

# $\beta$ -成核剂对废旧聚丙烯/无机填料复合材料的 结晶性能影响研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.03.006

丁茜<sup>1</sup> 伏豪<sup>2</sup>  
花超然<sup>2</sup> 刘亦武<sup>2</sup>  
谭井华<sup>2</sup>

1. 湖南工业大学  
包装设计艺术学院  
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 随着聚丙烯(PP)在包装领域的广泛使用,废旧聚丙烯(RPP)的产生量逐年递增。使用取代芳酰胺型 $\beta$ -成核剂(TMB-5)成核RPP/无机填料复合材料,采用差示扫描量热法(DSC)和广角X射线衍射法(WAXD)对比研究TMB-5对不同RPP/无机填料复合材料结晶行为和熔融特性的影响。研究表明:实验选用的工业级无机填料并未明显影响RPP的结晶行为和结晶晶型,而TMB-5不仅显著提高了RPP/无机填料复合材料的结晶温度,而且诱导形成大量 $\beta$ -晶。通过制备高 $\beta$ -晶含量的RPP/无机填料复合材料,能够实现无机填料增强和 $\beta$ -晶增韧作用的协同化,最终获得力学性能达到PP新料水平的填充RPP复合材料。

**关键词:** 废旧聚丙烯;无机填料; $\beta$ -成核剂;结晶行为

**中图分类号:** TB332      **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)03-0042-05

## 0 引言

近年来,塑料包装材料凭借着质量轻、强度高、耐化学腐蚀、价格低廉以及设计性灵活等优点,在包装行业的市场占有率不断提升。聚丙烯(polypropylene, PP)作为第二大通用塑料,广泛应用于包装领域<sup>[1-4]</sup>,导致每年产生数量庞大的废旧聚丙烯(recycled polypropylene, RPP)。这不仅造成石油等非可再生资源的大量浪费,也给生态环境带来了巨大压力。相比于焚烧供能和直接利用,RPP再资源化能够恢复其原有的模量和强度,能够满足再生制品的力学性能要求,是目前最为提倡的利用途径之一<sup>[5-8]</sup>。

针对RPP冲击韧性变差的问题,可采用弹性体共混对其进行增韧改性,但柔软弹性体的存在会引

起RPP刚性和拉伸强度明显下降<sup>[9-11]</sup>。近年来,有关PP新料 $\beta$ -晶型韧化的研究越来越多, $\beta$ -PP不仅具有高于 $\alpha$ -PP数倍的冲击强度,其拉伸强度和热变形温度也优于弹性体增韧PP<sup>[12-13]</sup>。由于 $\beta$ -PP是热力学亚稳态晶型,形成条件苛刻,目前主要采用添加 $\beta$ -成核剂的方法制备<sup>[14]</sup>。常用的 $\beta$ -成核剂有稀土类化合物、芳香胺类化合物和某些第IIA族金属元素的盐类及其二元羧酸复合物,其中取代芳酰胺型 $\beta$ -成核剂(TMB-5)是我国自主开发成功的具有高效成核效率的 $\beta$ -成核剂<sup>[15]</sup>。对于结晶性RPP而言,结晶行为和结晶形态对其力学性能的影响至关重要。

基于RPP的工业应用现状,本文选用3种常见的工业级无机填料(滑石粉、碳酸钙和二氧化钛)制备RPP/无机填料复合材料,采用TMB-5成核RPP/

收稿日期:2018-03-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51703058)

作者简介:丁茜(1986-),女,河南南阳人,湖南工业大学讲师,博士,硕士生导师,主要从事聚合物基复合材料的改性研究,E-mail:dingqpolymer@126.com

无机填料复合材料, 对比研究不同含量 TMB-5 对不同无机填料填充 RPP 复合材料结晶行为和  $\beta$ -晶含量的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

废旧聚丙烯 (RPP): 透明再生粒料, 东莞市协通塑胶原料有限公司。

取代芳酰胺型  $\beta$ -成核剂 (TMB-5): 分析纯, 山西省化工研究院。

滑石粉 (Talc): 工业级, 深圳联合鑫科技有限公司。

碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ): 工业级, 广州亮嘉化工原料有限公司。

二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ): 工业级, 廊坊蓝科化工有限公司。

### 1.2 样品制备

在一定温度下对所有实验原料进行真空干燥 24 h, 并按照表 1 设置的质量配比均匀混合。再使用加压机在 190 °C 下将原料混炼 10 min, 制得不同 RPP/无机填料和  $\beta$ -成核 RPP/无机填料复合材料样品。

表 1 RPP/无机填料复合材料配方

Table 1 Formula of RPP/inorganic filler composites

样品	组分质量分数/%				
	RPP	TMB-5	Talc	$\text{CaCO}_3$	$\text{TiO}_2$
RPP	100				
H <sub>10</sub>	90	0	10.0		
H <sub>10-0.1</sub>	90	0.1	9.9		
H <sub>10-0.3</sub>	90	0.3	9.7		
H <sub>10-0.5</sub>	90	0.5	9.5		
C <sub>10</sub>	90	0		10.0	
C <sub>10-0.1</sub>	90	0.1		9.9	
C <sub>10-0.3</sub>	90	0.3		9.7	
C <sub>10-0.5</sub>	90	0.5		9.5	
T <sub>10</sub>	90	0			10.0
T <sub>10-0.1</sub>	90	0.1			9.9
T <sub>10-0.3</sub>	90	0.3			9.7
T <sub>10-0.5</sub>	90	0.5			9.5

### 1.3 样品测试

差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 测试: 采用美国 TA 公司 Q-20 型差示扫描量热仪对样品 (质量约 5 mg) 的结晶行为和熔融特性进行表征, 在  $\text{N}_2$  环境下升温至 220 °C, 恒温 5 min 消除热历史, 然后以 10 °C/min 降温至 100 °C, 再以

10 °C/min 升温至 220 °C, 记录升降温曲线。

广角 X 射线衍射 (wide angle X-ray diffraction, WAXD) 测试: 采用日本 Rigaku 公司 D/max 2200 vpc 型粉末 X 射线衍射仪对上述 DSC 测试样品的结晶形态进行表征。管压为 40 kV, 管流为 20 mA,  $\text{CuK}\alpha$ -射线, 扫描速率为 4 (°)/min, 扫描角度范围为 5°~40°。根据 Turner-Jones 公式<sup>[16]</sup> 计算  $\beta$ -晶含量:

$$K_{\beta} = \frac{H_{300}}{H_{110} + H_{040} + H_{130} + H_{300}} \times 100\%,$$

式中:  $H_{300}$  为  $\beta$ -晶 (300) 晶面衍射峰的高度;

$H_{110}$ 、 $H_{040}$ 、 $H_{130}$  分别为  $\alpha$ -晶型的 3 个最强衍射峰 (110)、(040) 和 (130) 的峰高。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TMB-5 对 RPP/Talc 复合材料结晶行为的影响

图 1 是不同含量 TMB-5 成核 RPP/Talc 复合材料的结晶与熔融曲线, 对应的测试数据如表 2 所示。

由图 1a 和表 2 可知, 加入质量分数为 10% 的 Talc 对 RPP 结晶峰峰形和结晶温度的影响均不大, 这说明 Talc 对 RPP 基本不具有异相成核作用。然而, 随着 TMB-5 的加入, RPP/Talc 复合材料的结晶温度显著升高。加入质量分数为 0.1% TMB-5 可使 RPP/Talc 复合材料的结晶温度提高 7.4 °C; 继续增加 TMB-5 的用量, RPP/Talc 复合材料结晶温度的提高幅度变小。这表明 TMB-5 虽对 RPP 结晶具有强的异相成核作用, 但受 TMB-5 用量影响不大。

由图 1b 和表 2 可知, RPP 和 RPP/Talc 复合材料呈现单一  $\alpha$ -晶熔融峰, 而 TMB-5 成核 RPP/Talc 复合材料熔融曲线出现 2 个熔融峰, 熔融峰温度从低到高分别对应  $\beta$ -和  $\alpha$ -晶的熔融, 并且  $\beta$ -晶熔融峰的强度远高于  $\alpha$ -晶。

表 2 RPP 和  $\beta$ -成核 RPP/Talc 复合材料的 DSC 和 WAXD 数据

Table 2 DSC and WAXD data of RPP and  $\beta$ -nucleated RPP/talc composites

样品	$T_c$ /°C	$\Delta H_c$ /(J·g <sup>-1</sup> )	$T_m^{\beta}$ /°C	$\Delta H_m^{\beta}$ /(J·g <sup>-1</sup> )	$T_m^{\alpha}$ /°C	$\Delta H_m^{\alpha}$ /(J·g <sup>-1</sup> )	$K_{\beta}$ /%
RPP	120.5	100.2			166.1	96.1	0
H <sub>10</sub>	120.8	86.2			165.2	87.8	0
H <sub>10-0.1</sub>	128.2	86.3	153.6	76.5	165.5	7.4	92
H <sub>10-0.3</sub>	128.4	94.9	154.1	85.3	165.9	7.5	91
H <sub>10-0.5</sub>	129.9	85.0	153.7	76.1	165.7	7.8	88

注:  $T_c$  为结晶峰峰温,  $\Delta H_c$  为结晶峰焓值;  $T_m^{\beta}$  为  $\beta$ -晶熔融峰峰温,  $\Delta H_m^{\beta}$  为  $\beta$ -晶熔融峰焓值;  $T_m^{\alpha}$  为  $\alpha$ -晶熔融峰峰温,  $\Delta H_m^{\alpha}$  为  $\alpha$ -晶熔融峰焓值;  $K_{\beta}$  为  $\beta$ -晶的含量。

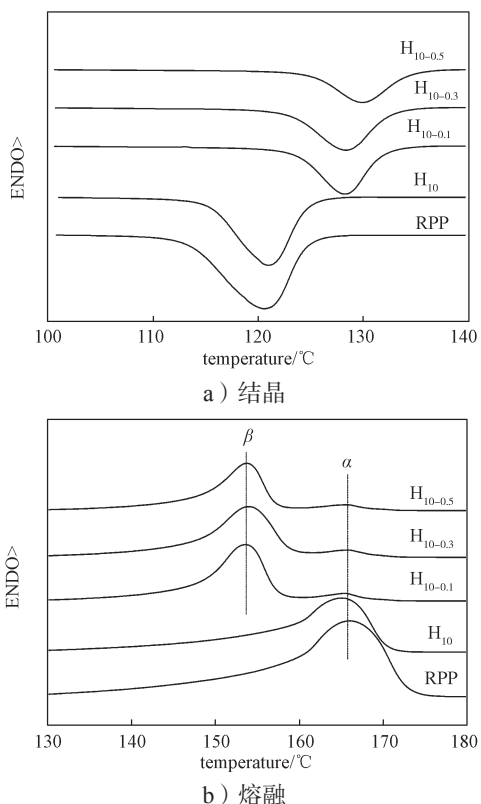


图 1 RPP 和  $\beta$ -成核 RPP/Talc 复合材料的结晶和熔融曲线

Fig. 1 Crystallization and melting curves of RPP and  $\beta$ -nucleated RPP/talc composites

图 2 是不同含量 TMB-5 成核 RPP/Talc 复合材料的 WAXD 曲线。

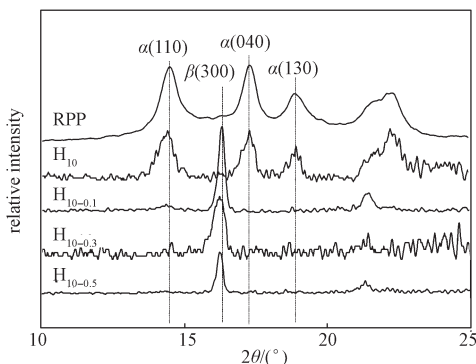


图 2 RPP 和  $\beta$ -成核 RPP/Talc 复合材料的 WAXD 曲线  
Fig. 2 WAXD patterns of RPP and  $\beta$ -nucleated RPP/talc composites

由图 2 可以观察到，TMB-5 成核 RPP/Talc 复合材料的 WAXD 曲线，在  $2\theta=16.0^\circ$  附近出现强的  $\beta$ -晶衍射峰，但随着 TMB-5 用量增加，对应于  $\beta$ -晶型的衍射峰强度略有减弱。依据 Turner-Jones 公式计算得到，质量分数为 0.1% 和 0.5% TMB-5 成核 RPP/

Talc 复合材料的  $\beta$ -晶含量分别为 92% 和 88%，这说明 TMB-5 对 RPP/Talc 复合材料具有强的  $\beta$ -成核作用，且 Talc 对 TMB-5 的  $\beta$ -成核作用基本不存在抑制效果，是惰性无机填料。

## 2.2 TMB-5 对 RPP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料结晶行为的影响

图 3 和 4 分别是 TMB-5 成核 RPP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料的结晶、熔融曲线以及 WAXD 曲线，对应的测试数据如表 3 所示。

表 3  $\beta$ -成核 RPP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料的 DSC 和 WAXD 数据

样品	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m^\beta/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\beta/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m^\alpha/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^\alpha/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_\beta/\%$
C <sub>10</sub>	120.1	108.3			166.7	98.0	0
C <sub>10-0.1</sub>	126.6	93.7	155.5	82.7	165.9	5.4	95
C <sub>10-0.3</sub>	127.5	93.5	154.8	83.3	166.3	5.9	94
C <sub>10-0.5</sub>	128.0	96.2	154.5	83.9	166.2	7.2	84

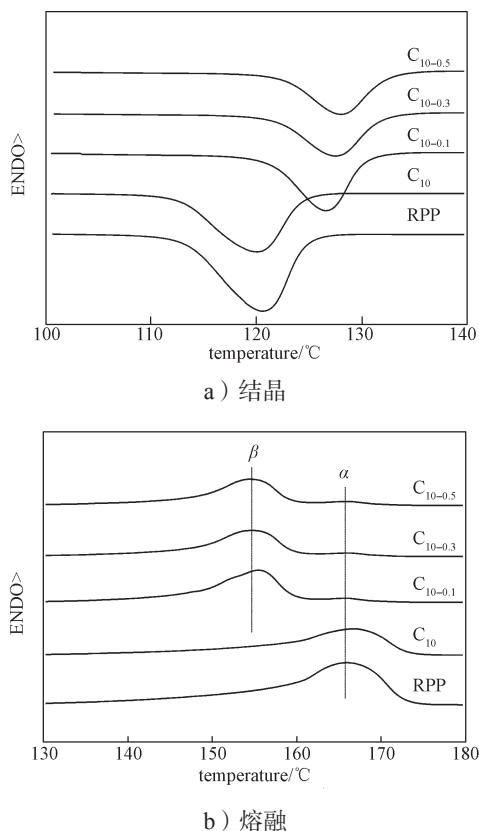


图 3 RPP 和  $\beta$ -成核 RPP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料的结晶和熔融曲线

Fig. 3 Crystallization and melting curves of RPP and  $\beta$ -nucleated RPP/CaCO<sub>3</sub> composites

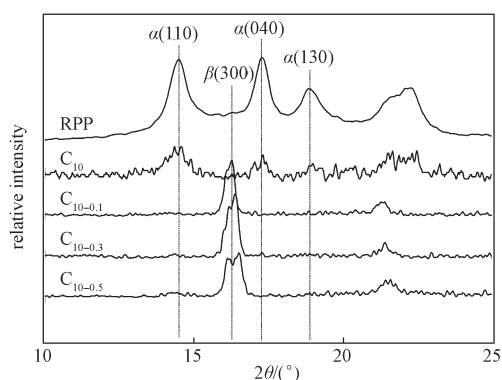


图4 RPP和β-成核RPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料的WAXD曲线

Fig. 4 WAXD patterns of RPP and β-nucleated RPP/CaCO<sub>3</sub> composites

由图3a和表3可知,加入质量分数为10%的CaCO<sub>3</sub>使RPP的结晶温度略有下降;而TMB-5的加入则显著提高了RPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料的结晶温度,但提高幅度略低于TMB-5同含量时的RPP/Talc复合材料。这表明该CaCO<sub>3</sub>对RPP基本不具有异相成核作用。

由图3b和表3可知,CaCO<sub>3</sub>填充RPP复合材料的熔融行为与RPP相似,只在166.0℃附近出现单一α-晶熔融峰。TMB-5可以诱导RPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料形成大量β-晶,当TMB-5的质量分数为0.1%时,TMB-5成核RPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料的β-晶含量高达95%;但当TMB-5的质量分数为0.5%时,RPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料的β-晶含量降至84%。这可能是由于TMB-5发生团聚,导致其对RPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料的β-成核效率降低。

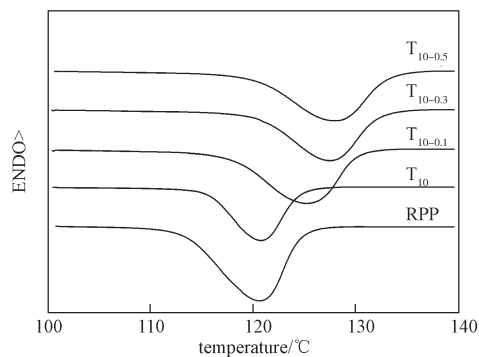
### 2.3 TMB-5对RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料结晶行为的影响

图5和6分别是TMB-5成核RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的结晶、熔融曲线以及WAXD曲线,对应的测试数据如表4所示。

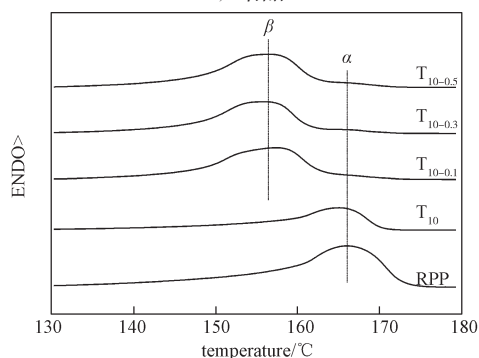
表4 β-成核RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的DSC和WAXD数据

Table 4 DSC and WAXD data of β-nucleated RPP/TiO<sub>2</sub> composites

样品	$T_c^j$ °C	$\Delta H_c^j$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_m^{\beta j}$ °C	$\Delta H_m^{\beta j}$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_m^{\alpha j}$ °C	$\Delta H_m^{\alpha j}$ (J·g <sup>-1</sup> )	$K_{\beta j}$ %
T <sub>10</sub>	120.8	104.4			165.1	94.2	0
T <sub>10-0.1</sub>	125.3	90.8	157.3	87.4	164.6	3.0	91
T <sub>10-0.3</sub>	127.5	88.2	155.9	84.7	164.9	3.2	90
T <sub>10-0.5</sub>	128.0	93.1	156.6	92.7	164.2	4.5	87



a) 结晶



b) 熔融

图5 RPP和β-成核RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的结晶和熔融曲线

Fig. 5 Crystallization and melting curves of RPP and β-nucleated RPP/TiO<sub>2</sub> composites

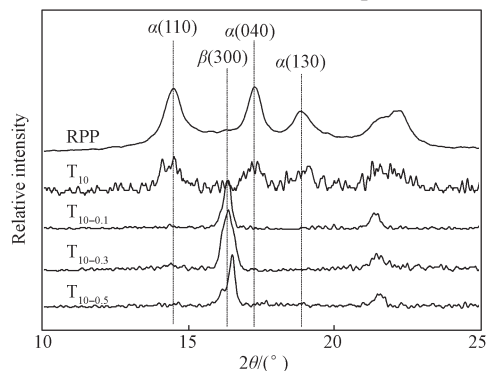


图6 RPP和β-成核RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的WAXD曲线

Fig. 6 WAXD patterns of RPP and β-nucleated RPP/TiO<sub>2</sub> composites

由图5a和表4可知,TiO<sub>2</sub>对RPP结晶温度的影响很小,TMB-5则显著提高了RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的结晶温度,随着TMB-5用量增加,RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的结晶温度略有提高。当TMB-5质量分数为0.1%时,相比于RPP/Talc、RPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料,TMB-5成核RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的结晶温度最低。由图5b可以看出,TMB-5成核RPP/TiO<sub>2</sub>复合材料的熔融曲线也存在强的β-晶熔融峰。



结合图6的WAXD曲线和表4的 $K_{\beta}$ 值可知,  $\text{TiO}_2$ 同Talc、 $\text{CaCO}_3$ 一样,并未改变RPP的结晶晶型,仍形成 $\alpha$ -晶。TMB-5的质量分数为0.1%、0.3%和0.5%时,TMB-5成核RPP/ $\text{TiO}_2$ 复合材料的 $\beta$ -晶含量分别为91%、90%和87%,这说明TMB-5可用于制备高 $\beta$ -晶含量的RPP/无机填料复合材料。

### 3 结语

本文选用滑石粉、碳酸钙和二氧化钛作为增强填料,TMB-5为 $\beta$ -成核剂与RPP熔融制备 $\beta$ -成核RPP/无机填料复合材料。TMB-5成核RPP/无机填料复合材料的结晶温度相比于RPP/无机填料复合材料有明显提高,且能诱导RPP形成大量 $\beta$ -晶,这说明工业级滑石粉、碳酸钙和二氧化钛对TMB-5具有的 $\beta$ -成核作用基本无抑制效果。因此,采用TMB-5可以制得 $\beta$ -晶含量超过90%的RPP/无机填料复合材料。这为以RPP为基材制备低成本、高强度、高韧性的RPP填充复合材料提供了一种新途径。

#### 参考文献:

- [1] MANIKANTAN M R, VARADHARAJU N. Preparation and Properties of Polypropylene-Based Nanocomposite Films for Food Packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2011, 24(4): 191-209.
- [2] SAFA L, ABBÈS B, ZAKI O. Effect of Amyl Acetate Sorption on Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2007, 20(6): 403-411.
- [3] 于志彬, 孙兰芳. 塑料包装对药品质量和安全性能的影响及解决措施[J]. 包装学报, 2013, 5(3): 74-77.  
YU Zhibin, SUN Lanfang. Effect of Plastic Packaging on Medicine Quality and Safety Performance and Solutions[J]. Packaging Journal, 2013, 5(3): 74-77.
- [4] 杨福馨, 汪琪, 欧丽娟, 等. 聚丙烯香味塑料包装薄膜研究[J]. 包装学报, 2012, 4(2): 1-5.  
YANG Fuxin, WANG Qi, OU Lijuan, et al. The Research of Polypropylene Fragrance Plastic Packaging Film[J]. Packaging Journal, 2012, 4(2): 1-5.
- [5] GU L, OZBAKKALOGLU T. Use of Recycled Plastics in Concrete: A Critical Review[J]. Waste Management, 2016, 51: 19-42.
- [6] SINGH N, HUI D, SINGH R, et al. Recycling of Plastic Solid Waste: A State of Art Review and Future Applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 115: 409-422.
- [7] WANG K, ADDIEGO F, BAHLOULI N, et al. Impact Response of Recycled Polypropylene-Based Composites Under a Wide Range of Temperature: Effect of Filler Content and Recycling[J]. Composites Science and Technology, 2014, 95: 89-99.
- [8] GUPTA A K, BISWAL M, MOHANTY S, et al. Mechanical and Thermal Degradation Behavior of Sisal Fiber (SF) Reinforced Recycled Polypropylene (RPP) Composites[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(5): 994-1003.
- [9] JOSE J, NAG A, NANDO G B. Processing and Characterization of Recycled Polypropylene and Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(3): 155-166.
- [10] JIMÉNEZ A, TORRE L, KENNY J M. Processing and Properties of Recycled Polypropylene Modified with Elastomers[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 32(8/9): 357-367.
- [11] 刘晶, 揣成智. 废胶粉与POE改性二次回收聚丙烯的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(11): 27-29, 38.  
LIU Jing, CHUAI Chengzhi. Research of Recycled PP Modified by Waste Rubber Powder and Ethylene-Octene Copolymer[J]. Chinese Plastics Industry, 2008, 36(11): 27-29, 38.
- [12] PAPAGEORGIOU D G, CHRISSAFIS K, Bikiaris D N.  $\beta$ -Nucleated Polypropylene: Processing, Properties and Nanocomposites[J]. Polymer Reviews, 2015, 55(4): 596-629.
- [13] ZHANG Z S, WANG C G, YANG Z G, et al. Crystallization Behavior and Melting Characteristics of PP Nucleated by a Novel Supported  $\beta$ -Nucleating Agent[J]. Polymer, 2008, 49(23): 5137-5145.
- [14] VARGA J.  $\beta$ -Modification of Isotactic Polypropylene: Preparation, Structure, Processing, Properties, and Application[J]. Journal of Macromolecular Science: Part B, 2002, 41(4/5/6): 1121-1171.
- [15] 解世杰, 董穆, 王克智, 等. 取代芳酰胺型 $\beta$ 成核剂TMB5的形态演变规律及其对iPP的 $\beta$ 晶诱导行为的影响[J]. 高分子学报, 2016(6): 734-741.  
XIE Shijie, DONG Mu, WANG Kezhi, et al. Morphology Evolution of Aryl Amide Derivative TMB5 as  $\beta$ -Form Nucleating Agent and Its Effect on the Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(6): 734-741.
- [16] JONES A T, AIZLEWOOD J M, BECKETT D R. Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1964, 75(1): 134-158.

(下转第63页)