

AA 改性纳米 CaCO_3 /聚丙烯的结晶与熔融行为^{*}

黄珍珍, 林志丹, 蔡泽伟, 麦堪成

(中山大学化学与化学工程学院 //

聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 用双螺杆挤出机制备了丙烯酸 (AA) 改性纳米 CaCO_3 /PP 复合材料, 通过 DSC 研究改性纳米 CaCO_3 /PP 中 PP 的结晶与熔融行为。结果表明纳米 CaCO_3 对 PP 有异相成核作用, 加入纳米 CaCO_3 可使 PP 结晶温度提高, 对熔融峰温影响不大, 但能诱导 β -PP 晶的形成, 熔融曲线上出现双峰。随 AA 用量增加, PP 的结晶温度和 β -PP 熔融峰的强度都提高。DCP 存在下, 能进一步提高了 AA 改性纳米 CaCO_3 /PP 的结晶温度。

关键词: 聚丙烯 (PP); 纳米 CaCO_3 ; 结晶与熔融行为

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 06-0040-04

随着填料纳米化的发展, PP 基纳米复合材料成为研究热点, 其中对纳米 CaCO_3 /PP 复合材料的研究已有不少报道, 鉴于纳米 CaCO_3 粒子表面能高, 自身极易团聚, 往往需要用硬脂酸、有机偶联剂等进行表面处理, 或加入大分子相容剂制备纳米 CaCO_3 /PP^[1,2], 近年来, 有学者研究了反应性单体原位改性微米 CaCO_3 /PP^[3,4], 但用反应性单体改性纳米 CaCO_3 /PP 尚未见报道。采用反应性的极性小分子易于包覆在纳米 CaCO_3 表面, 通过熔融制备材料过程原位形成官能团化大分子相容剂, 工艺简单易行, 不仅可以促进纳米 CaCO_3 在 PP 基体中的分散, 而且能强化纳米粒子与基体界面黏结。本课题组系统地研究了这一技术在阻燃 PP 中的应用^[5-9]。

微米级 CaCO_3 /PP 复合材料的结晶行为已有许多报道, 研究表明 CaCO_3 的粒径、用量、表面处理以及 PP 的来源都可以影响复合材料的结晶和熔融行为。反应性单体对纳米 CaCO_3 /PP 结晶和熔融行为的影响尚未见报道。本文用双螺杆挤出机制备反应性单体丙烯酸 (AA) 改性纳米 CaCO_3 /PP, 通过 DSC 研究 AA 改性对纳米 CaCO_3 /PP 复合材料结晶与熔融行为的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯: CTS-700 粒料, 广州银珠聚丙烯有限公

司产品; 硬脂酸处理的纳米碳酸钙 (CaCO_3): 平均粒径 15~30 nm, BET 比表面积 37.19 m²/g, 广平化工实业有限公司产品; 反应性单体丙烯酸 (AA): 佛山化工实验厂产品, CP; 引发剂过氧化二异丙苯 (DCP): 中国上海化学试剂采购供应站联营企业中心化工厂产品, CP。

1.2 制备工艺

纳米 CaCO_3 和 PP 粒料在高速混合机混合过程中加入反应性单体、引发剂等, 混合物经双螺杆挤出机熔融挤出, 切粒; 挤出温度 180~220 °C, 螺杆转速 60 r/min。

1.3 DSC 分析

Perkin Elmer DSC 7 型差示扫描量热计, 在 N₂ 保护下, 快速升温至 220 °C, 停留 5 min, 以 10 °C/min 的速率降温至 50 °C 后, 再从 10 °C/min 升温至 220 °C。记录降温与第 2 次升温曲线及收集数据。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 /PP 的结晶与熔融行为

表 1 是一次挤出纯 PP 和质量含量为 5%、40% 的纳米 CaCO_3 /PP 的 DSC 结果, 可见加入纳米 CaCO_3 会影响 PP 的结晶行为。纳米 CaCO_3 质量分数为 5% 时, 样品的结晶温度比纯 PP 的低, 含量提高为 40% 时, 结晶温度高于纯 PP 的。纳米 CaCO_3 含量增大使 PP 结晶热有所增大。结晶峰半高宽 $\Delta T_c^{1/2}$ 与微晶尺

* 收稿日期: 2003-04-09

基金项目: 广东省自然科学基金团队研究资助项目 (20003038); 广东省自然科学基金团队研究重点资助项目 (021731); 广东省高校千百十工程人才培养基金资助项目 (Q02016); 广州市科技攻关资助项目 (Z3-D2011)

作者简介: 黄珍珍 (1978 年生), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 麦堪成, E-mail: cesmkc@zsu.edu.cn

表 1 PP 与纳米 CaCO₃/PP 的 DSC 结果¹⁾

Tab. 1 DSC data of PP and nano-CaCO₃/PP

$w(\text{PP})$ %	$w(\text{Nano-CaCO}_3)$ %	T_c^p ℃	T_c^n ℃	$\frac{\Delta H_c}{(\text{J}^\circ\text{g}^{-1})}$	T_c^i ℃	$\frac{\Delta T_c^{1/2}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{\Delta T}{^\circ\text{C}}$	T_m^p ℃	$\frac{\Delta H_m}{(\text{J}^\circ\text{g}^{-1})}$
100	0	118.1	121.9	98.9	127.9	4.0	35.9	163.8	96.2
95	5	116.5	120.2	99.5	126.6	3.8	35.8	162.4	92.8
60	40	119.5	122.7	106.7	130.0	3.2	33.2	163.2	101.8

1) T_c^p 为结晶峰温, T_c^n 为起始结晶温度, ΔH_c 为结晶热, T_c^i 为基线和结晶峰高温端交点温度, $\Delta T_c^{1/2}$ 为结晶峰半高宽, T_m^p 为熔融峰温, ΔH_m 为熔融热, ΔT 为 $T_m^p - T_c^i$

寸分布有关, 其值越大尺寸分布越宽, 随着 CaCO₃ 的加入, $\Delta T_c^{1/2}$ 逐渐减小, 说明纳米 CaCO₃ 的加入减小了 PP 中的微晶尺寸分布。 ΔT 为过冷度, 值越小说明结晶速率越快, 当纳米 CaCO₃ 质量分数为 40% 时, ΔT 小于纯 PP 的, 即加快了结晶速率^[9]。

本文采用的纳米 CaCO₃ 表面经硬脂酸处理, 当纳米 CaCO₃ 含量较低时, 对 PP 熔体黏度影响不大, 挤出机内的摩擦与剪切难以祛除包覆在 CaCO₃ 表面的处理剂, 而 CaCO₃ 表面的处理剂会减小了 CaCO₃ 对 PP 的界面诱导异相成核作用, 从而阻碍 PP 的快速结晶^[11]。大量 CaCO₃ 存在下, 会使 PP 熔体黏度增加, CaCO₃ 粒子间的接触几率与摩擦力增大, 从而导致包覆在 CaCO₃ 表面的硬脂酸剥离, CaCO₃ 表面裸露出来, 起到异相成核作用, 使 PP 结晶温度提高。

加入纳米 CaCO₃ 对 PP 的熔融温度影响不大, 不过对熔融峰形有明显影响 (图 1), 纯 PP 单一熔融峰, 纳米 CaCO₃/PP 在主熔融峰低温区出现小熔融峰。有文献报道纳米 CaCO₃ 有诱导 PP 形成 β 晶的作用, 在 150 °C 附近出现 β 晶熔融峰^[1,2]。

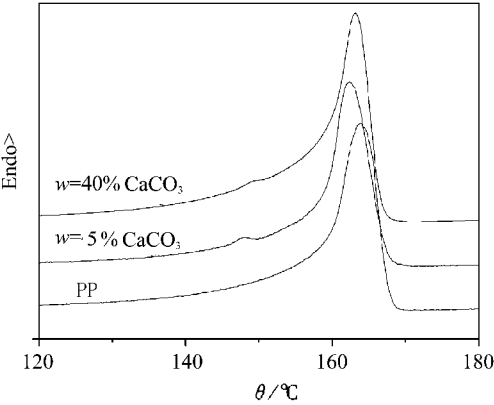


图 1 PP 与纳米 CaCO₃/PP 的 DSC 二次升温曲线
Fig 1 DSC second heating curves of PP and nano-CaCO₃/PP composites

2.2 AA 改性 CaCO₃/PP 的结晶与熔融行为

表 2 是 AA 改性纳米 CaCO₃/PP 的 DSC 数据。虽然少量 AA 使 PP 结晶温度降低, 但随 AA 用量增加, T_c^p 和 T_c^n 逐步提高, 甚至比纯 PP 的高。测得纳米 CaCO₃ 的 BET 比表面积为 37.19 m²/g, 假设 AA 中 COOH 垂直朝向 CaCO₃ 与其形成丙烯酸盐, 那么每个 AA 分子占据 CaCO₃ 表面面积约 0.2 nm^[3], 若要在 CaCO₃ 表面形成单分子层, 可以计算出每克 CaCO₃ 需要 0.31 mmol AA, 合 2.2 phf AA (phf 指相对于 100 份纳米 CaCO₃ 的用量), 即 2 phf AA 用量不足以在 CaCO₃ 表面形成单分子包覆层, 部分包覆 CaCO₃ 的情况下, 会减弱纳米 CaCO₃ 的成核作用, 从而降低结晶温度^[11]。文献报导, 用 AA 包覆 CaCO₃, 将会形成两种 Ca (AA)₂, 一种是以化学作用方式和 CaCO₃ 结合在一起, 另一种是以游离方式存在体系中, 随着 AA 用量增加, 超过单分子层后, 过量 AA 与 CaCO₃ 形成 Ca (AA)₂ 中的游离部分在基体中可起到成核剂作用, 使结晶温度提高^[4]。AA 的用量对结晶热没有影响。

AA 改性后结晶峰半高宽 $\Delta T_c^{1/2}$ 比改性前要大, 且大于纯 PP 的, 说明 AA 改性增大了 PP 中的微晶尺寸分布。随着 AA 用量增加, 过冷度 ΔT 减小, 说明使结晶速率逐渐加快。

AA 的加入及其用量对熔融峰温基本没有影响 (图 2), 不过随着 AA 用量增大, 148 ~ 150 °C 出现的小熔融峰强度增大, 低温区面积较大, 可能是提高了 PP 形成 β 晶的能力。

2.3 DCP 作用下, AA 改性 CaCO₃/PP 的结晶与熔融行为

表 3 是在 DCP 存在下 AA 改性纳米 CaCO₃/PP 的 DSC 结果。与表 2 比较可见, 在 DCP 存在下, 改性样品的结晶峰温明显高于无 DCP 的。认为在 DCP 存在下, 引发 AA 更易与 PP 发生接枝反应原位形成 PP-g-AA, 处于纳米 CaCO₃ 与 PP 界面, 起到成核剂作用, 使 PP 结晶峰温提高^[9]。不过随 AA 用量增

大, 结晶峰温减小, 可能由于 DCP 存在下, PP 大分子链上的接枝点增多, 接枝链增长, 与 PP 基体发生物理纠缠, 降低 PP 主链的规整性, 影响其结晶。

表 2 PP 与 AA 改性纳米CaCO₃/PP 的 DSC 结果¹⁾

Tab. 2 DSC data of PP and nano-CaCO₃/PP modified with AA

w (PP) %	w (Nano-CaCO ₃) %	AA phf	T_c^p °C	T_c^{on} °C	$\frac{\Delta H_c}{(J^{\circ}g^{-1})}$	T_c^i °C	$\frac{\Delta T_c^{1/2}}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T}{^{\circ}C}$	T_m^p °C	$\frac{\Delta H_m}{(J^{\circ}g^{-1})}$
100	0	0	118.1	121.9	98.9	127.9	4.0	35.9	163.8	96.2
60	40	0	119.5	122.7	106.7	130.0	3.2	33.2	163.2	101.8
60	40	2	117.2	121.3	101.7	126.3	4.1	36.9	163.2	92.5
60	40	4	118.9	124.0	101.7	128.6	4.8	34.6	163.2	97.1
60	40	6	119.4	124.1	101.7	130.5	4.4	32.7	163.2	91.9

1) T_c^p 为结晶峰温, T_c^{on} 为起始结晶温度, ΔH_c 为结晶热, T_c^i 为基线和结晶峰高温端交点温度, $\Delta T_c^{1/2}$ 为结晶峰半高宽, T_m^p 为熔融峰温, ΔH_m 为熔融热, ΔT 为 $T_m^p - T_c^i$

表 3 PP 与 DCP 存在下 AA 改性纳米CaCO₃/PP 的 DSC 结果

Tab. 3 DSC data of PP and nano-CaCO₃/PP modified with AA in presence of DCP

w (PP) %	w (Nano-CaCO ₃) %	AA phf	T_c^p °C	T_c^{on} °C	$\frac{\Delta H_c}{(J^{\circ}g^{-1})}$	T_c^i °C	$\frac{\Delta T_c^{1/2}}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T}{^{\circ}C}$	T_m^p °C	$\frac{\Delta H_m}{(J^{\circ}g^{-1})}$
100	0	0	118.1	121.9	98.9	127.9	4.0	35.9	163.8	96.2
60	40	0	119.5	122.7	106.7	130.0	3.2	33.2	163.2	101.8
60	40	2	127.7	131.6	105.2	137.4	4.9	26.2	163.6	99.8
60	40	4	126.2	130.2	92.0	136.1	4.3	27.3	163.4	86.2
60	40	6	124.8	129.4	98.0	136.2	4.4	27.3	163.5	93.5

另外可见, DCP 存在下, AA 改性后结晶峰半高宽 $\Delta T_c^{1/2}$ 大于纯 PP 的, 说明 PP 的微晶尺寸分布增大。加有 DCP 时, 可使过冷度 ΔT 进一步减小, 加快结晶速率。

DCP 存在下, AA 的加入及其用量对熔融峰温基本没有影响 (图 3), 随着 AA 用量增大, 148 ~ 150 °C 出现的小熔融峰强度增大, 低温区面积较大, 可能归因于 β -PP 晶的形成能力提高。

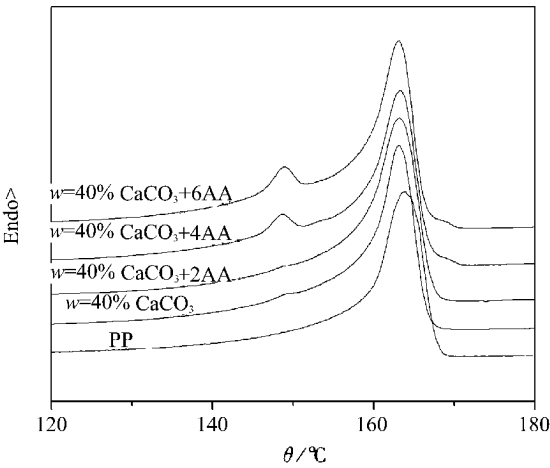


图 2 PP 与 AA 改性纳米CaCO₃/PP 的 DSC 二次升温曲线

Fig. 2 DSC second heating curves of PP and nano-CaCO₃/PP composites modified with AA

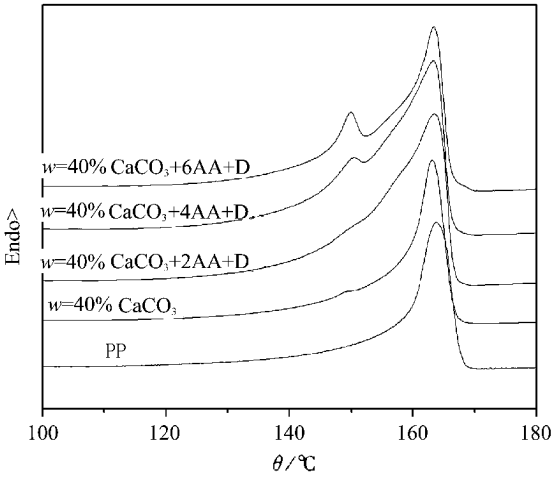


图 3 DCP 存在下 PP 与 AA 改性纳米CaCO₃/PP 的 DSC 二次升温曲线

Fig. 3 DSC second heating curves of PP and nano-CaCO₃/PP composites modified with AA in presence of DCP

3 结 论

综上所述, 纳米 CaCO_3 对 PP 有异相成核作用, 可使 PP 结晶温度提高, 结晶速率加快。纳米 CaCO_3 的加入对熔融峰温影响不大, 但能诱导 β -PP 晶的形成, 在熔融曲线上出现双峰。AA 的用量超过单分子包覆时, 对纳米 CaCO_3 /PP 中 PP 结晶具有协同作用, 随 AA 用量增加, PP 的结晶温度和 β -PP 熔融峰的强度都提高。DCP 存在下, 能进一步提高了 AA 改性纳米 CaCO_3 /PP 的结晶温度。

参考文献:

- [1] 任显诚, 白兰英, 王贵恒. 纳米级 CaCO_3 粒子增韧增强聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 2000, 14(1): 23—25.
- [2] CHAN C M, WU J S, Li J X, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43: 2981—2992.
- [3] TABTIANG A, VENABLES R. The performance of selected unsaturated coatings for calcium carbonate filler in polypropylene[J]. Eur Polym J, 2000, 36: 137—148.
- [4] TABTIANG A, VENABLES R. Effect of coagent in reactive surface treatment for calcium carbonate filler in polypropylene[J]. Plast Rub Compos, 1999, 28: 11—19.
- [5] MAI K, LI Z, ZENG H. Physical properties of PP-g-AA prepared by melt extrusion and its effects on mechanical properties of PP[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2609—2616.
- [6] MAI K, LI Z, Qiu Y, ZENG H. Physical and mechanical properties of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP composites modified by *in situ* functionalized polypropylene[J]. J Appl Polym, 2002, 83: 2850—2857.
- [7] MAI K, LI Z, ZENG H. Thermal properties and flame retardance of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /polypropylene composites modified by polypropylene grafting with acrylic acid[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 2679—2686.
- [8] 麦堪成, 李政军, 曾汉民. 熔融挤出制备官能团化 FPP 的物性及其对 PP 力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 143—146.
- [9] 麦堪成, 裴翌昕, 林志丹. 官能团化聚丙烯对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /PP 力学性能的影响[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2002, 41(5): 45—49.
- [10] 杨军, 刘万军, 陈广新, 等. 超细 CaCO_3 的粒子尺寸对 PP 结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2001(3): 383—385.
- [11] MITSUISHI K, UENO S, KODAMA S, et al. Crystallization behavior of polypropylene filled with surface modified calcium carbonate[J]. J Appl Polym Sci, 1991, 43: 2043—2049.

Crystallization and Melting Behavior of Nano- CaCO_3 /Polypropylene Modified by Reactive Monomer

HUANG Zhen zhen, LIN Zhi dan, CAI Ze wei, MAI Kan cheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering //Key Laboratory for Polymeric Composites and Functional Materials of the Ministry of Education, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The nano- CaCO_3 /polypropylene composites modified by acrylic acid (AA) monomer with or without dicumyl peroxide (DCP) were prepared by using a twin screw extruder. The crystallization and melting behavior of polypropylene in the nano- CaCO_3 /polypropylene composites were investigated using DSC. The results indicated that the addition of nano- CaCO_3 increased the crystallization temperature of PP due to the heterogeneous nucleation effect of nano CaCO_3 , and induced the crystallization of PP β crystals as indicated by double peaks in the melting curves, and had little effect on the melting temperatures. For the nano CaCO_3 /polypropylene modified by AA without initiator, the crystallization temperature of polypropylene and the intensity of β crystallization increased when the content of AA increased. In the presence of DCP, the addition of AA could further increase the crystallization temperature of PP in the composites than those without the initiator.

Key words: polypropylene; nano- CaCO_3 ; crystallization and melting behavior