http://pmse.scu.edu.cn

马来酸酐接枝聚烯烃弹性体增容聚丙烯/改性硅灰石复合材料

祝宝东[1], 贺一哲[1], 孟 静[2], 吴杰钊[1]

(1. 东北石油大学 新能源与材料学院,黑龙江 大庆 163318; 2. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院,黑龙江 大庆 163712)

摘要:文中先用硅烷偶联剂 KH570 对硅灰石处理得到表面硅烷化硅灰石(KH-W),再通过无皂乳液聚合得到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆硅灰石(PMMA-W),最后用庚二酸处理获得具有 β 成核作用的改性硅灰石(PA-W),分别以上述表面改性硅灰石为填料,马来酸酐(MA)接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MA)为增容剂,通过熔融挤出制备了聚丙烯(PP)/硅灰石复合材料,并对其结构与性能进行了研究。结果表明,添加 POE-g-MA 提高了硅灰石与聚丙烯基体间的相容性,硅灰石经 PMMA 包覆改性后与 PP 间的相互作用进一步增强;PA-W 具有强的 β 成核作用,其填充聚丙烯复合材料的缺口冲击强度最高,达到了(32.76±1.53) kJ/m^2,约为纯 PP 的 7 倍;此外,与纯 PP 相比,PMMA-W 和 PA-W 填充聚丙烯复合材料具有较高的延展性、储能模量、熔体强度和热稳定性。

关键词:聚丙烯;硅灰石;表面改性;增容剂;β 成核作用

中图分类号:TB332 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0031-09

硅灰石是一种具有较大长径比、廉价易得的硅酸盐矿物,常用于聚丙烯(PP)的填充改性研究[1]。然而表面呈极性的硅灰石与非极性 PP 的相容性差,可从以下 2 个方面入手加以解决:一方面是对硅灰石进行表面改性,如偶联剂处理可以降低硅灰石表面极性,提高活性位点,从而获得更好的分散;另一方面是在该复合体系中添加增容剂,如马来酸酐(MA)接枝聚丙烯(PP-g-MA)能够增强填料和聚合物间的界面作用。Liang[2]研究证实,甜菜碱偶联剂处理的硅灰石与 PP-g-MA 提高了填料与聚合物之间相容性,填料的表面处理及其含量对复合材料的韧性和弯曲性能影响较大。随着研究的深入,MA 接枝弹性体共聚物也被应用于该复合体系。Balkan 等[3]指出,MA 接枝苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MA)可与硅灰石表面发生酯化反应并包覆其表面形成核壳结构,从而增强填料与聚合物的界面黏附性。Saravari 等[4]报道,高含量的乙烯-辛烯共聚物(EOC)弹性体也能对硅灰石实现包覆,对复合材料的韧性有利而对刚性有损,EOC 与硅灰石复配为复合材料提供了平衡的力学性能。

聚丙烯是一种具有同质多晶结构的半结晶性聚合物,其中 β 晶型聚丙烯(β-PP)比 α 晶型聚丙烯(α-PP)具有更高的韧性和延展性[5]。众所周知,添加 β-成核剂(β-NA)是制备 β-PP 的有效方法,而硅灰石具有强的 α 成核作用,会抑制 β-NA 的成核作用。为了提高 PP 中 β 晶含量,丁茜等[6]利用庚二酸(PA)与硅灰石中钙的反应生成了具有 β 成核作用的庚二酸钙,获得了高达 99% 的 β 晶含量。Ding 等[7]分别通过添加 β-NA 及庚二酸改性硅灰石制备了高 β 晶含量 PP 复合材料。鉴于此,本文分三步对硅灰石表面进行改性:先用硅烷偶联剂 KH570 对硅灰石处理得到表面硅烷化硅灰石(KH-W),再通过无皂乳液聚合得到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆硅灰石(PMMA-W),最后用庚二酸处理获得庚二酸改性的硅灰石(PA-W),以上述改性硅灰石为填料,以 MA 接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MA)为增容剂,

doi: 10.16865/j.cnki.1000−7555.2025.0152
收稿日期: 2024-07-28
基金项目: 东北石油大学校引导基金(035/15071202006)
通讯联系人: 祝宝东, 主要从事聚烯烃改性研究, E-mail: baodongzhu@nepu.edu.cn

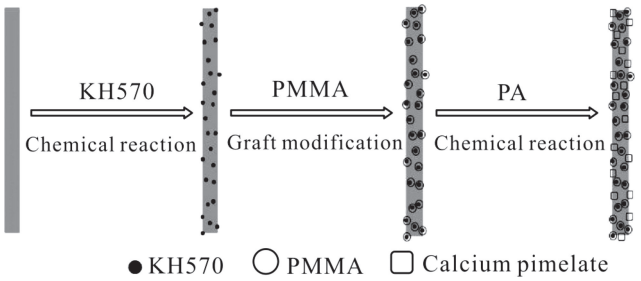


Fig. 1 Schematic mechanism for preparation of KH-W, PMMA-W and PA-W

Tab. 1 Experimental formulation of pure PP and PP/wollastonite composites

Sample	*w*(PP)/%	*w*(KH-W)/%	*w*(PMMA-W)/%	*w*(PA-W)/%	*w*(POE-g-MA)/%
Pure PP	100				
C1	90	10			
C2	60	10			30
C3	60		10		30
C4	60			10	30

通过熔融挤出制备了聚丙烯/硅灰石复合材料,以期为高性能聚丙烯复合材料制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:T30S,熔体流动速率(MFR)为 3.5 g/10 min,大庆石化分公司;硅灰石:长径比(10~15):1,粒径约 5 μm,磐石市呼兰硅灰石矿业有限公司;POE-g-MA:MA 接枝率为 1.0~1.3%,MFR 为 0.6~2.0 g/10 min,南京塑泰高分子科技有限公司;KH-570:含量≥98%,广州市中杰新材料有限公司;甲基丙烯酸甲酯、过硫酸钾:分析纯,天津大茂化学试剂厂;庚二酸:含量≥98%,上海源叶生物科技有限公司。

1.2 硅灰石表面改性

本文先后采用 KH-570,PMMA 和 PA 分 3 步对硅灰石表面进行处理,反应机制如 Fig.1 所示。

1.2.1 KH-W 的制备:称取 100 g 硅灰石原料和足量的乙醇和水(体积比为 9:1)混合溶液加入三口烧瓶中,机械搅拌下滴加 0.4 g KH-570,并用 0.1 mol/L 盐酸调节 pH 值至 5,在 80 ℃搅拌反应 3 h 后抽滤,产物在 60 ℃真空干燥 12 h 备用。

1.2.2 PMMA-W 的制备:依次将 100 g KH-W、足量的去离子水、80 g 甲基丙烯酸甲酯、0.32 g 过硫酸钾加入三口烧瓶中,通 N_2 保护,在 70 ℃机械搅拌反应 3 h 后停止,产物经过滤、干燥后备用。

1.2.3 PA-W 的制备:称取 100 g PMMA-W、1 g 庚二酸和 200 mL 乙醇加入茄形瓶中,在 70 ℃反应 1 h 后旋转蒸发除去乙醇,产物在 60 ℃真空干燥 12 h 备用。

1.3 复合材料及测试样条的制备

将 PP, KH-W, PMMA-W, PA-W 和 POE-g-MA 按一定比例混合均匀(Tab.1),用双螺杆挤出机熔融挤出,再用注塑机注塑成测试样条,制备方法参见文献[5]。用南京杰恩特机电公司 SHJ-20 型双螺杆挤出机在 190~220 ℃熔融挤出、造粒,螺杆转速为 240 r/min。干燥后的粒料用东华机械有限公司 TTl-140 型注塑机在注塑温度 210 ℃、注塑压力 40 MPa、保压时间 15 s 下注塑成拉伸、冲击和弯曲试验样条。

1.4 测试与表征

1.4.1 FT-IR 分析:使用美国赛默飞世尔科技有限公司 Spectrum Two 型红外光谱仪对样品进行分析。衰减全反射模式,扫描波数范围为 650~4000 cm^{-1},扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1}。

1.4.2 SEM 分析:使用德国卡尔蔡司公司 EVO18 型扫描电子显微镜观察并拍照。试样表面喷金处理,加速电压为 5 kV。

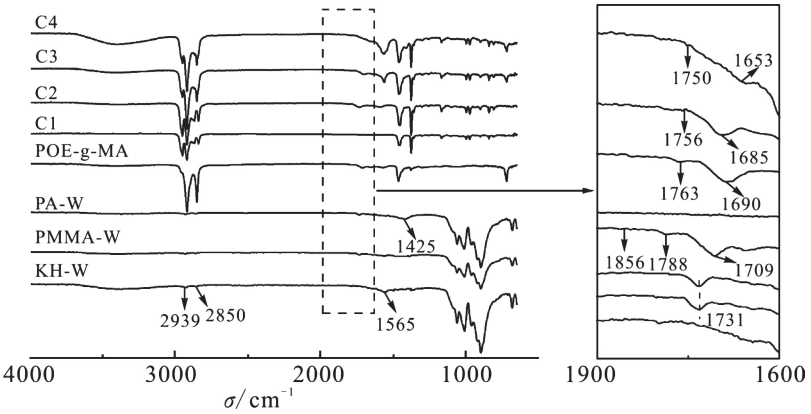


Fig. 2　FT-IR spectra of modified wollastonite, POE-g-MA and its composites

1.4.3　DSC 分析:使用南京大展检测仪器有限公司 DZ-DSC300A 型差示扫描量热仪测试样品的熔融和结晶行为。称取约 5 mg 样品放入铝坩埚,在 N_2 保护下以 10 ℃/min 由 60 ℃加热至 220 ℃熔融样品,恒温 5 min 消除热历史;再以 10 ℃/min 降温至 60 ℃,记录结晶曲线。恒温 2 min 后再以 10 ℃/min 升温至 220 ℃,记录熔融曲线。α-PP 和 β-PP 的结晶度(X_α,β)依据式(1)计算

$$X_{\alpha/\beta}=\frac{\Delta H_\alpha}{\phi\Delta H_\alpha^0}+\frac{\Delta H_\beta}{\phi\Delta H_\beta^0} \quad (1)$$

式中:ΔH_α 和 ΔH_β——分别是 α 晶和 β 晶的熔融焓;ΔH_α^0 和 ΔH_β^0——该相中 100% 结晶的标准熔融焓,分别为 177.0 J/g 和 168.5 J/g[8];ϕ——PP 的质量分数。

1.4.4　XRD 分析:使用日本理学株式会社 Rigaku Smart Lab SE 型 X 射线衍射仪分析。Cu 靶,管电压为 40 kV,扫描范围为 10°~30°,扫描速度为 5 (°)/min。其中,β 晶含量(K_β)根据 Turner-Jones 公式计算[9]。

1.4.5　力学性能测试:拉伸和弯曲性能分别按国标 GB/T 1040.1-2006,GB/T 8812.1-2007 在长春科新实验仪器有限公司 WDW3050 型电子万能试验机上进行;抗冲击性能按国标 GB/T 1043.1-2008 在承德大华试验机有限公司 XJJ-50 型冲击试验机上进行。

1.4.6　流变性能测试:使用美国 TA 公司的 AR550 型流变仪对样品进行测试。平行板直径为 25 mm,板间距为 1 mm,温度为 200 ℃,应变幅度为 1%,频率扫描范围为 2~100 rad/s,记录复数黏度(η^*)、储能模量(G')、损耗模量(G'')及损耗因子($\tan\delta$)等信息。

1.4.7　熔体流动速率(MFR)、熔体强度(MS)及离模膨胀比(DR)测试:用承德衡通试验检测仪器有限公司 XNR-400D 型熔体流动速率测试仪对样品的 MFR,MS 和 DR 进行分析,温度为 230 ℃,负荷为 2.16 kg[10]。

1.4.8　热稳定性能分析:在美国珀金埃尔默公司 Diamond 型热重分析仪(TGA)上进行热失重分析。空气气氛,以升温速率 10 ℃/min 从室温升温至 650 ℃。

2　结果与讨论

2.1　FT-IR 分析

表面改性硅灰石及其复合材料的 FT-IR 谱图如 Fig.2 所示。KH-W 在 3100~3600 cm^{-1} 出现宽的 O—H 吸收谱带,在 1565 cm^{-1},2850 cm^{-1} 和 2939 cm^{-1} 处分别出现—C ═O,—CH_2,—CH_3 的伸缩振动吸收峰,表明 KH570 接枝到了硅灰石表面。PA-W 在 1425 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰,对应于羧酸盐的特征吸收峰,表明硅灰石表面有庚二酸钙形成[11]。右图为方框部分的局部放大图,可见,经 PMMA 改性的 PMMA-W 和 PA-W 在 1731 cm^{-1} 处都出现了—C ═O 的变形振动峰,表明 PMMA 成功接枝于硅灰石表面。POE-g-MA 在 1788 cm^{-1} 和 1856 cm^{-1} 处出现酸酐的特征吸收峰[6],在 1709 cm^{-1} 处出现酸酐水解形成的羧基的伸缩振动吸收峰[5]。需要注意的是,C2,C3,C4 中酸酐的特征吸收峰从 1788 cm^{-1} 处分别移至低频 1763 cm^{-1},1756 cm^{-1} 和 1750 cm^{-1} 处;羧基特征吸收峰从 1709 cm^{-1} 处分别移至低频 1690 cm^{-1},1685 cm^{-1} 和 1653 cm^{-1} 处,这是由于 POE-g-MA 的羧

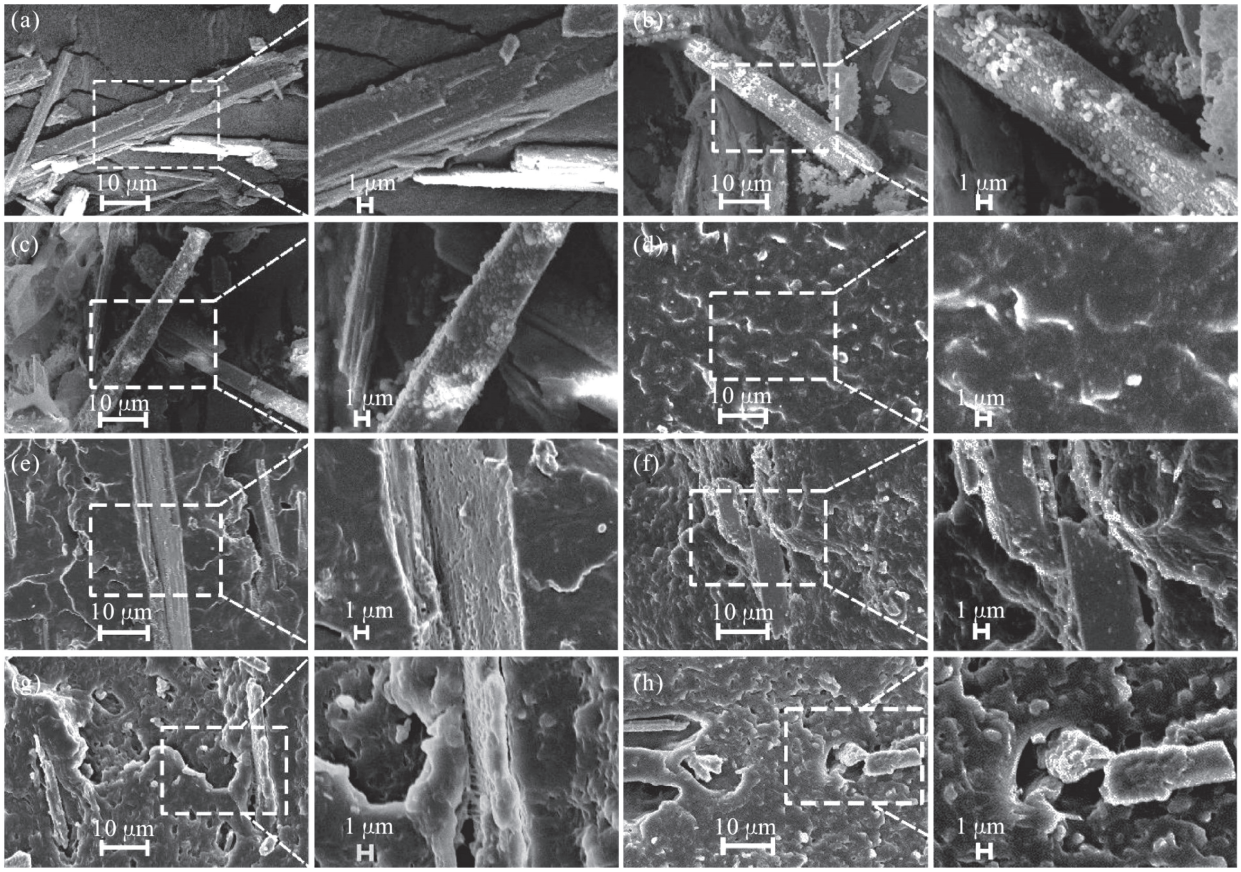


Fig. 3 SEM micrographs of impact fracture surfaces of (a) KH-W, (b) PMMA-W, (c) PA-W, (d) pure PP (e) C1, (f) C2, (g) C3 and (h) C4

基与硅灰石表面的羟基发生脱水缩合反应生成酯基导致的[3];此外,酸酐上—C ═O 也可能与硅灰石表面的羟基形成氢键。上述键合作用增强了硅灰石与聚丙烯基体间的相互作用,提高了两者间的相容性。

2.2 SEM 分析

Fig.3 为表面改性硅灰石、纯 PP 及其复合材料的缺口冲断面 SEM 图。可以看出,改性硅灰石均呈棒状,具有较高的长径比。KH-W 呈现出相对平滑的表面,经 PMMA 改性后出现大量的球状颗粒,局部放大图显示硅灰石表面未被 PMMA 完全包覆,这为 PA 与硅灰石表面进一步反应生成庚二酸钙提供了位点[5,6]。从纯 PP 及其复合材料的缺口冲断面 SEM 图可以看出,纯 PP 的缺口冲断面比较光滑,呈脆性断裂特征。C1 表面存在硅灰石与 PP 基体脱黏留下的孔洞和凹痕,表明 KH-W 与 PP 基体间相容性差,缺乏相互作用。添加 POE-g-MA 后,复合材料的冲断面比较粗糙,硅灰石与 PP 基体间相互作用得到改善。在 C2 表面,硅灰石部分黏附于 PP 基体,C3 和 C4 表面存在基体塑性形变形成的银纹和“韧窝”以及弹性体粒子脱黏留下的凹痕,其中 C3 表面观察到,硅灰石与 PP 基体脱黏形成明显的“拉丝”现象,C4 表面发现了折断的硅灰石。在冲击载荷作用下,与聚合物相容性好的硅灰石可有效诱导基体产生塑性变形,并与弹性体共同阻碍银纹发展,导致断口表面更加粗糙,使复合材料的韧性提高[2,3];此外,弹性体及硅灰石粒子的脱黏以及硅灰石的断裂也吸收了一部分能量[4,12]。

2.3 DSC 分析

Fig.4 为纯 PP 及其复合材料的 DSC 曲线,相关熔融-结晶数据列于 Tab.2。由 Fig.4(b)可见,与纯 PP,C1,C2 和 C3 不同,C4 在 154.6 ℃和 168.7 ℃处出现双熔融峰,分别对应 β-PP 和 α-PP 的熔融过程。由 Tab.2 数据发现,C1 的结晶温度较纯 PP 提高了约 3 ℃,这与硅灰石的异相成核作用相关。C2 和 C3 的结晶温度与纯 PP 相比明显降低,这是由于 POE-g-MA 提高了硅灰石与 PP 基体间相互作用,阻碍了 PP

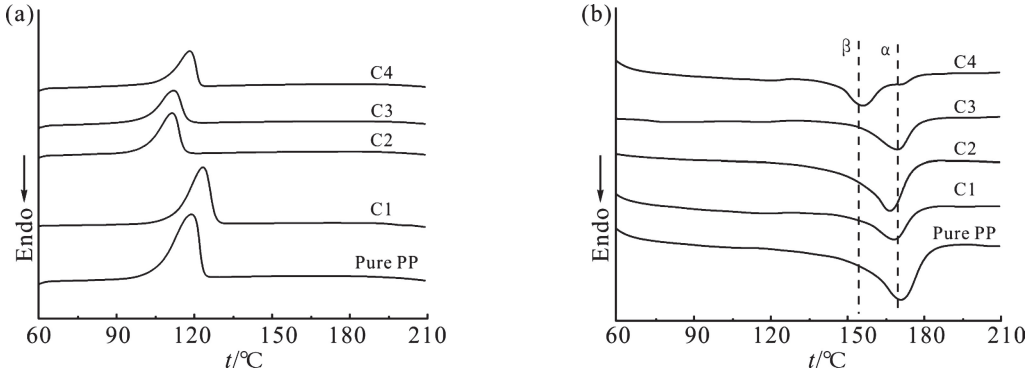


Fig. 4　(a) Crystallization and (b) melting curves of pure PP and its composites

Tab. 2　Parameters measured by DSC for pure PP and its composites

Sample	T_c/℃	$T_{m,\alpha}$/℃	$T_{m,\beta}$/℃	$\Delta H_{m,\alpha}$/(J·g^{-1})	$\Delta H_{m,\beta}$/(J·g^{-1})	$X_{c,\alpha}$/%	$X_{c,\beta}$/%
Pure PP	120.3	169.3		78.9		44.5	
C1	123.5	166.0		74.3		46.6	
C2	111.6	166.6		57.5		54.1	
C3	112.1	168.2		52.2		49.2	
C4	118.3	168.7	154.6	4.4	47.4	4.1	47.1

结晶过程中大分子链的迁移、排列[3~5]。而 C4 相比 C2 和 C3 结晶温度明显提高,其中 $X_{c,\beta}$ 为 47.1%,而 $X_{c,\alpha}$ 仅有 4.1%,表明 PA-W 对聚丙烯具有强的 β 成核作用,且明显优于诱导形成 α-PP 的能力[6,12]。此外,复合材料较纯 PP 的结晶度均有所提高,这与改性硅灰石的异相成核作用是密不可分的[7]。

2.4　XRD 分析

纯 PP 及其复合材料的 XRD 结果如 Fig.5 所示。所有样品在 2θ = 14.2° (110), 17.1° (040), 18.7° (130),21.3°(111)和 22.0°(131)处出现了 α-PP 的 5 个特征衍射峰[7]。与纯 PP 有所不同,C1~C4 在 2θ = 11.5°(200),23.2°(400),25.4°(002)和 26.9°(202)处呈现出硅灰石的特征衍射峰[5,6]。正如所预期的,C4 在 2θ=16.1°(300)和 21.2°(301)处出现了强的 β 晶特征衍射峰,而 α 晶特征衍射峰的强度较其它复合材料显著降低,相应的 K_β 值高达 83.6%。表明 PA-W 能诱导 PP 基体形成大量的 β 晶,这进一步证实了 DSC 的分析结果。

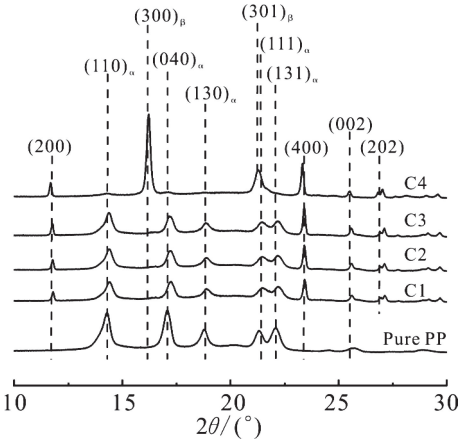


Fig. 5　XRD patterns of pure PP and its composites

2.5　力学性能分析

聚丙烯的拉伸过程分成 4 个阶段——弹性形变、晶片滑移、熔融再结晶和应变硬化[13]。Fig.6 是纯 PP 及其复合材料的应力-应变曲线图。其中 C1 的拉伸强度、断裂伸长率与纯 PP 相近,在拉伸过程中仅出现了应变软化现象。由于 C1 中硅灰石与 PP 基体间缺乏相互作用,拉伸时硅灰石容易与 PP 基体脱黏,未能有效发挥硅灰石的增强作用。而添加 POE-g-MA 的 C2,C3 和 C4 屈服强度较纯 PP 有所减弱,达到屈服点后先是出现应变软化现象,成颈后出现冷拉的塑性形变过程,特别是 C3 和 C4 出现了应变硬化现象。POE-g-MA 中弹性体的强度差导致复合材料屈服强度降低。而应变硬化现象的出现则是源于硅灰石与聚合物基体间相互作用的增强,形

成的物理交联点有助于传递应力,限制聚合物分子链的运动,导致应变硬化[5]。值得注意的是,C4 的断裂伸长率高达 593.4%,约为纯 PP 的 9 倍,表明形成的 β-PP 对提高复合材料的延展性有促进作用[6]。

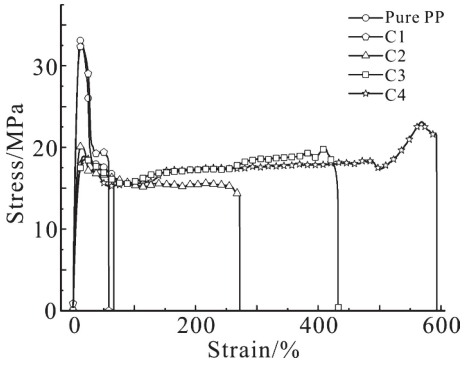


Fig. 6 Stress-strain curves of pure PP and its composites

纯 PP 及其复合材料的冲击和弯曲强度如 Fig.7 所示。可见,C1 的缺口冲击强度和与纯 PP((4.51±1.46)kJ/m^2)相近,如前所述,这是由于 KH-W 与 PP 基体间相容性较差,而 C2,C3 和 C4 皆有所增加,其中 C4 的缺口冲击强度达到了(32.76±1.53)kJ/m^2,约为纯 PP 的 7 倍。正如 SEM 所观察到的,POE-g-MA 提高了硅灰石与 PP 基体的相容性,分散的硅灰石、弹性体诱发基体发生塑性形变,阻碍了银纹的发展,以及受冲击时粒子脱黏吸收了大部分能量,折断的硅灰石也消耗了部分能量[4];此外,DSC 分析证实形成了大量的 β-PP,这也有利于提升复合材料的韧性。复合材料的弯曲强度出现与冲击强度类似的变化,即 C1 弯曲强度与纯 PP 的(41.35±1.26)MPa 相近,C2,C3 和 C4 的弯曲强度依次增加,但均较纯 PP 明显降低,这符合弹性体增韧 PP 的一般规律[2,5]。

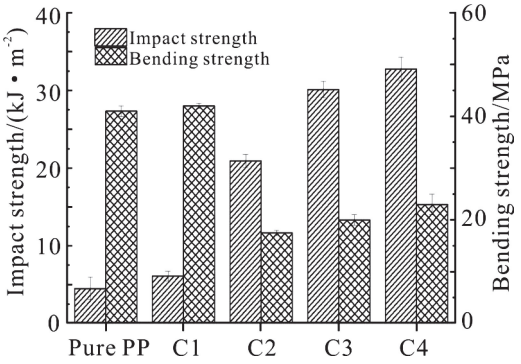


Fig. 7 Impact and bending strength of pure PP and its composites

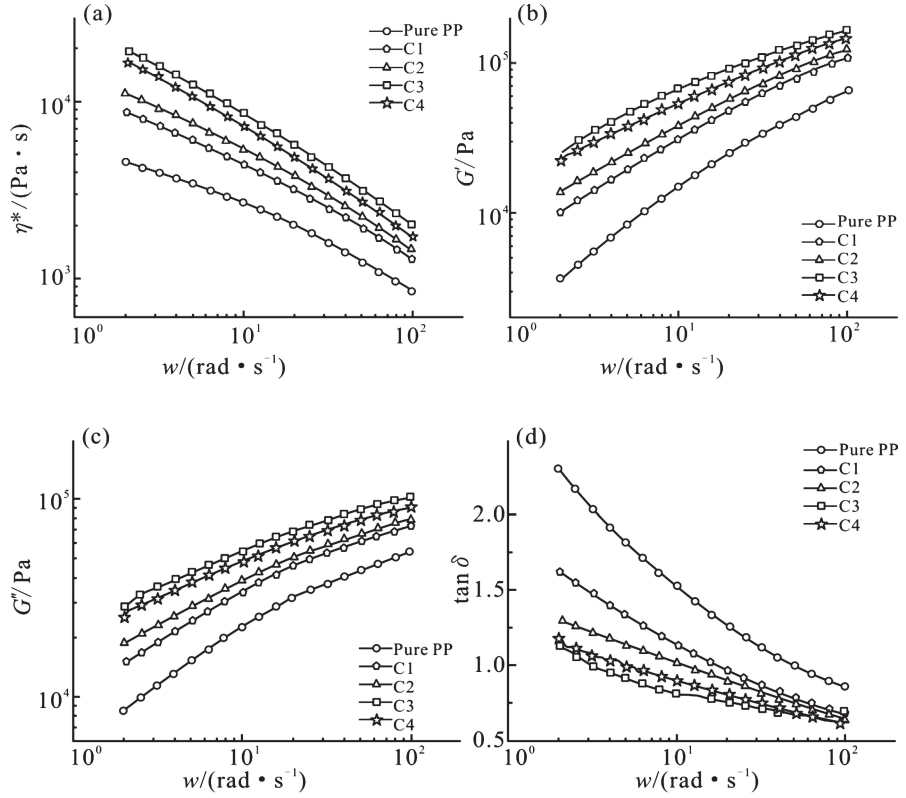


Fig. 8 Frequency dependence of (a) dynamic storage modulus (G'), (b) loss modulus (G''), (c) complex viscosity (η^*), dissipation angle ($\tan\delta$) of pure PP and its composites

2.6　流变性能分析

流变性能研究是分析无机填料与聚合物基体间相互作用的有效手段[11]。纯 PP 及其复合材料的流变分析结果如 Fig.8 所示。纯 PP 及其复合材料均表现为 η^* 与 tan δ 随剪切速率的增大逐渐减小,G' 和 G''均随剪切速率的增加而增大,纯 PP 及其复合材料均表现为剪切稀化现象。复合材料的 η^* 均高于纯 PP,大小顺序为 C3>C4>C2>C1,是由于添加的增容剂使硅灰石与聚丙烯两相之间的相互作用增强,导致物理交联点增多,限制了 PP 分子链的运动[3,5]。耐人寻味的是,C4 的 η^* 略低于 C3,这可能是由于 C4 中含有大量结构松散的 β 晶,在庚二酸包覆碳酸钙/PP 复合体系系中也观察到了类似的流变行为[14]。G',G''和 tan δ 也存在相似的规律,进一步证明添加的 POE-g-MA 提高了表面改性硅灰石与 PP 基体间的相互作用,G'和 G''的增加表明庚二酸表面改性硅灰石填充改性的聚丙烯在抗冲击性能和延展性能等方面得到了改善,能更好地抵抗形变,拓宽其在不同领域的应用[4]。

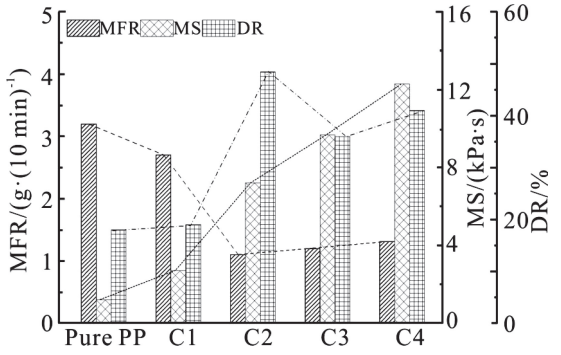


Fig. 9　MFR, MS and DR for pure PP and its composites

2.7　MFR,DR 和 MS 分析

如 Fig.9 所示,与纯 PP 相比,硅灰石填充聚丙烯复合材料的熔体流动速率大幅度降低,而熔体强度和挤出胀大比显著增加,其中复合材料 C3 和 C4 的熔体强度分别约为纯 PP 的 8 与 10 倍,这主要是因为硅灰石在 PP 基体中的分散以及两者间相互作用的增强,减少了界面缺陷和空隙,限制了 PP 分子链的运动,有效提升了熔体强度,降低了熔体流动速率[5],应当留意的是,POE-g-MA 增容的 C2,C3 和 C4 的挤出胀大比明显高于纯 PP 与 C1,这是由于增容剂含有的支链使得分子链的柔顺性变差,而 C3 和 C4 的挤出胀大比略低于 C2,这与硅灰石与 PP 基体相互作用增强有关,即复合体系相容性提高有助于降低复合材料的挤出胀大比[3]。

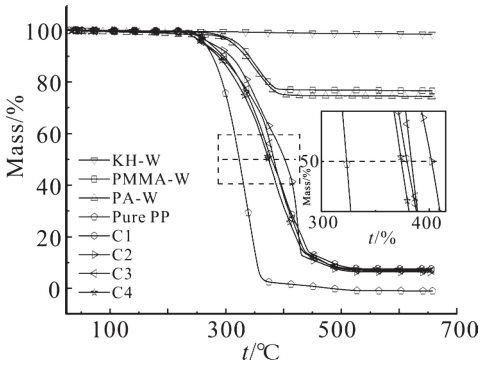


Fig. 10　TGA curves of modified wollastonite, pure PP and its composites

2.8　热稳定性分析

表面改性硅灰石、纯 PP 及其复合材料的 TGA 曲线如 Fig.10 所示。可见,PMMA-W 和 PA-W 完全热失重约为 22.89% 和 25.17%,这是由于硅灰石表面的 PMMA 和庚二酸钙的热分解导致的[6]。复合材料 C1, C2, C3 和 C4 热失重 50% 的温度分别为 378 ℃,402 ℃,383 ℃和 372 ℃,C2 较纯 PP 的 323 ℃增加了约 70 ℃,表明添加 POE-g-MA 提高了改性硅灰石与 PP 基体的相互作用,阻碍了热量在聚丙烯中的传递,减少了热量对聚合物分子链的影响,从而延缓了热降解的发生[3,4]。而复合材料 C3 和 C4 中添加了 PMMA 和 PA 表面改性的硅灰石,PMMA 和庚二酸钙其自身的热稳定性较差,因此其热失重 50% 的温度与 C1 和 C2 相比略有下降,对材料的热稳定性产生了负面作用[11]。此外,与纯 PP 相比,复合材料的最大热失重温度均明显增加,最大失重温度均呈现出向右侧偏移的现象,由于 POE-g-MA 提高了硅灰石与 PP 基体间相容性,束缚了聚合物分子链的运动,使材料在高温保持相对稳定的结构,提高了复合材料的热稳定性[5]。

3　结论

本文分别以改性硅灰石 KH-W, PMMA-W 和 PA-W 为填料,马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-

MA)为增容剂,通过熔融挤出制备了聚丙烯/硅灰石复合材料。发现添加 POE-g-MA 能提高硅灰石与聚丙烯基体间相互作用,硅灰石经 PMMA 和 PA 改性后两相间的相容性进一步增加,PA-W 对于 PP 结晶具有强的 β 成核作用;与纯 PP 相比,以 POE-g-MA 增容 PP/PA-W 复合材料的缺口冲击强度和断裂伸长率分别达到(32.76±1.53)kJ/m^2 和 593.4%,约为纯 PP 的 7 倍和 9 倍;此外,该复合材料还具有较高的储能模量、熔体强度和热稳定性。上述结果为聚丙烯与无机填料间相容性的改善提供了借鉴,有助于高性能聚丙烯复合材料的开发。

参考文献:

[1] Wong J F, Chan J X, Hassan A, *et al*. Thermal and flammability properties of wollastonite-filled thermoplastic composites: a review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 8911-8950.

[2] Liang J Z. Impact and flexural properties of PP/$CaSiO_3$ composites[J]. Polymer Composites, 2018, 39: 398-404.

[3] Balkan O, Ezdesir A, Demirer H. Microstructural characteristics of glass bead-and wollastonite-filled isotactic-polypropylene composites modified with thermoplastic elastomers[J]. Polymer Composites, 2010, 7: 1265-1274.

[4] Saravari O, Waipunya H, Chuayjuljit S. Effects of ethylene octene copolymer and ultrafine wollastonite on the properties and morphology of polypropylene-based composites[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2014, 46: 175-186.

[5] 祝宝东, 赵庚, 刘金月, 等. 双单体接枝聚丙烯/聚烯烃弹性体增容聚丙烯/硅灰石/β 成核剂复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 57-62.
Zhu B D, Zhao G, Liu J Y, *et al*. Polypropylene/wollastonite/β-nucleating agent composites using dual monomers grafted polypropylene/polyolefin elastomer as compatibilizer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 57-62.

[6] 丁茜, 章自寿, 罗建新, 等. 负载庚二酸钙硅灰石填充聚丙烯的 β-成核作用研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2016, 55(2): 64-67.
Ding Q, Zhang Z S, Luo J X, *et al*. β-Nucleating effect of calcium pimelate-supported wollastonite filled polypropylene[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2016, 55(2): 64-67.

[7] Ding Q, Fu H, Hua C R, *et al*. Effect of β-nucleating agent on crystallization of wollastonite-filled recycled polypropylene composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 144: 713-719.

[8] Lei F, Yu H, Yang S, *et al*. Analysis of crystalline structure and morphology of isotactic polypropylene under the coexistence of organic montmorillonite particles and shear flow[J]. Polymer, 2016, 82: 274-284.

[9] Turner J A, Aizlewood J, Beckett D. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1964, 75: 134-158.

[10] Zhu B D, Dong W C, Wang J, *et al*. Study on the modification of ternary-monomer via free radical grafting onto polypropylene in water suspension system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126: 1844-1851.

[11] Leontiadis K, Achilias D S, Tsivintzelis I, *et al*. Effect of the filler modification on the thermal and mechanical properties of composite polypropylene/wollastonite drawn fibers[J]. Polymers, 2023, 15: 2986-3006.

[12] Ding Q, Zhang Z S, Wang C G, *et al*. Non-isothermal crystallization kinetics and morphology of wollastonite-filled β-isotactic polypropylene composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115: 675-688.

[13] Chang B B, Schneider K, Xiang F, *et al*. Critical strains for lamellae deformation and cavitation during uniaxial stretching of annealed isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2018, 51: 6276-6290.

[14] 张怡. HA-$CaCO_3$/PP 的流变性能和结晶动力学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
Zhang Y. Study on rheological properties and crystallization kinetics of HA-$CaCO_3$/PP[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.

Polypropylene/Modified Wollastonite Composites Using Maleic Anhydride Grafted Polyolefin Elastomer as Compatibilizer

Baodong Zhu[1], Yizhe He[1], Jing Meng[2], Jiezhao Wu[1]

(*1. College of New Energy and Materials, Daqing 163318, China; 2. Exploration and Development Research Institute of Daqing Oilfield Co. Ltd, Daqing 163712, China*)

ABSTRACT: Surface silanized wollastonite (KH-W) was obtained by treating wollastonite with silane coupling agent KH570 first. Then, wollastonite coated with polymethyl methacrylate (PMMA-W) was obtained through soap-free emulsion polymerization. Finally, modified wollastonite (PA-W) with β-nucleating effect was obtained by treating with pimelic acid. Using the above modified wollastonite as filler and maleic anhydride (MA) grafted polyolefin elastomer (POE-g-MA) as compatibilizer, the polypropylene/wollastonite composites were prepared by melt extrusion, and their structure and properties were studied. The results show that the addition of POE-g-MA improves the compatibility between wollastonite and polypropylene matrix, and the interaction between them is further enhanced after wollastonite is coated and modified with PMMA. PA-W has a strong β-nucleation effect, and the notched impact strength of its filled polypropylene composite is the highest, reaching (32.76±1.53)kJ/m^2, which is about 7 times that of pure PP. In addition, compared with pure PP, the polypropylene composites filled with PMMA-W and PA-W have higher storage modulus, melt strength and thermal stability.

Keywords: polypropylene; wollastonite; surface modification; compatibilizer; β-nucleating effect