

·研究简报·

CaCO₃ 表面包覆改性及其对填充 PP 力学性能的影响^{*}

生 瑜^{**} 朱德钦 王剑峰 张丽珍 朱振榕

(福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

摘 要 先用丙烯酸(AA)处理 CaCO₃,在其表面引入活性双键基团后,再通过固相包覆反应将聚丙烯蜡(PPW)固定在 CaCO₃ 表面.实验发现改性 CaCO₃ 可经受甲苯、稀盐酸处理而不发生溶解,结合红外及热重分析结果,证明 PPW 已经通过化学键合而成功地包覆在 CaCO₃ 表面.将该改性 CaCO₃ 填充聚丙烯(PP)后,发现 PP 的冲击性能及拉伸性能均有不同程度的提高,当改性 CaCO₃ 的填充量为 15 份时,体系的缺口冲击强度达到最大值,为基体树脂的 1.68 倍;当改性 CaCO₃ 的填充量 10 份时拉伸强度达到峰值,为同等添加量的未改性 CaCO₃ 的 1.22 倍.

关键词 固相包覆反应, CaCO₃, PPW, PP, 力学性能

PP 是一种重要的通用塑料,应用十分广泛,对其填充改性具有重要意义.纳米 CaCO₃ 增韧增强 PP 是近年来新研究开发出来的一种增韧技术.但由于 CaCO₃ 表面能高,容易发生团聚,并且与非极性的 PP 基体结合力差,难以在其中均匀分散,影响了使用效果,故作为填料加入到 PP 中之前,需对 CaCO₃ 的表面进行改性.目前报道的 CaCO₃ 表面改性方法可分为物理方法和化学方法,如表面改性剂处理^[1],弹性体包覆^[2],原位聚合法^[3],核壳结构法^[4],熔体分散法^[5]等.

传统的固相接枝聚合法^[6-8]是将均匀混合的聚合物粉末、接枝单体和引发剂,在较低温度下(通常为 100~140℃)进行的接枝反应.由于在反应温度下聚合物仍为固体颗粒,故称为固相接枝法.该法可广泛用于聚合物接枝改性,具有设备简单,反应温度低,无溶剂污染,易于实现工业化生产等优点.目前大量文献报道了利用固相接枝法制备小分子无机酸接枝聚合物的反应,如 MAH-g-PP^[9]、AA-g-PP^[10]等.本文首先利用丙烯酸对 CaCO₃ 表面进行预处理,在其表面上引入活性双键基团,然后在一定的反应温度下,通过引发剂引发 CaCO₃ 表面的丙烯酸与 PPW 进行包覆聚合反应,从而在 CaCO₃ 表面有效地包覆上一层聚合物.

本文旨在利用固相包覆法表面改性 CaCO₃,并将该改性 CaCO₃ 填充到 PP 中,研究其对 PP 力

学性能的影响.

1 原料及试剂

CaCO₃, 平均粒径 $d = 90$ nm,密度为 2.74 g/cm³,上海耀华纳米科技有限公司,使用前于 110℃烘箱中干燥 2 h.聚丙烯(PP),F401 型,甘肃兰港石化有限公司.丙烯酸(AA),化学纯,上海试剂一厂;PPW(低分子量 PP),分子量 6500,熔点 116℃,相对密度 0.9,江苏江阴市东风合成化工厂;BPO,化学纯,国药集团化学试剂有限公司,经结晶精制提纯.盐酸,化学纯,为市售产品;丙酮、甲苯,分析纯,为市售产品.

2 CaCO₃ 的固相包覆表面改性

将 CaCO₃ 加入料桶温度为 60℃高速混合机中,搅拌 3 min 后加入计量的 AA 及 BPO.搅拌 30 min 后,再加入计量的 PPW 继续搅拌 3 min 后,出料.把高速混合机料桶温度升至 120℃后,将上述物料倒回高速混合机中,高速搅拌 20 min 后出料.

3 改性 CaCO₃ 的分析表征

3.1 改性效果评价 将 1.0 g 的改性 CaCO₃ 加入到装有 3.0 mL 甲苯试管中,于 80℃水浴中加热几分钟后,加入 0.1 mol/L 稀盐酸的 20.0 mL,振荡后,继续置于水浴中加热 1.5 h,其间每隔 5 min 取出振荡 30 s.

CaCO₃ 可溶于稀盐酸,PPW 可溶于甲苯,而将

^{*} 2008-01-09 收稿,2008-05-06 修稿.福建省科技厅资助项目(项目号 2006F5031,2004J017);^{**} 通讯联系人,E-mail: shengyu@fjnu.edu.cn

PPW 通过 AA 包覆聚合包覆于 CaCO_3 表面后,则其应该既不溶于甲苯,又不溶于稀盐酸.这是因为作为包覆层的 PPW 可隔绝稀盐酸对 CaCO_3 的“攻击”,阻止 CaCO_3 溶解.而又由于 PPW 与 CaCO_3 通

过 AA 化学结合在一起,可以使 PPW 免于溶解在甲苯中.故可将改性 CaCO_3 加入甲苯和稀盐酸中,探查改性 CaCO_3 的溶解情况来验证固相包覆表面改性的效果.

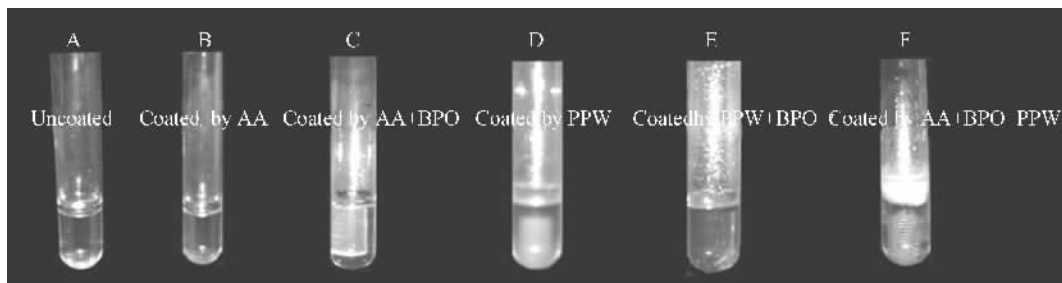


Fig. 1 Photos of dissolution statuses of CaCO_3 by different treatments methods in methyl benzene and dilute hydrochloric acid

图 1 是 6 种处理方法改性的 CaCO_3 在甲苯和稀盐酸中的溶解情况, A 为未处理 CaCO_3 , B 为 AA 处理 CaCO_3 ; C 为经 AA 处理后, 加入 BPO 于 120°C 下搅拌 30 min 的改性 CaCO_3 ; D 为经 PPW 物理包覆处理的 CaCO_3 ; E 为经 PPW 物理包覆后, 加入 BPO 于 120°C 下搅拌 30 min 的改性 CaCO_3 ; F 为通过固相包覆反应处理的 CaCO_3 . 可以发现, A 试管、B 试管及 C 试管中的粒子经几次振荡后, 沉入到无机相—稀盐酸中, 基本上被完全溶解; D 试管及 E 试管中的粒子在实验初始尚能悬浮于无机相与有机相的界面处, 然而经几次反复振荡后, 粒子逐渐沉入至无机相中并最终完全被溶解; 而 F 试管中的粒子在实验过程中, 经多次反复振荡, 始终悬浮于有机相中, 绝大多数粒子不会沉入到无机相中而被溶解; 这说明 PPW 不是简单的物理“附着”在 CaCO_3 的表面, 而是通过 AA 与 CaCO_3 的表面形成了有效的化学键合, 包覆在 CaCO_3 的表面. 故该改性 CaCO_3 粒子可以既不溶于有机溶剂(甲苯), 又不溶于无机溶剂(稀盐酸).

3.2 红外谱图分析 样品于甲苯中抽提 12 h 后, 用 KBr 压片制样, 在美国尼高力 Avatar360 型 FT-IR Spectrum 200 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 上进行红外光谱分析, 如图 2 所示. 从图中可以看出, 除在 1447 cm^{-1} 、 3445 cm^{-1} 处仍有较强的 CaCO_3 特征吸收峰外, 改性 CaCO_3 比纯 CaCO_3 多了 4 个主要吸收峰: 2919 cm^{-1} 出现了一 CH_3 的不对称伸缩振动, 在 2850 cm^{-1} 出现了一 CH_3 的对称伸缩振动, 在 1795 cm^{-1} 附近出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1072 cm^{-1} 附近出现了 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰. 由此证实了 PPW 已经通过与

AA 的聚合而包覆于 CaCO_3 表面.

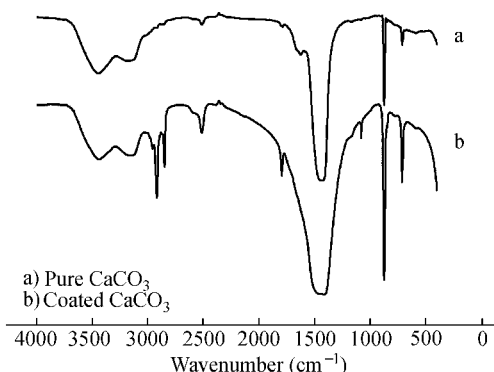


Fig. 2 IR spectra of pure CaCO_3 and coated CaCO_3

3.3 热重分析 样品于甲苯中抽提 12 h 后, 用瑞士 Metter-Toledo SDTA850 型热重分析仪测定样品的 TG, 如图 3 所示. 从图中可以看出, 未改性的 CaCO_3 只出现了一个失重台阶, 约为 620°C . 而经固相包覆法改性的 CaCO_3 却有 2 个失重台阶, 约为 220°C 和 620°C . 由此可以看出, 包覆在 CaCO_3 表面的 PPW 并没有在抽提过程中被有机溶剂甲苯脱去. 这进一步佐证了 PPW 不是简单地物理附着在 CaCO_3 表面, 而是与 CaCO_3 表面的 AA 聚合形成了有效的化学键合.

4 CaCO_3 表面包覆改性过程分析

丙烯酸 AA 的反应活性很高, 其一端是强酸性的羧基, 可与 CaCO_3 表面发生化学键合, 在固相接枝的反应条件下, 产物丙烯酸钙仍结合在 CaCO_3 表面; 另一端带有双键, 可与不饱和单体或聚合物发生共聚或接枝反应^[11]. 因此, 可利用它的“桥梁”作用将 CaCO_3 和 PPW 连接起来, 使 PPW 牢固地包覆在 CaCO_3 表面. 图 4 为 CaCO_3 表面包

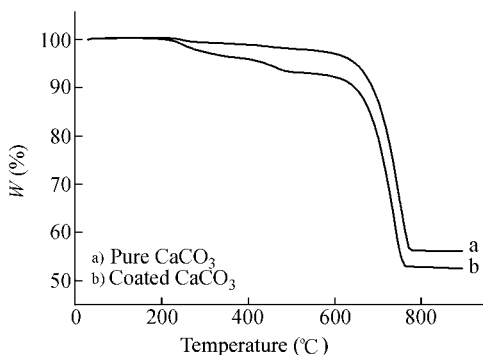


Fig. 3 Thermogravimetry curves of coated and uncoated CaCO_3

包覆改性过程分析示意图. 在 60°C 时加入 AA 与 BPO 后,在 CaCO_3 表面引入双键的同时,BPO 也均匀地分散在双键的周围(状态 1). 然后加入的 PPW 也均匀地分散于 CaCO_3 表面(状态 2). 接下来引发剂在 120°C 下分解,产生的自由基在 CaCO_3 表面引发 AA 与熔化的 PPW 进行固相接枝反应(状态 3),形成 $\text{P}(\text{AA-g-PPW})$ 包覆于 CaCO_3 表面(状态 4).

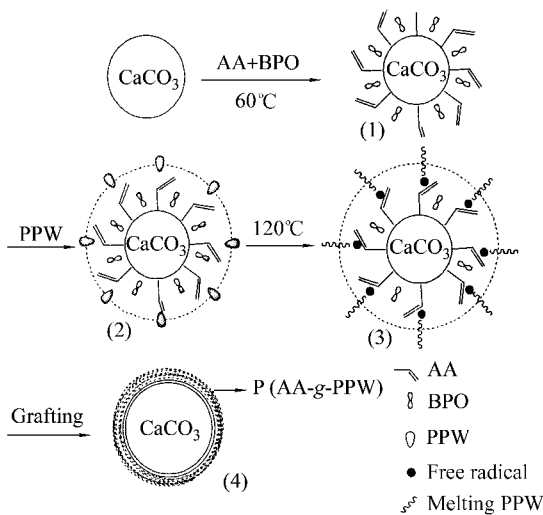


Fig. 4 Schematic diagram of the probable preparation course

5 改性 CaCO_3 /PP 复合材料的制备及性能测试

将改性 CaCO_3 与 PP 按一定比例混合后,在双螺杆挤出机中挤出、造粒.挤出机转速为 30 r/min ,从加料段至出口的各段温度依次为 170°C , 190°C , 190°C , 195°C , 200°C , 210°C , 210°C . 料粒于 90°C 烘箱中干燥 1 h 后,用注塑机制成测试样条.加料口至机头温度为 185°C , 200°C , 200°C 和 205°C . 参照国标 GB1040-92 测定拉伸强度.参照国标 GB1043-79 测定缺口冲击强度.

6 AA 的用量对复合材料力学性能的影响

AA 在 CaCO_3 和 PPW 之间起‘媒介、纽带’作用,其用量多寡直接影响着 CaCO_3 和 PPW 之间的界面强度,进而影响改性 CaCO_3 在 PP 中的使用效果.故 AA 用量有一最佳值.

图 5 是在改变 AA 用量和固定 PPW 用量下,固相包覆法表面改性 CaCO_3 对 PP 力学性能的影响.从图中可以看出,拉伸强度随着 AA 用量的增高而呈明显的上升趋势,当其用量达到 CaCO_3 的 $2\text{ wt}\%$ 时,拉伸强度的上升开始趋于缓慢.冲击强度则呈‘先升后降’的趋势.

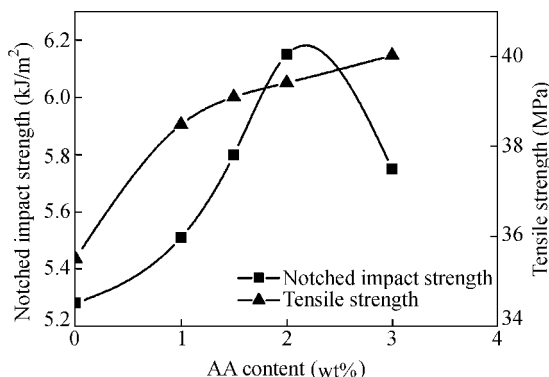


Fig. 5 Effect of the coated CaCO_3 prepared by different contents of AA on PP's mechanical properties
PP: coated $\text{CaCO}_3 = 100:15$, formulation of coated CaCO_3 is CaCO_3 : AA: BPO: PPW = 100 : variable: 0.2 : 10

7 改性 CaCO_3 的用量对 PP 力学性能的影响

改性 CaCO_3 用量对 PP 缺口冲击强度的影响见图 6.从图中可以看出,未改性 CaCO_3 的加入,对 PP/ CaCO_3 体系的缺口冲击强度有一定贡献作用,但当 CaCO_3 的用量超过 5 份时,体系的缺口冲击强度逐渐降低.而对 PP/改性 CaCO_3 体系,改性 CaCO_3 填充量为 15 份时,缺口冲击强度达到最大值,为基体树脂的 1.68 倍,是添加 5 份未改性 CaCO_3 的 1.21 倍,为同等添加量未改性 CaCO_3 的 1.32 倍,具有较明显的增韧效果.

图 7 所示的是改性 CaCO_3 用量对 PP 复合材料拉伸强度的影响.从图中可以看出,PP/未改性 CaCO_3 复合体系,拉伸强度随 CaCO_3 含量的增加而逐渐下降.而改性 CaCO_3 的加入,PP/ CaCO_3 复合体系的拉伸强度明显高于未改性 CaCO_3 填充 PP 复合体系,在添加量为 10 份时达到峰值,为同等添加量的未改性 CaCO_3 填充 PP 复合体系的

1.22 倍.随着添加量的继续加大,拉伸强度逐渐下降.

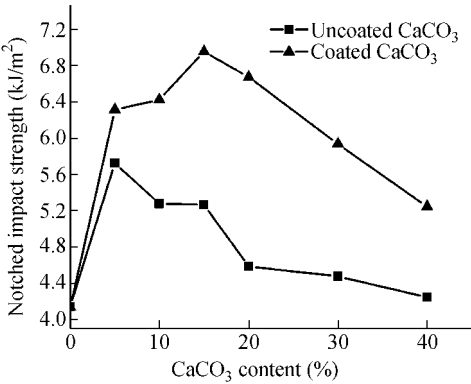


Fig. 6 Effect of contents of CaCO₃ on notched impact strength of PP/CaCO₃ composites

Formulation of coated CaCO₃ is CaCO₃:AA:BPO:PPW = 100:2:0.2:10

8 结论

利用固相包覆法可对 CaCO₃ 进行表面改性,实验发现改性 CaCO₃ 可经受甲苯、稀盐酸处理而不发生溶解,并结合红外及热重分析结果,证明 PPW 已经通过化学键合而成功地包覆在 CaCO₃

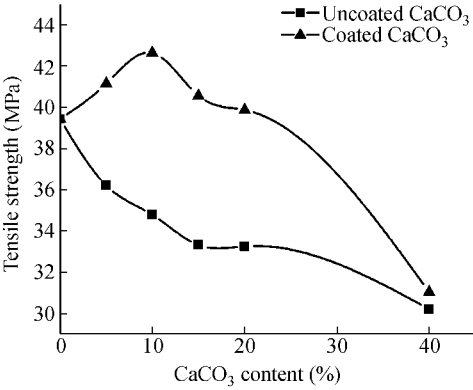


Fig. 7 Effect of CaCO₃ on tensile strength of PP/CaCO₃ composites
Formulation of coated CaCO₃ is CaCO₃:AA:BPO:PPW = 100:2:0.2:10

表面.将改性 CaCO₃ 填充 PP 后,制得了增强增韧的 PP/CaCO₃ 复合材料.当改性 CaCO₃ 的填充量为 15 份时,体系的缺口冲击强度达到最大值,为基体树脂的 1.68 倍,是添加 5 份未改性 CaCO₃ 的 1.21 倍,具有较明显的增韧效果.当改性 CaCO₃ 的填充量 10 份时拉伸强度达到峰值,为同等添加量的未改性 CaCO₃ 的 1.22 倍.

REFERENCES

1 Shen Tu B Q,Li J P,Weng Z X. Chinese J Polym Sci,2007,25(3) 227 ~ 233
2 Xie Tingxiu(解廷秀),Liu Hongzhi(刘宏治),Ou Yuchun(欧玉春),Yang Guisheng(杨桂生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(1): 53 ~ 58
3 Sheng Yu(生瑜),Chen Jianding(陈建定),Zhu Deqin(朱德钦). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报),2004,21(4) 1 ~ 7
4 Gao X L,Qu C,Zhang Q,Du R N,Fu Q. Chinese J Polym Sci,2005,23(5) 531 ~ 537
5 Lin Z D,Qiu Y X,Mai K C. J Appl Polym Sci. 2004,91 3899 ~ 3908
6 Ramesh R,Michael V, Lee S. J Appl Polym Sci,1990,39 1783 ~ 1791
7 Wu C L,Zhang M Q,Rong M Z. Plast Rub Compos,2003,32(10) 445 ~ 450
8 Zhang L F,Guo B H,Zhang Z M. J Appl Polym Sci,2002,84(5) 929 ~ 935
9 Bohning M,Goering H,Fritz A,Brzezinka K W,Turky G,Schonhals A,Schartel B. Macromolecules,2005,38 2764 ~ 2774
10 Song Ting(宋婷),Sun Yufeng(孙玉凤),Yang Wangtai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(5) 632 ~ 635
11 Tabtiang A,Venables R. Composite Interfaces,1999,6(1) 67 ~ 69

CALCIUM CARBONATE SURFACE COATING MODIFICATION AND IT 'S EFFECT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF FILLED POLYPROPYLENE

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

Abstract Recently, polypropylene toughened and strengthened by ultrafine calcium carbonate (CaCO₃) has become more and more popular. But for its high surface energy, the compatibility between CaCO₃ and polypropylene is poor, so the surface of CaCO₃ must be modified before use. In this article, CaCO₃ whose surface was pretreated first by acrylic acid (AA) to introduce active double bond groups, was coated chemically by polypropylene wax (PPW) *via* solid-phase coating polymerization. Compared to traditional solid-phase grafting polymerization, this method has some differences. First, the reaction is not between monomers of small molecular weight and polymer, but between CaCO₃ pretreated by AA and PPW; Second, the polymer is usually a solid phase mass under the reaction temperature in the traditional solid-phase grafting polymerization, but in this method PPW is in the liquid phase, and the CaCO₃ pretreated by AA in the solid phase. Third, in traditional method the reaction is the monomers grafting to the polymer's surface, but in this method the coating reaction is PPW to the AA on the CaCO₃'s surface. As this method can occur in high-speed mixer, it is more convenient and feasible comparing to the traditional grafting reaction which is usually in extruder or reactor. In this article, it is found that coated CaCO₃ can stand the treatment of both methyl benzene and dilute hydrochloric acid. Combined the results of FTIR and TGA, the conclusion can be made that PPW has been coated successfully with polyacrylic acid on the surface of CaCO₃. After filling the coated CaCO₃ into polypropylene (PP), it shows that the impact and tensile properties of PP are improved in somewhat degree. When the content of the coated CaCO₃ is 15 phr, the notched impact strength of the PP composite is 1.68 times as high as that of PP. When the content is 10 phr, the tensile strength of PP filled with coated CaCO₃ is 1.22 times higher than that of PP filled with uncoated CaCO₃ at same contents.

Keywords Solid-phase coating reaction, CaCO₃, PPW, PP, Mechanical properties