优,冲击强度达 14.25 kJ/m²,是纯 PP 的 3.17 倍.这一结果与改性 CaCO₃ 三元体系较未改性 CaCO₃ 三元体系存在着更多的 EPDM 包裹 CaCO₃ 的“壳核”粒子有关.

REFERENCES

1 Zhang L, Li C Z, Huang R. J Polym Sci, 2005, 43 : 1113 ~ 1123
2 Demjen Z, Pukanszky B. Polym Compos, 1997, 18 (8) : 741 ~ 747
3 Premphet K, Preechachon I. J Appl Polym Sci, 2003, 89 : 3557 ~ 3562
4 Ou Y C, Guo T T, Fang X P, Yu Z Z. J Appl Polym Sci, 1999, 74 : 2397 ~ 2403
5 Matonis V A, Small N C. Polym Eng Sci, 1969, 9 : 90 ~ 91
6 Sheng Yu (生瑜), Zhu Deqin (朱德钦), Wang Jianfeng (王剑峰). China patent (中国专利), 200710144038.6. 2007-12-18
7 Sheng Yu (生瑜), Zhu Deqin (朱德钦), Wang Jianfeng (王剑峰), Zhang Lizhen (张丽珍), Zhu Zhenrong (朱振榕). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (8) : 813 ~ 817
8 Kwok D Y, Gietzelt T, Grundke K, Jacobasch H J, Neumann A W. Langmuir, 1997, 13 : 2880 ~ 2894
9 Pukanszky B, Tudos F, Kolarik J. Polym Compos, 1990, 11 (2) : 98 ~ 104
10 Wu S. Polymer Interface and Adhesion. New York : Marcel Dekkar Inc, 1982. 102 ~ 106

STUDY ON PHASE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF
PP/EPDM/CaCO₃ TERNARY COMPOSITES

ZHU Deqin, SHENG Yu, WANG Jianfeng
(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract Phase structure is one of the important influence factors to the properties of the polymer/elastomer/rigid filler ternary composite. In this paper, aiming to obtain the core/shell microstructure with calcium carbonate (CaCO₃) particle as the core and ethylene-propylene-diene monomer copolymer (EPDM) as the shell in the ternary composite, the polypropylene (PP)/EPDM/CaCO₃ composites were prepared using two techniques : surface

modification of rigid filler and processing control. The modified CaCO₃ (PPW-CaCO₃) was prepared by using a patent method, and the modified layer of lower molecular weight polypropylene (PPW) on the CaCO₃ surface has the characteristics of chemical bonding. The processing control has a two-step procedure. First, EPDM was compounding in a twin-roll mill with raw CaCO₃ or PPW-CaCO₃ followed by pulverization. Secondly, the pulverized EPDM/CaCO₃ or EPDM/PPW-CaCO₃ powder was compounding with PP in a twin-screw extruder. The possible phase structures in the ternary composites were analyzed from the views of thermodynamics by measuring the surface tension of each constitute and calculating the interfacial tension and work of adhesion for all possible PP/EPDM, PP/CaCO₃, EPDM/CaCO₃ pairs in the ternary composites. The calculation results indicate that there are two kinds of possible phase structures existing in the ternary composites, one is the core/shell structure with CaCO₃ particles as the rigid core and EPDM as the soft shell, another is CaCO₃ particles and EPDM dispersing separately in PP matrix. However, SEM photos show that the proportions of the two structures in PP/EPDM/CaCO₃ and PP/EPDM/PPW-CaCO₃ composites are different, the core/shell structure mainly exists in PP/EPDM/PPW-CaCO₃, resulting from the different surface properties of CaCO₃. Because of the core/shell structure, the mechanical properties of PP/EPDM/PPW-CaCO₃ ternary composites are better than those of PP/EPDM/CaCO₃ ternary composites. When the content of EPDM is 8 phr and PPW-CaCO₃ is 15 phr, the mechanical properties of composites are the best. The notched impact strength can reach 14.25 kJ/m², which is 3.17 times higher than that of the PP matrix.

Keywords Calcium carbonate, Surface modification, Polypropylene, Ethylene-propylene-diene monomer copolymer, Phase structure, Mechanical properties