

# 碳酸钙填充 $\beta$ -成核 PP 复合材料的力学性能\*

章自寿, 张均萍, 张扬帆, 麦堪成

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所//聚合物基复合材料及功能材料教育部重点实验室//广东省高性能树脂基复合材料重点实验室//广东省消防科学技术重点实验室, 广东 广州 210275)

**摘要:** 为研究  $\beta$ -晶对碳酸钙填充 PP 复合材料力学性能的影响, 该文采用负载  $\beta$ -成核剂的纳米碳酸钙 ( $\beta$ -CC) 混合纳米碳酸钙 (CC) 或微米碳酸钙 (WC) 填充 PP 制备了  $\beta$ -PP 复合材料及其 PP-g-MA、POE-g-MA 和 EVA-g-MA 作为相容剂的增容复合材料。力学性能研究结果表明, 随着 CC 和 WC 用量增加, PP 拉伸强度降低、模量提高;  $\beta$ -CC 填充 PP 复合材料模量提高, 拉伸强度变化不大。PP-g-MA 增容提高填充 PP 复合材料拉伸强度、杨氏模量和冲击强度; POE-g-MA 增容明显提高冲击强度, EVA-g-MA 增容降低拉伸性能。 $\beta$ -CC/PP 复合材料冲击强度随着  $\beta$ -CC 用量增加而提高,  $\beta$ -CC/CC/PP 和  $\beta$ -CC/WC/PP 冲击强度高于 CC/PP ( $w(\text{CC})/w(\text{PP}) = 5/95$ ) 和 WC/PP ( $w(\text{WC})/w(\text{PP}) = 5/95$ ) 复合材料归结于高韧性  $\beta$ -晶形成。

**关键词:** 聚丙烯; 碳酸钙;  $\beta$ -成核作用; 力学性能

**中图分类号:** O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2014) 02-0073-06

## Mechanical Properties of $\text{CaCO}_3$ Filled $\beta$ -Polypropylene Composites

ZHANG Zishou, ZHANG Junping, ZHANG Yangfan, MAI Kancheng

(Materials Science Institute//School of Chemistry and Chemical Engineering//

Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education//

Key Laboratory of High Performance Polymer-based Composites of Guangdong Province//

Key Laboratory of Fire Science and Technology of Guangdong Province,

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** In order to investigate the influence of  $\beta$ -phase on the mechanical properties of  $\text{CaCO}_3$ /polypropylene ( $\text{CaCO}_3$ /PP) composites,  $\beta$ -PP composites were prepared by PP filled with the mixture of nano- $\text{CaCO}_3$  (CC) supported with  $\beta$ -nucleating agent ( $\beta$ -CC) and CC or micro- $\text{CaCO}_3$  (WC). Using PP-g-MA, POE-g-MA and EVA-g-MA as compatibilizers, the compatibilized composites were also prepared. The results indicated that the tensile strength of PP composites decreased and tensile modulus increased with increasing the content of  $\text{CaCO}_3$ . Addition of  $\beta$ -CC increased tensile modulus of PP and had no influence on the tensile strength of PP. Compatibilization of PP-g-MA increased the tensile strength, tensile modulus and impact strength of filled PP composites. Compatibilization of POE-g-MA significantly increased the impact strength of filled PP composites. Compatibilization of EVA-g-MA decreased the tensile properties of filled PP composites. The impact strength of  $\beta$ -CC/PP composites increased with increasing the content of  $\beta$ -CC and the impact strength of  $\beta$ -CC/CC/PP and  $\beta$ -CC/WC/PP were higher

\* 收稿日期: 2013-10-10

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (51173208, 51373202); 广东省自然科学基金重点基金资助项目 (S2011020001212); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20110171120018)

**作者简介:** 章自寿 (1981年生), 男; **研究方向:** 高分子材料高性能化和功能化; **通讯作者:** 麦堪成; E-mail: cesmkc@mail.sysu.edu.cn

than those of CC/PP( $w(\text{CC})/w(\text{PP}) = 5/95$ ) and WC/PP( $w(\text{WC})/w(\text{PP}) = 5/95$ ), due to the formation of  $\beta$ -phase.

**Key words:** isotactic polypropylene;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\beta$ -nucleation; mechanical properties

纳米和微米  $\text{CaCO}_3$  填充聚丙烯 (PP) 力学性能已有大量报道<sup>[1-6]</sup>, 由于  $\text{CaCO}_3$  表面的  $\alpha$ -成核作用, 填充 PP 复合材料主要形成  $\alpha$ -晶, 导致 PP 复合材料韧性降低。现已知道,  $\beta$ -晶 PP 的冲击韧性高于  $\alpha$ -晶 PP<sup>[7-8]</sup>。然而, 利用  $\beta$ -晶改善  $\text{CaCO}_3$  填充 PP 复合材料韧性等力学性能研究不多<sup>[9-12]</sup>。本文采用纳米  $\text{CaCO}_3$  负载庚二酸钙为  $\beta$ -成核剂<sup>[13-16]</sup>, PP-g-MA、POE-g-MA 和 EVA-g-MA 为增容剂, 制备纳米和微米  $\text{CaCO}_3$  填充  $\beta$ -PP 复合材料及其增容复合材料, 在研究纳米和微米  $\text{CaCO}_3$  填充  $\beta$ -PP 结晶行为与熔融特性基础上<sup>[17]</sup>, 研究了  $\beta$ -成核作用对  $\text{CaCO}_3$  填充 PP 复合材料拉伸性能和冲击强度的影响, 为获得高韧性的  $\text{CaCO}_3$  填充 PP 复合材料提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PP: 牌号 HP500N, MFI = 12 g/10 min (230 °C/2.16 kg), 中海壳牌有限公司提供。纳米  $\text{CaCO}_3$  (CC): 粒径为 40 ~ 60 nm, 嘉维化工实业有限公司提供。微米  $\text{CaCO}_3$  (WC): 粒径为 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ , 大禾株式会社提供。负载  $\beta$ -成核剂的纳米  $\text{CaCO}_3$  ( $\beta$ -CC): 实验室自制<sup>[13-16]</sup>。PP-g-MA: 接枝率 1.0%, MFI 15 g/10 min; POE-g-MA: 接枝率 1.1%, MFI 0.72 g/10 min; EVA-g-MA: 接枝率 1.0%, MFI 2.46 g/10 min, 鹿山化工材料有限公司提供。

### 1.2 $\text{CaCO}_3$ 填充 PP 复合材料的制备

$\beta$ -CC、CC、WC 和 PP 混合均匀, 双螺杆挤出机 (Berstoff ZE25A) 熔融挤出, 主机转速 250 r/min, 螺杆各段温度分别为 200, 190, 200, 200, 220, 210, 200 °C。粒料用 Y-350 型直立式注塑机于 200 °C 注塑成 GB1042-79 标准要求的拉伸和冲击样条。

### 1.3 力学性能表征

利用 CMT6103 型微控万能试验机 (深圳新三思公司) 按照 GB16421-1996 进行拉伸性能测试。采用 XJJ-5 型简支梁冲击试验机 (河北省承德市试验机厂生产) 按照 GB/T1043-93 进行缺口冲击性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸钙填充 PP 复合材料的拉伸性能

图 1 是纳米和微米  $\text{CaCO}_3$  填充 PP 拉伸强度 ( $\sigma_b$ ) 和模量 ( $E$ )。可见随着  $\text{CaCO}_3$  用量增加, PP 拉伸强度降低, 模量提高。表明纳米和微米  $\text{CaCO}_3$  对 PP 存在增刚作用, 但界面相互作用较弱导致拉伸强度降低。

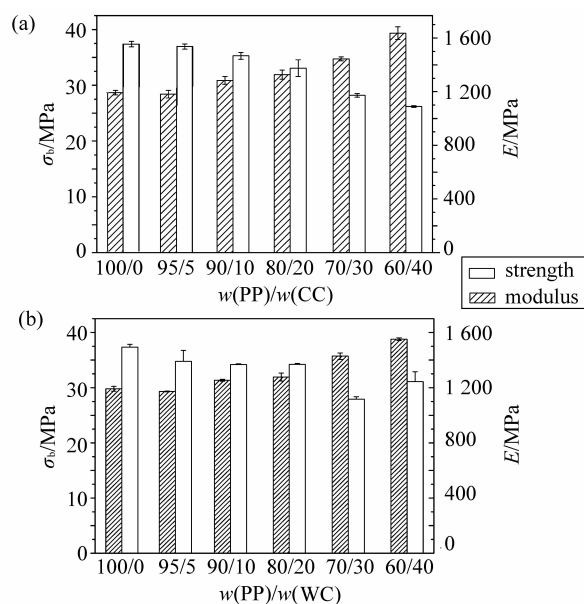


图 1 纳米和微米  $\text{CaCO}_3$  填充 PP 复合材料的拉伸强度和模量

Fig. 1 Tensile strength and modulus of nano- and micro- $\text{CaCO}_3$  filled PP

图 2 是  $\text{CaCO}_3$  填充  $\beta$ -成核 PP 复合材料的拉伸性能。对于 PP/ $\beta$ -CC 复合材料, 随着  $\beta$ -CC 用量增加, 模量提高, 拉伸强度变化不大。然而, PP/CC 和 PP/WC 复合材料拉伸强度随着填充量增加而降低。已有大量研究表明,  $\beta$ -PP 由于存在  $\beta$ -晶软化作用, 其拉伸强度和模量低于  $\alpha$ -PP<sup>[7-8]</sup>。前文<sup>[17]</sup>表明 CC 和 WC 填充 PP 形成  $\alpha$ -晶,  $\beta$ -CC 填充 PP 主要形成  $\beta$ -晶, 而  $\beta$ -CC 成核的 CC 和 WC 填充 PP 形成以  $\alpha$ -晶为主, 与  $\beta$ -晶共存。显然, 在 CC 填充  $\beta$ -PP 中 CC 对  $\beta$ -PP 具有增刚作用, 导致 CC 填充  $\beta$ -PP 复合材料的拉伸性能与 CC 填充 PP 的基本相同。对于 PP/CC/ $\beta$ -CC 和 PP/WC/ $\beta$ -CC 复合材料,

由于  $\beta$ -晶含量远低于 PP/ $\beta$ -CC 复合材料<sup>[17]</sup>，拉伸模量如同 PP/CC 和 PP/WC 复合材料，随着 CaCO<sub>3</sub> 填充量增加而提高，拉伸强度降低，归结于 CaCO<sub>3</sub> 的增刚和界面黏结弱共同影响。

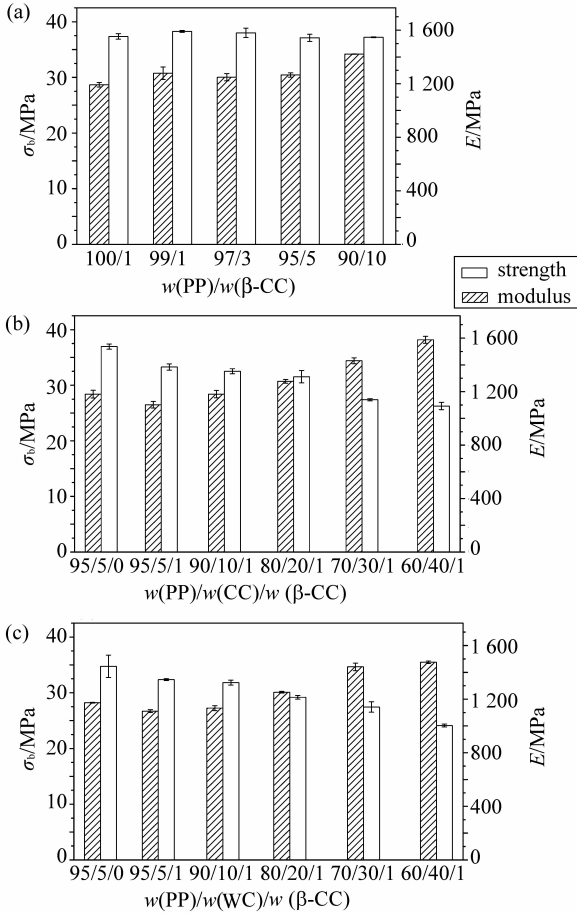


图 2 PP/ $\beta$ -CC、PP/CC/ $\beta$ -CC 和 PP/WC/ $\beta$ -CC 复合材料的拉伸强度和模量  
Fig. 2 Tensile strength and modulus of PP/ $\beta$ -CC、PP/CC/ $\beta$ -CC and PP/WC/ $\beta$ -CC

为了改善界面相互作用，本文对比研究了 PP-g-MA (MA)、POE-g-MA (POE) 和 EVA-g-MA (EVA) 相容剂及其混合相容剂对 CC 和 WC 填充 PP 拉伸性能的影响。从表 1 可见，PP-g-MA 有利于提高 CC 填充 PP 拉伸强度、杨氏模量和冲击强度 ( $a$ )。虽然 POE-g-MA 稍有降低 CC 填充 PP 杨氏模量和拉伸强度，但明显提高冲击强度。但 EVA-g-MA 降低填充 PP 杨氏模量和拉伸强度。认为在增容 PP 复合材料中，由于相容剂的极性基团 MA 相同，其与 CaCO<sub>3</sub> 界面相互作用相同，但又形成 PP 与相容剂大分子间新的界面，复合材料的力学性能将取决于该界面相互作用。对于 PP-g-MA 增容，相容剂的大分子与 PP 基体相同，该界面相

容从而相容剂可提高 CC 填充 PP 拉伸强度、杨氏模量和冲击强度。对于 POE-g-MA 增容，相容剂的大分子 POE 与 PP 有一定的相容性，因此对复合材料的拉伸强度和杨氏模量影响不大，其弹性可赋予复合材料高的冲击强度。对于 EVA-g-MA 增容，相容剂的大分子 EVA 与 PP 不相容性，新形成的界面黏结差，不但降低复合材料的拉伸强度和杨氏模量，而且其弹性起不到增韧作用而导致复合材料冲击强度降低。

表 1 增容 PP/CC 复合材料力学性能  
Table 1 Mechanical properties of compatibilized PP/CC composites

样品 <sup>1)</sup>	$E /$ MPa	$\sigma_b /$ MPa	$a /$ ( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )
PP/CC( $w(\text{PP}) / w(\text{CC}) = 80/20$ )	$1\,327 \pm 34$	$33.06 \pm 1.5$	2.06
PP/CC( $w(\text{PP}) / w(\text{CC}) = 80/20$ ) / MA ( $w(\text{MA}) = 5$ )	$1\,468 \pm 30$	$37.99 \pm 1.1$	2.13
PP/CC( $w(\text{PP}) / w(\text{CC}) = 80/20$ ) / POE( $w(\text{POE}) = 5$ )	$1\,309 \pm 27$	$32.88 \pm 0.4$	3.77
PP/CC( $w(\text{PP}) / w(\text{CC}) = 80/20$ ) / EVA( $w(\text{EVA}) = 5$ )	$1\,255 \pm 20$	$31.51 \pm 0.6$	2.01

图 3 是增容 PP/CC/ $\beta$ -CC 和 PP/WC/ $\beta$ -CC 复合材料的拉伸性能与 CaCO<sub>3</sub> 用量关系曲线。可见，CC 和 WC 填充 PP 复合材料杨氏模量都随填充量增加而提高，拉伸强度降低。PP-g-MA 增容复合材料的杨氏模量和拉伸强度最高，POE-g-MA 增容次之，EVA-g-MA 增容的最低，该规律并不因 CaCO<sub>3</sub> 用量变化而改变。

### 2.2 碳酸钙填充 PP 复合材料的冲击性能

PP/ $\beta$ -CC、PP/CC/ $\beta$ -CC 和 PP/WC/ $\beta$ -CC 复合材料的冲击性能见图 4。可见，加入  $w = 1$  的  $\beta$ -CC 可使 PP 的冲击强度从  $1.85 \text{ kJ/m}^2$  提高到  $3.22 \text{ kJ/m}^2$ 。且随着  $\beta$ -CC 含量增加，PP/ $\beta$ -CC 复合材料冲击强度还在提高。PP/ $\beta$ -CC 95/5，PP/CC/ $\beta$ -CC 95/5/1 和 PP/WC/ $\beta$ -CC 95/5/1 冲击强度高于 PP/CC 95/5 和 PP/WC 95/5 复合材料，归结于  $\beta$ -CC 在填充复合材料中诱导 PP 形成高韧性的  $\beta$ -晶。但对于 PP/CC 和 PP/WC 复合材料，随着填料填充量增加，团聚导致冲击性能下降。

对于增容填充 PP 复合材料，PP-g-MA 增容略有提高填充 PP 冲击强度，POE-g-MA 可显著提高

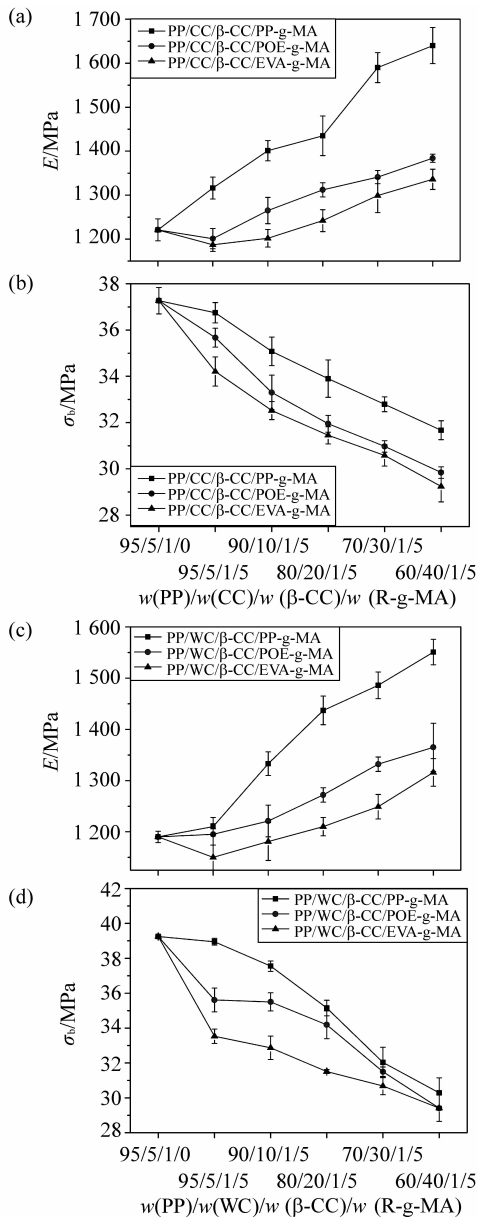


图3 PP/CC (WC) / $\beta$ -CC /相容剂的  
拉伸强度和杨氏模量

Fig. 3 Tensile strength and modulus of PP/CC (WC) /  
 $\beta$ -CC/compatibilizers

冲击强度；EVA-g-MA 对于 CC 填充 PP 影响不大，而降低 WC 填充 PP 的冲击强度，如图 5 所示。同样，认为增容填充 PP 复合材料冲击强度取决于相容剂大分子与 PP 界面有关。PP-g-MA 中的 PP 与 PP 基体相同，因此对复合材料冲击强度影响不大。POE-g-MA 中的 POE 与 PP 基体有一定相容性，但在冲击过程中，该界面能发生脱黏，吸收能量，导致复合材料韧性提高。对于 EVA-g-MA 增容，EVA 与 PP 基体不相容，界面黏结差，裂纹容易沿该界面扩展，从而导致材料冲击强度降低。而通过混合

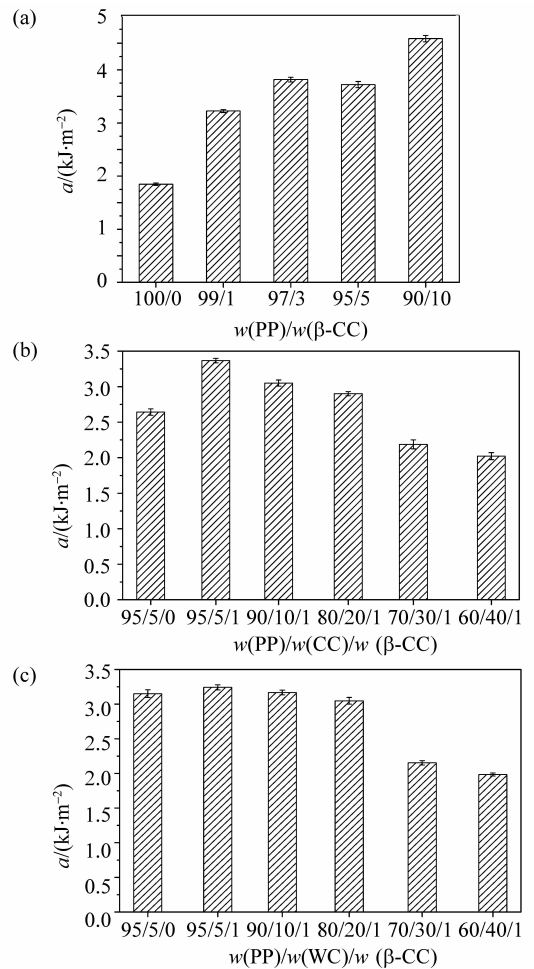


图4 PP/ $\beta$ -CC、PP/CC/ $\beta$ -CC 和  
PP/WC/ $\beta$ -CC 冲击强度

Fig. 4 Impact strength of PP/ $\beta$ -CC、PP/CC/ $\beta$ -CC  
and PP/WC/ $\beta$ -CC

相容剂增容，可调节填充 PP 复合材料的冲击性能。

图 6 是增容 PP/CC/ $\beta$ -CC 和 PP/WC/ $\beta$ -CC 复合材料冲击强度与  $\text{CaCO}_3$  填充量关系曲线。可见，POE-g-MA 增容 PP/CC/ $\beta$ -CC 和 PP/WC/ $\beta$ -CC 复合材料的冲击强度高于 PP-g-MA 和 EVA-g-MA 增容复合材料，当  $w(\text{CaCO}_3) = 5$  时，达到最大值。随着  $\text{CaCO}_3$  含量增加，团聚导致冲击强度降低。

### 3 结 论

1) 随着  $\text{CaCO}_3$  用量增加，CC 和 WC 填充 PP 复合材料拉伸强度降低，拉伸模量增大。

2) 随着  $\beta$ -CC 用量增加，CC 填充  $\beta$ -PP 复合材料模量提高，拉伸强度变化不大；CC 对  $\beta$ -PP 存在增刚作用。

3) PP-g-MA 增容提高填充 PP 复合材料拉伸强度、杨氏模量和冲击强度。POE-g-MA 增容明显

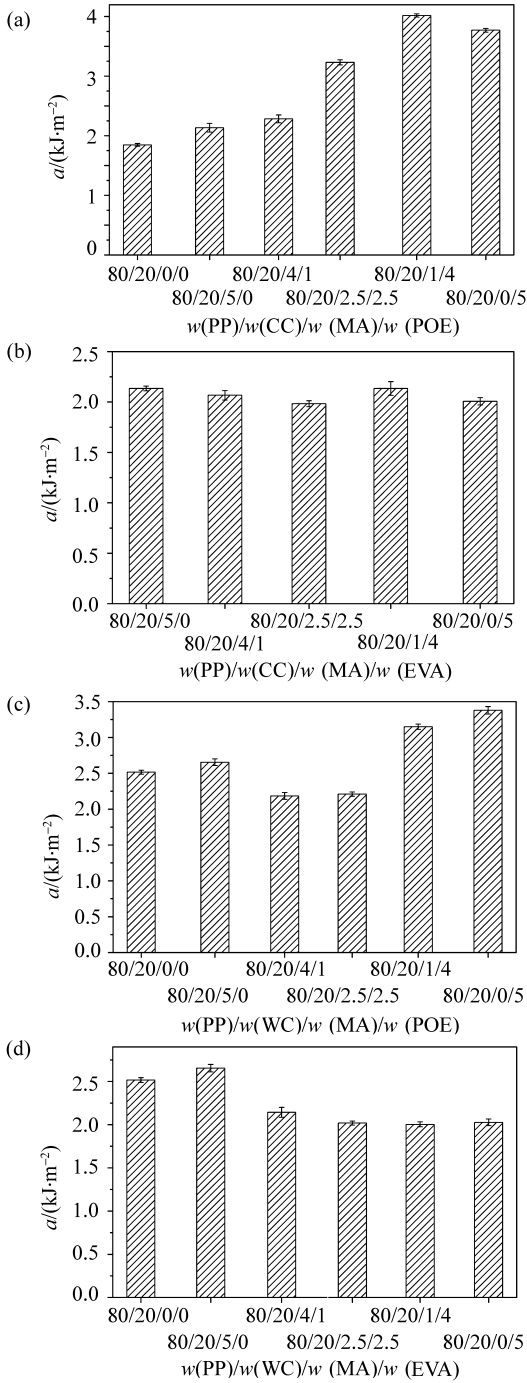


图 5 相容剂改性 CC 和 WC 填充 PP 复合材料的冲击强度

Fig. 5 Impact strength of CC and WC filled PP modified by compatibilizers

提高 PP 复合材料冲击强度，EVA-g-MA 降低填充 PP 复合材料拉伸性能。

4) CC 填充  $\beta$ -PP 复合材料冲击强度随着  $\beta$ -CC 含量增加而提高，PP/ $\beta$ -CC 复合材料冲击强度高于 PP/CC 和 PP/WC 复合材料，表明高韧性  $\beta$ -晶形成有利于填充 PP 韧性提高。

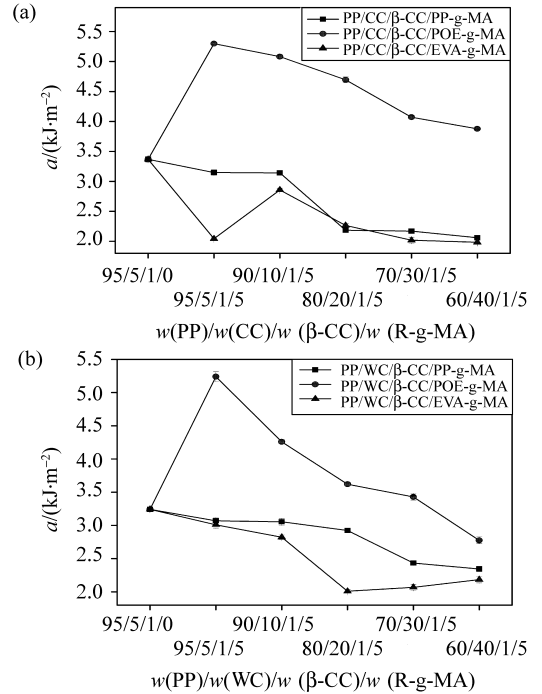


图 6 增容 PP/CC (WC) /  $\beta$ -CC 复合材料的冲击强度  
Fig. 6 Impact strength of PP/CC (WC) /  $\beta$ -CC compatibilizers

参考文献:

- [1] ZAMAN H U, HUN P D, KHAN R A, et al. Effect of surface-modified nanoparticles on the mechanical properties and crystallization behavior of PP/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites [J]. J Thermoplast Compos Mater, 2013, 26: 1057 – 1070.
- [2] SHELESH-NEZHAD K, ORANG H, MOTALLEBI M. Crystallization, shrinkage and mechanical characteristics of polypropylene/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites [J]. J Thermoplast Compos Mater, 2013, 26: 544 – 554.
- [3] GAO X, DENG C, REN C, et al. Mechanical properties and morphology of polypropylene-calcium carbonate nanocomposites prepared by dynamic packing injection molding [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124: 1392 – 1397.
- [4] KAMAL M, SHARMA C S, UPADHYAYA P, et al. Calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) nanoparticle filled polypropylene; Effect of particle surface treatment on mechanical, thermal, and morphological performance of composites [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124: 2649 – 2656.
- [5] ETELAHO P, HAVERI S, JARVELA P. Comparison of the morphology and mechanical properties of unmodified and surface-modified nanosized calcium carbonate in a polypropylene matrix [J]. Polym Compos, 2011, 32: 464 – 471.

- (strain no. E33 and K38) [J]. *Journal of Asian Natural Products Research*, 2010, 12(9): 809–813.
- [9] 李春远, 余志刚, 林永成, 等. 红树林内生真菌 K38 和 E33 混合发酵代谢产物研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2010, 49(6): 136–138, 144.
- [10] LI C Y, ZHANG J, SHAO C L, et al. A new xanthone derivative from the co-culture broth of two marine fungi (Strain No. E33 and K38) [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2011, 47(3): 382–384.
- [11] 李春远, 张杰, 钟嘉升, 等. 两株红树林内生真菌混合发酵培养液中代谢产物的分离鉴定 [J]. *华南农业大学学报*, 2011, 32(1): 117–119, 123.
- [12] 丁唯嘉, 黎荣棠, 李春远, 等. 两株红树林真菌共培养液抗植物病菌成分研究 [J]. *广东农业科学*, 2011, 38(9): 72–74, 77.
- [13] 李春远, 龚兵, 黄素萍, 等. 红树林内生真菌 K38 和 E33 共培养代谢产物研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2013, 52(2): 66–69.
- [14] WANG G H, DAI S K, CHEN M J, et al. Two diketopiperazine cyclo(pro-phe) isomers from marine bacteria *Bacillus subtilis* sp. 13–2 [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2010, 46(4): 583–585.
- [15] ADAMCZEKI M, QUINO A E, CREWS P. Novel sponge-derived amino acids. 5. structures, stereochemistry, and synthesis of several new heterocycles [J]. *Journal of the American chemical society*, 1989, 112(2): 647–654.
- [16] SHIGEMORI H, TENMA M, SHIMAZAKI K, et al. Three new metabolites from the marine yeast *Aureobasidium pullulans* [J]. *Journal of natural products*, 1998, 61(5): 696–698.
- [17] 唐丽丹, 梁远维, 廖小建, 等. 海绵 *Phakellia fusca* 真菌稻黑孢菌 PF18 的次级代谢产物研究 [J]. *中药材*, 2011, 34(12): 1877–1879.
- [18] 石姐姐, 徐俊, 沈月毛. 从假单胞菌 1896 中分离到的 5 个环二肽类化合物 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2011, 50(3): 637–640.
- [19] LI X, DOBRETISOV S, XU Y, et al. Antifouling diketopiperazines produced by a deep-sea bacterium, *Streptomyces fungicidicus* [J]. *Biofouling*, 2006, 22(3/4): 201–208.
- [20] 梁之桃, 秦民坚, 王峥涛. 竹叶柴胡化学成分的研究 [J]. *中国药科大学学报*, 2003, 34(4): 305–308.

(上接第 77 页)

- [6] LIN Y, CHEN H, CHAN C M, et al. The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites [J]. *Polymer*, 2010, 51: 3277–3284.
- [7] VARGA J. Beta-modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application [J]. *J Macromol Sci Phys*, 2002, 41: 1121–1171.
- [8] JACOBY P. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products [J]. *Plast Add Compound*, 2007, 9: 32–35.
- [9] TJONG S C, LI R K Y, CHEUNG T. Mechanical behavior of CaCO<sub>3</sub> particulate-filled  $\beta$ -crystalline phase polypropylene composites [J]. *Polym Eng Sci*, 1997, 37: 166–172.
- [10] LABOUR T, GAUTHIER C, SEGUELA R, et al. Influence of the  $\beta$  crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO<sub>3</sub>-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterization [J]. *Polymer*, 2001, 42: 7127–7135.
- [11] ZHANG Z, WANG C, MENG Y, et al. Synergistic effects of toughening of nano-CaCO<sub>3</sub> and toughness of  $\beta$ -polypropylene [J]. *Composites: Part A*, 2012, 43: 189–197.
- [12] GAHLEITNER M, GREIN C, BERNREITNER K. Synergistic mechanical effects of calcite micro- and nanoparticles and  $\beta$ -nucleation in polypropylene copolymers [J]. *Eur Polym J*, 2012, 48: 49–59.
- [13] 章自寿, 杨竹根, 王春广, 等. 负载型  $\beta$ -成核剂对 PP 结晶与熔融行为的影响 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2009, 48(3): 104–108.
- [14] ZHANG Z, WANG C, YANG Z, et al. Crystallization behaviors and melting characteristics of iPP nucleated by a novel supported  $\beta$ -nucleating agent [J]. *Polymer*, 2008, 49: 5137–5145.
- [15] ZHANG Z, TAO Y, YANG Z, et al. Preparation and characteristics of nano-CaCO<sub>3</sub> supported  $\beta$ -nucleating agent of polypropylene [J]. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1955–1961.
- [16] ZHANG Z, CHEN C, WANG C, et al. A novel highly efficient  $\beta$ -nucleating agent for polypropylene using nano-CaCO<sub>3</sub> as support [J]. *Polym Int*, 2010, 59: 1199–1204.
- [17] 章自寿, 张扬帆, 张均萍, 等. 纳米和微米碳酸钙填充  $\beta$ -聚丙烯的结晶行为与熔融特性 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2013, 52(6): 81–85.