

纳米碳酸钙及其表面处理对等规聚丙烯结晶行为的影响*

马传国¹ 容敏智^{2**} 章明秋²

(¹ 教育部聚合物复合材料和功能材料重点实验室; ² 中山大学材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 应用差示扫描量热方法研究了不同表面改性碳酸钙纳米粒子对聚丙烯(PP)等温与非等温结晶动力学的影响,并研究了上述各聚丙烯结晶样品的熔融行为和晶型.研究发现纳米碳酸钙具有明显的成核效应,并具有较强的诱导 β -型结晶的能力,而且与粒子的表面处理密切相关.

关键词 聚丙烯, 碳酸钙纳米粒子, 结晶动力学, β -晶型

在塑料加工工业中,碳酸钙(CaCO_3)无机粒子已被广泛应用于聚丙烯(PP)的填充改性,但纳米碳酸钙的研究应用是在近几年开展起来的.纳米粒子本身具有较独特的性质,如纳米尺度效应、大的比表面积、表面原子处于高度活化状态等,这使得纳米碳酸钙在这一领域的实际应用和理论研究引起了国内外广泛瞩目.目前,研究主要侧重于纳米碳酸钙填充改性聚丙烯的力学性能方面,而对其结晶行为的研究较少,特别是对纳米碳酸钙诱导聚丙烯 β 结晶方面的研究更少有详细的相关报道^[1-3].相对来讲,关于微米碳酸钙对聚丙烯结晶行为的影响有较多的报道.将微米碳酸钙引入聚丙烯体系后,聚丙烯的结晶行为发生较大改变,如成核方式、结晶速度、结晶度等^[4],同时还会引起聚丙烯结晶形态的变化.聚丙烯有3种结晶形态: α 、 β 、 γ 晶型.其中 α 晶型最为常见也最稳定, β 晶型是热力学上准稳定、动力学上不易生成的晶型.至于碳酸钙对PP晶型的影响有许多研究,廖凯荣^[5]等研究发现轻质碳酸钙可诱导聚丙烯 β 晶的生成.成江^[6]等研究发现PP中碳酸钙的填充可以对 β -型结晶起异相成核作用,并可以降低 β -晶向 α -晶的转化速率,促进 β -晶的形成和保持.实际上,一切影响到PP结晶行为的因素,都会间接地引起PP制品的强度、韧性、硬度以及成型加工性等多种性能的变化.因此,从结晶学的角度,探讨PP结晶行为并加以控制具有重要的理论与实际意义.为此,本工作研究了纳米碳酸钙及其表面接枝处理对PP结晶行为的影响,重点研究了

其对聚丙烯 β 结晶的影响.

1 实验部分

1.1 原材料

等规聚丙烯为广州石化总厂产品,牌号F1401,熔融指数为3 g/10 min.纳米碳酸钙,广东恩平化工实业有限公司生产,牌号CCR,平均粒径为40 nm,无表面处理和硬脂酸表面活化处理两种;抗氧剂1010含量为0.3份(phr).

1.2 粒子表面处理与样品制备

采用共辐照方法^[7]分别制备了纳米碳酸钙与苯乙烯或丙烯酸丁酯单体接枝物,接枝率均为2.8%,所用纳米碳酸钙为硬脂酸表面活化型.

利用吉林大学产转子型混炼机将纳米碳酸钙粉末、抗氧剂与聚丙烯共混均匀,混炼条件为转子转速60 r/min,混炼温度200℃,混炼时间15 min.纳米粒子的填充量均为1.96 Vol%(体积含量).制备了5种不同的实验样品:纯PP试样(Neat PP);PP中填充经过硬脂酸表面活化处理纳米碳酸钙(CaCO_3 -Stearic/PP);PP中填充无表面活化处理纳米碳酸钙(CaCO_3 /PP);PP中填充聚苯乙烯接枝纳米碳酸钙(CaCO_3 -g-PS/PP);PP中填充聚丙烯酸丁酯接枝纳米碳酸钙(CaCO_3 -g-PBA/PP).

1.3 测试表征

在氮气气氛下,用Perkin-Elmer DSC-7型差热扫描量热分析仪测定样品的等温结晶、非等温结晶及熔融行为.实验步骤为先迅速升温到210℃,恒温5 min以消除热历史,然后迅速降温到130℃

* 2002-07-08 收稿,2002-08-10 修稿;广东省科技计划项目“十五”规划重大专项(项目号 A10702)、广东省自然科学基金(基金号 990277)和广东省自然科学基金团队项目资助;** 通讯联系人

等温结晶,接着再以 10 K/min 升温到 210℃测定试样的熔融行为;同样条件下选用冷却速率 R 为 5、10、15、20 K/min 做非等温结晶测定,另外将以冷却速率为 10 K/min 得到的试样,再以 10 K/min 的升温速率升温到 210℃测定熔融行为。

采用日本岛津公司生产的 XD-A 型 X 射线衍射仪, Cu-K α 辐射, 波长为 0.152 nm, 激发电压为 30 kV, 激发电流 15 mA, 进行广角 X 射线衍射分析。所用样品是于 250℃下熔融模压成 0.5 mm 的薄膜, 然后在甘油中 130℃等温结晶 10 min, 最后放置室温冷却后测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙对等规聚丙烯 130℃等温结晶动力学的影响

聚合物等温结晶一般遵循 Avrami 结晶理论。本工作根据 Avrami 方程对等温结晶 DSC 曲线进行了处理:

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = n \lg t + \lg k$$

式中 n 是 Avrami 指数, 与成核机理及晶体生长方式相关; k 为结晶速率常数。图 1 为各个样品于 130℃下等温结晶时 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\lg t$ 曲线, 图 2 为各个样品在 130℃下等温结晶的 DSC 曲线。由图 1 可求得 Avrami 指数 n 和 $\lg k$, 由等温结晶 DSC 曲线求出半结晶时间 $t_{1/2}$ 、最大结晶速度时间 $t_{\max}$ 、结晶度 X_c 等参数列于表 1。

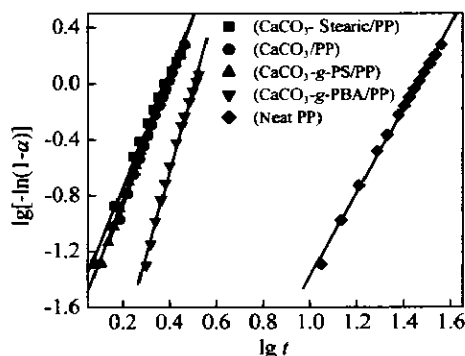


Fig. 1 Plots of $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\lg t$ for crystallization of various samples at 130℃

从图 1 可以看出, 纯 PP 及纳米碳酸钙填充 PP 的试样均近似为 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 与 $\lg t$ 的线性关系, 因此可以认为这些材料均遵循 Avrami 结晶理论。从表 1 中还可以看出, 加入纳米碳酸钙后使得 PP 的半结晶时间缩短近一个数量级, 达到最大

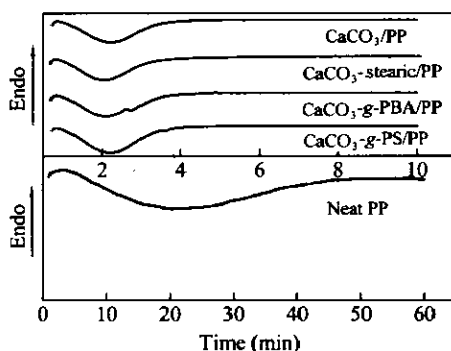


Fig. 2 DSC curves of isothermal crystallization of PP and PP/CaCO₃ at 130℃

结晶速率的时间 $t_{\max}$ 也大大缩短, 而结晶速率常数 k 值则提高许多, 表明纳米碳酸钙对 PP 结晶有明显的成核作用, 从而较大提高了 PP 的结晶速率。从 X_c 值差别可以看出, 纳米碳酸钙可提高 PP 的结晶度, 以经过丙烯酸丁酯接枝处理的纳米碳酸钙提高的最为明显。另外纳米碳酸钙对聚丙烯 β -晶型有强的诱导作用, 这一点将在下一节中详述。

Table 1 Crystallization parameters of PP and PP/CaCO₃ composites at 130℃ obtained from DSC measurements

Sample	$t_{1/2}$ (min)	$t_{\max}$ (min)	n	$\lg k$	X_c (%)
Neat PP	25.15	9.00	3.00	-4.38	40.4
CaCO ₃ -Stearic	2.17	1.42	4.08	-1.56	45.5
CaCO ₃	2.26	1.52	4.50	-1.77	45.3
CaCO ₃ -g-PS	2.24	1.55	4.38	-1.71	45.4
CaCO ₃ -g-PBA	3.00	1.45	5.97	-3.02	48.9

Avrami 指数 n 的差别反映出 PP 结晶方式的差别。纯 PP 的 n 值为 3, 这与文献报道的理论值相同, 说明纯 PP 结晶成核方式为非均相成核。当加入纳米碳酸钙后, n 值提高到 4 以上, 说明此时 PP 结晶的成核方式和生长方式发生了变化, 这可能与纳米碳酸钙对 PP 的结晶有成核或者诱导作用有关。对于表面未经处理的纳米碳酸钙体系 $n = 4.50$, 经过硬脂酸、聚苯乙烯接枝、聚丙烯酸丁酯接枝处理的纳米碳酸钙体系 n 值分别为 4.08、4.38、5.97, 这说明碳酸钙表面的处理对其成核作用也有影响。可以看出除了含 CaCO₃-g-PBA 体系的 n 值与纯碳酸钙体系相差较大外, 其他样品的 n 值相差不多, 说明它们的成核方式和生长方式相似。而且它们的 $t_{1/2}$ 、 $t_{\max}$ 、 X_c 均相差不大, 说明碳酸钙表面上的硬脂酸、聚苯乙烯链对纳米碳酸钙的成核效应影响不大, 而聚丙烯酸丁酯接枝链

则有较大影响.仔细观察图2发现,对应 CaCO_3 -g-PBA 的那条曲线有2个峰,与其它的曲线均不同,显然这与表1中其 $t_{1/2}$ 、 n 、 $\lg k$ 、 X_c 都与其它的碳酸钙填充样品有较大差异相关.由下一节的研究可知, CaCO_3 -g-PBA 具有较强的诱导 β -型结晶的能力,故上述现象可归结于具有不同表面接枝物的 CaCO_3 颗粒诱导不同晶型的能力有差异.已知硬脂酸本身可以结晶,而结晶物质往往具有诱导基体高分子成核结晶的能力,所以碳酸钙表面少量的硬脂酸没有削弱粒子原来的成核行为是合理的.聚丙烯酸丁酯和聚苯乙烯均为无定型物质,但在本实验条件下,两种粒子均具有较强的成核效应.这与纳米粒子与其表面聚合物分子间的较强作用相关,有可能形成一定的有序结构,正如氧化镁表面辐射接枝的聚甲基丙烯酸甲酯也可呈现某种结晶结构一样^[7].两者的差异在于分子链的极性、柔顺性,以及与碳酸钙的作用方面. PBA 为类橡胶物质,分子链柔顺,因而导致体系的半结晶时间稍长,速率常数较小. PS 链刚硬,非极性,在成核效应上 CaCO_3 -g-PS 表现出与纯碳酸钙相近,反映出其表面分子的有序程度较高.

2.2 纳米碳酸钙对聚丙烯非等温结晶动力学的影响

虽然聚合物等温结晶动力学的研究可利用 Avrami 方程处理,但非等温结晶过程更接近实际应用过程.为此,本文研究了上述体系的非等温结晶动力学,以获取更多关于聚合物结晶的信息.图3为纯 PP 在不同的降温速度下得到的 DSC 非等温结晶曲线,其他样品的非等温结晶曲线与之类似.从样品的非等温结晶放热峰可得到下列参数:结晶峰温 $T_{\max}$ 值,结晶峰的起始温度 T_0 ,结晶峰的初始斜率 S_i ,结晶峰的半高宽 ΔW , $T_0 - T_{\max}$ 等(表2).对于所有样品,随冷却速度增大均呈现 $T_{\max}$ 和 T_0 减小,表明在较大冷却速度下,不利于聚合物分子链的折叠调整,结晶过程受阻,因此聚合物需要更大的过冷度才能结晶.不同纳米碳酸钙的加入均使 PP 的 $T_{\max}$ 和 T_0 向高温方向有较大移动,进一步证实纳米碳酸钙起到了异相成核作用,使得开始结晶的过冷度降低.但纳米碳酸钙的表面处理对该作用影响不大.

进一步分析表2中的参数,发现在所有降温速率下,纯 PP 的 $T_0 - T_{\max}$ 值最小,而含纳米碳酸钙体系的 $T_0 - T_{\max}$ 值均升高. $T_0 - T_{\max}$ 值表示结

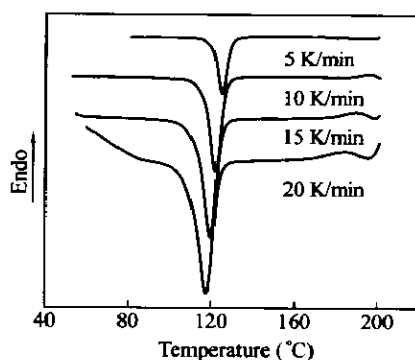


Fig. 3 DSC curves of non-isothermal crystallization of neat PP at various cooling rates

晶过程总速率,用于表征同一冷却速率下不同样品的结晶快慢,其值越小表明结晶速率越快.可见,PP 中引入纳米碳酸钙后将导致其结晶速率下降.另一参数 S_i 主要反映体系结晶过程的初始成核速率,另外还与晶体生长速率密切相关,其值体现整个结晶过程总速率.由表2可知,在相同的冷却速率下所有样品中纯 PP 的 S_i 值要比其他试样的高出一倍,这说明其初始成核速率较大,而纳米碳酸钙的加入降低了 PP 的初始成核速率.上述现象的原因主要与纳米碳酸钙大量诱导 β -型结晶相关,而 β -型晶体的结晶速率较慢.半峰宽 ΔW 与不同晶型的结晶、晶体粒度分布大小相关.比较表2中的数据,在相同冷却速率下,以纯 PP 的 ΔW 值最小,其他试样的 ΔW 值相近并较大,这与纳米碳酸钙对聚丙烯 β -晶型有强的诱导作用这一结论相符(见下一节).尽管纳米碳酸钙会使 PP 的总结晶速率及初始成核速率下降,但 PP 最终的 X_c 值基本没有降低.

2.3 纳米碳酸钙对 PP 晶态结构的影响

对于聚丙烯 β -晶型的形成与特性已经有过详细的研究^[8-10]. β -晶型属六方晶体,近几年来,由于其在增韧及制造电容器粗化膜方面得到应用,研究者日众.其形成途径一般为:选取合适的熔融及结晶温度;温度梯度;使用成核剂;剪切取向.但不论采用何种方法,一般难以获得纯的聚丙烯 β -晶体,通常均为 α 与 β -晶型的混合体.常常用广角 X 光衍射法来表征聚丙烯 β -晶,在 β -晶研究的早期阶段,发现 β -晶在熔融过程中很容易发生 β -晶相向 α -晶相的转变,所以一直认为根据 DSC 熔融曲线上的 α 、 β -晶的熔融吸收峰之间的关系不能明确反映出 α 、 β -晶的含量关系.直到后

来大量实验发现,如果样品不在低于一个关键的温度(文献值为 110℃左右)发生“过冷结晶”,在熔融过程中就不会发生 β -晶相向 α -晶相的转变^[8].这一发现使得用 DSC 实验技术表征 β -晶相

和 α -晶相的含量成为可能.据文献[10,11]报道,在 DSC 熔融曲线上,150℃附近和 165℃附近出现的峰分别对应 β -晶相和 α -晶相熔融放热峰.

Table 2 The various parameters obtained from DSC non-isothermal crystallization exothermic measurements

Sample	R (K/min)	T ₀ (°C)	T _{max} (°C)	T ₀ - T _{max} (°C)	S _i	ΔW (°C)	X _c (%)
Neat PP	5	117.0	113.9	3.1	0.80	3.9	58.2
	10	114.1	111.0	3.1	1.37	4.5	57.1
	15	112.3	108.9	3.4	1.54	5.5	56.7
	20	110.9	107.0	3.9	1.47	6.6	55.8
CaCO ₃ /PP	5	130.8	126.2	4.6	0.37	5.7	57.4
	10	126.9	122.1	4.8	0.58	6.4	56.8
	15	124.4	119.5	4.9	0.76	7.4	56.1
	20	122.6	117.5	5.1	0.90	7.9	55.2
CaCO ₃ -Stearic/PP	5	131.3	126.7	4.6	0.35	5.8	59.7
	10	127.6	122.8	4.8	0.59	6.3	59.2
	15	125.2	120.2	5.0	0.72	7.4	57.7
	20	123.7	118.1	5.6	0.76	8.2	55.7
CaCO ₃ -g-PBA/PP	5	131.4	126.7	4.7	0.35	5.5	56.3
	10	127.7	122.8	4.9	0.56	6.6	55.9
	15	125.3	120.1	5.2	0.65	7.6	54.6
	20	123.7	118.0	5.7	0.70	8.4	52.6
CaCO ₃ -g-PS/PP	5	129.3	124.9	4.4	0.39	5.7	58.8
	10	126.5	121.9	4.6	0.62	6.3	56.2
	15	124.6	119.6	5.0	0.71	7.7	57.1
	20	123.3	117.6	5.7	0.72	8.7	55.5

Table 3 The melting parameters of pure iPP sample and various CaCO₃-filled (1.96 vol%) iPP samples isothermally crystallized at 130℃

Sample	β Peak (°C)	ΔH(β) (J·g ⁻¹)	α Peak (°C)	ΔH(α) (J·g ⁻¹)	β/α rate
Neat PP	154.16	3.23	167.18	41.15	0.078
CaCO ₃ -Stearic/PP	152.48	37.12	165.50	14.94	2.48
CaCO ₃ /PP	153.16	46.14	165.97	9.49	4.86
CaCO ₃ -g-PS/PP	153.01	42.66	165.64	8.89	4.80
CaCO ₃ -g-PBA/PP	152.87	46.07	165.63	9.45	4.87

根据上述原理,本工作从 DSC 熔融曲线测定了纳米碳酸钙对 PP 的 α 与 β 结晶的影响.图 4 为各等温结晶试样的熔融曲线,表 3 中列出了其熔融参数.从图中可明显看出所有样品均呈现 α 与 β 结晶峰,而且加入纳米碳酸钙使 PP 的 β 结晶峰明显变大,而 α 结晶峰则相对变小, β -晶与 α -晶含量比大幅度提高,这些都说明加入纳米碳酸钙后使得 PP 的 β -晶相的结晶能力大大提高,而 α -晶相的结晶能力减弱.对微米轻质碳酸钙填充 PP 的研究认为,其对 β -晶的诱导作用,来源于 PP 中某些杂质与轻质碳酸钙反应形成了二组分或多组分复合成核剂的结果.本文中发现纳米碳酸钙对 PP 的 β -晶具有更强的诱导作用,而且纳米碳酸钙

的表面处理会明显的影响其对聚丙烯 β -晶的诱导能力.分析表 3 中的数据可发现,经硬脂酸处理的纳米碳酸钙,其诱导 β -晶的能力有所下降,反而经聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯接枝处理的纳米碳酸钙与纯碳酸钙的诱导能力差别不大,其原因与粒子表面的分子形态和物理特性相关.无论何种表面处理,均改变了碳酸钙的表面特性.若表面处理剂分子本身没有诱导聚丙烯 β -晶的能力,则碳酸钙的诱导能力下降.另一方面,纳米碳酸钙的表面处理将改变其在基体内的分散状态.由于纳米粒子通常以团聚体形式存在,有文献报道,硬脂酸处理和粒子表面接枝处理均有利于促进粒子的分散,但前者的效果不如后者^[12].基于这一点判断,粒子表面接枝处理比硬脂酸处理更有利于其发挥成核效应,所以它对 PP 的 β -结晶诱导能力较高.至于表面处理剂的分子形态等因素对 β -晶形成的影响尚待进一步研究.

图 5 为填充了硬脂酸表面处理的纳米碳酸钙的 PP 试样以 10 K/min 的降温速率从 210℃降到室温,然后以 10 K/min 升温到 210℃得到的熔融曲线(其他试样与本图相似所以此处略).虽然这

种非等温过程会使 PP 的结晶出现“过冷结晶”,因此在熔融过程中会发生 β -晶相向 α -晶相的转变,这样在图上不能正确得出 α 、 β -晶的含量,不同试样之间也不能正确的比较.但从图上均可明显看到 β -晶熔融峰的存在,说明在 PP 的非等温结晶过程中,纳米碳酸钙仍在一定程度上诱导了 PP- β 晶形成.

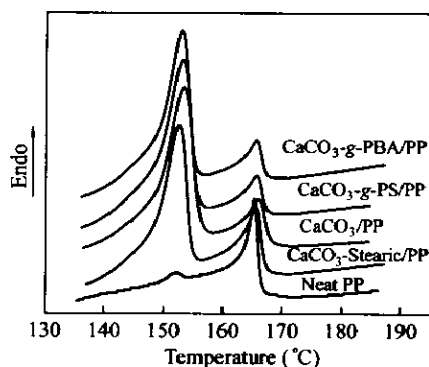


Fig. 4 DSC melting curves of pure PP sample and various CaCO_3 -filled (1.96 Vol %) PP samples isothermal crystallized at 130°C

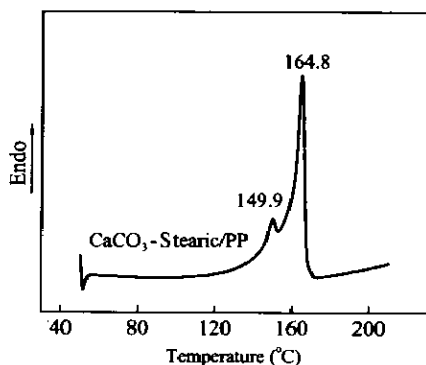


Fig. 5 DSC melting curve of CaCO_3 -stearic/PP non-isothermal crystallized at scanning rate 10 K/min

广角 X 光衍射测试结果进一步验证了以上分析.如图 6 所示,在 16.8° 、 18.5° 附近出现的衍射峰对应着 α -晶聚丙烯的特征衍射峰,分别对应

$110, 040, 130$ 晶面衍射,而在 2θ 角为 16° 左右的衍射峰对应的是 β -晶聚丙烯 300 晶面的特征衍射峰.根据 Turner-Jones^[13] 公式可求得 β -晶型在 PP 结晶总量中所占的相对含量 K 值.纯 PP 的 $K = 0$, 纳米碳酸钙的加入使得 K 值大大提高,其中以无表面处理碳酸钙作用较强 $K = 79.6\%$, 经过硬脂酸处理的作用较弱 $K = 65\%$, 而经过聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯接枝处理的纳米碳酸钙对应的 K 分别为 75% 和 72.5% , 表明不同表面处理的确影响纳米碳酸钙对聚丙烯 β -晶的诱导作用,该结果与从 130°C 等温结晶的 DSC 分析得到的结论一致.

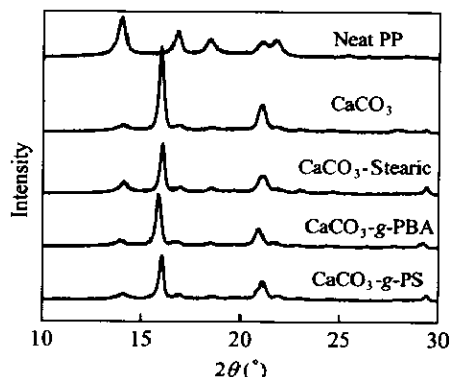


Fig. 6 WAXD curves of neat iPP and iPP/ CaCO_3 composites

总之,以纳米碳酸钙填充聚丙烯后,其等温结晶过程仍然遵循 Avrami 结晶理论.无论是否经过表面处理,纳米碳酸钙均表现出明显的成核效应,致使聚丙烯的等温结晶速率大大提高、结晶度提高.非等温结晶的研究结果揭示纳米碳酸钙降低了 PP 开始结晶的过冷度,在一定程度上降低了 PP 总结晶速率以及初始成核速率,这些现象亦与纳米碳酸钙诱导 β -晶相的结晶过程有关.利用广角 X 光衍射、DSC 熔融测试均证明纳米碳酸钙还具有诱导生成大量 β -晶的能力,该效应与粒子表面处理密切相关,本文从表面分子形态对此给以初步解释.

REFERENCES

- 1 Chan C M, Wu J S, Li J X, Cheung Y K. Polymer, 2002, 43: 2981 ~ 2992
- 2 Wang Xu(王旭), Huang Rui(黄锐). China Plastics(中国塑料), 1999, 13(10): 22 ~ 25
- 3 Yang Jun(杨军), Liu Wanjun(刘万军), Chen Guangxin(陈广新), Liu Jingjiang(刘景江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 383 ~ 386
- 4 Maiti S N, Mahapatro P K. Inter J Polymeric Mater, 1990, 14: 205 ~ 222

- 5 Liao Kairong(廖凯荣), Chen Xuexin(陈学信), Zheng Chenmou(郑臣谋). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1995, 16(1): 143 ~ 146
- 6 Cheng Jiang(成江), Zhang Jun(章峻), Hu Boxing(胡柏星), Ren Jun(任俊), Shen Jian(沈健). *China Plastics*(中国塑料), 2001, 15(6): 59 ~ 62
- 7 Che Jitai(车吉泰), Yan Meilan(阎美兰), Sun Jiazhen(孙家珍). *J Radiat Res Radiat Process*(辐射研究与辐射工艺学报), 1984, 2(3): 39 ~ 43
- 8 Varga J. *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*. London: Chapman & Hall, 1995. 150 ~ 175
- 9 Lotz B. *Polymer*, 1998, 39: 4561 ~ 4567
- 10 Labour T, Gauthier C, Seguela R, Vigier G, Bomal Y, Orange G. *Polymer*, 2001, 42: 7127 ~ 7135
- 11 Zhang Xiaodong(张晓东), Shi Guanyi(史观一). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1992, (2): 293 ~ 297
- 12 Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Friedrich K. *Polymer*, 2001, 42: 167 ~ 183
- 13 Turner J A, Aizlewood J, Beckett D. *Makromol Chem*, 1964, 75: 134 ~ 158

INFLUENCE OF NANO- CaCO_3 AND SURFACE MODIFICATION ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

MA Chuanguo¹, RONG Minzhi², ZHANG Mingqiu²

(¹ Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional Materials of Ministry of Education of China, Zhongshan University;

² Materials Science Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Mechanical properties of polymers can be improved by incorporating nanoparticles, however, there are few works about the influence of nanoparticles on the crystallization mechanism of polymers. To develop an understanding of the important role of nanoparticles in polymer crystallization, the current paper introduced different surface modifications for calcium carbonate nanoparticles, and studied their effects on the crystallization behavior of isotactic polypropylene (*i*PP) by DSC measurement. The CaCO_3 particles used are 40 nm in diameter, and their surfaces were treated by stearic-coating, PS-grafting, and PBA-grafting methods, respectively. The isothermal crystallization results show that the addition of both neat and modified nano- CaCO_3 into PP has an obvious nucleating effect on the crystallization of *i*PP, resulting in lower supercooling degree, higher rate of nucleation and overall rate of crystallization, and higher crystallinity. Even through grafted PBA and PS belong to amorphous polymers, their evident nucleating effects indicate some regular structure forming on the particles surface. However, the grafted PBA exhibits different effect from PS because of its distinct molecular polarity and stiffness. On the other hand, the non-isothermal crystallization results show that the addition of these nano- CaCO_3 reduced the rate of nucleation and overall rate of crystallization of *i*PP, which is related with the slower formation procedure of β -form crystallites of *i*PP. The melting behavior and WAXD results revealed that all of these nano- CaCO_3 have a strong promoting effect on the nucleation and crystallization of β -form crystallites of *i*PP, especially for the systems containing modified fillers, implying that this promoting effect was strongly dependent on the surface modifications of the nano- CaCO_3 particles.

Key words Polypropylene, Calcium carbonate nanoparticle, Crystallization kinetics, β -Form crystallite