

纳米和微米碳酸钙填充 β -聚丙烯的 结晶行为与熔融特性*

章自寿, 张扬帆, 张均萍, 麦堪成

(中山大学化学与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 510275)

摘要: 为利用高韧性 β -PP制备高性能碳酸钙填充PP复合材料, 该文采用负载 β -成核剂的纳米碳酸钙(β -CC)、纳米碳酸钙(CC)和微米碳酸钙(WC)填充PP制备 β -PP复合材料。结晶行为与熔融特性的DSC结果表明, 加入CC和WC提高PP结晶温度, β -CC填充PP复合材料的结晶温度高于CC和WC填充PP, 表明 β -CC对PP结晶的异相成核作用高于CC和WC。XRD结果表明, CC和WC填充PP复合材料主要形成 α -晶, β -CC填充PP复合材料主要形成 β -晶。采用 β -CC可制备高 β -晶含量的碳酸钙填充PP复合材料。

关键词: 聚丙烯; 碳酸钙; β -成核作用; 结晶; 熔融行为

中图分类号: O631.5 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2013)06-0081-06

Crystallization Behavior and Melting Characteristic of Micro-and Nano- CaCO_3 Filled β -Polypropylene Composites

ZHANG Zishou, ZHANG Yangfan, ZHANG Junping, MAI Kancheng

(Materials Science Institute//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//School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to obtain high performance PP composites using high toughness β -PP, the β -PP composites were prepared by PP filled nano- CaCO_3 (CC) supported β -nucleating agent (β -CC), CC and micro- CaCO_3 (MC). The result of differential scanning calorimetry indicated that the crystallization peak temperatures of PP increased by adding MC, the crystallization peak temperatures of β -CC filled PP composites were higher than those of composites filled by MC and CC, and the heterogeneous nucleation of β -CC was higher than those of MC and CC for iPP crystallization. The results on wide-angle X-ray diffraction analysis demonstrated that the MC and CC filled iPP composites mainly formed α -crystal, and the β -CC filled composites mainly formed β -crystal. The β -iPP composites with high filler could be prepared by adding β -CC into iPP matrix.

Key words: isotactic polypropylene; CaCO_3 ; β -nucleation; crystallization; melting behavior

纳米和微米 CaCO_3 填充聚丙烯 (PP) 复合材料已有大量报道, 研究表明 CaCO_3 填充 PP 复合材

料中基体主要形成 α -晶^[1-3]。现已知道, PP 存在多种晶型, β -晶 PP 的冲击韧性和热变形温度高于

* 收稿日期: 2013-06-03

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(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

α -晶 PP^[4-5]。因此, 加入有 β -成核剂的 CaCO_3 填充 PP 复合材料已有研究^[6-10]。然而, CaCO_3 表面的异相 α -成核作用会导致 β -成核剂的 β -成核能力降低, 难于获得高 β -晶含量的 CaCO_3 填充 PP 复合材料。本文采用纳米 CaCO_3 负载庚二酸钙作为 β -成核剂^[11-14], 制备纳米和微米 CaCO_3 填充 PP 复合材料, 研究了表面负载 β -成核剂的微米和纳米 CaCO_3 填充 PP 复合材料的结晶行为与熔融特性和微米和纳米 CaCO_3 对 β -成核 PP 的结晶行为与熔融特性的影响。

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 CaCO_3 (CC): 粒径为 40 ~ 60 nm, 嘉维化工实业有限公司提供。微米 CaCO_3 (WC): 粒径为 20 ~ 30 μm , 大禾株式会社提供。负载 β -成核剂的纳米 CaCO_3 (β -CC): 实验室自制。

1.2 碳酸钙填充 PP 复合材料的制备

β -CC、CC、WC 和 PP 混合均匀, 双螺杆挤出机 (Berstoff ZE25A) 熔融挤出, 水冷切粒。主机转速 250 r/min, 螺杆各段温度分别为 200/190/200/200/220/210/200 °C。

1.3 表征

采用美国 TA 公司 Q-10 型的差示扫描量热计测试样品的结晶与熔融行为。样品质量为 5 mg 左右, 在 N_2 保护下, 从室温快速升温至 220 °C, 恒温 5 min 消除热历史, 然后以 10 °C/min 降温至 50 °C 后, 再以 10 °C/min 升温至 220 °C。广角 X-射线衍射测试用日本 Rigaku 公司 D/Max-III A 型 X-射线 (粉末) 衍射仪, 测试条件为: 管电压 35 kV, 管电流 25 mA, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 以 4 (°)/min 的速率从 5° 扫到 40°, 步长是 0.02。根据 Turner-Jones 公式计算 β -晶的相对含量 K_β ^[15]

$$K_\beta = H_{300} / (H_{110} + H_{040} + H_{130} + H_{300}) \quad (1)$$

其中, H_{300} 为 β -晶 (300) 衍射峰的高度, H_{110} 、 H_{040} 和 H_{130} 分别为 α -晶的 3 个最强的衍射峰 (110)、(040) 和 (130) 的高度。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙填充 PP 复合材料的结晶行为与熔融特性

图 1 是 CC 和 WC 填充 PP 复合材料的结晶曲线。可见, 加入 CC 和 WC 明显提高 PP 结晶温度, 表明 CC 和 WC 对 PP 结晶具有强的异相成核作用,

但 PP 结晶温度不随 CaCO_3 用量增加而变化。CC 和 WC 填充 PP 复合材料熔融行为与纯 PP 相似 (图 2), 仅是 CC 和 WC 填充 PP 复合材料熔融峰温稍高于纯 PP, 归结于 PP 在高温下形成结构完善性高的结晶。但 CC 和 WC 对 PP 结晶晶型无影响, CC 和 WC 的异相成核作用只诱导 PP 形成 α -晶。

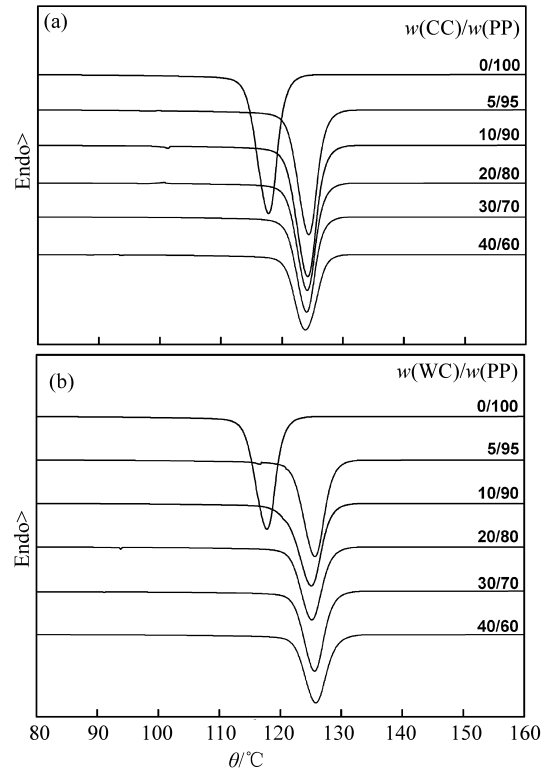


图 1 CC (a) 和 WC (b) 填充 PP 复合材料的 DSC 结晶曲线

Fig. 1 DSC crystallization curves of CC (a) and WC (b) filled PP composites

2.2 负载 β -成核剂 CC 填充 PP 复合材料的结晶行为与熔融特性

图 3 是负载 β -成核剂 CC (β -CC) 填充 PP 复合材料的结晶与熔融曲线, 数据见表 2。可见, β -CC 填充 PP 复合材料中 PP 结晶温度随着 β -CC 用量增加而提高, 表明 β -CC 对 PP 结晶的异相成核作用随着碳酸钙用量增加而提高, 与 CC 和 WC 填充 PP 有所不同。 β -CC 填充 PP 复合材料熔融行为完全不同于纯 PP 或 CC 和 WC 填充 PP 复合材料, 出现 3 个熔融峰。150 °C 附近的熔融峰为 β -晶的熔融, 2 个高温熔融峰分别归属于 α_1 -和 α_2 -晶的熔融。 β -晶熔融峰强明显高于 α -晶熔融峰强, 表明 β -CC 填充 PP 复合材料主要形成 β -晶。

XRD 曲线 (图 4) 也表明 β -CC 填充 PP 复合材

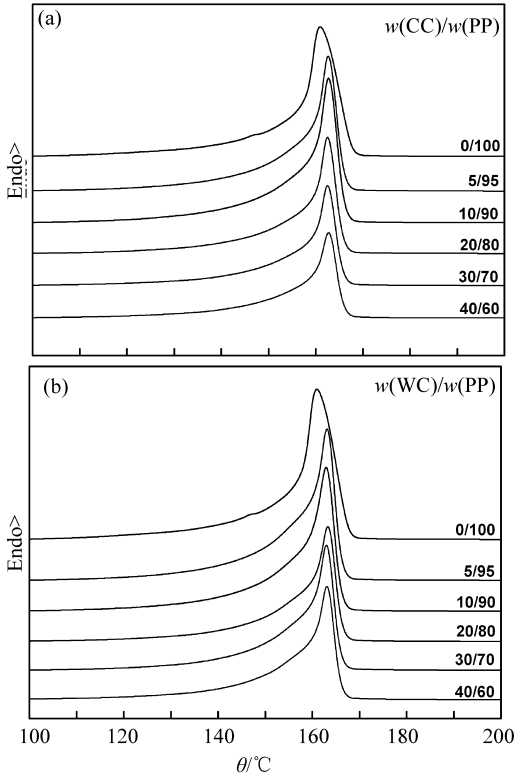


图 2 CC (a) 和 WC (b) 填充 PP 复合材料的 DSC 熔融曲线

Fig. 1 DSC melting curves of CC (a) and WC (b) filled PP composites

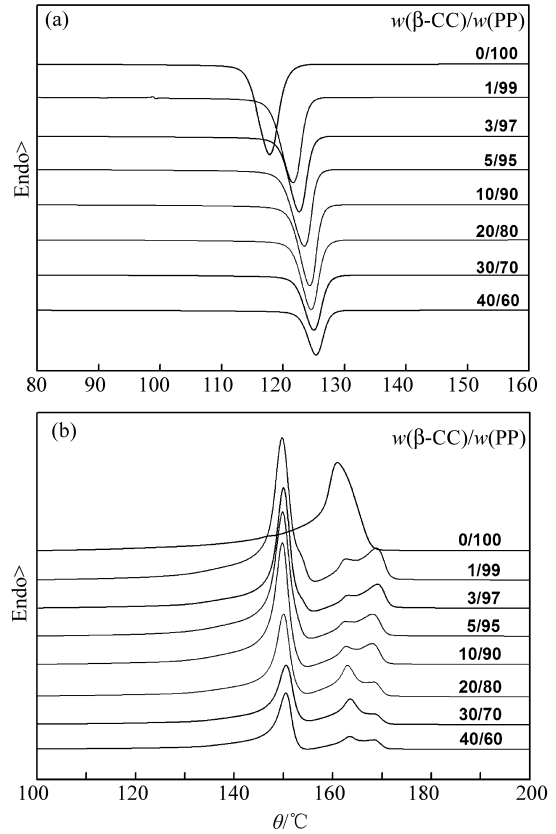


图 3 β -CC 填充 PP 复合材料的 DSC 结晶 (a) 和熔融 (b) 曲线

Fig. 3 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of β -CC filled PP composites

料主要形成 β -晶, 仅在 $2\theta = 16^\circ$ 出现 β (310) 衍射峰, 于 $2\theta = 14.1^\circ$ 、 16.9° 和 18.8° 无 α -晶的衍射峰。根据 Turner-Jones 公式计算 β -晶含量列于表 2。可见, 随着 β -CC 用量增加, β -晶含量提高, 当 β -CC 用量达到 40%, β -晶含量在 0.90 以上。然而, 同时加入 β -成核剂和碳酸钙的传统方法制备的碳酸钙填充 PP 复合材料, β -晶含量随着碳酸钙用量增加而降低。

2.3 β -CC/CC 填充 PP 复合材料的结晶行为与熔融特性

为证实传统方法制备碳酸钙填充 β -PP 复合材料中的 β -成核能力随着碳酸钙用量增加而降低, 本文研究了不同用量 CC 对 β -CC 填充 PP 复合材料结晶与熔融行为的影响。图 5 是百份 CC 填充 PP 中加入 1 份质量 β -CC (1 phr) 的 CC 填充 PP 复合材料的结晶与熔融曲线, 数据见表 3。可见, 加有 1 phr β -CC 的 CC 填充 PP 复合材料结晶温度与 β -CC 填充 PP 复合材料的基本相同, 随 CC 用量增加结晶温度提高。但与 CC 填充 PP 复合材料比较 (表 1), 加有 1 phr β -CC 的 CC 填充 PP 复合材料结晶温度有所下降。加有 β -CC 的 CC 填充 PP 复合材料的熔融行为也不同于 CC 填充 PP, 如 CC/PP/

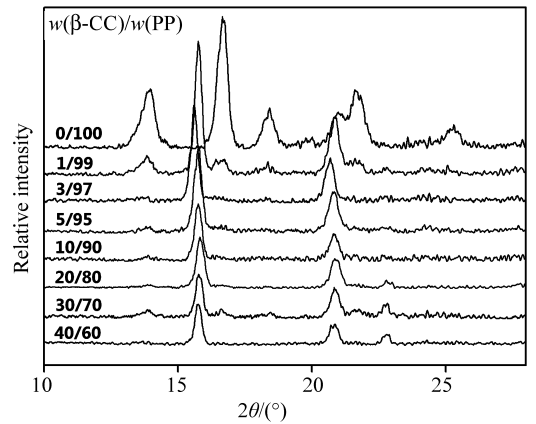


图 4 β -CC 填充 PP 复合材料的 XRD 曲线

Fig. 4 X-ray diffraction curves of β -CC filled PP composites

β -CC 中 $w(\text{CC})/w(\text{PP})/\beta\text{-CC} = 5/95/1$ 熔融行为与 β -CC 填充 PP 的相似, 可观察到 4 个熔融峰, 分别归属于 β_1 -、 β_2 -、 α_1 -与 α_2 -晶的熔融。 β -晶熔融峰强明显高于 α -晶熔融峰, 表明主要形成 β -晶。但从熔融曲线可以看出, 随着 CC 用量增加 β -晶熔融峰强降低, α -晶熔融峰强提高, β -含

量降低。从而证实在 β -成核 PP 中加入无机粒子, 难于制备高 β -晶含量的 PP 复合材料。

2.4 β -CC/WC 填充 PP 复合材料的结晶行为与熔融特性

图 6 是加有 1 phr β -CC 的 WC 填充 PP 复合材料

的结晶与熔融曲线, 相关数据见表 4。可见, WC 填充 PP 复合材料的结晶温度稍高于 CC 填充 PP 复合材料。加入 WC 对 β -CC 成核剂的 β -成核作用影响也较 CC 的大。当 $w(\text{WC})/w(\text{PP})$ 为 20/80 和 30/40, β -晶熔融峰强明显降低; $w(\text{CC})/w(\text{PP})=40/60$ 几

表 1 CC 和 WC 填充 PP 复合材料的 DSC 数据

Table 1 DSC analysis of CC and WC filled PP composites

$w(\text{CC})/w(\text{PP})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$w(\text{WC})/w(\text{PP})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$
0/100	117.8	105.1	161.0				
5/95	124.4	109.1	162.6	5/95	125.7	110.9	163.1
10/90	124.2	108.1	162.8	10/90	125.1	109.5	163.0
20/80	124.2	108.0	162.5	20/80	125.2	105.7	163.3
30/70	124.1	108.2	162.5	30/70	125.6	105.9	163.0
40/60	123.9	102.3	162.8	40/60	125.8	109.3	163.1

表 2 β -CC 填充 PP 复合材料的 DSC 数据和 β -晶含量

Table 2 DSC analysis and β -crystal contents of β -CC filled PP composites

$w(\beta\text{-CC})/w(\text{PP})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m^\beta/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\beta/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}^\alpha/^\circ\text{C}$	$T_{m2}^\alpha/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\alpha/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	K_β
0/100	117.8	105.1	-	-	161.0	-	105.3	-
1/99	121.6	94.8	148.9	86.3	161.6	168.0	24.8	0.76
3/97	122.6	95.0	149.0	93.9	161.9	168.0	25.3	0.88
5/95	123.5	95.7	149.8	92.7	162.2	168.1	22.0	0.90
10/90	124.3	96.6	149.8	91.6	162.2	168.0	24.6	0.88
20/80	124.6	104.3	150.0	89.8	163.0	168.5	20.1	0.92
30/70	125.0	103.2	150.5	71.6	163.6	168.5	34.2	0.90
40/60	125.4	102.1	150.5	79.9	163.5	168.6	25.8	0.90

表 3 CC/PP/ β -CC 复合材料的 DSC 数据和 β -晶含量

Table 3 DSC analysis and β -crystal contents of CC/PP/ β -CC composites

$w(\text{CC})/w(\text{PP})/\beta\text{-CC}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m^\beta/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\beta/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}^\alpha/^\circ\text{C}$	$T_{m2}^\alpha/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\alpha/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	K_β
0/100/0	117.8	105.1	-	-	161.0	-	105.3	-
5/95/1	121.1	94.2	148.8	73.0	161.8	168.0	27.4	0.74
10/90/1	121.8	97.7	148.7	62.8	161.9	168.0	40.0	0.62
20/80/1	122.4	103.7	149.1	50.9	162.3	-	54.5	0.49
30/70/1	122.8	102.2	148.6	47.2	162.0	-	57.1	0.46
40/60/1	123.0	98.4	148.8	45.3	162.3	-	56.8	0.46

表 4 WC/PP/ β -CC 复合材料的 DSC 数据和 β -晶含量

Table 4 DSC analysis and β -crystal contents of WC/PP/ β -CC composites

$w(\text{WC})/w(\text{PP})/\beta\text{-CC}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m^\beta/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\beta/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}^\alpha/^\circ\text{C}$	$T_{m2}^\alpha/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\alpha/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	K_β
0/100/0	117.8	105.1	-	-	160.3	-	112.6	-
5/95/1	122.4	98.6	148.8	67.4	162.6	168.2	37.0	0.66
10/90/1	122.8	98.8	148.8	55.2	162.3	-	49.6	0.54
20/80/1	123.5	104.3	148.7	45.7	162.1	-	61.1	0.44
30/70/1	124.4	99.3	149.4	30.9	162.6	-	70.7	0.31
40/60/1	124.4	100.8	149.3	28.1	162.7	-	72.7	0.29

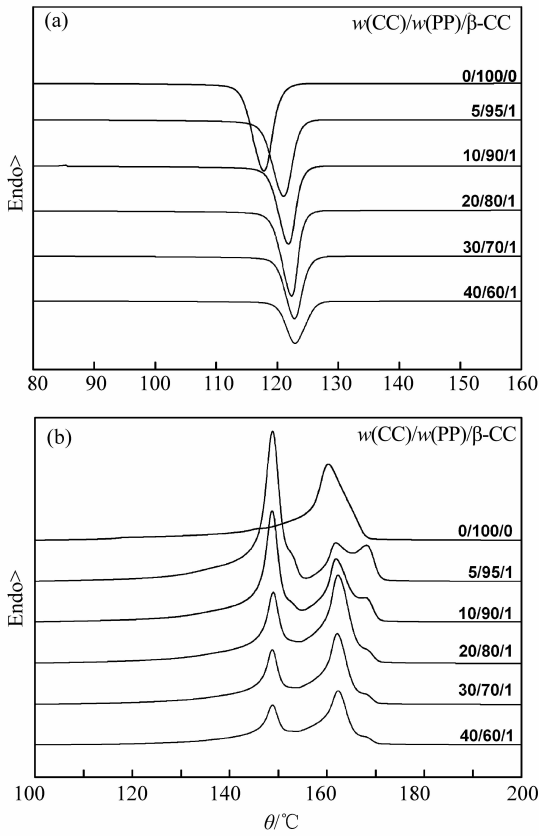


图 5 CC/PP/ β -CC 复合材料的 DSC 结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线

Fig. 5 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of CC/PP/ β -CC composites

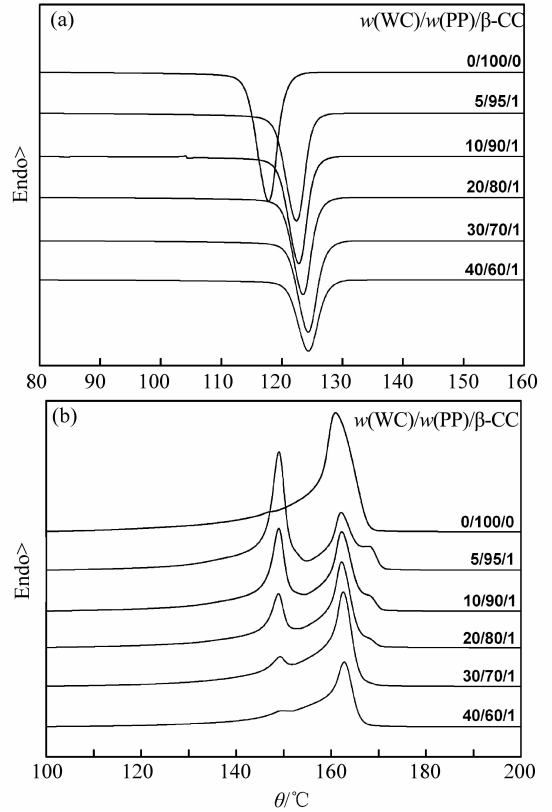


图 6 WC/PP/ β -CC 复合材料的 DSC 结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线

Fig. 6 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of WC/PP/ β -CC composites

乎无 β -晶熔融峰。从 XRD 曲线 (图 6) 计算的 β -晶含量也随着 WC 用量增加而降低。

3 结 论

1) 加入纳米碳酸钙 (CC) 和微米碳酸钙 (WC) 提高 PP 结晶温度, 负载 β -成核剂的纳米碳酸钙 (β -CC) 填充 PP 复合材料的结晶温度高于 CC 和 WC 填充 PP。

2) CC 和 WC 填充 PP 复合材料主要形成 α -晶, β -CC 填充 PP 复合材料主要形成 β -晶, 而且 β -CC 填充 PP 复合材料的 β -晶含量随 β -CC 用量增加而提高。

3) β -CC 填充 PP 复合材料的 β -晶含量随 CC 和 WC 用量增加而降低。

参考文献:

[1] CHAN C, WU J, LI J, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites [J]. Polymer, 2002, 43:

2981 - 2992.

[2] ZHANG J, HAN B, ZHOU N, et al. Preparation and characterization of nano/micro-calcium carbonate particles/polypropylene composites [J]. J Appl Polym Sci, 2011, 119: 3560 - 3565.

[3] AVELLA M, COSCO S, DI LORENZO ML, et al. Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating [J]. Eur Polym J, 2006, 42: 1548 - 1557.

[4] VARGA J. Beta-modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application [J]. J Macromol Sci phys, 2002, 41: 1121 - 1171.

[5] JACOBY P. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products [J]. Plast Add Compound, 2007, 9: 32 - 35.

[6] TJONG SC, X U S A. Non-isothermal crystallization kinetics of calcium carbonate-filled β -crystalline phase polypropylene composites [J]. Polym Int, 1997, 44: 95 - 103.

- [9] 王兴明, 黎泓波, 胡亚敏, 等. 苏木素与 DNA 相互作用的光谱研究[J]. 化学学报, 2007, 65(2): 140 - 146.
- [10] 李志成, 王兴明, 赵娜. 酪氨酸-铈(III)配合物与鲑鱼精 DNA 的作用机理[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(2): 142 - 147.
- [11] 欧亮龙, 王兴明. 茜素黄 R- γ 环糊精包合物与鲑鱼精 DNA 的作用机理[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2013, 52(1): 89 - 93.
- [12] LONG E C, BARTON J K. On demonstrating DNA intercalation acc[J]. Chem Res, 1990, 23: 271 - 273.
- [13] 黎泓波, 拓宏桂, 王兴明, 等. 光谱学研究血卟啉与鲑鱼精 DNA 的相互作用[J]. 光学学报, 2008, 28(10): 2015 - 2021.
- [14] HOWE G M, WU K C, BAUER W R. Binding of platinum and palladium metallointercalation reagents and antitumor drugs to closed and open DNAs[J]. Biochemistry, 1976, 15(19): 4339 - 4346.
- [15] 张黔玲, 刘剑洪, 任祥忠, 等. 新型双核配合物的形成及荧光性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(10): 1805 - 1810.
- [16] 李来生, 黄志兵, 王宇晓, 等. 荧光光谱法研究对二甲氨基苯-杯[8]芳烃与 DNA 相互作用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(7): 1088 - 1091.
- [17] ROSS D P, SABRAMANIAN S. Thermodynamics of protein association reaction-forced contributing to stability[J]. Biochemistry, 1981, 20: 3096 - 3102.
- [18] 王建红, 程鹏飞, 孙心齐, 等. *N*-(茄呢基嘧啶烷基) 蕙甲胺的合成及其与 DNA 作用的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(7): 1398 - 1402.

(上接第 85 页)

- [7] TJONG SC, LI RKY, CHEUNG T. Mechanical behavior of CaCO₃ particulate-filled β -crystalline phase polypropylene composites [J]. Polym Eng Sci, 1997, 37: 166 - 172.
- [8] LABOUR T, GAUTHIER C, SEGUELA R, et al. Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterization [J]. Polymer, 2001, 42: 7127 - 7135.
- [9] ZHANG Z, WANG C, MENG Y, et al. Synergistic effects of toughening of nano-CaCO₃ and toughness of β -polypropylene [J]. Composites Part A, 2012, 43: 189 - 197.
- [10] GAHLEITNER M, GREIN C, BERNREITNER K. Synergistic mechanical effects of calcite micro- and nanoparticles and β -nucleation in polypropylene copolymers [J]. Eur Polym J, 2012, 48: 49 - 59.
- [11] 章自寿, 杨竹根, 王春广, 等. 负载型 β -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.
- [12] ZHANG Z, WANG C, YANG Z, et al. Crystallization behaviors and melting characteristics of iPP nucleated by a novel supported β -nucleating agent [J]. Polymer, 2008, 49: 5137 - 5145.
- [13] ZHANG Z, TAO Y, YANG Z, et al. Preparation and characteristics of nano-CaCO₃ supported β -nucleating agent of polypropylene [J]. Eur Polym J, 2008, 44: 1955 - 1961.
- [14] ZHANG Z, CHEN C, WANG C, et al. A novel highly efficient β -nucleating agent for polypropylene using nano-CaCO₃ as support [J]. Polym Int, 2010, 59: 1199 - 1204.
- [15] TURNER-JONES A, AIZLEWOOD J, BECKETT D. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. Makromol Chem, 1964, 75: 134 - 158.