

## 具有包藏结构的三元聚丙烯纳米复合材料结构与性能关系的研究\*

苏新清<sup>1,2</sup> 乔金樑<sup>2\*\*</sup> 华幼卿<sup>1</sup> 刘轶群<sup>2</sup> 张晓红<sup>2</sup> 高建明<sup>2</sup> 谭邦会<sup>2</sup> 宋志海<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029) (<sup>2</sup>中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

**摘 要** 制备了一种新型聚丙烯/丁苯橡胶/纳米碳酸钙三元纳米复合材料. 研究结果显示, 复合材料中的大多数纳米碳酸钙粒子被包藏在丁苯橡胶中, 并与其共同形成分散于聚丙烯树脂中的分散相, 这种聚丙烯纳米复合材料具有高刚性、高韧性、高耐热性和高的结晶速率. 系统研究了成核剂苯甲酸钠的加入和纳米碳酸钙的用量对该类纳米复合材料相态结构、结晶形态和结晶动力学的影响, 以及具有包藏结构的分散相粒径和 PP 中  $\beta$  晶含量对材料性能的影响. 结果表明, 苯甲酸钠的加入和纳米碳酸钙用量的提高均可使体系中分散相粒径减小, 结晶速率加快, 进而使材料的韧性、刚性和耐热性提高.

**关键词** 聚丙烯, 纳米碳酸钙, 纳米复合材料, 包藏结构, 结晶

聚丙烯(PP)具有相对密度小, 力学性能优良, 耐腐蚀, 易于加工成型等特性, 其微观结构与性能的关系已被广泛研究, 其中, PP 复合材料微观结构与韧性的关系研究得最为广泛. 目前, 常用的具有“海岛”结构的弹性体增韧聚丙烯的方法以损失聚丙烯的刚性、耐热性能为代价, 而无机刚性粒子填充聚丙烯能提高 PP 的刚性并降低成本, 却又损失了其韧性. 在聚丙烯中同时添加弹性体和无机粒子, 形成三元复合体系, 可以得到兼具高强度高韧性的三元 PP 复合材料. 近些年来, 聚丙烯/弹性体/无机粒子复合体系的研究已经取得了许多令人瞩目的研究成果<sup>[1~6]</sup>, 其微观结构可形成 3 种不同的形态, (a) 无机粒子和弹性体独立地分散在 PP 基体中, 形成所谓的分离结构; (b) 无机粒子被包藏在弹性体中, 形成包藏结构; (c) 分离结构和包藏结构共存. 这 3 种不同的微观结构可赋予复合体系不同的性能, 其中, 包藏结构最有利于 PP 的增韧<sup>[3,7]</sup>. 无机纳米粒子增韧聚丙烯也是一个引人注目的研究方向. 由于纳米粒子粒径小, 比表面积大, 表面能高, 位于表面的原子比例多, 活性高, 将其引入橡胶增韧聚丙烯体系, 会达到同时提高聚丙烯刚性和韧性的目的. 吴唯<sup>[8]</sup>等的研究结果显示, 纳米 SiO<sub>2</sub> (nano-SiO<sub>2</sub>) 粒子和 EPDM 橡胶弹性粒子并用改性聚丙烯, 可得到团聚的 nano-SiO<sub>2</sub> 与 EPDM 分别分散在聚丙烯基体中的分离结构, 聚丙烯的刚性和韧性均有所提高.

本文在前期弹性纳米粒子(ENP)<sup>[9,10]</sup>研究工作基础上, 制备了具有包藏结构的 PP/丁苯橡胶/nano-CaCO<sub>3</sub> 三元纳米复合材料, 系统研究了其微观结构与结晶性能和力学性能之间的关系, 并进行了体系的等温结晶动力学研究.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

聚丙烯为大庆华科均聚产品, 熔融指数 0.74 g/10 min; 纳米碳酸钙浆料, 北京纳诺泰克新技术发展有限公司生产, 平均粒径约为 50 nm; 苯甲酸钠, 市售品; 丁苯胶乳(DB-50), 兰州石化产品; 纳米丁苯粉末胶(DB-50 ENP), 在具有高度交联结构的丁苯胶乳中加入或不加入苯甲酸钠, 混合均匀后喷雾干燥得到 yDB-50 ENP 和 nDB-50 ENP. 其中, nDB-50 ENP 为不加苯甲酸钠的丁苯粉末胶, yDB-50 ENP 为加入苯甲酸钠的丁苯粉末胶.

### 1.2 丁苯-纳米碳酸钙复合弹性粒子(RPS)的制备

将一定比例的纳米碳酸钙浆液与具有高度交联结构的丁苯橡胶胶乳混合均匀(干胶和纳米碳酸钙重量比分别为 8:2, 6:4, 4:6), 加入或不加苯甲酸钠, 再次混合均匀, 经喷雾干燥后得到所述的两类丁苯橡胶/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合弹性粒子(yRPS 和 nRPS), nRPS 为不加苯甲酸钠的复合弹性粒子, yRPS 为加入苯甲酸钠的复合弹性粒子.

\* 2003-12-10 收稿, 2004-02-10 修稿; 国家重大基础研究专项经费资助项目(项目号 G1999064800); \*\* 通讯联系人

### 1.3 共混工艺

将各组分在高速混合机上预混,预混料在德国产 WP-25 双螺杆挤出机上熔融共混,挤出造粒.上述料粒经 80℃干燥后,注射成标准测试样条.

### 1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能测试 试样力学性能试验用日本岛津公司的 AG-1 拉伸实验机进行拉伸实验;用美国 Instron 公司的 Instron4466 万能实验机测试弯曲性能;用意大利 CEAST 公司的 CEAST6548/000 冲击实验机测试样品的悬臂梁冲击强度;用日本安田公司的 HD-PC 热变形温度测定仪测定热变形温度.

1.4.2 TEM 微观形貌观察 将样品在 -90℃冷冻超薄切片,经四氧化钨染色后,采用 HITACHI800 透射电子显微镜观察微观形态.

1.4.3 结晶性能测试 在氮气气氛下,用 TA Q-100 型差热扫描量热分析仪(DSC)测定样品的等温结晶行为.实验步骤是将样品迅速升温到 210℃,恒温 8 min 以消除热历史,迅速降温到 139℃、140℃、141℃、142℃,进行等温结晶.

同样在氮气气氛下,将样品迅速升温到 210℃,恒温 8 min 以消除热历史,然后以 10 K/min 的速度降温到 50℃,再以 10 K/min 的速度升温到 210℃,得到其结晶和熔融 DSC 曲线.从 DSC 曲线上可得到聚合物的熔融热焓,从而计算聚合物的结晶度( $X_c$ ):

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_0 \quad (1)$$

其中  $\Delta H_m$  与  $\Delta H_0$  分别为聚合物样品的熔融热焓和完全结晶样品的熔融热焓,其中,完全结晶 PP 的熔融热焓值选用文献值 207.1 J/g<sup>[11]</sup>.

聚合物的等温结晶动力学采用 Avrami 方程

进行处理:

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

式中  $X_t$  为  $t$  时刻的相对结晶度; $K$  为结晶速率常数; $n$  为 Avrami 指数,其值与成核机理和晶体的生长方式有关.

将(2)式两边取对数,

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg K + n \lg t \quad (3)$$

以  $\lg[-\ln(1 - X_t)]$  对  $\lg t$  作图,从直线的斜率可得  $n$ ,截距为  $\lg K$ ,半结晶时间  $t_{1/2}$  则可表示为

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{1/n} \quad (4)$$

1.4.4 球晶形态观察 将薄片样品放在 210℃热台上加热 2 min,使其充分熔融,然后迅速降温至 135℃,并在 135℃等温结晶 1 h 后,利用 Leica DMLP 偏光显微镜观察球晶形态.

1.4.5 结晶结构分析 采用 D/max 2500 VBR +/PC 型 X 射线衍射仪,对从力学性能测试样条上截取的块状试样做 5°/min 的步进扫描,Cu-K $\alpha$  辐射,扫描范围 5°~60°.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PP/RPS 纳米复合材料相态结构对性能的影响

PP/丁苯橡胶/nano-CaCO<sub>3</sub> 复合材料的性能如表 1 所示.

从表 1 数据可以看出,所制备的 PP/RPS 的冲击强度比纯 PP 有明显提高,甚至高于 PP/DB-50 ENP 的冲击强度.并且,随着 RPS 中纳米碳酸钙质量的增加,RPS 对 PP 的增韧效果越来越明显,PP/RPS 的其它性能,如拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和热变形温度(HDT)等也都有所提高.含有苯甲酸钠的 PP/ $\gamma$ RPS 较之不含苯甲酸钠的 PP/

Table 1 The heat resistance and mechanical properties of PP, PP/DB-50 ENP and PP/RPS

Blend code	Sample	Composition: PP/DB-50 ENP/ nano-CaCO <sub>3</sub> /Sodium benzoate	Notched izod impact strength (23℃) (J/m)	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	HDT (℃)
Neat PP	1	100/0/0/0	64.4	36.5 ± 0.7	36.2 ± 0.5	1.54 ± 0.03	106.8
PP/nDB-50 ENP	2	100/10/0/0	129	32.0 ± 0.4	31.6 ± 0.5	1.34 ± 0.04	99.7
PP/ $\gamma$ RPS	3	100/8/2/0	167	32.9 ± 0.5	31.5 ± 0.6	1.34 ± 0.06	98.0
	4	100/6/4/0	204	34.1 ± 0.6	32.6 ± 0.3	1.38 ± 0.07	104.2
	5	100/4/6/0	209	34.6 ± 0.2	34.2 ± 0.9	1.48 ± 0.08	105.2
PP/ $\gamma$ DB-50 ENP	6	100/10/0/1	186	33.9 ± 0.6	35.9 ± 0.5	1.53 ± 0.06	116.0
PP/ $\gamma$ RPS	7	100/8/2/1	221	34.6 ± 0.5	36.0 ± 0.2	1.57 ± 0.01	116.4
	8	100/6/4/1	230	36.0 ± 0.5	35.4 ± 0.9	1.49 ± 0.08	116.8
	9	100/4/6/1	236	36.5 ± 0.8	38.9 ± 0.3	1.70 ± 0.04	120.5

nRPS 各项性能又有进一步提高. 其中, 丁苯橡胶与 nano-CaCO<sub>3</sub> 比例为 4:6 的 PP/yRPS, 其热变形温度比纯 PP 提高了约 14℃, Izod 冲击强度是纯 PP 的 3.7 倍, 弯曲模量也有所提高.

多元高分子纳米复合材料的微观形态是其力学性能的重要影响因素. 根据文献报道, 在塑料/橡胶/无机粒子三元复合体系中, 形成包藏结构最

有利于增韧, 但这种包藏结构一般很难得到<sup>[12,13]</sup>. 本文所制备的三元 PP 纳米复合材料正是一种具有包藏结构的高分子纳米复合材料, 如图 1 所示. 图中, 粒径约为 50 nm 的纳米 CaCO<sub>3</sub> 包藏于丁苯橡胶弹性粒子则均匀分散在 PP 基体中(见图 2 和图 3).

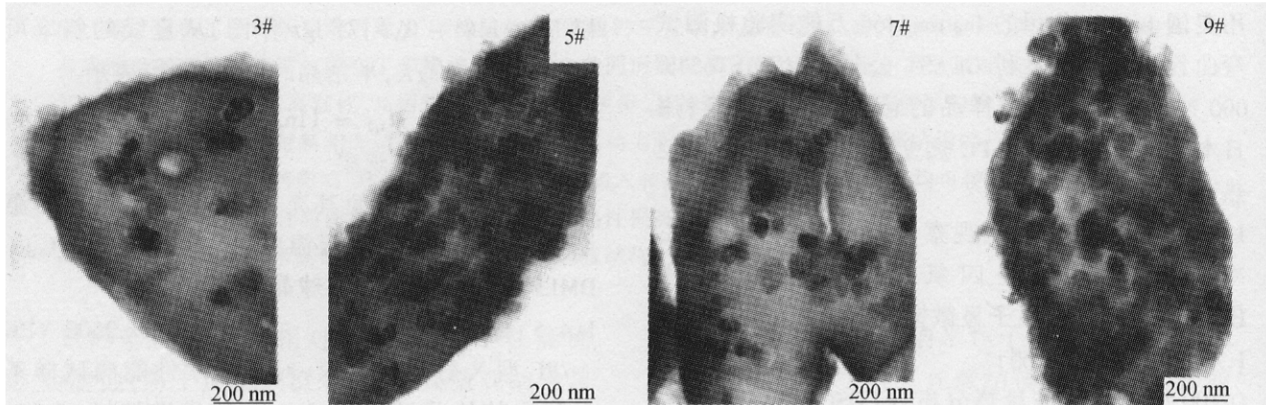


Fig. 1 TEM micrograph of PP/RPS samples

3 # ) PP + 10 wt% nRPS(8:2); 5 # ) PP + 10 wt% nRPS(4:6); 7 # ) PP + 10 wt% yRPS(8:2); 9 # ) PP + 10 wt% yRPS(4:6)

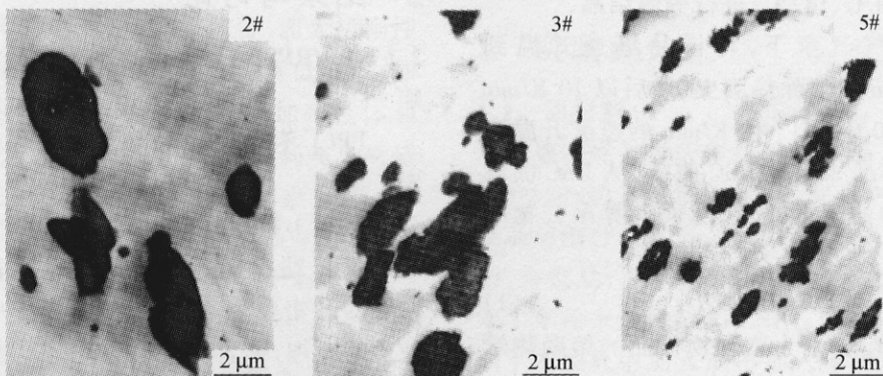


Fig. 2 TEM micrographs of PP/nDB-50 ENP and PP/nRPS samples

2 # ) PP + 10 wt% nDB-50 ENP; 3 # ) PP + 10 wt% nRPS(8:2); 5 # ) PP + 10 wt% nRPS(4:6)

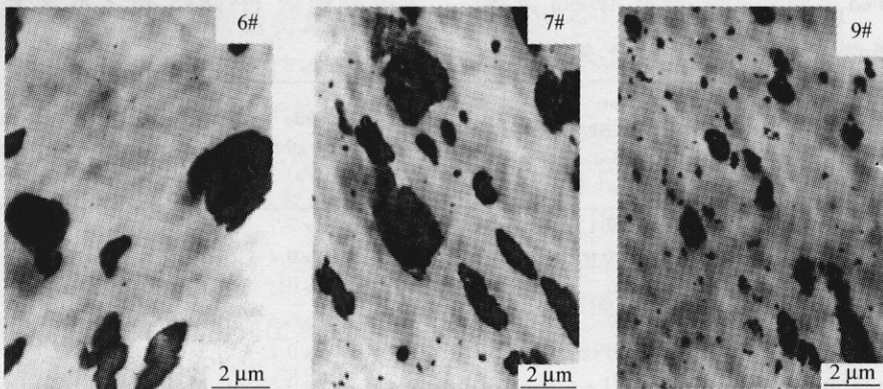


Fig. 3 TEM micrographs of PP/yDB-50 ENP and PP/yRPS samples

6 # ) PP + 10 wt% yDB-50 ENP; 7 # ) PP + 10 wt% yRPS(8:2); 9 # ) PP + 10 wt% yRPS(4:6)

Wu 等<sup>[14]</sup>在研究橡胶增韧塑料体系时,提出了临界脆韧转变理论.根据这个理论,在同样的橡胶体积分数下,橡胶粒子粒径越小,基体越易发生脆-韧转变.在 PP/橡胶/无机刚性粒子三元共混体系中,橡胶的体积分数一定的情况下,橡胶和无机粒子形成包藏结构可以使橡胶粒子之间的距离变小,因而有利于体系发生脆-韧转变.

傅强等<sup>[15,16]</sup>以及 Bartczak 等<sup>[17]</sup>研究 HDPE/CaCO<sub>3</sub> 共混体系时,同样得到了脆韧转变曲线;Rong 等<sup>[18]</sup>研究聚苯乙烯接枝纳米 SiO<sub>2</sub>/PP 体系时,发现也可用逾渗理论解释其对 PP 的增韧,  $T_c$  值为 270 nm.根据这些研究结果,当无机粒子粒径变小,即粒子间距离变小时,同样有利于塑料发生脆-韧转变.

图 2 和图 3 分别是 PP/nRPS 和 PP/yRPS 系列样品的透射电镜照片.

由透射电镜照片可看出,PP/RPS 的微观形态是“海-岛”结构,其中构成“岛”相的是具有包藏结构的 RPS 复合弹性粒子.从 TEM 照片还可看出,随着 RPS 复合弹性粒子中纳米碳酸钙含量的增加,RPS 粒径变小的趋势明显,并不可避免地产生更多的纳米 CaCO<sub>3</sub> 以分离结构形式分散在 PP 基体中.

复合材料中,结晶成核剂苯甲酸钠有隔离剂的作用,可以促进 RPS 在 PP 中的分散.比较图 2

和图 3 可以看出,当 RPS 复合弹性粒子中碳酸钙含量相同时,含有苯甲酸钠的 PP/yRPS 中 RPS 的粒径明显减小.

上述结果表明,随着 RPS 中纳米碳酸钙含量的增加,RPS 在 PP 中的粒径减小,复合材料中游离的纳米 CaCO<sub>3</sub> 增多,尽管由于碳酸钙的密度比丁苯橡胶高,分散相 RPS 体积分数随着碳酸钙含量增加而减小,但粒径的减小完全抵消了体积分数降低对 PP 基体层厚度的影响;另外,通常苯甲酸钠的加入,会使 PP 的结晶度提高,韧性降低.但在所研究的 PP/RPS 体系中,苯甲酸钠的加入使分散相粒径变小.因此,苯甲酸钠的加入和较多纳米 CaCO<sub>3</sub> 的使用,不但不降低材料的冲击强度,还使其冲击强度明显提高.由此可以看出,分散相粒径对 PP/RPS 的韧性提高是极为重要的.

值得指出的是,对于弹性体增韧 PP 体系,在增韧的同时,通常总会伴随拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量的损失.但是,RPS 使 PP 的刚性降低很少,加入苯甲酸钠后,不但韧性进一步提高,刚性和耐热性也明显提高,其原因主要是苯甲酸钠和纳米 CaCO<sub>3</sub> 均对 PP 有结晶成核作用.下面的研究结果充分证明了上述的这种特殊作用.

## 2.2 PP/RPS 纳米复合材料的结晶行为

用 DSC 方法测定了 PP/RPS 样品的结晶温度、熔融温度和结晶度等,结果列于表 2.

Table 2 Thermal properties of samples investigated

Sample	Blend code	Composition: PP/DB-50ENP/ nano-CaCO <sub>3</sub> /Sodium benzoate	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_m - T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/m)	$X_c$ (%)
1	PP	100/0/0/0	115.1	162.5	47.4	95.9	46.3
2	PP/nDB-50ENP	100/10/0/0	114.7	162.2	47.5	97.0	46.8
3	PP/nRPS	100/8/2/0	115.8	162.8	47.0	99.0	47.8
4		100/6/4/0	118.5	163.7	45.2	98.9	47.8
5		100/4/6/0	117.6	163.2	45.6	102.0	49.3
6	PP/yDB-50ENP	100/10/0/1	127.2	165.0	37.8	102.7	49.6
7	PP/yRPS	100/8/2/1	128.4	165.0	36.6	104.9	50.7
8		100/6/4/1	129.6	165.3	35.7	105.3	50.8
9		100/4/6/1	131.1	166.2	35.1	106.0	51.2

从表 2 可以看出,加入 10 份不含苯甲酸钠的 nDB-50 ENP,PP 的结晶温度基本没有变化;nRPS 的加入使 PP 结晶温度有所提高;而含有苯甲酸钠的 yDB-50 ENP 和 yRPS 均使 PP 的结晶温度明显提高,其中,yRPS 可明显提高 PP 的结晶温度、熔融温度、结晶速率和结晶度.当 yRPS 中碳酸钙含量为 60%时,PP 的结晶温度甚至提高了 16°C(见图 4),熔融温度提高了 3.7°C,  $T_m - T_c$ (反映结晶

速率)减少了 12.3°C,结晶度提高了 4.9 个百分点.可见,这种特殊的弹性粒子对 PP 具有极强的成核作用,偏光显微镜照片进一步确认了这一结果(见图 5).

PP 的结晶可分为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等晶型, $\alpha$  晶型是最常见和最稳定的一种,属于单斜晶系; $\beta$  晶型属六方晶系,有时也可在制品中发现; $\gamma$  晶型属三斜晶系,仅可通过一些特殊的途径才能得到.

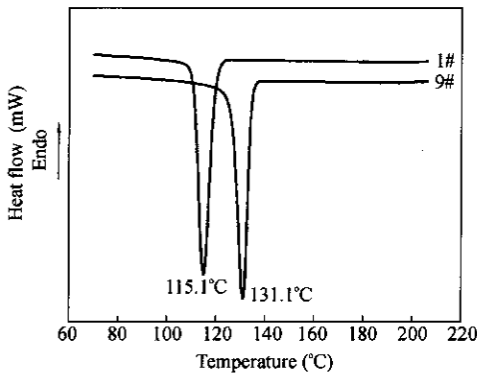


Fig. 4 DSC curves of samples 1# and 9# by cooling the melts from 210°C to 50°C at 10 K/min

图 6 给出了纯 PP(1#)和 PP/RPS(样品 5#, 9#)试样的 XRD 谱图.从图中可见,2θ 为 14°, 17°,18°,21°附近的 5 个特征衍射峰为 α-PP 的特征衍射峰,分别对应(110)(040)(130)(111)(-131)晶面,可见在复合材料中 PP 的结晶形态和纯 PP 类似,也以 α 晶为主.16°附近的衍射峰对应于 β-PP 的(300)晶面,说明几种样品中均有一定量的 β 晶型,这与注射过程中的表皮层受到强剪切作用有关;含有 nRPS 和 yRPS 的样品 5#、9#,其(110)晶面的衍射峰明显加强,而(111)(131)晶面的叠加衍射峰明显减弱.

表 3 列出了由衍射峰计算出的 PP 及其复合

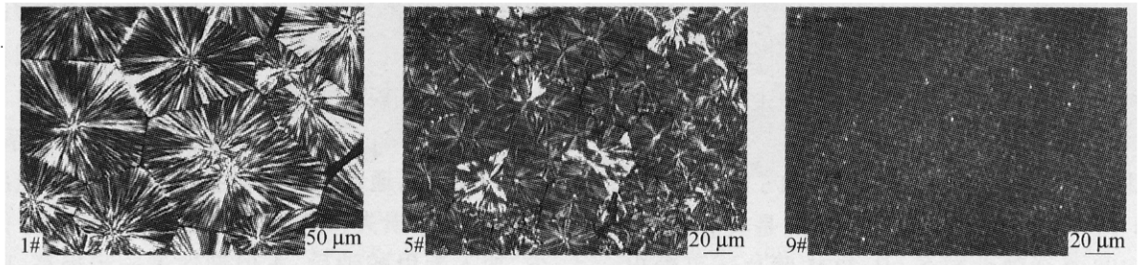


Fig. 5 Polar light micrographs of samples 1#, 5# and 9#

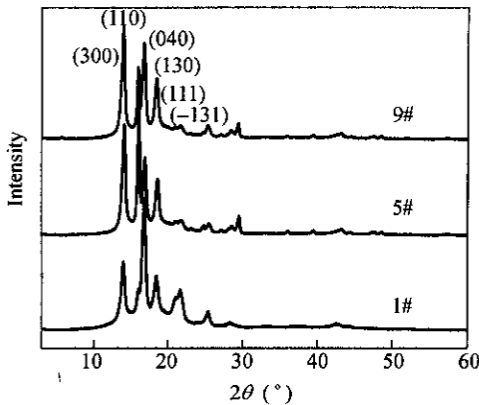


Fig. 6 XRD spectra of samples investigated

Table 3 Content of β crystal of samples investigated

Sample	Content of β crystal(%)
1	10.9
5	21.9
9	15.0

体系的 β 晶含量.由表中数据可知,与纯 PP 相比,所研究的 PP 纳米复合体系的 β 晶含量均有了明显提高.由于添加了 PP 的 α 成核剂苯甲酸钠,抑制了 β 晶的生长,9# 样品的 β 晶含量比相应的 5# 样品为低.一般来说,β 晶型赋予 PP 高的

韧性,但是,9# 样品的 β 晶含量尽管比 5# 样品的低,冲击强度反而高,这表明我们所研究的体系中,分散相粒径比样品表皮的 β 晶含量对 PP 的韧性影响更大.

### 2.3 PP/RPS 纳米复合材料的等温结晶动力学研究

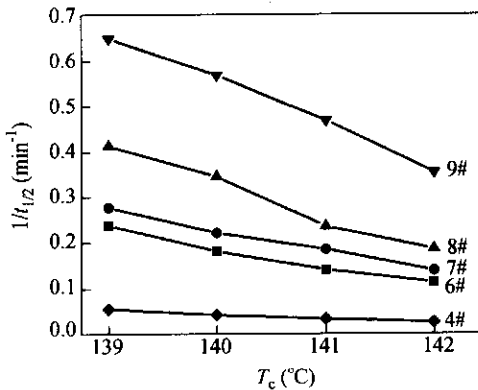
根据 Avrami 方程对等温结晶 DSC 曲线进行了处理.表 4 列出了样品的结晶动力学参数、结晶速率常数  $K$ 、Avrami 指数  $n$  及半结晶时间  $t_{1/2}$  的数据.

纯聚丙烯在 138°C 等温结晶 3 h,基本上无结晶峰,说明聚丙烯在此温度下结晶缓慢.相同结晶温度下,随着 yRPS 中碳酸钙含量的增加, $K$  值增大, $t_{1/2}$  逐渐减小,说明随着碳酸钙含量增加,yRPS 对 PP 的成核作用越来越显著,结晶速率越来越快(见图 7).同样,在碳酸钙含量相同的情况下(4# 和 8#),PP/nRPS 的  $K$  值和 PP/yRPS 的  $K$  值相差两个数量级,进一步表明 yRPS 对 PP 的成核作用十分显著.

应该指出的是,除苯甲酸钠外,纳米碳酸钙对 PP 也有明显的结晶成核作用,这已被许多研究工作所证明.Chan 等研究 PP/nano-CaCO<sub>3</sub> 体系时<sup>[19]</sup>,

**Table 4** Effect of CaCO<sub>3</sub> content in RPS on the isothermal crystallization kinetic parameters for PP/RPS composites

Blend code	Sample	Composition:		$T_c$ (°C)	K	n	$t_{1/2}$ (min)	
		PP/DB-50 ENP/nano-CaCO <sub>3</sub> /	Sodium benzoate					
PP/nRPS	4	100/6/4/0		139	0.0374	2.62	17.8	
				140	0.0157	2.67	23.1	
				141	0.0158	2.48	29.3	
				142	0.0134	2.37	37.1	
PP/γDB-50 ENP	6	100/10/0/1		139	1.30	2.78	4.18	
				140	0.622	2.77	5.48	
				141	0.296	2.79	7.06	
				142	0.259	2.58	8.76	
PP/γRPS	7	100/8/2/1		139	1.80	2.85	3.60	
				140	1.20	2.70	4.50	
				141	0.840	2.62	5.39	
				142	0.373	2.66	7.13	
	8	100/6/4/1			139	6.95	2.60	2.42
					140	4.81	2.52	2.89
					141	1.30	2.76	4.23
					142	0.912	2.58	5.36
	9	100/4/6/1			139	22.0	2.67	1.54
					140	17.2	2.46	1.76
					141	12.0	2.31	2.13
					142	5.22	2.49	2.82

**Fig. 7** The reciprocal of half-time of crystallization ( $t_{1/2}$ ) versus crystallization temperature for samples investigated

发现纳米碳酸钙可使 PP 的结晶温度提高约 10℃,且使 PP 的球晶尺寸降低.马传国等<sup>[20]</sup>关于纳米碳酸钙对等规聚丙烯等温结晶动力学的研究也表明,纳米碳酸钙对 PP 有明显的结晶成核作

用.在 PP/丁苯橡胶/nano-CaCO<sub>3</sub> 三元纳米复合材料中,游离于 PP 基体中的纳米碳酸钙同样会起成核作用,而且纳米碳酸钙含量越多,成核作用越明显.因而随着 RPS 中纳米碳酸钙含量的增加,PP 的结晶温度和结晶度也相应提高.苯甲酸钠和纳米碳酸钙对 PP 结晶的成核作用是复合材料刚性和耐热性提高的主要原因.

综上所述,所制备的三元 PP/丁苯橡胶/nano-CaCO<sub>3</sub> 纳米复合材料具有特殊的包藏结构形态,并且,随着苯甲酸钠的加入和纳米碳酸钙用量的增加,分散相粒径减小,复合材料的韧性得到提高.苯甲酸钠和纳米碳酸钙对 PP 还具有成核作用,可以加快 PP 的结晶速率,完善结晶结构,提高结晶度,使复合材料的刚性和耐热性得到提高.苯甲酸钠和纳米碳酸钙独特的双重作用赋予新型 PP 纳米复合材料高刚、高韧和高耐热性能.

## REFERENCES

- 1 Jancar J, Dibenedetto A T. J Mater Sci, 1995, 30: 1601 ~ 1608
- 2 Premphet K, Horanont P. Polymer, 2000, 41: 9283 ~ 9290
- 3 Li Zhen, Guo Shaoyun, Song Wentao, Hou Bin. J Mater Sci, 2003, 38: 1793 ~ 1802
- 4 Premphet K, Horanont P. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 1929 ~ 1939
- 5 Hornsby P R, Premphet K. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 587 ~ 597
- 6 Jancar J, Dibenedetto A T. J Mater Sci, 1994, 29: 4651 ~ 4658

- 7 Ou Y C, Guo T T, Fang X P, Yu Z Z. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 2397 ~ 2403
- 8 Wu Wei(吴唯), Xu Zhongde(徐种德). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 99 ~ 105
- 9 Zhang Manli, Liu Yiqun, Zhang Xiaohong, Gao Jianming, Huang Fan, Song Zhihai, Wei Genshuan. *Polymer*, 2002, 43: 5133 ~ 5138
- 10 Liu Yiqun, Zhang Xiaohong, Wei Genshuan, Gao Jianming, Huang Fan, Zhang Manli, Guo Meifang, Qiao Jinliang. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2002, 20(2): 93 ~ 98
- 11 Wunderlich B. *Thermal Analysis*. New York: Academic Press, 1990. 418
- 12 Matonis V A, Small N C. *Polym Eng Sci*, 1969, 9: 90 ~ 99
- 13 Matonis V A. *Polym Eng Sci*, 1969, 9: 100 ~ 104
- 14 Wu S. *J Appl Polym Sci*, 1998, 35: 549 ~ 561
- 15 Fu Qiang, Wang Guiheng, Shen Jiushi. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 673 ~ 677
- 16 Fu Qiang, Wang Guiheng. *Polymer International*, 1993, 30: 309 ~ 312
- 17 Bartczak Z, Argon A S. *Polymer*, 1999, 40: 2347 ~ 2365
- 18 Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zheng Yongxiang. *Polymer*, 2001, 42: 3301 ~ 3304
- 19 Chan C M, Wu J S, Li J X, Cheung Y K. *Polymer*, 2002, 43: 2981 ~ 2992
- 20 Ma Chuanguo(马传国), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (3): 381 ~ 386

## STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN STRUCTURE AND PROPERTIES FOR TERNARY PP NANOCOMPOSITES WITH SPECIAL “SALAMI” LIKE STRUCTURE

SU Xinqing<sup>1,2</sup>, QIAO Jinliang<sup>2</sup>, HUA Youqing<sup>1</sup>, LIU Yiqun<sup>2</sup>, ZHANG Xiaohong<sup>2</sup>,  
GAO Jianming<sup>2</sup>, TAN Banghui<sup>2</sup>, SONG Zhihai<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029

<sup>(2)</sup> Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing 100013

**Abstract** Addition of elastomer to PP can greatly improve its impact resistance, but at the cost of decrease in properties like stiffness and heat resistance. Introduction of inorganic particles into PP can lead to fairly high stiffness, but at the cost of lower fracture toughness. Therefore, to improve the overall performance of PP, a ternary blending method of PP with both rigid inorganic particles and soft elastomeric inclusions has attracted much attention because of its potentiality in achieving both high stiffness and high toughness. A new ternary nanocomposite of PP/styrene-butadiene rubber/nano-CaCO<sub>3</sub> was prepared by melt-blending, and its properties and crystallization behavior were investigated. TEM photographs show that the nanocomposite has a “sea-island” microstructure with a “salami” like structure in the dispersion phase, where the nano-CaCO<sub>3</sub> particles are embedded in styrene-butadiene rubber particles. This unique phase structure gives the PP nanocomposite excellent properties in impact resistance, stiffness, heat resistance and crystallization rate. Also studied were the effect of the introduction of sodium benzoate and the content of nano-CaCO<sub>3</sub> on the ternary PP nanocomposite’s phase structure, crystal form and crystallization kinetics and the effect of the particle size of dispersion phase and the content of  $\beta$  crystal on the nanocomposite’s properties. It was found that increase of the content of nano-CaCO<sub>3</sub> particles and introduction of sodium benzoate into PP ternary system lead to a decrease of the dispersion phase particle size within PP matrix and a great increase of crystallization rate, and consequently result in the remarkable improvement of impact resistance, stiffness and heat resistance of the PP composite.

**Key words** Polypropylene, Nano-CaCO<sub>3</sub>, Nanocomposite, “Salami” like structure, Crystallization