

研究报告(155~158)

# 纳米碳酸钙微粒填充改性聚丙烯复合材料的力学性能和结晶行为研究

徐笑非\*, 王小华, 宁艳梅, 易志勤

(茂名石化乙烯公司橡胶塑料研究所, 广东 茂名 525021)

**摘要:**研究了两种不同粒径的纳米碳酸钙(Nano- $\text{CaCO}_3$ )熔融共混改性均聚聚丙烯(PP)材料的力学性能和结晶行为,结果表明,两种纳米 $\text{CaCO}_3$ 填料对PP的晶形成均有不同程度的诱导作用,并可提高基体结晶温度和结晶速率,从而提高材料的冲击韧性。

**关键词:**纳米碳酸钙;改性聚丙烯复合材料;力学性能;结晶行为

中图分类号:O657.3

文献标识码:A

文章编号:1006-3757(2003)03-0155-04

自1984年Kurauchi和Ohta首次提出采用刚性微粒进行材料增韧改性以来,无机刚性微粒填充材料改性技术的发展非常快,应用也非常广,目前已成为材料改性的有效途径之一<sup>[1]</sup>。其中 $\text{CaCO}_3$ 用于PP增韧的研究较多,发展也较快。PP本身具有密度小、耐化学腐蚀性好、耐虫蛀、力学性能均衡等优点,但由于均聚PP结晶度高,特别易形成大的球晶,所以其冲击韧性较差,从而限制了它在某些方面的应用。 $\text{CaCO}_3$ 填充PP是一类用途广泛、价格低廉的复合材料,它的韧性优于PP,而且成本较低,具有一定的环保效益。而近几年随着超细 $\text{CaCO}_3$ 技术的成熟,特别是纳米 $\text{CaCO}_3$ 的问世,无机 $\text{CaCO}_3$ 微粒的粒径尺寸得到了控制,填充复合材料也由最初的重质 $\text{CaCO}_3$ 填充发展到今天的超细 $\text{CaCO}_3$ 和纳米 $\text{CaCO}_3$ 填充。纳米微粒的表面缺陷少、非配对原子多、比表面积大,尤其经过表面处理的纳米 $\text{CaCO}_3$ 和PP之间的相容性得到了改善,因此与PP发生物理或化学结合的可能性更大,而尺寸效应会对PP基体的结晶性能和界面区域的力学性能产生影响,因此更加有望改善PP的抗冲性能和抗拉性能,使PP材料工程化、高档化。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原料

均聚PP,熔融指数3.0 g/10 min,茂名乙烯产;纳米 $\text{CaCO}_3$ ,国产,平均粒径40 nm,记为CCR;纳米 $\text{CaCO}_3$ ,国产,平均粒径15~30 nm,记为SPT。以上 $\text{CaCO}_3$ 样品均经过不同表面活性处理。

### 1.2 样品制备

将两种纳米 $\text{CaCO}_3$ 样品和PP按一定配比进行常温高速混合,并经同向双螺杆挤出共混造粒,熔体温度控制在200左右,再经注塑样条后,制得物理机械性能测试样品。

微观分析样品是按相同配比经HAAKE密炼机制备,密炼温度在190左右,转速控制在50 r/min。

改性材料分别记为PP/CCR-x和PP/SPT-x(x代表填充份数)。

### 1.3 物理机械性能测试

抗拉性能按GB 1040标准在英国LLOYD公司产LK-10型万能材料试验机上进行测试。

作者简介:徐笑非,女,31岁,工程师,主要从事橡塑改性研究以及聚合物表征工作。E-mail: xiaofei-xu@163.net 或 xf-xu@hotmail.com

\* 通讯联系人。 收稿日期: 2003-06-02; 收到修改稿日期: 2003-07-14。

冲击性能按 GB 1843 标准在意大利 CEAST 公司产 RESIL IMPACTOR 型冲击试验机上进行测试.

### 1. 4 差式扫描量热(DSC)分析

DSC 分析在 Perkin - Elmer PYRIS I 量热仪上进行. 熔融、结晶测试条件为:氮气保护,升、降温速度为 20 /min;等温结晶测试条件为:氮气保护,等温结晶温度分别为 124、125、126、127.

### 1. 5 广角 X 射线衍射(WAXD)分析

WAXD 分析仪为日本理光 3105 型,Cu - K 辐射,扫描角度范围 10° - 30°.

## 2 结果与讨论

### 2. 1 纳米 CaCO<sub>3</sub>对 PP 力学性能的影响

图 1 示出了两种 Nano - CaCO<sub>3</sub>含量对 PP 抗拉性能的影响.

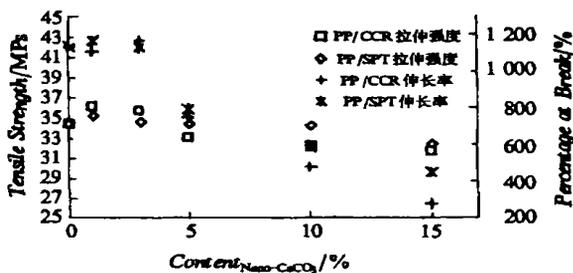


图 1 纳米 CaCO<sub>3</sub>含量对拉伸性能的影响

Fig. 1 Dependence of Nano - CaCO<sub>3</sub>content on tensile properties

理论上 PP 中加入无机填料后抗拉性能会有所下降<sup>[2]</sup>,但由图 1 可见,随着 CCR 和 SPT 的加入,PP 抗拉强度和延伸率先是上升,随后下降,但降幅不大,在低含量时,PP/ CCR 复合材料的抗拉性能优于 PP/ SPT 复合材料,但随着含量的增大,PP/ SPT 复合材料保持更好的力学性能.

图 2 示出了两种 Nano - CaCO<sub>3</sub>含量对 PP 冲击性能的影响.

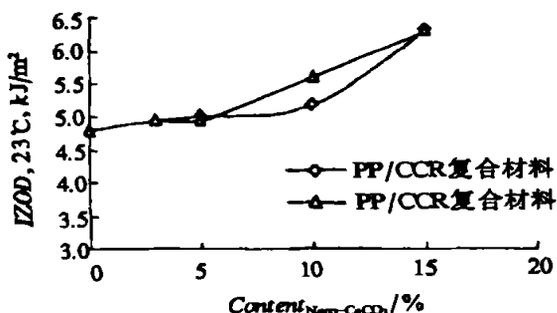


图 2 纳米 CaCO<sub>3</sub>含量对冲击性能的影响

Fig. 2 Dependence of Nano - CaCO<sub>3</sub> content on IZOD properties

由图 2 可见,随着 CCR 和 SPT 的加入,PP 冲击强度呈递增趋势,证明在 PP 基体中引入纳米 CaCO<sub>3</sub>填料,可以明显改善抗冲击韧性.

### 2. 2 DSC 熔融曲线分析

图 3 和图 4 分别示出了两种纳米 CaCO<sub>3</sub>改性 PP 和纯 PP 的 DSC 熔融曲线.

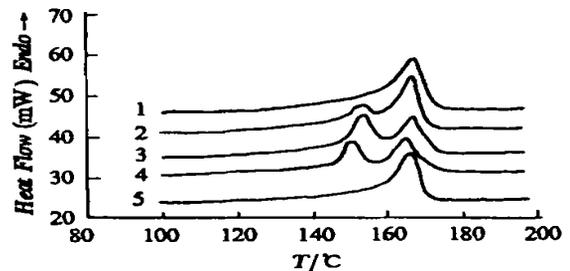


图 3 PP 和 PP/ CCR 的熔融 DSC 曲线对比示意图

Fig. 3 Melting DSC Curves of PP and PP/ CCR

- 1. PP/ CCR - 10; 2. PP/ CCR - 5;
- 3. PP/ CCR - 3; 4. PP/ CCR - 1; 5. PP

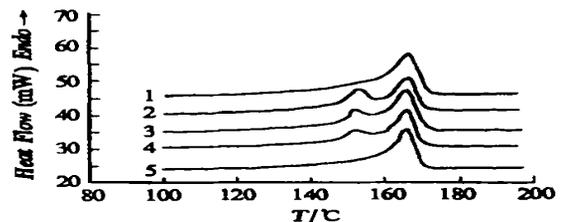


图 4 PP 和 PP/ SPT 的熔融 DSC 曲线对比示意图

Fig. 4 Melting DSC Curves of PP and PP/ SPT

- 1. PP/ CCR - 10; 2. PP/ CCR - 5;
- 3. PP/ CCR - 3; 4. PP/ CCR - 1; 5. PP

由图可看出,纯 PP 仅在 165 附近出现典型的特征熔融峰,而加入 CCR 和 SPT 后的改性材料却在 150 附近出现了明显的特征熔融峰,说明纳米 CaCO<sub>3</sub>填料对 PP 的晶型形成均有一定的诱导作用. 其中晶熔融峰占总熔融峰面积的比例随含量的不同而有所变化.

表 1 示出了两种改性材料的 DSC 熔融曲线上晶熔融峰面积比(X)和 H 值.

从表 1 的分析数据可更方便地看出,随着纳米 CaCO<sub>3</sub>填料的加入,熔融热焓值降低,证明总结晶度下降,但晶结晶度上升;随着填料含量的增加,晶含量有所降低;在 PP/ CCR - 10、PP/ SPT - 10 样品的熔融曲线上,晶的熔融峰显示为小肩峰.

同时可看出两种填料对 PP 生成 晶的诱导作用不同,在较低含量填充时,粒径较大的 CCR 对 PP 生成 晶的诱导作用要超过 SPT,在较高含量时(填充达 5 份时)则不如 SPT.

表 1 纯 PP 和改性材料的 H 和 X 值

Table 1 Values of H and X of PP and its composite

	H(J/g)	X (%)
PP	104.1	
PP/CCR - 1	98.4	58.13
PP/CCR - 3	100.3	62.53
PP/CCR - 5	99.0	45.56
PP/CCR - 10	93.8	
PP/SPT - 1	100.6	43.93
PP/SPT - 3	100.3	42.28
PP/SPT - 5	97.7	51.67
PP/SPT - 10	94.0	

结合改性材料的力学性能测试结果可知,正是 晶的生成使得低含量填充 PP 复合材料的抗拉性能改善,并在较高含量填充时下降幅度不大.同时低含量时 PP/CCR 的抗拉性能要优于 PP/SPT,而在较高含量时 PP/SPT 可保持更好的力学性能.

2.3 WAXD 分析

图 5 和图 6 所示分别为 PP/CCR - 1、PP/SPT - 1 样品的 WAXD 图谱.

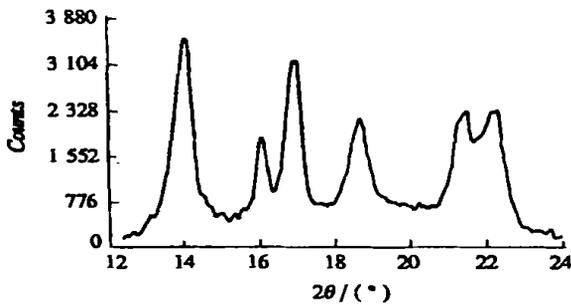


图 5 PP/CCR - 1 复合材料的 WAXD 图谱

Fig. 5 WAXD pattern of PP/CCR - 1

从 WAXD 谱图特征吸收峰看,在 2 角为 16 ° (对应 d 值 5.52) 处出现明显的 晶型 PP 的特征衍射峰<sup>[3]</sup>,证明在改性材料中确实生成了 晶型 PP,

纳米 CaCO<sub>3</sub> 微粒可以诱导 PP 结晶,改变 PP 晶型,提高 晶型的含量.

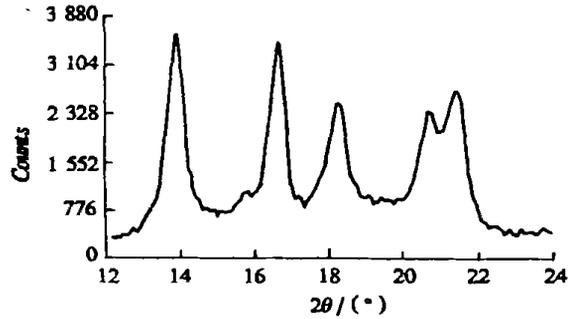


图 6 PP/SPT - 1 复合材料的 WAXD 谱图

Fig. 6 WAXD pattern of PP/SPT - 1

2.4 纳米 CaCO<sub>3</sub> 填料对结晶温度的影响

图 7 示出了纳米 CaCO<sub>3</sub> 含量对填充改性 PP 复合材料结晶温度 T<sub>c</sub> 的影响.

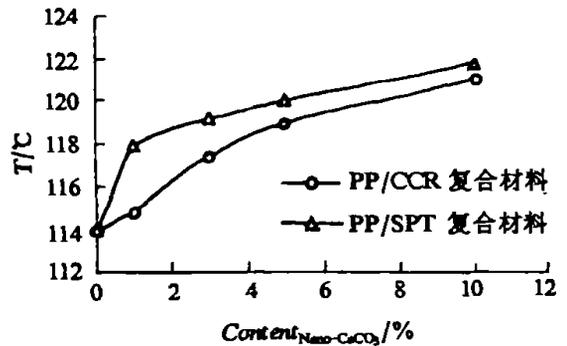


图 7 纳米碳酸钙含量对结晶温度的影响

Fig. 7 Dependence of Nano - CaCO<sub>3</sub> content on crystallization temp.

由图可看出,随着两种纳米填料的加入,复合材料的结晶温度 T<sub>c</sub> 有明显的升高趋势.其中粒径较小的 SPT 提高材料结晶温度的作用更明显.

2.5 纳米 CaCO<sub>3</sub> 对等温结晶过程的影响

图 8 所示为 PP 以及 PP/CCR - 1 和 PP/SPT - 1 复合材料在 126 ° 下的等温结晶 DSC 曲线.

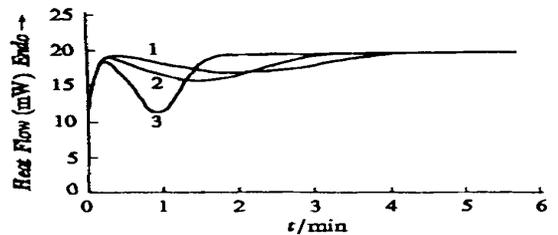


图 8 两种改性材料的 DSC 等温结晶曲线与 PP 的对比示意图

Fig. 8 Isothermal crystallization curves of PP and its composite

1. PP; 2. PP/CCR - 1; 3. PP/SPT - 1

由图可看出,改性材料的结晶完成时间及结晶诱导期明显缩短,表明纳米  $\text{CaCO}_3$  的加入有明显的诱导结晶作用,使材料的结晶速率明显加快。其中粒径较小的 SPT 对提高材料结晶速率作用更大。这从微粒的尺寸效应上不难解释,粒径较小的 SPT 具有更大的比表面积,加强了成核效应,表现在结晶行为上就是对改性材料的结晶温度和结晶速率作用大。

### 3 结 论

通过对两种 nano -  $\text{CaCO}_3$  微粒填充改性聚丙烯复合材料的力学性能和结晶行为的考察,我们可以看出,这两种填料均可以诱导均聚 PP 生成晶,低含量填充可以使后牵伸(拉伸性能测试)时改性材

料的抗拉强度和伸长能保持 PP 产品原有的优良性能,甚至优于纯 PP,而高含量填充可以使改性材料的抗拉和伸长保持降幅不大,同时可使抗冲韧性得到大幅提高。填充纳米  $\text{CaCO}_3$  微粒可提高 PP 的结晶温度及结晶速率,特别是粒径较小的 SPT 对 PP 结晶行为的影响更显著,将其用于模塑类产品可望提高模具使用温度、改善脱模性、加快成型周期、降低制品的成型收缩率等。

### 参考文献:

- [1] 傅强,等. 高分子材料科学与工程[J]. 1992, 8:107 - 112.
- [2] 杨军,等. 高分子学报[J]. 2001, 6(3):383.
- [3] 董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 北京 中国石化出版社,1997,293.

## Study of the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene Composite Filled with Nano - $\text{CaCO}_3$ Particulate

XU Xiao - fei , WANG Xiao - hua , NING Yan - mei , YI Zhi - qin

(Rubber and Plastics Technical Center , Maoming Petrochemical Ethylene Complex ,  
Guangdong 525021 , China)

**Abstract :** Polypropylene composite filled with two kinds of nano -  $\text{CaCO}_3$  particulate were prepared by melt - mixing modification , and the mechanical properties and crystallization behavior of them were studied. It is shown that both of nano -  $\text{CaCO}_3$  can all speed the generation of - PP , increase the crystallization temperature and the crystallization rate of PP , improve the impact ductility of the polypropylene composite.

**Key words :** nanometer calcium carbonate (Nano -  $\text{CaCO}_3$ ) ; polypropylene composite ; mechanical properties ; crystallization behavior

**Classifying number :** O657. 3