

·研究简报·

超细 CaCO_3 的粒子尺寸对 PP 结晶行为的影响*

杨 军 刘万军 陈广新 刘景江

(高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 聚丙烯, CaCO_3 粉末, 结晶

碳酸钙(CaCO_3)填充聚丙烯(PP)是一类用途广泛价格低廉的复合材料. 以往的研究主要集中在 CaCO_3 改善 PP 的力学性能方面^[1-3], 而对 CaCO_3 /PP 复合材料结晶行为的报道较少. Maiti 等^[4]研究了 PP/ CaCO_3 复合材料在 0 ~ 36 vol% 填料范围内的结晶行为. 结果表明, 在低 CaCO_3 含量(0 ~ 4 vol%)时, PP 的结晶成核和生长速率降低, 但是总的结晶度稍有增加; 在中等含量(4 vol% ~ 16.5 vol%)时, 成核速率先是下降然后又显著提高, 生长速率缓慢增加, 结晶度下降; 在高含量(16.5 vol% ~ 36 vol%)时, 成核和生长速率增加, 总的结晶度下降. PP/ CaCO_3 复合材料结晶形态的研究方面, Maiti^[4]和陈彦^[5]均得到 α 晶形 PP 的复

合材料. 而廖凯荣等^[6-8]发现轻质 CaCO_3 促进了 β -PP 的生成, 并系统地研究了 PP/ CaCO_3 复合材料中 β 晶的形成和力学性能间的关系. 发现在一定的组成范围内, 复合材料的断裂伸长率比母体 PP 大许多, 这种规律同复合材料中 β -PP 含量的变化规律相一致. 上述报道说明 CaCO_3 对 PP 结晶速度和结晶形态的影响最终决定了 PP/ CaCO_3 复合材料的性能. 因此, 有必要进一步考察 CaCO_3 对 PP 结晶行为的影响. 本工作中选用了两种不同尺寸的 CaCO_3 粉末, 分别为 0.1 μm 和 0.5 μm . 该尺寸范围的 CaCO_3 填充 PP 结晶方面的报道较少. 利用 DSC 和 WAXD 方法研究了 PP/ CaCO_3 复合材料的结晶行为.

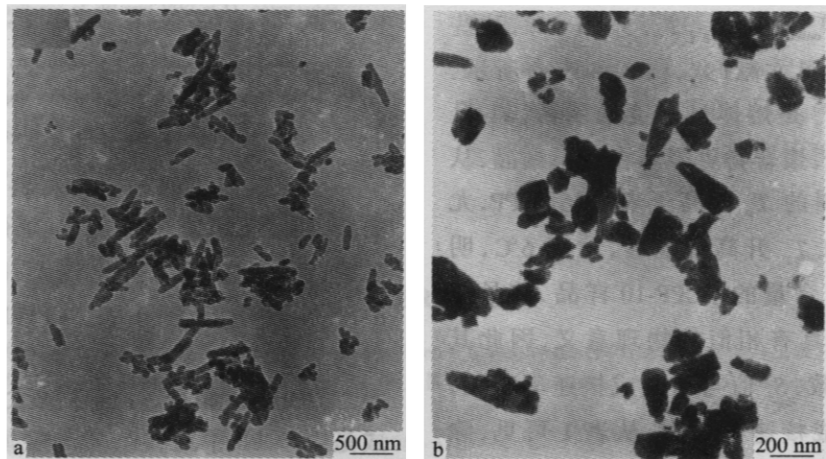


Fig. 1 TEM photographs of two kinds of CaCO_3 powders used in this work
a) CC CaCO_3 ; b) UC CaCO_3

1 原料及样品制备

聚丙烯为北京燕山石化公司产品, 牌号 1300, 熔融指数 (MFI) 为 1.20 g/10min, 密度

0.91 g/cm³. CaCO_3 粉末由吉林大学王子忱教授提供, 密度为 2.70 g/cm³, 平均尺寸分别为 0.1 μm 和 0.5 μm , 它们的形态结构如图 1 的透射电镜照片

* 2000-05-06 收稿, 2000-07-05 修稿; 国家重点基础研究发展规划——通用高分子材料高性能化的基础研究(G 1999064800)和聚丙烯加工过程中的化学反应及其与性能间的关系(G 1999064806)资助项目

所示. $0.5\ \mu\text{m}$ 的 CaCO_3 粒子呈纺锤状, 记为 GC; $0.1\ \mu\text{m}$ 的 CaCO_3 粒子为微纤状, 记为 UC. PP/ CaCO_3 复合材料在 Brabender 密炼机中制备, 温度 190°C , 转速 $50\ \text{r/min}$. CaCO_3 含量以 phr 表示, 即 1 phr 代表 100 份 PP 中加入 1 份 CaCO_3 (以质量计). 共制备了四个复合材料, 记为 GCPP-1, GCPP-10, UCPP-1 和 UCPP-10. GCPP-1 代表 1 phr GC 的 PP 复合材料, 依次类推.

2 分析测试

热分析在 Perkin-Elmer DSC-7 上进行. 先将样品迅速升温至 230°C , 保持 10 min, 然后以 $10\ \text{K/min}$ 降至室温, 记录结晶放热曲线; 再以 $10\ \text{K/min}$ 升温至 220°C , 记录熔融吸热曲线. 所有测试均在 N_2 保护下进行, 仪器经钢和锌标准物校正.

WAXD 测试在 Philips 公司生产的衍射仪上进行, 型号为 PW1700, Nickel 滤镜, $\text{Cu-}\alpha$ 辐射, 扫描速率为 $0.3\ (^\circ)/\text{min}$, 角度范围 $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. 所用样品在 220°C 下压塑成型, 室温冷却后测试.

3 结果与讨论

四种复合材料和 PP 的结晶放热曲线(略)显示, CaCO_3 的加入对 PP 的峰值温度有一定影响, 其中 UCPP-10 样品的峰值变化最大. 根据文献报道的方法^[9,10], 从这些结晶曲线中得到了各种结晶参数, 包括 T_p , T_{onset} , T_c , $T_p - T_c$, T_c , S_i 和 ΔW . 这些参数的物理意义参见文献[9], [10]和表 1 所示. 放热峰峰值温度 T_p 是熔体过冷度的函数, T_p 升高说明过冷度降低, 聚合物更容易在高温结晶. 从表 1 可见, 复合材料的 T_p 均高于未填充的 PP, 尤其 UCPP-10 样品的 T_p 升高最显著, 达到 6°C , 明显高于相同 CaCO_3 含量的 GCPP-10 样品. 结晶起始温度 T_{onset} 同 T_p 具有相似的物理意义, 因此其变化趋势同 T_p 一致. S_i 值与结晶成核速率有关, S_i 值越大意味着成核速率越大. 从表 1 可见, 除 UCPP-10 样品外, CaCO_3 的加入均使成核速率稍有降低, 而 UCPP-10 样品的 S_i 却比 PP 增加 1.5 倍. 在 Maiti 等^[4]的工作中, 低于 10 wt% 含量下, 未表面处理的 PP/ CaCO_3 复合材料的 S_i 值随 CaCO_3 的含量增加而下降, 只有经偶联剂处理的样品中才有高于 PP 的 S_i 值. 他们用的 CaCO_3 直径为 $5.5\ \mu\text{m}$, 这里 UC 的尺寸为 $0.1\ \mu\text{m}$. 粒子尺寸降低增加了表面积, 加强了填料的成核作用, 这些可能是 UCPP-10 的成核速率显著增加的原因. ΔW 值

与微晶尺寸分布有关, ΔW 值越大尺寸分布越宽. 从表 1 可见, CaCO_3 的加入不同程度地加宽了 PP 中的微晶尺寸分布. 但是 UCPP-10 样品的 ΔW 值接近 PP 的相应值, 可见成核速率增加并未导致微晶尺寸分布的加宽. ($T_c - T_p$) 值与总的结晶速率有关, 该值越小说明结晶速率越快. 表 1 可见, 除 UCPP-10 结晶速率比 PP 增加了一倍外, 其余填充 PP 的总结晶速率稍有下降. 上述结果可见, $0.5\ \mu\text{m}$ 的 CaCO_3 在低含量下对 PP 结晶行为的影响同文献报道中的 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上的 CaCO_3 粒子具有相似的规律, 而 $0.1\ \mu\text{m}$ 的 CaCO_3 粒子表现出不同的结果. 这可能与 CaCO_3 粒子在 PP 中的分散性和基材之间相互作用有关, 有待进一步研究.

Table 1 Crystallization parameters of PP and PP/ CaCO_3 composites obtained from DSC

Code	T_p	T_{onset}	T_c	S_i	ΔW	$T_c - T_p$
PP	112.5	122.8	118.2	1.6	4.0	5.7
UCPP-1	113.2	123.0	119.5	1.4	4.2	6.3
UCPP-10	118.5	126.0	122.3	2.4	4.1	3.8
GCPP-1	113.0	123.2	120.0	1.2	4.6	7.0
GCPP-10	114.2	124.0	120.6	1.4	4.3	6.4

T_p : the peak temperature of each crystallization exotherm;

T_{onset} : the temperature of onset of crystallization;

S_i : the slope of the high temperature side of each exotherm;

ΔW : the width at half-height of the exotherm;

T_c : the temperature at the intercept of the tangents at the base line and the high temperature side of the exotherm

图 2 给出了四种复合材料和 PP 的熔融吸热曲线. 可见 CaCO_3 的加入对 PP 熔融峰温度值稍有影响, UCPP-10 样品变化较大. 图中 164°C 左右为 α -PP 熔融峰, GCPP-1 和 GCPP-10 曲线上 148°C 附近的低温小峰系 PP 的 β 晶熔融峰. 这与廖凯荣等^[6-8]的结果相符. 他们认为大量 PP 的 β 晶的生成是由于 PP 中某些杂质与轻质 CaCO_3 组成的二或多组分复合成核剂作用的结果. 我们的结果说明 $0.5\ \mu\text{m}$ CaCO_3 有促进 β -PP 生成的作用, $0.1\ \mu\text{m}$ CaCO_3 不是 β -PP 成核剂.

β 晶的存在更容易在 WAXD 谱上观察到, 见图 3. 2θ 角为 14° , 17° , 18° 和 21° 附近的四个衍射峰为 α -PP 的特征衍射峰, 分别对应 110, 040, 130 和 041 晶面. 在 GCPP-1 和 GCPP-10 两个样品的 WAXD 图上出现了一个新的衍射峰, 位于 $2\theta = 16^\circ$ 附近, 它是 β -PP 的特征衍射峰, 对应 300 晶面, 并

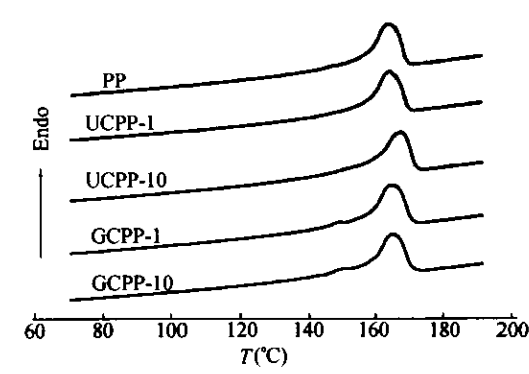


Fig. 2 DSC curves of PP and PP/CaCO₃ composites obtained by heating the samples from room temperature to 220℃ at 10 K/min

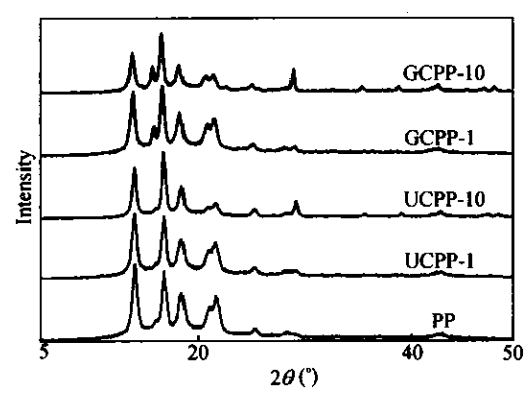


Fig. 3 WAXD patterns of PP and PP/CaCO₃ composites

可看到随 GC 含量增加,该衍射峰强度略有加强.说明 GC 可以促进 β -PP 生成.PP 及其与 CaCO₃ 共混样品的 β -PP 结晶度 $W_{c,\beta}$,微晶尺寸和晶胞参数按文献方法^[11]计算,并分别列于表2和

Table 2 The crystalite sizes and crystallinity of α -PP for PP and CaCO₃/PP blends(nm)

Code	L_{110}	L_{040}	L_{130}	L_{041}	$W_{c,\alpha}$
PP	7.71	8.22	7.53	8.03	44.6
UCPP-1	7.71	8.40	7.32	7.79	52.1
UCPP-10	8.19	8.48	8.23	8.02	71.9
GCPP-1	7.94	9.06	7.75	8.27	46.7
GCPP-10	7.94	9.38	7.98	9.12	56.8

Table 3 Unit cell parameters of α -PP for PP and CaCO₃/PP composites(nm)

Code	a	b	c	V
PP	0.662	2.080	0.653	0.887
UCPP-1	0.664	2.085	0.654	0.894
UCPP-10	0.670	2.102	0.653	0.908
GCPP-1	0.660	2.092	0.651	0.887
GCPP-10	0.670	2.100	0.652	0.905

3 中.可见,两种 CaCO₃ 粉末的加入均提高了 α -PP 的结晶度,两种 CaCO₃ 粉末使 PP 结晶度的增加程度不同,0.1 μ m CaCO₃ 粉末来得要显著,其中 UCPP-10 样品具有最高的结晶度.随着两种粉末含量的增加, α -PP 的含量也随之增加.同时,CaCO₃ 的加入增加了 α -PP 的微晶尺寸,其中 10 phr UC/PP 样品各个晶面尺寸最大,这同结晶度的变化相一致.表 3 可见,只有 CaCO₃ 含量为 10 phr 的样品中,晶胞参数增加较大,其中 b 轴最显著,其次为 a 轴, c 轴变化不大.两个 10 phr CaCO₃ 含量的样品具有最大的晶胞体积 V .

REFERENCES

1 Li Dongming(李东明),Qi Zongneng(漆宗能). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),1991,7(2):18~25
2 Xu Changhua(徐昌华),Tang Kunrong(唐坤荣),Chen Shijuan(陈士娟). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1991,7(6):87~91
3 Maiti S N, Mahapatro P K. J Applied Polymer Science,1991,42:3101~3110
4 Maiti S N, Mahapatro P K. Inter J Polymeric Mater,1990,14:205~222
5 Chen Yan(陈彦),Xu Mao(徐懋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1998,(2):240~243
6 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
7 Liao Kairong(廖凯荣),Chen Xuexin(陈学信),Lu Zejian(卢泽俭),Zheng Chenmou(郑臣谋). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),1997,13(2):48~53
8 Liao Kairong(廖凯荣),Zheng Chenmou(郑臣谋),Ou Yongqian(区永倩). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1995,11(6):40~44
9 Gupta A K, Gupta V B, Peters R H, Harland W G, Berry J P. J Applied Polymer Science,1982,27:4669~4686
10 Beck H N, Ledbetter H D. J Applied Polymer Science,1965,9:2131~2142
11 Wu Renjie(吴人洁). Modern Analytical Techniques in Polymer Science(现代分析技术在高聚合物中的应用). Shanghai(上海): Science & Technology Press of Shanghai(上海科学技术出版社),1987.310~348

INFLUENCE OF THE SIZE OF ULTRAFINE CaCO_3 POWDER ON PP CRYSTALLIZATION

YANG Jun, LIU Wanjun, CHEN Guangxin, LIU Jingjiang

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The effects of CaCO_3 on the crystallization behavior of polypropylene (PP) were studied by means of DSC and WAXD. The average sizes of the CaCO_3 powders used were $0.1\ \mu\text{m}$ (UC) and $0.5\ \mu\text{m}$ (GC), respectively. The PP/ CaCO_3 composites at compositions of 1 phr and 10 phr were investigated. The results showed that the addition of CaCO_3 reduced the supercooling, the rate of nucleation and the overall rate of crystallization (except for the 10 phr UC/PP sample). The crystallinity of PP was increased and the size distribution of the crystallites of α -PP was broadened. On the other hand, the crystallization rate of 10 phr UC/PP is 1.5 times higher than that of neat PP. It has an overall rate of crystallization 2 times as much as that of the neat PP and has the maximum crystallinity. The sizes of crystallites and the unit cell parameters of α -PP were varied by the addition of CaCO_3 . β -PP was formed by addition of GC and was not detected by addition of UC. The differences of crystallization behaviors of PP might be attributed to the combined effects of the content and size of CaCO_3 filled.

Key words Polypropylene, CaCO_3 powder, Crystallization