

羟基不饱和脂肪酸改性纳米碳酸钙 对聚丙烯微观形态和流变性能的影响^{*}

古 菊^{**} 熊 强 贾德民 罗远芳 程谔时

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 采用羟基不饱和脂肪酸,通过固相法对硬脂酸改性的工业纳米碳酸钙 CCR 进行表面改性制备了 R-CCR,红外光谱 (FTIR) 显示改性剂已结合在碳酸钙表面. 通过熔融共混法制备了聚丙烯 (PP)/乙丙橡胶 (EPDM)/纳米碳酸钙二元和三元复合材料. 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察复合材料的微观形态,发现 R-CCR 的加入,使 PP 复合材料的拉伸断面出现明显的拉丝状结构和大面积的屈服变形,与 PP/EPDM/CCR 相比,PP/EPDM/R-CCR 冲击断面的空穴明显增加并细化,R-CCR 在 PP 基体中分散均匀,且界面模糊,与基体的相容性明显优于 CCR. 复合材料流变行为的研究表明 R-CCR 的加入,体系储存模量 G' 和损耗模量 G'' 随频率的增加而增加,对损耗因子和复数粘度的影响不大,但 PP/EPDM/R-CCR 复合材料的表观粘度,明显低于 PP/EPDM/CCR 和纯 PP,同时,剪切速率的增加可有效降低体系的表观粘度. 力学性能表明,R-CCR 对 PP 同时起到增韧和增强的效果. 且 R-CCR 和 EPDM 对 PP 具有协同增韧的效果. 在保持聚丙烯的模量和强度基本不变的前提下,大幅度的改善聚丙烯的韧性,同时加工性能保持不变.

关键词 改性纳米碳酸钙,聚丙烯,微观形态,流变性能,力学性能

材料的力学性能与聚合物的微观形态和流变行为有着密切的关系,聚合物最重要的特征之一,就是可以在纳米尺度上通过改变它们的微观结构而控制材料的宏观性能. 研究不同填充聚合物体系的微观形态和流变行为,可以从理论上探讨复合材料结构与性能的关系,对于确定材料的制备以及加工成型条件具有重要意义.

流变行为测试是一种评价纳米粒子在聚合物基体中分散状况的有力手段,因为聚合物基纳米复合材料的流变特性对分散相的形状、尺寸、尺寸分布、浓度以及纳米粒子与聚合物基体间的相互作用敏感,因此通过流变行为的测试,就可获得聚合物基无机纳米复合材料微观结构方面的信息,建立起微观结构与行为之间的关系,从而用流变行为来指导生产加工工艺.

填料的加入可以改善聚合物的力学性能,但却使聚合物的流动性下降,造成加工性能变差. Solomon^[1] 用转矩流变仪在低剪切速率下,研究了 PP/蒙脱土纳米复合材料的线性和非线性流变行为,发现在熔融插层过程中,粘土的层间距变大,但依然保持短程有序. Krishna moorti^[2] 研究了 MMT 含量为 8 wt% 和 15 wt% 时,对聚二甲基二

苯基硅氧烷/MMT 插层型纳米复合材料流变行为的影响,发现稳态测试时,在低剪切速率区,复合材料的粘度明显比纯聚合物高. 在同一剪切速率下,粘度随粘土含量的增加而单调增加. 纯聚合物在低剪切速率区出现牛顿性平台,而复合材料则表现剪切变稀行为. 在剪切速率区,两者均表现出快速剪切变稀行为,且粘度相差无几,他们认为导致复合材料高频剪切变稀行为的原因,是硅酸盐片层的剪切取向和插层聚合物分子链沿流动方向排列导致的构象改变. 陈晓媛等^[3] 对聚烯烃/纳米碳酸钙复合材料的异常流变行为进行了研究,发现在较宽范围内,纳米粒子分散均匀的情况下,填充量越大,复合材料的表观粘度越低,流动性越好,经过适量的表面处理后,纳米碳酸钙复合材料的临界剪切速率显著增加,改善了成型加工性. 张芳^[4] 等研究了聚丙烯/聚烯烃热塑性弹性体/纳米碳酸钙复合材料的流变性能,探讨了纳米碳酸钙、热塑性弹性体添加量、剪切速率和温度对复合材料粘度的影响. 结果表明,在较低剪切速率下,随纳米碳酸钙添加量的增加,体系粘度增加. 在较高剪切速率下,随纳米碳酸钙添加量的增加,体系粘度降低. 增加弹性体的量,体系粘度增大. 纳米碳

^{*} 2007-06-25 收稿,2007-08-23 修稿 广东省自然科学基金团队项目(基金号 39172)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: jsgu@scut.edu.cn

酸钙的加入使复合体系的非牛顿指数减小,非牛顿性增强。

弹性体和无机纳米颗粒是聚烯烃改性的两种重要增韧改性剂,利用弹性体改性虽然使得复合材料韧性提高,但是材料制备成本升高,热稳定性、刚性、强度下降^[5-7],而利用无机纳米粒子增韧不但可以降低材料制造的成本^[8-11],而且克服了弹性体改性带来的多种弊端。刘正英^[12]提出了一种制备聚合物/碳酸钙复合材料的技术。即先将纳米碳酸钙粒子在温和条件下分散到水溶液中,再在较弱的外场作用下混合分散到聚合物熔体中,使用此方法制备的 4 种典型聚合物(聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯和聚脂)的纳米复合材料,通过扫描电镜观察纳米粒子以纳米尺寸均匀分布于树脂基体中。聚碳酸酯复合材料的相对分子质量变化不大,而且复合材料的某些力学性能有所提高,证明此种方法可用于极性与非极性聚合物制备纳米复合材料。谭洪生等^[13]用 POM、DSC、WAXD、DMA、AFM 对两种乙烯含量、相对分子量及其分布、橡胶相含量几乎完全相同的、韧性差异很大的抗冲共聚聚丙烯(IPC)的结晶、相形态进行了研究。实验结果表明,两者的结晶形态、结晶行为相似。相比 IPC-B,IPC-A 中分散相和基体的相容性较好。IPC 基体、分散相的组成分析发现,分散相的外层为软的乙丙无规共聚物(EPR),内部为硬的聚乙烯(PE)晶区,构成一种复杂的包藏结构。IPC 的增韧效果主要来自于相形态和分散状况的贡献。

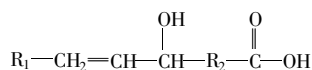
本试验采用扭转运动模拟剪切运动来反映聚丙烯大分子的粘弹性运动。在一定的范围内,剪切速率或剪切力恒定时,熔体的剪切粘度提高会造成流动和成型的困难,而剪切粘度的降低意味着流动和成型的变易。为此我们利用复合材料熔体粘度与剪切速率的关系来评价加入改性纳米碳酸钙后对体系熔体粘度或加工性能的影响。并对复合材料微观形态的变化进行了分析。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯,兰州石化公司产品,牌号 F401。CCR,硬脂酸改性的工业纳米碳酸钙,广东广平化工实业有限公司产品。三元乙丙橡胶(EPDM),日本三井公司产品,牌号 4045。改性剂为不饱和羟基脂肪酸。其分子结构中含有不饱和双键、羟基和羧

基,简式为:



式中, R_1 和 R_2 代表不同烷基,精制品,广东番禺南信化工公司产品。

1.2 改性纳米碳酸钙的制备与表征

将 CCR 放入搅拌器中,加热至 80℃,加入 3% 不饱和羟基脂肪酸,高速搅拌 15 min,制得改性纳米碳酸钙 R-CCR。

采用美国 NICOLET 公司 MAGNA-IR760 型傅立叶变换红外光谱仪。先取少量样品在三氯甲烷中抽提 48 h,干燥后与 KBr 混合压片,扫描波数范围 4000 ~ 400 cm^{-1} ,测定改性前后碳酸钙的红外光谱。

1.3 复合材料的制备与表征

采用熔融共混法将 PP/EPDM(100/10)和填料在温度为 160 ~ 180℃ 的双辊塑炼机上混炼均匀后,在平板硫化机上(温度为 180℃,压力为 10 MPa)模压制样,模压时间为 5 min。样品存放 24 h 后在万能制样机上裁样条。

采用德国 LEO 公司 1530VP 型扫描电子显微镜(SEM),观察样品断面的形态,试样预先喷金处理。

采用 JEM-100CX 型透射电子显微镜(TEM),观察复合材料中粒子的分散状态及界面结合性,试样预先用 LKB-2088 型超薄切片机切片,置于铜网上观察。

采用美国 Rheometric Science 公司的 RDA III 流变仪,在一对直径为 2.5 mm 的平行圆板上对样品进行测试,平板间隙控制在 1.0 mm。动态流变测试温度为 200℃,扫描频率范围 0.1 ~ 500 rad/s,分别测试样品的储能模量 G' (Pa)、损耗模量 G'' (Pa)和复数粘度 η^* (Pa·s)。稳态流变测试温度为 200℃,剪切速率的扫描范围为 0.1 ~ 10 rad/s,测试样品的流变性能。

材料的拉伸强度,按国标 GB/T1040-92 在日本岛津 AG-1 型电子万能实验机上进行。

弯曲强度和弯曲模量,按国标 GB9341-88 在 Instron 产的 1122 连续 HI865 万能实验机上进行。

冲击强度按国标 GB/T1843-1996 在 Pendelschlagwerk Iwick 5113.300 型冲击试验机上进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙改性前后的红外光谱分析

图 1 为 R-CCR 和 CCR 经三氯甲烷抽提后的红外光谱图。从图可见，R-CCR 相对于 CCR 在波数 1458 cm^{-1} 处的 C—O 伸缩振动吸收带明显加宽，并且向高波数方向发生了约 7 cm^{-1} 的位移。在 2924.6 cm^{-1} 和 2856.1 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰，这表明改性剂与碳酸钙之间形成了化学键合。而 CCR 谱图上没出现 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰，说明硬脂酸在碳酸钙表面只形成物理包覆，且完全被三氯甲烷抽提。

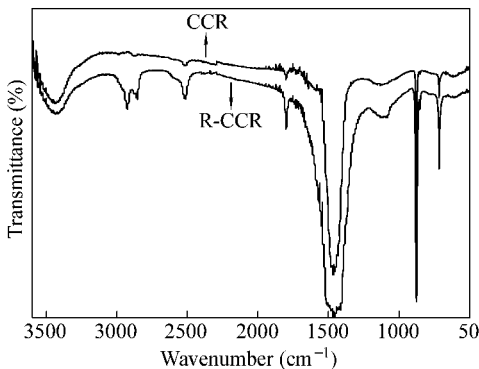


Fig. 1 FTIR spectra of R-CCR and CCR

2.2 复合材料的扫描电子显微镜分析(SEM)

图 2 是 PP/EPDM/CCR 和 PP/EPDM/R-CCR 复合材料冲击断面的扫描电镜照片。图 2(a) 为 PP 填充 10 phr EPDM 冲击断面放大 500 倍的 SEM 照片，由图可见，试样的冲击断面较光滑，呈现轻微韧性断裂特性，说明橡胶相的加入有利于 PP 由脆性断裂向韧性断裂转变。

图 2(b)、(c) 分别是 PP 填充 10 phr EPDM 和 15 phr CCR 复合材料放大 500 倍和 3000 倍的 SEM 照片，由图可见，试样的冲击断面较光滑，呈现轻微韧性断裂特性，并且 CCR 粒子团聚现象明显，其与连续相所形成的界面较为清晰，说明 CCR 粒子与 PP 的界面粘结力较小，当材料受到冲击时易分离，表现为韧性较小，图中的空洞就是粒子脱离时所形成的。

图 2(d)、(e) 分别是 PP 填充 10 phr EPDM 和 15 phr R-CCR 复合材料放大 500 倍和 3000 倍的冲击断面的 SEM 照片，由图可见，材料的断裂面凹凸错落，显示出层次丰富的蜂窝状结构，具有明显的屈服后断裂特征，呈典型的韧性断裂形貌。R-CCR 粒子在基体中分散效果好，粒子与基体间形成许多小空穴，并且粒子与连续相之间的界面模糊，显示两相界面的结合状况得到改善。

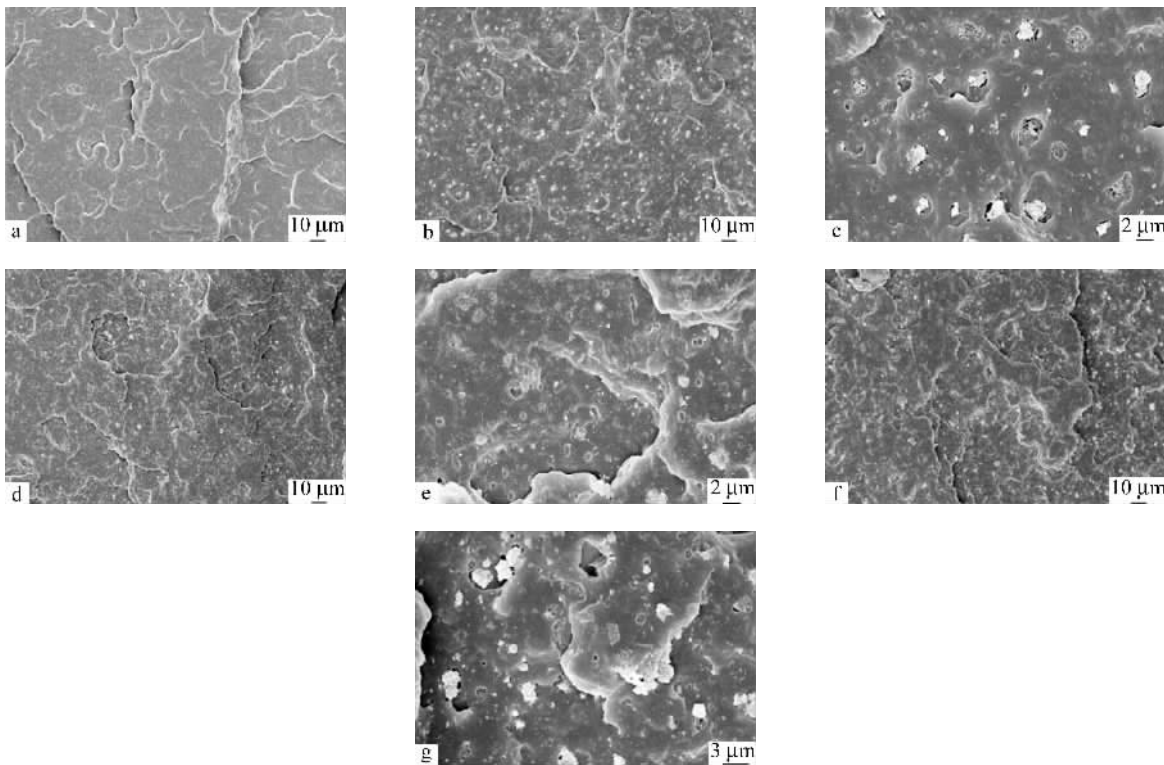


Fig. 2 SEM photographs of impact fracture surface of PP/EPDM and nano- CaCO_3 composites

a) PP/EPDM (100/10) ; b) PP/EPDM/CCR (100/10/15) ; c) PP/EPDM/CCR (100/10/15) ; d) PP/EPDM/R-CCR (100/10/15) ; e) PP/EPDM/R-CCR (100/10/15) ; f) PP/EPDM/R-CCR (100/10/20) ; g) PP/EPDM/R-CCR (100/10/20)

图 2(f)、(g) 分别是 PP 填加 10 phr EPDM 和 20 phr R-CCR 复合材料放大 500 倍和 3000 倍的 SEM 照片,由图可见,试样断面有片层结构出现,表现出韧性断裂的形貌,但是填料增多后,粒子在基体中分散性变差,可以观察到较多粒子的团聚. 团聚形成界面缺陷或应力集中点,从而引起材料韧性降低. 这与力学性能结果相符.

图 3 是 PP/EPDM/CCR 和 PP/EPDM/R-CCR 复合材料拉伸断面的扫描电镜照片. 其中(a)、(b) 分别是 PP 填加 10 phr EPDM 拉伸断面放大 3000 倍和 5000 倍的 SEM 照片;(c)、(d) 是 PP 填加 10 phr EPDM 和 9phr CCR 复合材料拉伸断面放大 3000

倍和 5000 倍的 SEM 照片;(e)、(f) 是 PP 填加 10 phr EPDM 和 9phr R-CCR 复合材料拉伸断面放大 3000 倍和 5000 倍的 SEM 照片. 由图可见 PP/EPDM 体系和 PP/EPDM/CCR 体系的拉伸断面仅有少量的凸起,处于脆性断裂向韧性断裂转变过程中的形貌. 而 PP/EPDM/R-CCR 体系有大量的凸起和凹槽,并可看到明显的拉丝现象,显示材料在受到拉伸应力时发生了屈服,呈典型的韧性断裂的形貌特征. 与 PP/EPDM 体系和 PP/EPDM/CCR 体系相比,可得出 R-CCR 与 EPDM 对 PP 具有协同增韧的效果,这与力学性能结果是一致的.

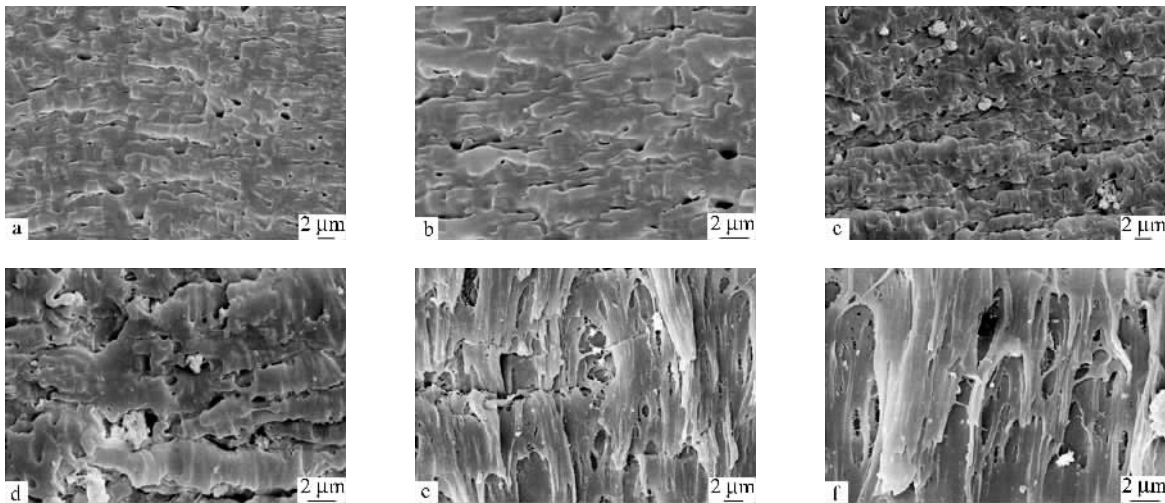


图 3 SEM photograph of tensile fracture surface of PP/EPDM and nano-CaCO₃ composites
a) PP/EPDM (100/10); b) PP/EPDM (100/10); c) PP/EPDM/CCR (100/10/9); d) PP/EPDM/CCR (100/10/9); e) PP/EPDM/R-CCR (100/10/9); f) PP/EPDM/R-CCR (100/10/9)

2.3 复合材料的透射电子显微镜分析(TEM)

图 4 是聚丙烯/三元乙丙胶/纳米碳酸钙(100/10/6)复合体系放大 1000 倍的透射电子显微镜照片. 由图可见,两种填料在基体中都呈纳米级分散,但 PP/EPDM/CCR 体系中,EPDM 在 PP 基体中呈现明显的海岛效应,且界面清晰;而 PP/EPDM/R-CCR 体系中,EPDM 在 PP 基体中的海岛效应消失,说明 R-CCR 的存在增加了 EPDM 与 PP 的相容性,聚合物基体呈均相分布,且 R-CCR 的分散状态更好. PP/EPDM/R-CCR 实现了纳米尺度的复合,因此宏观上该复合体系具有较好的综合性能.

2.4 复合材料的流变行为研究

图 5 是 PP/EPDM 和 PP/EPDM/R-CCR 复合材料的动态储能模量 G' , 损耗模量 G'' , 复合粘度 η 以及力学损耗因子与频率的关系图. 由图可知,

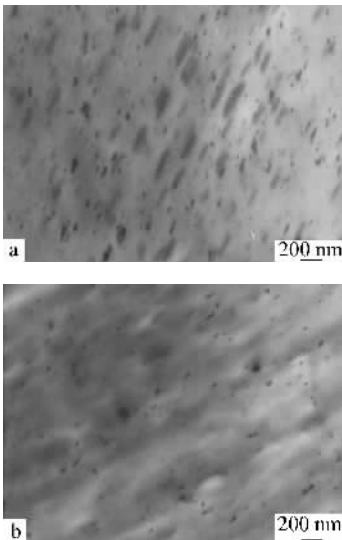


图 4 TEM photographs of PP/EPDM/CCR and PP/EPDM/R-CCR composite
a) PP/EPDM/CCR(100/10/6); b) PP/EPDM/R-CCR(100/10/6)

PP/EPDM/R-CCR 体系的储能模量 G' 和损耗模量在扫描频率范围内随着 R-CCR 含量的增加而增加,均高于 PP/EPDM 体系. 储能模量 G' 的提高主要归功于纳米碳酸钙粒子高弹性模量的作用. 而损耗模量的提高则是由于 R-CCR 的表面包覆了柔性分子层,这层柔性分子层可与 EPDM 或 PP 的分子链发生物理缠结,或与可反应基团发生相互作用,加强了碳酸钙粒子与 EPDM 及基体 PP 的作用. 在外加剪切力的作用下,纳米碳酸钙粒子与基体树脂间的摩擦相应增大,导致能量损耗提高, G'' 值增大,说明填料与基体的相容性好,发生不

可逆变形时所需的能量增大,因此材料的韧性增加. 因此 R-CCR 的加入提高了 PP/EPDM 体系的韧度和刚度,克服了 PP/EPDM 体系增加韧性的同时,降低刚度的缺点. 复合材料复数粘度变大也是由于分子间摩擦增大造成的. 复数粘度在少填料份数时降低,说明小份数的纳米碳酸钙起到了润滑的作用,而随着份量的加大摩擦阻力变大,超过了润滑作用,复数粘度上升. 力学损耗因子变大则说明了外加应力对纳米复合材料中聚丙烯分子链运动影响大于纯聚丙烯分子链,这也是由于纳米复合材料中聚丙烯分子链受限所引起的.

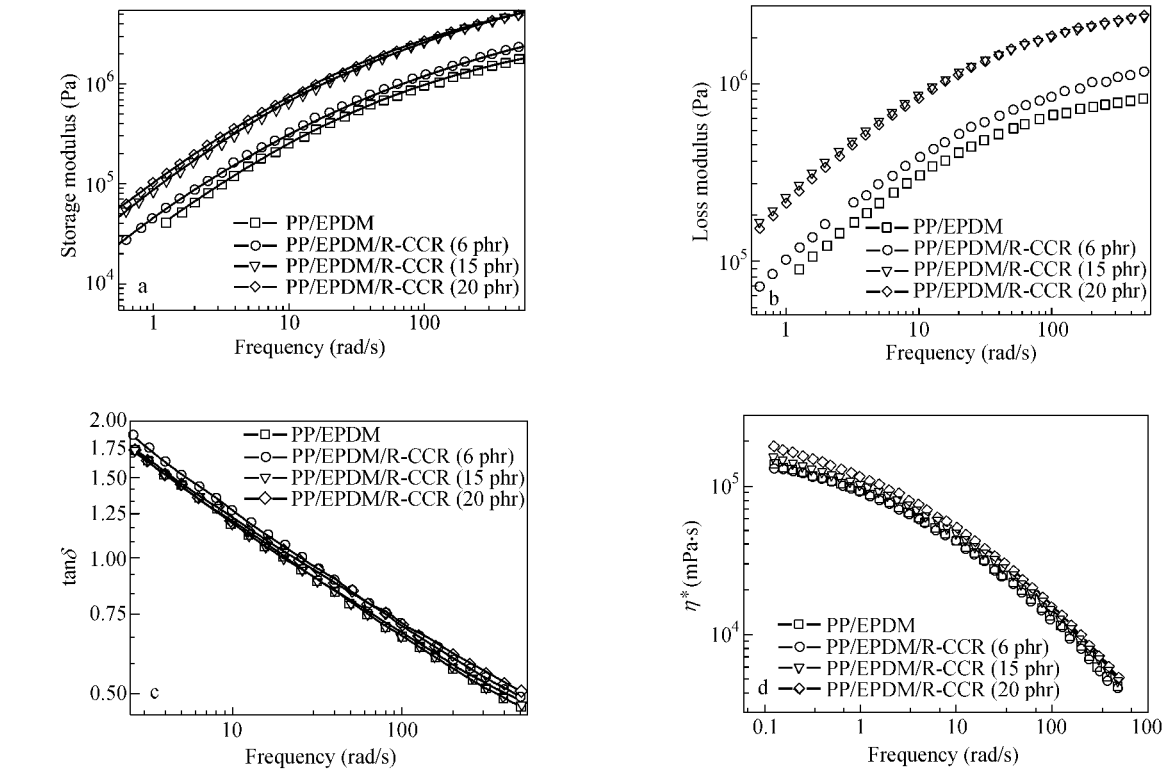


Fig. 5 Dynamic rheology curve of PP/EPDM/R-CCR composites
a) G' versus frequency ; b) G'' versus frequency ; c) $\tan\delta$ versus frequency ; d) η^* versus frequency

改性纳米碳酸钙对复合材料体系熔体粘度或加工性能的影响,可以利用复合材料熔体粘度与剪切速率的关系来评价. 图 6 是 PP 填充 10 phrEPDM 和 3 phr 不同纳米碳酸钙体系的粘度与剪切速率关系曲线,由图可见,复合材料体系的粘度均是随剪切速率的增大而降低的,复合材料属于假塑性流体. 当加入 3 phr R-CCR 和 CCR 后,复合体系粘度下降,且随剪切速率的加大,下降幅度变大,表明纳米碳酸钙粒子的加入改善了 PP/EPDM 体系的加工性能. 而且 R-CCR 体系粘度下降的幅度要大于 CCR 体系,说明 R-CCR 在消除因

EPDM 加入后材料加工性能变差方面,要优于 CCR.

2.5 复合材料的力学性能

表 1 列出了聚丙烯填充 10 phr 三元乙丙胶和不同量纳米碳酸钙复合材料的力学性能. 由表可知, R-CCR 的加入可使复合材料在拉伸强度有较小下降的情况下,有效地提高冲击强度、弯曲强度和弯曲模量. 如 R-CCR 用量为 15 phr 时, PP/EPDM/R-CCR 体系与 PP/EPDM 体系相比,拉伸强度由 27.6 MPa 降至 27.5 MPa,降低 3.6%,冲击强度由 9.6 kJ/m² 提高到 15.6 kJ/m²,提高了 61%,弯

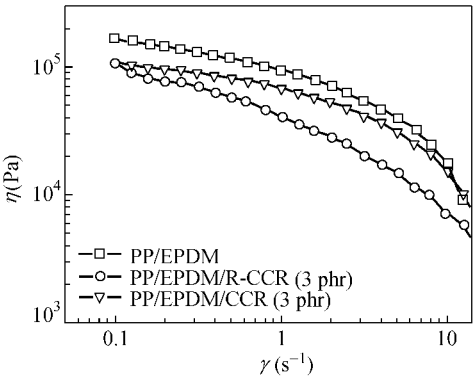


Fig. 6 Viscosity versus shear rate of PP/EPDM/CCR and PP/EPDM/R-CCR composite

曲强度和弯曲模量也都相应的增加.从冲击强度上看,PP/EPDM/R-CCR 体系为 15.36 kJ/m². PP/EPDM 体系为 6.63 kJ/m²,PP/R-CCR 体系为 6.04 kJ/m²,PP/EPDM/R-CCR 体系大于 PP/EPDM 体系与 PP/R-CCR 体系的加和,表明 R-CCR 与 EPDM

Table 1 Mechanical properties of PP/EPDM filled with different nano-CaCO₃

Sample	Tensile strength (MPa)	Impact strength (kJ/m ²)	Bending strength (MPa)	Bending modulus (MPa)
PP	36	4.8	58	1760
PP/CCR(100/6)	35.3	5.2	60	1950
PP/R-CCR(100/6)	38.2	6.1	68	2130
PP/EPDM(100/10)	30.3	6.6	42.0	1202
PP/EPDM/CCR(100/10/15)	27.6	9.6	46.6	1648
PP/EPDM/R-CCR(100/10/15)	27.5	15.4	47.3	1720

起到了协同增韧的作用.

综上所述,固相法改性纳米碳酸钙 R-CCR 与 EPDM 对 PP 有明显的增韧作用,冲击断面和拉伸断面呈现韧性断裂的形貌特征,显示基体产生大面积的屈服变形,且 R-CCR 在 PP 基体中分散均匀,并与基体的相容性增加,对 PP 的改性效果明显优于硬脂酸改性工业纳米碳酸钙 CCR.同时 R-CCR 的加入对复合体系的加工性能影响不大.

REFERENCES

1 Solomon M J,Almusallam A S,Seefeldt K F,Somwangthanaroj A,Varadan P.Macromolecules,2001,34(6) :1864 ~ 1872

2 Krishnamoorti R,Vaia R A,Giannelis E P.Chemistry of Materials,1996,8(8) :1728 ~ 1734

3 Chen Xiaoyuan(陈晓媛),Wang Gan(王港),Fan Wuyi(范五一),Huang Rui(黄锐).Chinese Plastics(中国塑料),2003,17(5) :57 ~ 61

4 Zhang Fang(张芳),Xia Ru(夏茹),Wu Lei(吴蕾),Du Chunyi(杜春毅).Chinese Plastics(中国塑料),2005,19(2) :26 ~ 30

5 Eastwood E A,Dadmun M D.Polymer,2002,43(6) :6707 ~ 6717

6 Klarić I,Roje U,Stipanelov N.J Appl Polym Sci,1999,71(5) :833 ~ 839

7 Klarić I,Stipanelov V N,Roje U.J Appl Polym Sci,2000,78(1) :166 ~ 172

8 Thio Y S,Argon A S,Cohen R E.Polymer,2002,43(13) :3661 ~ 3674

9 Labour T,Gauthier C,Séguéla R.Polymer,2001,42(16) :7127 ~ 7135

10 Arunee T,Richard V.Eur Polym J,2000,36(1) :137 ~ 148

11 Xiong Qiang(熊强),Gu Ju(古菊),Luo Yuanfang(罗远芳),Jia Demin(贾德民).Chinese Plastics(中国塑料),2006,20(1) :45 ~ 48

12 Liu Zhengying(刘正英),Yu Runze(于润泽),Yang Mingbo(杨鸣波),Feng Jianmin(冯建民),Yang Wei(杨伟),Yin Bo(尹波).Acta Polymer Sinica(高分子学报),2007,(1) :53 ~ 58

13 Tan Hongsheng(谭洪生),Xie Kan(谢侃),Liu Wenhua(刘文华),Hou Bin(侯斌),Shangguan Yonggan(上官勇刚),Zheng Qiang(郑强).Acta Polymer Sinica(高分子学报),2006,(9) :1106 ~ 1111

EFFECT OF UNSATURATED HYDROXYL-FATTY ACID MODIFIED
NANO-CaCO₃ ON THE MORPHOLOGY AND RHEOLOGY OF PP

GU Ju^{1,2}, XIONG Qiang², JIA Demin², LUO Yuanfang², CHENG Rongshi²

(¹ Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao 266042)

(² College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A modified nano-calcium carbonate (R-CCR) was prepared by coating a layer of unsaturated hydroxyl-fatty acid on the surface of CCR powders using a solid state method, the latter were commercial nano-CaCO₃ modified with stearic acid. FTIR studies indicate that the modifier is combined on the surface of CaCO₃. PP/EPDM/nano-CaCO₃ ternary composites are prepared by a melt-mixing method. SEM and TEM are utilized to examine the morphology of the composites. The tensile fractured surface of PP/EPDM/R-CCR shows a fibroid morphology and large-scale yield deformation. The impact fractured surface shows that the amount of cavities in PP/EPDM/R-CCR systems is increased and their size diminishes obviously. R-CCR particles were dispersed uniformly in PP matrix, and their compatibility was distinctly improved as compared with CCR as the amount of R-CCR was 15 phr. The tensile strength remains nearly constant (reduces from 27.6 MPa to 27.5 MPa) while the impact strength increases from 9.6 kJ/m² to 15.6 kJ/m² as CCR is replaced by R-CCR. Meanwhile the flexural strength and flexural modulus are also increased correspondingly. Furthermore, the impact strength of PP/EPDM/R-CCR keeps on a high level (15.6 kJ/m²) which is more than the sum of that of PP/EPDM and PP/R-CCR (6.63 kJ/m² and 6.04 kJ/m² respectively). It indicates the R-CCR and EPDM has significant synergistic toughening effect on PP, keeping the strength, modulus of virgin PP as well. Both the storage modulus G' and loss modulus G'' of PP/EPDM and PP/EPDM/R-CCR composites increase with increasing frequency, but the values of G' and G'' of the tertiary composite are relatively in a higher level than that of the binary system. The loss factor and viscosity decrease with increasing frequency but there has little difference between tertiary and binary composites. The apparent viscosity η of the tertiary system containing R-CCR is lower than that of tertiary system containing CCR and virgin PP. The viscosity of composite significantly decreases with increasing shear rate. The measured mechanical properties of the composites indicate that replacing of CCR by R-CCR for binary composites could simultaneously enhance the toughness and strength of PP.

Keywords Modified nano-CaCO₃, Polypropylene, Morphology, Rheology, Mechanical properties