

改性纳米碳酸钙-聚丙烯复合材料的结构与性能研究*

李良钊¹ 张秀芹¹ 罗发亮^{1,2} 赵莹¹ 王笃金^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 工程塑料院重点实验室 北京 100190)

(² 宁夏能源化工自治区重点实验室 宁夏大学 银川 750021)

摘 要 制备了硬脂酸钙包覆的纳米碳酸钙 (CaSt-nano-CaCO₃), 并采用熔融共混的方法制备出 iPP/CaSt-nano-CaCO₃ 和 iPP/nano-CaCO₃ 复合材料. 与纯 iPP 相比, 复合材料的弯曲强度和弯曲模量随着 CaCO₃ 粒子含量的增加而提高, 冲击性能也得到改善. 相对于 iPP/nano-CaCO₃, iPP/CaSt-nano-CaCO₃ 复合材料的冲击强度略有改善, 而弯曲强度和弯曲模量明显提高. 偏光显微镜和示差扫描量热研究表明, 随着 CaSt-nano-CaCO₃ 含量增大, 复合材料的结晶温度升高, 成核性能增大, 但其结晶温度低于同等粒子含量的 iPP/nano-CaCO₃ 复合材料, 即 CaSt-nano-CaCO₃ 对 iPP 结晶的成核作用弱于 nano-CaCO₃, 表明 CaSt 的引入降低了 CaCO₃ 的成核活性. 广角 X 射线衍射试验研究表明引入改性与未改性纳米碳酸钙后复合材料均未出现 β 晶型. 熔体流动速率测试表明, 相比于 iPP/nano-CaCO₃, 硬脂酸钙的存在改善了复合材料的加工流动性能.

关键词 硬脂酸钙, 纳米碳酸钙, 聚丙烯复合材料, 结晶, 力学性能

等规聚丙烯 (iPP) 是常用的半结晶性热塑性塑料, 由于其成型收缩率较高、低抗冲性能和模量较低, 使用时一般需要进行改性. 碳酸钙 (CaCO₃) 常用于聚丙烯的共混改性, 以达到降低成本、提高力学性能的目的^[1~3]. 由于未改性的纳米碳酸钙 (nano-CaCO₃) 比表面积大、表面能高, 而且粒子表面含有丰富的极性基团, 易发生团聚, 与 iPP 相容性不佳, 直接共混后材料易发生应力开裂. 对 nano-CaCO₃ 进行表面改性是改善材料性能常用的方法. 通过表面改性使 CaCO₃ 由亲水变为疏水, 可降低其与 iPP 的极性差异, 增加两组分相容性, 减少粒子团聚, 进而减少 iPP 复合材料中大量粒子团聚导致应力集中的缺陷. 常见的 CaCO₃ 改性剂集中在铝酸酯、聚丙烯酸、硬脂酸等^[4~7], 目前文献中较少见硬脂酸钙 (CaSt) 改性 nano-CaCO₃ 填充 iPP 的报道. CaSt 是聚合物加工中常用的脱模剂, 具有疏水、脱模润滑作用, 在加工过程中, 能抑制氧化自由基的产生, 起到抗老化、消除树脂中残留催化剂的作用^[8,9].

本文尝试采用 CaSt 改性 nano-CaCO₃, 研究了 CaSt-nano-CaCO₃ 填充 iPP 后, 复合材料的力学、结晶和流动性能的变化, 为聚丙烯复合材料的高性能化提供一种新途径.

1 实验部分

1.1 试剂

聚丙烯 (S1003) 由中石化燕山分公司提供; 硬脂酸钙 (CaSt) 为粉末状 (Alfa Aesar); 未改性的 nano-CaCO₃ 由北京新陆博澳纳米科技有限公司生产, 粒径在 40 ~ 60 nm 之间.

1.2 CaSt-nano-CaCO₃ 的制备

将 nano-CaCO₃ 在烘箱中烘干, 除去水分, 在高速粉碎机 (YS-04, 北京燕山正德机械设备有限公司) 中粉碎 3 ~ 5 min, 然后过 500 目网筛. 将烘干的每 100 重量份 nano-CaCO₃ 粉末与约 3 重量份 CaSt 混合, 在低速搅拌状态下混合 3 ~ 5 min, 然后在 100℃ 和 3000 r/min 的转速下, 在高搅机 (SHR-5A, 张家港市飞马机械厂) 中搅拌 10 min, 降至室温, 得到 CaSt-nano-CaCO₃ 粉末.

1.3 iPP/CaCO₃ 复合材料的制备

将 iPP 和 nano-CaCO₃ 或 CaSt-nano-CaCO₃ 在室温下使用搅拌器混合均匀, 然后在 HAKKE RC-90 转矩流变仪下熔融共混, 螺杆直径 20 ~ 30.8 mm, 螺杆长度为 300 mm, 机筒温度 190 ~ 210℃, 螺杆转速 60 r/min. 挤出的样条经水浴冷却、切粒、干燥, 得到粒状复合材料.

* 2010-11-16 收稿, 2010-12-21 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50925313) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: djwang@iccas.ac.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10334

1.4 测试与表征

1.4.1 活化指数与接触角测定

活化指数是衡量粒子改性程度的依据,活化指数测量公式如下:

$$\text{活化指数}(\%) = \frac{\text{浮于水面碳酸钙的质量}}{\text{碳酸钙的总质量}} \times 100 \quad (1)$$

将改性的 CaCO_3 粉末置于水中,浮于水面的 CaCO_3 表明粒子表面已被改性, CaCO_3 粒子已经由亲水变为疏水. 称取浮于水面的 CaCO_3 质量,经计算可得活化指数. 为了验证改性效果,将改性后的 CaCO_3 进行了活化指数测定, CaCO_3 几乎完全浮于水面(活化指数接近 100%),表明 CaCO_3 表面基本包覆 CaSt,与文献报道的干法改性 CaCO_3 活化指数相近^[10]. 碳酸钙粒子接触角测定在德国 Data Physics SCA-20 接触角测定仪上完成. 以 2 μL 水滴测定接触角数值,未改性纳米碳酸钙接触角是 0° ,硬脂酸钙改性纳米碳酸钙接触角是 111° ,证实改性后粒子已由亲水粒子转变成疏水粒子.

1.4.2 扫描电镜观察(SEM)

挤出样条在液氮中淬断,淬断面真空镀金后在 JEOL JSM-6700F 型扫描电镜上观察表面形貌,加速电压 5 kV.

1.4.3 力学性能

按照 ASTM 标准,采用广东伊之密精密机械有限公司的 UN120A 注塑机制备力学性能测试的标准样条. 长径比 $L/D = 26$,喂料区到模口区温度顺序依次是 200°C 、 210°C 、 210°C 和 200°C . 冲击样条采用 ASTM-D256 标准,弯曲样条采用 ASTM-D790 标准. 测试之前样条在 23°C 条件下放置 48 h 以上以消除内应力,每组试验试样不低于 5 个. 弯曲测试在 Instron 3365 万能材料试验机上进行,弯曲实验为三点弯曲模式,横梁速度为 2 mm/min. 冲击为 Izod 缺口冲击试验. 试验结果取 5 个样品的平均值.

1.4.4 示差扫描量热法(DSC)

示差扫描量热法在 Pekin-Elmer Calorimeter DSC-7 上进行,以钢为标准样品校准温度,称取 4 ~ 5 mg 样品,升温到 210°C ,恒温 5 min 消除热历史,再以 10 K/min 速率降温至 50°C ,记录样品升降温过程中的热流曲线. 整个过程在氮气气氛下进行.

1.4.5 偏光显微镜观察(POM)

偏光显微镜测试样品的制备:用硫化压膜机

(锡华有限公司)将样品热压成 20 ~ 30 μm 的薄膜,压力为 10 MPa,温度 210°C . 然后在配备热台(LINKAM THMS600)的偏光显微镜(OLYMPUS-BX51)上观察.

样品的非等温结晶:放置样品于热台中升温至 210°C ,保持 5 min 消除热历史,以 10 K/min 降温至 50°C .

1.4.6 广角 X 射线衍射(WAXD)

WAXD 测试在日本理学 Rigaku D/max 2400 型 X 射线衍射仪上进行,步长 0.02° , Cu $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 100 mA.

1.4.7 熔体流动速率(MFR)的测定

MFR 在 HAAKE-SWO (Meltfixer) 熔融指数仪上测定,测试温度 230°C ,载荷 2.16 kg.

2 结果与讨论

2.1 iPP/CaCO₃ 复合材料的形貌

纳米粒子在聚合物基体中分散的程度及其与聚合物基体的相容性,直接决定其对聚合物性能改善的程度. 图 1 显示了不同含量的改性与未改性 nano- CaCO_3 与 iPP 复合材料的淬断面的形貌. 与同等含量 nano- CaCO_3 (图 1(c), 1(d)) 相比, CaSt-nano- CaCO_3 由于表面疏水性增大,改善了 nano- CaCO_3 粒子在 iPP 中的分散,在 iPP 基体中没有出现较大的粒子团聚(图 1(a), 1(b)). CaSt-nano- CaCO_3 粒子在 iPP 中团聚的降低减少了基体受力时出现应力集中的机会,能有效地发挥纳米粒子的增强增韧作用,从而改善复合材料的性能. 而 nano- CaCO_3 在 iPP 基体中易形成团聚体(图 1(c), 1(d)),导致材料在使用过程中易形成缺陷,降低其力学性能.

2.2 iPP/CaCO₃ 复合材料的力学性能

弯曲模量与弯曲强度是表征材料刚性的重要参数. 从图 2(a, b) 可看出,复合材料的弯曲模量与弯曲强度都随着 CaCO_3 含量增加而升高,其中 CaSt-nano- CaCO_3 对材料的弯曲模量与弯曲强度的提高更为明显. 这是由于 CaSt-nano- CaCO_3 粒子在 iPP 基体中具有较好的分散以及两者之间较好的相容界面的缘故.

从图 2(c) 可以看出,随着粒子含量增大,材料的断裂伸长率降低,未改性粒子复合材料中粒子与基体结合作用差,断裂伸长率下降较快,而硬脂酸钙改性粒子复合材料的断裂伸长性能优于未改性材料.

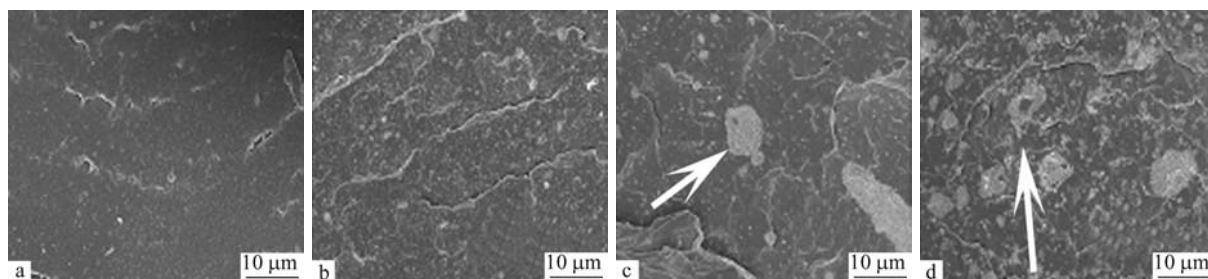


Fig. 1 SEM micrographs of cryofracture surfaces of *iPP*/ CaCO_3 composites

a) 5 wt% CaSt-nano-CaCO_3 ; b) 10 wt% CaSt-nano-CaCO_3 ; c) 5 wt% nano-CaCO_3 ; d) 10 wt% nano-CaCO_3

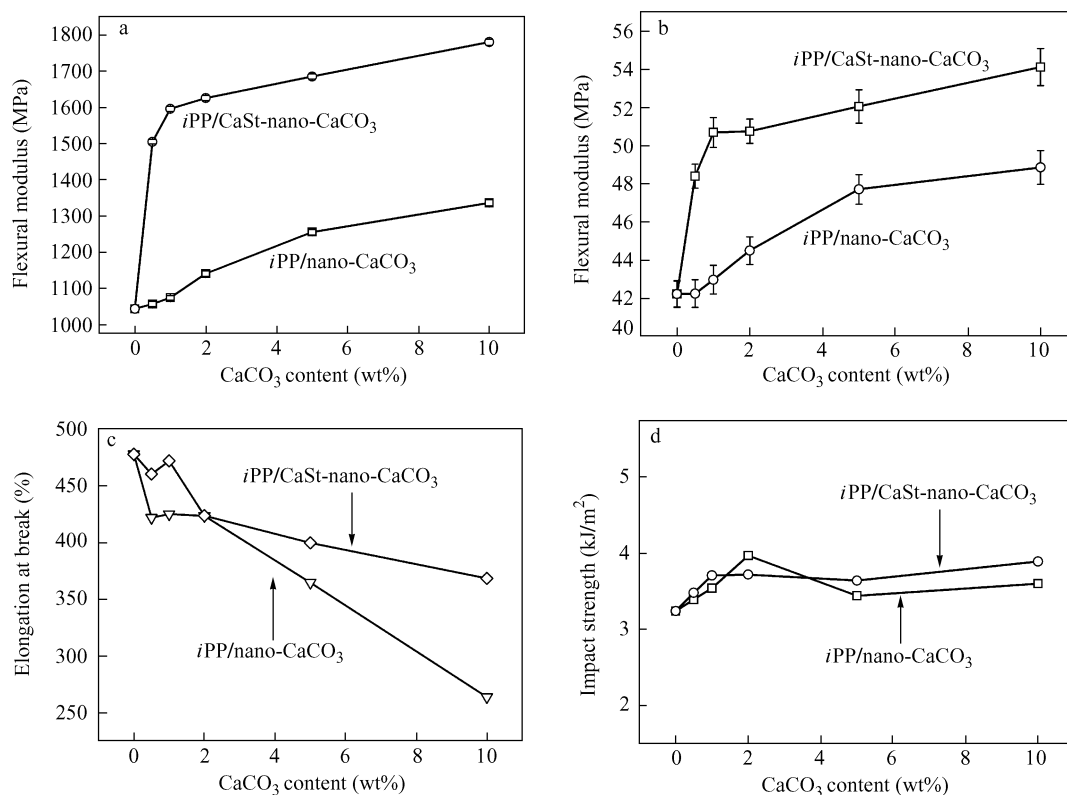


Fig. 2 Mechanical behavior of *iPP*/ CaSt-nano-CaCO_3 and *iPP/nano-CaCO}_3 composites as a function of CaCO_3 content*

a) Flexural modulus; b) Flexural strength; c) Elongation at break; d) Impact strength

从图 2(d) 可以看出, *iPP/nano-CaCO}_3* 复合材料的冲击强度与 *iPP/CaSt-nano-CaCO}_3* 复合材料相近, 而与纯 *iPP* 相比, 两类 *iPP* 复合材料的缺口冲击强度均提高百分之二十以上, 这与文献报道改性 CaCO_3 对 *iPP* 冲击强度的提高程度类似^[4,5]. 由于 nano-CaCO_3 在 *iPP* 基体中的分散都存在一定程度团聚, 限制了复合材料冲击性能的大幅度提高.

碳酸钙粒子的表面改性导致其在 *iPP* 基体中的分散性提高, 与基体相容性增加, 根据刚性粒子增韧聚合物的渗逾理论^[11], 粒子间距小于临界距离时, 粒子周围的基质韧带层会产生屈服, 阻碍裂

缝发展, 其力学性能会得到提高. 因此, 当无机粒子含量达到 5% 以上时, *iPP/CaSt-nano-CaCO}_3* 复合材料的冲击性能比 *iPP/nano-CaCO}_3* 得到更大的提高.

2.3 *iPP/CaCO}_3* 复合材料的结晶行为

聚丙烯是半结晶聚合物, 其结晶性能对其力学性能有着显著影响. 因此, 为了进一步探明不同表面特性的 nano-CaCO_3 对 *iPP* 力学性能影响的原因, 研究复合物中 *iPP* 的结晶行为就显得十分必要.

Zhang^[12] 等研究发现非离子改性剂与 CaCO_3 共同引入 *iPP* 基体中可以提高 nano-CaCO_3 对 *iPP*

结晶的异相成核作用,但也有报道硬脂酸表面处理降低了 nano-CaCO₃ 对 iPP 结晶的异相成核作用^[5]. 我们通过 DSC 观察了 iPP/CaSt-nano-CaCO₃ 复合材料的结晶行为,如图 3 所示. 随着 CaSt-nano-CaCO₃ 含量增加,材料的热结晶温度提高,这表明 CaSt-nano-CaCO₃ 对 iPP 的结晶起到异相成核作用. 但是与同等纳米粒子含量(10 wt%)的 iPP/nano-CaCO₃ 复合材料的结晶温度(132℃)相比,iPP/CaSt-nano-CaCO₃ 复合材料中 iPP 的结晶温度降低了 9℃,表明 CaSt 的存在明显减弱了 nano-CaCO₃ 对 iPP 结晶的成核作用. 上述结果表明,CaSt 表面改性增加粒子与基体相容性,导致其成核能力减弱,虽然较好分散性是增加成核作用的因素,可较好相容性对成核作用降低作用大于分散性改善对成核作用的增加作用. 结晶度数据(表 1)显示添加 CaCO₃ 粒子后,材料的结晶度有轻微增加,但其增加程度不是很明显,推测结晶度的轻微提高对材料力学性能改善起到促进作用.

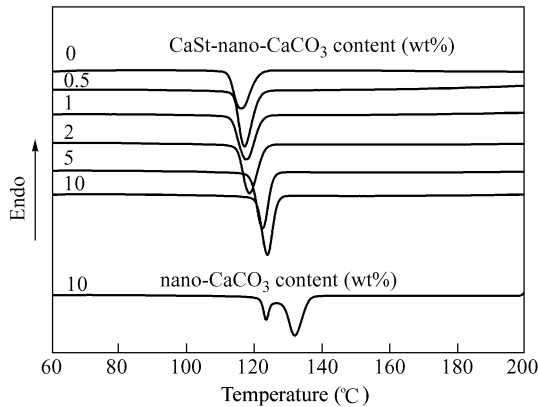


Fig. 3 DSC cooling curves of iPP/CaCO₃ composites with different concentrations of nano-CaCO₃ or CaSt-nano-CaCO₃

Table 1 Crystallization enthalpy and crystallinity of iPP/CaSt-nano-CaCO₃ and iPP/nano-CaCO₃ composites

CaCO ₃ content (wt%)	0	0.5 ^a	1 ^a	2 ^a	5 ^a	10 ^a	10 ^b
ΔH (J/g)	96.2	97.3	101.2	103.6	100.1	99.5	102.8
X (%)	46.0	46.6	48.4	49.5	47.9	47.6	49.2

ΔH : crystallization enthalpy; X: crystallinity;

^a CaSt-nano-CaCO₃; ^b nano-CaCO₃

半结晶性聚合物的力学性能与其晶型和结晶形态密切相关. 一般来说,iPP 的 β 晶型比 α 晶型具有较高的抗冲击性能. 广角 X 射线衍射(WAXD)证实 iPP/ CaSt-nano-CaCO₃ 复合材料未

出现 β 晶(图 4). 图 5 是 iPP 和 iPP/CaCO₃ 复合材料的偏光显微镜图,亦未观察到 β 晶,这与文献报道改性剂的加入会诱导 iPP 产生 β 晶不同^[13,14]. 所以 CaSt-nano-CaCO₃ 的加入对 iPP 材料的冲击强度提高不明显,仅对 iPP 起到小幅度增韧的效果.

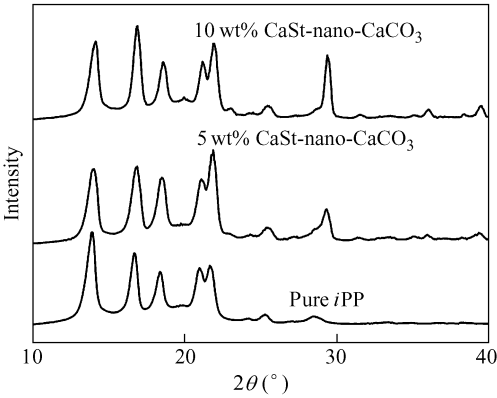


Fig. 4 WAXD profiles of pure iPP and iPP/CaSt-nano-CaCO₃ composites

对于高分子材料来说,除了晶型之外,球晶的尺寸也是影响材料力学性能的重要因素. 纯 iPP (图 5(a)) 球晶尺寸较大,球晶之间的界面相互作用较弱,外力作用下球晶之间易产生滑移破裂,容易导致材料发生脆性断裂. 图 5(b,c,d) 显示随着 nano-CaCO₃ 和 CaSt-nano-CaCO₃ 的含量增加,球晶明显细化,且数目增多. 在相同粒子含量的条件下 iPP/ CaSt-nano-CaCO₃ (图 5(d)) 复合材料中 iPP 的球晶尺寸较大,表明粒子成核性减弱. 通常来说,聚合物中尺寸较小的球晶则有利于韧性的提高. 晶粒尺寸变小,完善程度降低,能促进基体发生屈服变形^[15-17]. 复合材料冲击韧性的提高可部分归因于碳酸钙的引入造成球晶的细化,球晶间不易滑移破裂所致. CaSt-nano-CaCO₃ 粒子在 iPP 中分散性提高,应力缺陷区减少,有利于提高复合材料的冲击性能. 但是由于球晶的尺寸大于 iPP/nano-CaCO₃ 复合物中 iPP 的球晶,导致 iPP/CaSt-nano-CaCO₃ 复合材料的冲击性能与 iPP/nano-CaCO₃ 相近.

2.4 iPP/CaCO₃ 复合材料的熔体流动性能

图 6 的结果显示改性或未改性 nano-CaCO₃ 粒子的加入均导致 iPP 复合材料熔体流动速率降低,零切黏度提高,且 nano-CaCO₃ 填充 iPP 体系的熔融指数下降较大. 可能是由于 nano-CaCO₃ 的加入限制了 iPP 分子链自由运动,随着 nano-

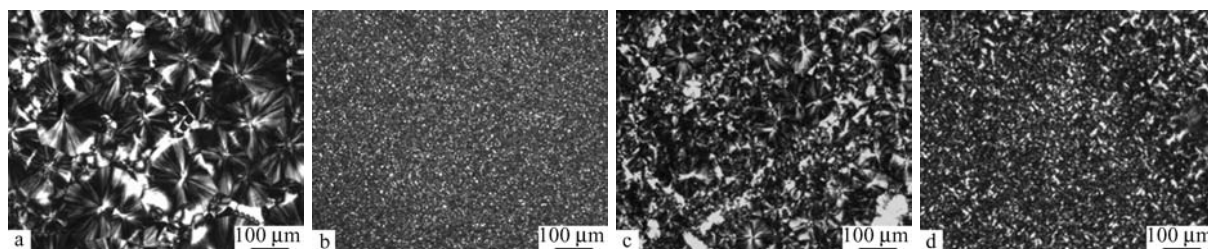


Fig. 5 POM micrographs of non-isothermally crystallized $iPP/CaSt-nano-CaCO_3$ and $iPP/nano-CaCO_3$ composites with the cooling rate of 10 K/min

a) iPP ; b) $iPP/nano-CaCO_3$ (100/10); c) $iPP/CaSt-nano-CaCO_3$ (100/5); d) $iPP/CaSt-nano-CaCO_3$ (100/10)

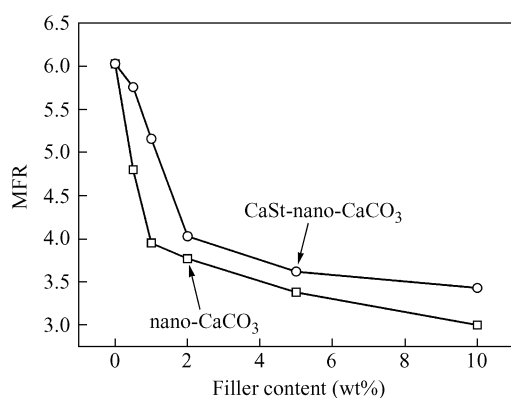


Fig. 6 Melt flow rate (MFR) of $iPP/CaCO_3$ composites as a function of $CaCO_3$ content

$CaCO_3$ 含量增多,分子链运动难度加大,熔体流动速率降低.经 $CaSt$ 改性后,由于粒子表面包覆非极性脂肪酸盐,降低了 $nano-CaCO_3$ 的表面能,减

小了 $nano-CaCO_3$ 与 iPP 直接相互作用,导致分子链运动阻力下降.同时, $CaSt-nano-CaCO_3$ 粒子与 iPP 基体相容性变好,分散性提高,减弱了对 iPP 分子链运动的限制.加上 $CaSt$ 对聚合物的加工起润滑作用,导致复合物的熔体流动速率降低程度减弱.可见 $CaSt$ 的存在削弱了 $CaCO_3$ 对基体黏度的影响,使材料具有较好的加工性能.

3 结论

由于硬脂酸钙的疏水作用,改善了 $nano-CaCO_3$ 在 iPP 基体中的分散状态,提高了其与 iPP 相容性,粒子团聚现象减弱,提高了 $iPP/CaSt-nano-CaCO_3$ 复合材料的断裂伸长率和弯曲性能,冲击性能也得到小幅提高.同时, $iPP/CaSt-nano-CaCO_3$ 复合材料的加工流动性能优于同等粒子含量的 $iPP/nano-CaCO_3$ 复合材料.

REFERENCES

- Han L A, Wang Y, Liu L, Xiang F M, Huang T, Zhou Z W. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(4): 457 ~ 466
- Bao H D, Guo Z X, Yu J. Chinese J Polym Sci, 2009, 27(3): 393 ~ 398
- Wang Yuhai(王玉海), Zhang Zishou(章自寿), Shen Hao(沈浩), Wang Chunguang(王春广), Mai Kancheng(麦堪成). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (12): 1444 ~ 1450
- Shen Yu(生瑜), Zhu Deqin(朱德钦), Wang Jianfen(王剑峰), Zhang Lizhen(张丽珍), Zhu Zhenrong(朱振榕). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (8): 813 ~ 817
- Wan W, Yu D, Xie Y, Guo X, Zhou W, Cao J. J Appl Polym Sci, 2006, 102(4): 3480 ~ 3488
- Lin Z, Huang Z, Zhang Y, Mai K, Zeng H. J Appl Polym Sci, 2004, 91(4): 2443 ~ 2453
- Liao K, Chen X, Zheng C. J Appl Polym Sci, 1995, 57(10): 1245 ~ 1250
- Vymazal Z, Volka K, Vymazalova Z, Mastny L, Sabaa M W. Eur Polym J, 1987, 23(4): 331 ~ 335
- Odd F. J Appl Polym Sci, 1969, 13(1): 69 ~ 80
- Wang Linjiang(王林江), Wu Daqing(吴大清), Su Damou(苏达谋). Geology and Prospecting(地质与勘探), 2001, 37(2): 72 ~ 73
- Wu S H, Margolina A. Polymer, 1990, 31(5): 972 ~ 974
- Zhang Q X, Yu Z Z, Xie X L, Mai Y W. Polymer, 2004, 45(17): 5985 ~ 5994
- Feng Jiachun(冯嘉春), Chen Mingcai(陈鸣才), Huang Zhitang(黄志镗). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(1): 154 ~ 156
- Guo T, Wang L, Zhang A, Cai T. J Appl Polym Sci, 2005, 97(3): 1154 ~ 1160
- Fu Q, Wang G, Liu C. Polymer, 1995, 36(12): 2397 ~ 2401

16 Bartczak Z, Argon A S, Cohen R E, Weinberg M. *Polymer*, 1999, 40 (9) : 2347 ~ 2365

17 Lustiger A, Marzinsky C N, Mueller R R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36 (12) : 2047 ~ 2056

STRUCTURE AND PROPERTIES OF *i*PP/MODIFIED NANO-CaCO₃ COMPOSITES

LI Liangzhao¹, ZHANG Xiuqin¹, LUO Faliang^{1, 2}, ZHAO Ying¹, WANG Dujin¹

(¹ *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

(² *Key Laboratory of Energy and Chemical Engineering of Ningxia Autonomous Region, Ningxia University, Yinchuan 750021*)

Abstract Calcium stearate modified nano-CaCO₃ (CaSt-nano-CaCO₃) was prepared, and *i*PP /calcium stearate modified nano-CaCO₃ (*i*PP/CaSt-nano-CaCO₃) was prepared by melt blending *i*PP with CaSt-nano-CaCO₃ particles. Compared with pure *i*PP, the addition of CaSt-nano-CaCO₃ and nano-CaCO₃ particles both increased flexural strength and flexural modulus of *i*PP, and impact strength was also improved in these two series composites. In comparison with *i*PP/nano-CaCO₃, the impact toughness of *i*PP/CaSt-nano-CaCO₃ composites was improved slightly, while the flexural modulus of *i*PP/CaSt-nano-CaCO₃ was obviously increased. Differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM) tests showed that with increasing CaSt-nano-CaCO₃ content, the crystallization temperature and the nucleating ability of the composites were all increased. The crystallization temperature of *i*PP/CaSt-nano-CaCO₃ is lower than that of *i*PP/nano-CaCO₃ with the same filler content, indicating that the nucleating ability of CaSt-nano-CaCO₃ is weaker than that of nano-CaCO₃ in *i*PP matrix. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) results showed the composites did not exhibit β crystal form after addition of nano-CaCO₃ and CaSt-nano-CaCO₃ particles. Compared with *i*PP/nano-CaCO₃, the presence of calcium stearate increases the melt flow rate (MFR) of *i*PP composite with the same filler content, implying that the processability of the composites will be improved with the modification of nano-CaCO₃ with calcium stearate.

Keywords Calcium stearate, Nano-CaCO₃, Polypropylene composites, Mechanical properties, Crystallization