复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第4期 8月 2011年
Vol. 28 No. 4 August 2011

文章编号：1000-3851(2011)04-0034-06

酸刻蚀玻璃纤维增强等规聚丙烯(iPP)复合材料的界面结晶形态

李庆涛[1]，郑国强*[1,2]，刘春太*[1,2]

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院，郑州 450002；2. 郑州大学 材料成型及模具教育部重点实验室，郑州 450002)

摘 要： 将在稀酸溶液中刻蚀不同时间的玻璃纤维(GF)添加到等规聚丙烯(iPP)基体中制得GF/iPP复合材料。通过偏光显微镜研究了刻蚀不同时间的GF对界面结晶形态的影响。结果表明，在刻蚀4 h的GF增强iPP复合材料中，GF表面在结晶初期诱导iPP基体生成独特的环带状晶核，并在此晶核上可以进一步诱导生成β横晶。此外，该复合材料在142 ℃等温结晶的结果进一步说明了刻蚀4 h的GF对基体的异相成核作用具有二元性，即同时具有β成核和α成核的能力。

关键词： 玻璃纤维；等规聚丙烯；酸刻蚀；环带状晶核；横晶；成核二元性

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Interfacial morphology of acid corroded glass fiber/isotactic polypropylene

LI Qingtao[1], ZHENG Guoqiang*[1,2], LIU Chuntai*[1,2]

(1. School of Materails Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China;
2. The Key Laboratory of Advanced Materials Processing and Mold of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The glass fiber (GF) was corroded in the diluted acid solution for different times, and subsequently the GF/isotactic polypropylene (iPP) composites were prepared. The effects of the acid corroded GF on the interfacial morphology of GF/iPP composites were studied via the polarized optical microscope. The result show that the GF corroded for 4 h exhibits the nucleation ability to form novel banded nuclei in the early stage of the crystallization, and the β-transcrystallinity can be developed from these nuclei finally. In addition, the isothermal crystallization at 142 ℃ of this composite shows that GF corroded by acid for 4 h has nucleating duality towards matrix, viz., it has both β nucleation ability and α nucleation ability.

Keywords: glass fiber; isotactic polypropylene; acid corrosion; banded nucleus; transcrystallinity; nucleation duality

玻璃纤维(GF)增强聚丙烯(iPP)复合材料(GF/iPP)具有优越的综合性能，已经得到广泛的应用，是目前研究开发的热点。由于GF与iPP基体之间的相容性差，而使其界面强度低，进而影响材料的综合性能。因此，通过改性的方法提高GF/iPP复合材料的界面强度成为研究的重点[1-4]，主要包括GF表面改性、基体改性和加工工艺的改进等[5-8]。

在无机械应力作用下，GF对基体并无晶核诱导能力。在剪切或表面处理的情况下，GF能诱导基体产生横晶，并且α界面横晶是最常见、最稳定的晶型；而β晶型是一种亚稳态结构，在一般工艺条件下难以获得[9-10]。Varga[9]等人指出β晶生长温度范围(105～141 ℃)，在这个温度范围内，β晶生长速率高于α晶，一旦结晶温度超出这个范围，α晶将取代β晶成为主导晶体。由于β-iPP具有很好的抗冲击强度和韧性等优点，研究探索制备该晶型的新方法显得十分必要。目前，在GF/iPP复合材料中获得β横晶，主要是通过剪切场的引入，在纤维表面首先诱导α排核出现，进而诱导形成β横晶；在其他复合材料中，通过控制纤维的引入温度也可以获得β横晶[11-17]。而利用稀酸刻蚀GF增强

收到初稿日期： 2010-07-13；**收到修改稿日期：** 2011-02-15
基金项目： 国家自然科学基金(10872186，50803060)
通讯作者： 郑国强，博士，副教授，研究方向：聚合物成型加工-形态结构-性能的关系 E-mail：nerczheng@163.com；
刘春太，博士，教授，研究方向：塑料成型过程数值模拟理论与算法、聚合物基复合材料的结构和性能 E-mail：ctliu@zzu.edu.cn

iPP 基体的工艺简单易行(无需特殊的设备或试剂)，且可方便快捷地制备富含 β 相界面的复合材料(不需要引入剪切场)，因此具有很大的优势。本文中尝试对 GF 进行酸刻蚀处理[18]后静态引入到 iPP 基体中，实现了在 GF/iPP 复合材料界面制备 β 横晶，期望得到既增强又增韧的 GF 增强 iPP 复合材料。

1 实 验

1.1 材 料

iPP：T30S，熔融指数是 2.6 g/10 min(190 ℃，21.6 N)，兰州石化；GF：中碱拉挤型无捻粗纱，直径 13 μm，型号 cc13－4800 w，马鞍山市鼎新复合材料有限公司；H_2SO_4：95%～98%，洛阳昊华化学试剂有限公司，分析纯；HCl：36%～38%，开封市芳晶化学试剂有限公司，分析纯。

1.2 制 样

首先将成品 GF 放入马弗炉中加热到 350 ℃，并恒温 2 h 进行提纯，除去 GF 表面的杂质。再将提纯过的 GF 分成 4 组分别放入 0.3 mol/L 的 HCl 和 0.3 mol/L H_2SO_4 混合稀溶液中，在 60 ℃下进行 GF 表面刻蚀，时间分别为 0、1、4、7 h。将刻蚀的 GF 用蒸馏水清洗，并置于烘箱中 80 ℃下干燥 2 h。

将少量的 iPP 基体放在圆形盖玻片上，置于 180 ℃的热台上，待基体熔融后，把刻蚀不同时间的 GF 静态引入基体中，盖上盖玻片后轻轻按压，制成薄膜。

1.3 测试表征

将 GF/iPP 复合材料(GF 刻蚀不同时间，即 0、1、4、7 h)置于 Linkam TMS600 热台上加热至 200 ℃，并保温 5 min 消除热历史，然后快速冷却到 130 ℃进行等温结晶。通过 OLYMPUS BX61 偏光显微镜观察其结晶过程，并记录结果。

刻蚀 0、4 h 的 GF 经喷金处理后，采用飞利浦 Quonxe－2000 型扫描电镜观察纤维表面形貌，加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 酸刻蚀时间对 GF/iPP 复合材料界面形态的影响

图 1(a)～1(d)分别为刻蚀 0、1、4、7 h 的 GF 增强 iPP 复合材料于 130 ℃等温结晶过程中的形态。在图 1(a)、1(b)中，从结晶开始时间 t_{c1} 到结束时间 t_{c2} 整个结晶过程中可以看出，成核点先出现在基体中，尽管在图 1(b)中的纤维局部区域出现了异相诱导的横晶(如图中箭头所示)，但从整体来看，GF 对基体没有明显的异相成核。然而在整个结晶过程中，刻蚀 4 h 的 GF 对基体的结晶诱导行为(图 1(c))完全不同于图 1(a)和图 1(b)中所示的两种复合材料。在结晶初期，基体内无晶核出现，而在玻纤表面出现了许多环带状晶核(如图 1(c)箭头所示)，其与通常 GF 诱导的点状核明显不同。关于这种纤维表面的环带状晶核，尚未有相关文献报道。随着结晶的继续进行，环带晶核逐渐长大，最终形成横晶。而在图 1(d)中，复合材料中的结晶行为与图 1(a)、1(b)相似，在整个结晶过程中纤维对基体没有异相诱导结晶能力。

从图 1(b)和图 1(c)中可以看出，两图中横晶的光学特征(双折射类型)不同，表明这两种横晶的晶型不同。为了鉴别这两种晶型，分别对其进行熔融验证。结果显示：图 1(b) 中试样的横晶在被加热到 165 ℃(高于 β 晶的熔融温度)时，才随基体中的晶体一起消失(如图 2 中箭头所示)，而这个温度超过了 β 晶的熔融验证温度(158 ℃)，所以可知试样中的小段横晶为 α 横晶；而图 1(c)中的横晶在温度上升到 158 ℃(在 β 晶的熔融温度范围)时，横晶层消失，说明消失的横晶为 β 晶体，同时纤维表面有部分残留晶核(如图 3 中箭头所示)，则可判断此晶核为 α 相。

虽然关于在 GF/iPP 复合材料中的界面 β 横晶已有报道[12-14,17]，但这些研究是通过单根纤维在熔体中拉伸，产生的界面剪切作用诱导 iPP 在 GF 表面形成 α 排核，进而获得 β 横晶。该方法需要特殊的拉伸速率控制设备，而且由于是单根纤维拉伸，其效率很低。而在酸刻蚀的 GF 增强 iPP 复合材料中获得 β 横晶的方法简单易行，国内外还未有相关报道。

对比图 1(a)～1(d)所示的四种样品的结晶形态，刻蚀 4 h 的 GF 对基体的诱导结晶形态完全不同于其他三种，分析原因可能与 GF 的酸刻蚀有关。GF 的酸刻蚀就是通过稀酸溶液刻蚀掉 GF 中的碱金属氧化物或可与酸生成可溶性盐的其他氧化物，进而使纤维表面呈现比较大的粗糙度[18]。本文中所用的是中碱 GF，其中 Na_2O 含量为 8%～12%，还有 CaO、Al_2O_3 等可与酸生成可溶性盐的氧化物。刻蚀机制主要是溶液中的 H^+ 与分散相中的碱金属离子相互置换，即

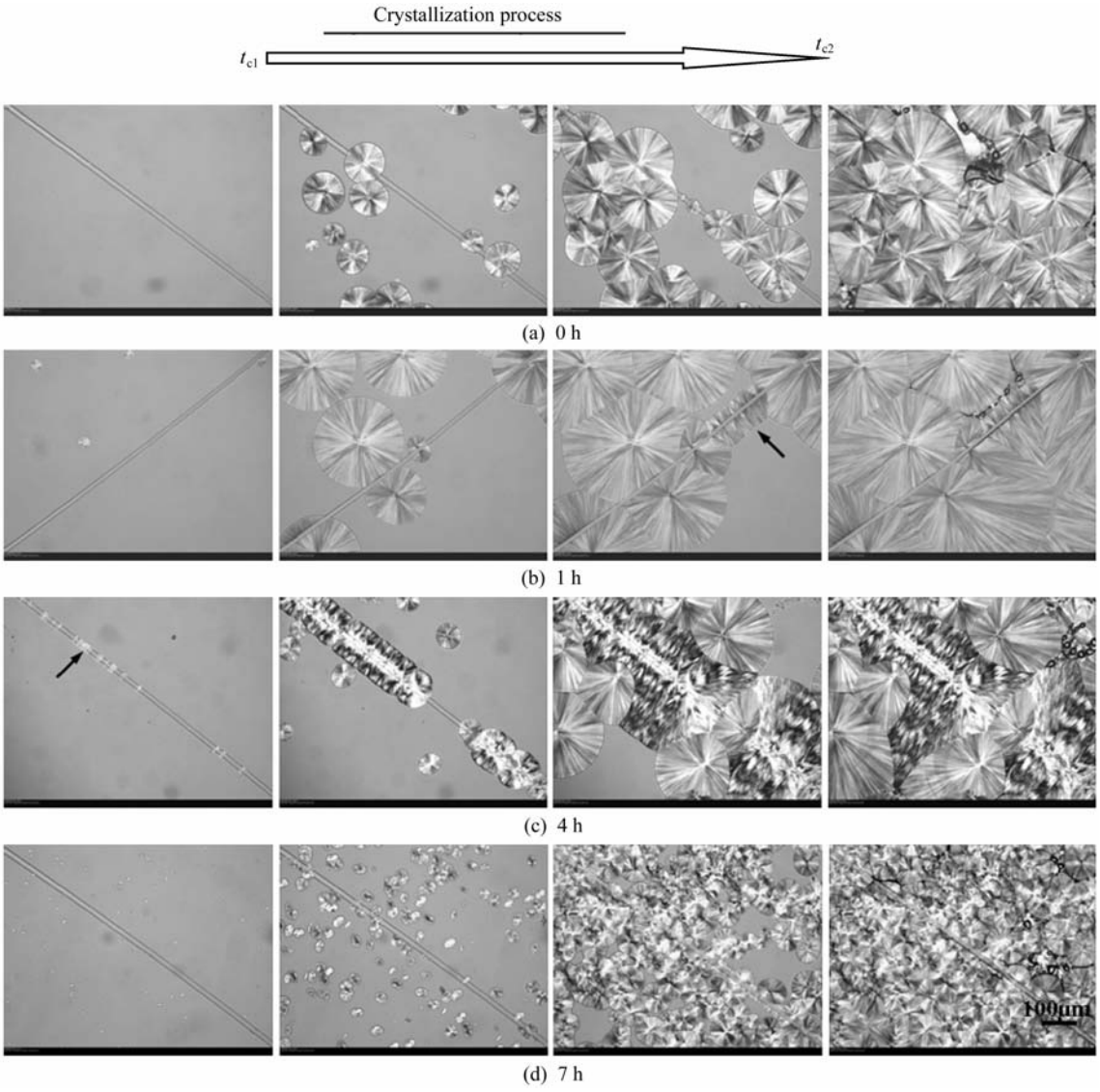

图 1　130 ℃不同酸刻蚀时间的 GF 增强 iPP 复合材料的等温结晶的偏光图片

Fig. 1　Optical micrographs of GF corroded for different times, reinforced iPP composite crystallized isothermally at 130 ℃

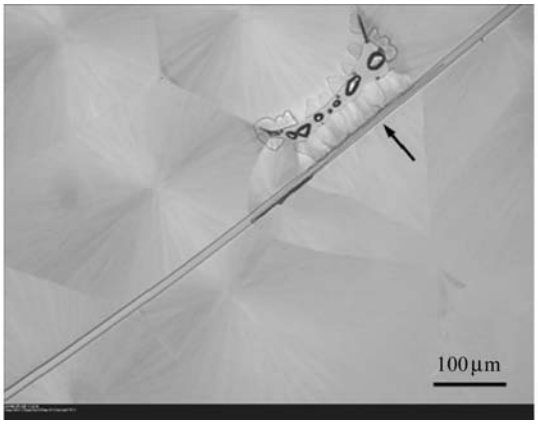

图 2　165 ℃熔融时刻蚀 1 h 的 GF 增强 iPP 复合材料的偏光图片

Fig. 2　Optical micrographs demonstrating the structure left after melting at 165 ℃ of the GF/iPP composite of GF corroded for 1 h

$$Si—O—Na + H^+ \Longleftrightarrow Si—OH + Na^+$$

$$CaO + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

在刻蚀过程中，刻蚀时间越长，化学反应的程度就越大，刻蚀程度越大，使 GF 表面的粗糙度也随之增大。

此外，在一些相关报道中，表面粗糙度是影响横晶出现的重要因素之一[19-22]。刻蚀 0、4 h 的 GF 表面形态的 SEM 结果如图 4 所示。可见，刻蚀 0 h 的 GF 表面并不光滑，表面附着一些杂质（图 4(a)）；而 GF 被刻蚀 4 h 后，纤维表面已看不到杂质（图 4(b)），也看不出文献[18]中所示的 GF 表面经刻蚀后呈现的纵向或横向的凹痕。因此，由图 1 和

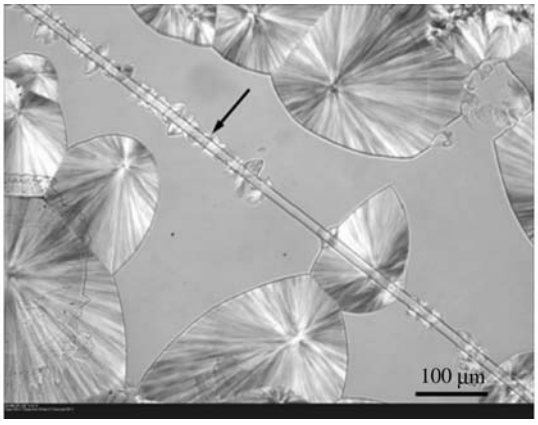

图 3　158 ℃时刻蚀 4 h 的 GF 增强 iPP 复合材料中的 β 横晶熔融的偏光图片

Fig. 3　Optical micrographs of the structure after separate melting at 158 ℃ of the β-transcrystallinity of GF/iPP composite of GF corroded for 4 h

SEM 的结果表明，4 h 的 GF 增强 iPP 基复合材料的界面横晶机制并不能从粗糙度的角度来解释，详细机制有待进一步研究。

2.2　刻蚀 4 h 的 GF 对 iPP 异相成核的二元性

由图 3 可知，在加热到 158 ℃熔去 β 横晶后，纤维上仍有残留 α 晶核，且其位置与结晶初期的环带晶核基本对应。因此可以推断刻蚀 4 h 的 GF 对基体的异相成核具有二元性[23]，即同时诱导 α 晶核和 β 晶核。为证明刻蚀 4 h 的 GF 对基体的异相诱导二元性，进行了进一步的实验验证。根据 Varga的关于 β 晶体生长动力学的理论[8]，把刻蚀 4 h的 GF 增强 iPP 复合材料在 142 ℃(高于 β 晶体出现的上限温度)进行等温结晶，如图 5 所示。图 5(a)是基体结晶初期，成核点最先出现在 GF 表面，且仍是环带状；在等温结晶 40 min 后(图 5(b))，

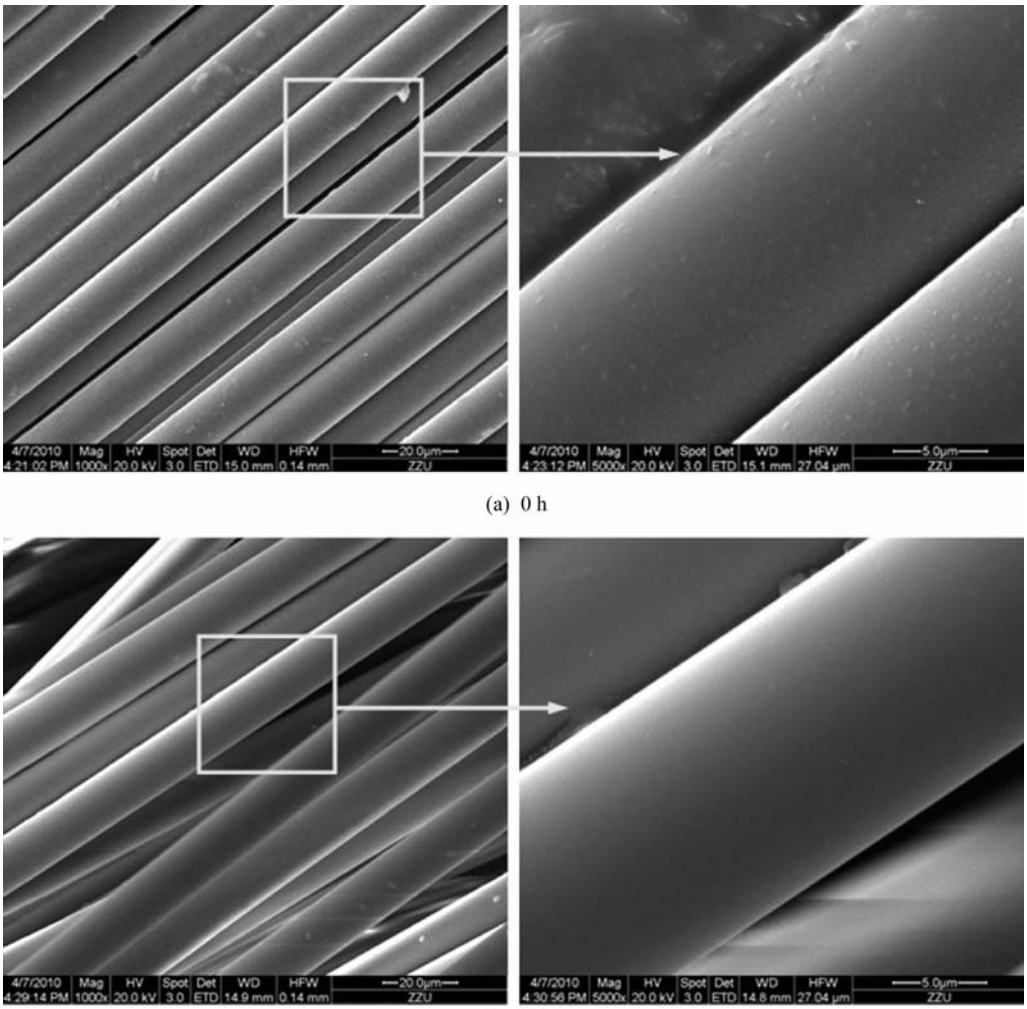

图 4　不同刻蚀时间 GF 的 SEM 照片

Fig. 4　SEM micrographs of GF corroded for different times

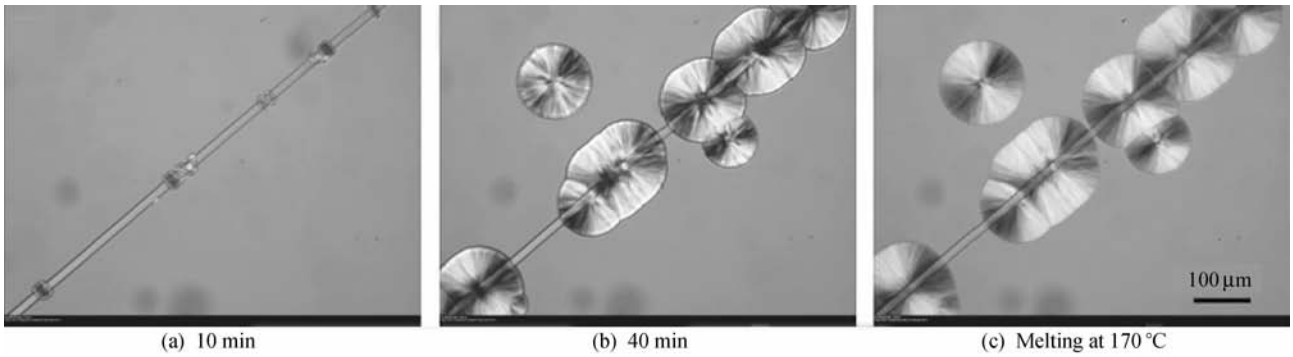

图 5　刻蚀 4 h 的 GF 增强 iPP 复合材料在 142 ℃等温结晶((a)、(b))及 170 ℃熔融时(c)的偏光图片

Fig. 5　Optical micrographs of GF/iPP composite crystallized isothermally at 142 ℃ of GF corroded for 4 h ((a)、(b)) and the structure left after melting at 170 ℃ (c)

GF 表面的晶核逐渐长大，近似冰糖葫芦状，而基体里成核点仍然不多。然而，甚至将复合材料加热到 170 ℃，此时冰糖葫芦状晶体并没有发生变化(图 5(c))，由此可知该晶体的晶型为 α 相。这就说明在 142 ℃下 GF 对基体只有诱导 α 晶核的能力。而如图 1(c)中所示，在成核初期，α 晶核先于 β 晶核的出现，即首先是 α 环带晶核形式出现；在 130 ℃恒温过程中，β 晶核逐渐出现，根据 Varga 的 β 晶体生长动力学理论[8,23-25]，纤维表面的 β 晶的生长速率很快，并逐渐抑制 α 晶核而长大，最终生长成为 β 横晶。综合图 1(c)和图 3 结果，进一步证明刻蚀 4 h 的 GF 诱导基体成核具有二元性。

3　结　论

(1) 将不同刻蚀时间的 GF 引入到 iPP 基体中，并在 130 ℃等温结晶，通过偏光显微镜观察发现，在结晶初期，只有在刻蚀 4 h 的 GF 增强 iPP 复合材料中，GF 才对基体诱导环带状晶核，并在此晶核基础之上长出 β 相横晶。

(2) 由 β 横晶熔融验证实验和刻蚀 4 h 的 GF 增强 iPP 复合材料在 142 ℃的等温结晶形态可知，刻蚀 4 h 的 GF 诱导 iPP 基体成核具有二元性，即既能诱导 α 晶核又能诱导 β 晶核。

参考文献：

[1]　樊在霞，张　瑜，陈彦模. 冷却方式对 GF/PP 复合纱针织物复合材料基体结晶结构的影响 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：52-58.
Fan Zaixia，Zhang Yu，Chen Yanmo. Effects of cooling condition of GF/PP composites made from commingled yarn on the crystal structure of the matrix [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(3)：52-58.

[2]　Bureau M N，Denault J. Fatigue resistance of continuous glass fiber/polypropylene composites：Consolidation dependence [J]. Composites Science and Technology，2004，64(12)：1785-1794.

[3]　张　军，张宝庆，丁艳芬，陈　鹏，何嘉松. 聚丙烯/热致液晶聚合物/玻璃纤维混杂复合材料 I：液晶聚合物组分的预成纤及对混杂复合材料形态的控制 [J]. 复合材料学报，2004，21(6)：1-8.
Zhang Jun，Zhang Baoqing，Ding Yanfen，Chen Peng，He Jiasong. PP/TLCP/glass fiber hybrid composites I：The pregeneration of TLCP fibrils and control of the morphology of hybrid composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(6)：1-8.

[4]　Lopez-Manchado M A，Arroyo M. Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites [J]. Polymer，2000，41(21)：7761-7767.

[5]　Lariviere D，Krawczak P，Tiberi C，Lucas P. Interfacial properties in commingled yarn thermoplastic composites Ⅱ：Influence on crack initiation and propagation [J]. Polymer Composites，2004，25(6)：577-588.

[6]　应继儒，汪　玲，彭少贤，周昌林. 原位乳液聚合改性玻璃纤维增强 SAN [J]. 复合材料学报，2009，21(3)：40-44.
Ying Jiru，Wang Ling，Peng Shaoxian，Zhou Changlin. Improving the strength of SAN with modified glass fiber via in-situ emulsion copolymerization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，21(3)：40-44.

[7]　Guo M，Yang H，Tan H，Wang C，Zhang Q，Du R N，Fu Q. Shear enhanced fiber orientation and adhesion in PP/glass fiber composites [J]. Macromolecule Materials and Engineering，2006，291(3)：239-246.

[8]　周晓东，张春光，潘　伟，戴干策. 粉末浸渍长玻璃纤维增强聚丙烯的压缩模塑 [J]. 复合材料学报，2003，20(2)：19-24.
Zhou Xiaodong，Zhang Chunguang，Pan Wei，Dai Gance. Compression molding of powder impregnating long glass fiber reinforced polypropylene [J]. Acta Materiae Compositae

Sinica，2003，20(2)：19-24.

[9] Varga J. β - modification of isotactic polypropylene: Preparation，structure，processing，properties and application [J]. Journal of Macromolecular Science Part B: Physics，2002，41(4-6)：1121-1171.

[10] Karger-Kocsis J. How does "phase transformation toughening" work in semicrystalline polymers [J]. Polymer Engineering and Science，1996，36(2)：203-210.

[11] Shi G Y，Zhang X D，Qiu Z X. Crystallization kinetics of β-phase poly(propylene) [J]. Die Makromolekulare Chemie，1992，193(3)：583-591.

[12] Varga J，Karger-Kocsis J. Direct evidence of row-nucleated cylindritic crystallization in glass fiber - reinforced polypropylene composites [J]. Polymer Bulletin，1993，30(1)：105-110.

[13] Varga J，Karger-Kocsis J. Interfacial morphologies in carbon fiber-reinforced polypropylene microcomposites [J]. Polymer，1995，36(25)：4877-4881.

[14] Varga J，Karger - Kocsis J. The difference between transcrystallization and shear-induced cylindritic crystallization in fiber-reinforced polypropylene composites [J]. Journal of Materials Science Letters，1994，13(14)：1069-1071.

[15] Li Huihui，Jiang Shidong，Wang Jijun，Wang Dujin，Yang Shuke. Optical microscopic study on the morphologies of isotactic polypropylene induced by its homogeneity fibers [J]. Macromolecules，2003，36(8)：2802-2807.

[16] Wu C M，Chen M，Karger-Kocsis J. The role of metastability in the micromorphologic features of sheared isotactic polypropylene melts [J]. Polymer，1999，40(15)：4195-4203.

[17] Varga J，Karger-Kocsis J. Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry，1996，34(4)：657-670.

[18] Rodriguez Ernesto L. Corrosion of glass fibre [J]. Journal of Materials Science Letters，1987，6(6)：718-720.

[19] 贺昌城，董　侠，王笃金，等. 纤维增强树脂基复合材料中的横穿结晶研究 [J]. 高分子学报，2008，54(4)：12-21.
He Changcheng，Dong Xia，Wang Dujin，et al. Review of development on the transcrystallinity in fiber reinforced polymer-based composites [J]. Chinese Polymer Bulletin，2008，54(4)：12-21.

[20] Feldman A，Gonzalez M F，Marom G. Transcrystallinity in surface modified aramid fiber reinforced nylon 66 composites [J]. Macromol Mater Eng，2003，288(11)：861-866.

[21] Wang C，Hwang L M. Transcrystallization of PTFE fiber/PP composites Ⅰ: Crystallization kinetics and morphology [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics，1996，34(8)：1435-1442.

[22] Wang C，Liu C R. Transcrystallization of polypropylene composites: Nucleating ability of fibres [J]. Polymer，1999，40(2)：289-298.

[23] Varga J，Menyhard A. Effect of solubility and nucleating duality of N，N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide on the supermolecular structure of isotactic polypropylene [J]. Macromolecules，2007，40(7)：2422-2431.

[24] Varga J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene [J]. Mater Sci，1992，27(10)：2557-2579.

[25] Varga J，Kocsis J. Polypropylene: Structure，blends and composites [M]. London: Chapman and Hall，1995：56-115.