第11卷 第2期 复合材料学报 Vol.11 No.2
1994年 6月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA June 1994

玻璃纤维增强PP性能、界面及基体晶态研究

张云灿 陈瑞珠 刘素良*

(南京化工学院，210009)

摘 要 本文通过扫描电镜、红外光谱、偏光显微、DSC分析和材料力学性能试验等方法考察了PP/玻纤的界面粘结性与其材料性能及基体结晶的关系。结果表明：在材料复合过程中加入的界面反应性试剂及其与PP接枝而形成的接枝物可与玻纤表面及其硅烷发生化学作用，促使玻纤表面树脂包覆层的形成，从而显著提高复合材料的界面粘结强度及其力学性能；复合材料试样成型过程中，因树脂冷却收缩而产生的界面应力可应变诱导玻纤周围基体树脂的结晶，促使其结晶形态和结晶度产生显著变化；而复合材料的界面粘结强度则是产生应变诱导作用和控制异相结晶的关键。

关键词 玻璃纤维，PP，复合材料界面，应变诱导结晶

关于树脂基复合材料的界面作用机理，现已提出了许多理论。其中比较重要的有[2,3]：化学键理论、表面浸润理论、变形层理论、约束层理论和互穿网络理论等。这些理论对于许多实验事实虽已获得较为成功的解释，但它们各有侧重，并不能统一。特别是对于玻纤、树脂间既要形成牢固的界面粘结，与其界面应力又要同时得到有效松驰的要求并不能相一致。

关于纤维材料对基体树脂结晶的影响，目前较为普遍的观点认为：是由于纤维基质表面异相成核作用的结果。然而直到目前为止，对于异相成核控制机理的解释却仍然众说不一。现比较重要的观点有[4-8]：基质与基体间化学组成相似原理，晶型或晶胞参数相近原理，基质表面能控制原理以及界面应力的应变诱导成核原理等。这些理论虽然各自都能够解释一些实验现象，但也都存在大量反证，并不具备普遍性[4-6]。

本文通过对PP/玻纤复合材料的性能、界面及基体结晶的研究发现：在复合材料界面应力的松驰与其基体结晶形态、结晶度变化之间存在着统一性。而实现该统一性的关键在于增强复合材料的界面粘结性。并且由此而对异相结晶理论提出了新的看法。

1 实验部分

1.1 材料复合及试样制备 按照表1中复合配方将PP（1300，北京燕山石化总厂产）

本文1992年9月2日收到，*为本院87届本科生

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

与无碱短切玻纤（南京玻纤院产，经烧蚀除去表面有机物，并参照文献〔9〕重新表面处理）在双辊筒混炼机上，于170～180共混复合，拉片切粒后注射制样。

1.2 力学性能测试及纤维临界长径比估算 试样的拉伸、弯曲、简支梁缺口冲击强度及热变形温度（载荷1.8MPa）分别按照相应标准测试。为比较不同配方试样的界面粘结效果，根据所测数据及文献〔1,10〕计算出不同配方条件下的增强效率因子ε_1及其纤维临界长径比L_c/D。计算中取$\varepsilon_0=0.33$（二维取向因子），$\sigma_f=1500$MPa（考虑到表面有损伤后的玻纤拉伸强度）。试样中玻纤长度统计为：于高温电炉中烧蚀复合材料样品（≤500℃），烧蚀后的残留玻纤置于显微镜下观察统计，计算出重均长度L_w。每个样品统计数在200根以上，其5%相对误差下的置信度在95%以上。

1.3 红外光谱分析 由不同配方试样上各剪取0.2克左右样品封装于滤纸袋中，以二甲苯为溶剂同时经连续萃取48小时，并干燥处理。其残留的粉末状玻纤经KBr压片、红外分析。

1.4 扫描电镜观察 采用TSM-2型扫描电镜（上海电子光学技术所产）观察。选用拉伸试样破坏断面，表面经喷金处理。

1.5 偏光显微镜观察 由哑铃状拉伸试条中部平行于玻纤取向方向切取厚度为50μm左右薄片，置于载玻片上，于200℃铁板上熔融压平，然后取下自然冷却。为考察冷却速率对结晶影响，将熔融试样于160℃铁板上恒温2小时，然后缓慢冷却至室温。所得样品经PS型偏光显微镜（上海光学仪器厂）观察。Z型系列显微摄影仪（上海照像机三厂）摄影。

1.6 DSC分析 试样经同样条件熔融压片处理，以经改进的CDR-1型示差扫描量热仪（上海天平仪器厂）于50～180℃范围测量其热量变化。升温速度10℃/分钟，降温速度5℃/分钟，并求出熔化温度T_m（晶体完全熔化时温度），结晶温度T_c（开始结晶温度）及其相应熔化热焓ΔH_m和结晶热焓ΔH_c。

2 结果及讨论

2.1 复合材料性能及其与界面粘结性关系

不同表面处理及不同复合配方条件下，复合材料性能、增强效率因子（ε_1）及纤维临界长径比（L_c/D）参见表1。从中可见：玻纤表面未经处理时（A-30），其材料性能和ε_1值均很低，拉伸强度低于纯PP(A-0)。表中C-30为采用增强PP专用玻纤浸润剂处理的试样，因浸润剂中的主要成膜组分为羧化聚乙烯蜡（MPEW），可使玻纤与PP间产生良好界面润湿性[11]，故材料性能和ε_1值均比A-30有明显提高。

采用A-174、A-1100和A-1120三种不同偶联剂水溶液处理玻纤时，其试样B-30、D-30和E-30的性能和ε_1值均依次明显提高和增大。在材料复合时，向树脂中加入相同量的顺酐（MAH）和引发剂（INIT）后，其试样F-30，G-30和H-30的性能和ε_1值又分别均比相应试样B-30、D-30和E-30有显著提高和增大。

图1为各试样经萃取处理后的残存玻纤的红外光谱图。图中曲线在2920cm^{-1}和2850cm^{-1}处的双峰为PP（$-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-$）单元的特征吸收峰。从中可见：相应于试样A-30

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1　不同表面处理、复合配方与复合材料性能及界面粘结强度关系

编号	玻纤表面处理剂类型**	复合配方(wt%)* MAH	INIT	拉伸强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	缺口冲击强度 (kJ/m²)	热变形温度 (℃)	增强效率因子 ε_1	纤维临界长径比 L_C/D	界面粘结型式
A-30	烧蚀后不处理			32.1	53.2	6.3	105	0.06	187	无偶联剂
B-30	A-174			42.2	60.9	7.0	135	0.21	67	半互穿网络
C-30	MPEW浸润剂			43.7	63.9	6.7	136	0.23	62	物理润湿
D-30	A-1100			44.6	77.4	5.9	137	0.25	60	半互穿网络
E-30	A-1120			59.1	93.6	7.1	141	0.46	30	半互穿网络
F-30	A-174	+	+	67.2	120.3	8.2	147	0.59	20	化学偶联
G-30	A-1120	+	+	68.8	130.9	9.7	143	0.61	19	化学偶联
H-30	A-1100	+	+	79.9	152.2	9.4	150	0.78	11	化学偶联
A-0	纯PP			36.7	76.5	4.4	67			
H-0	接枝PP	+	+	32.9	74.3	3.2	62			

*玻纤：树脂＝30：70；＋表示加入该种试剂，其中MAH（顺酐），INIT（引发剂）加入量均<3.0%。

**玻纤经1.0%硅烷水或异水溶液处理，其中：A-174为γ-甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷，A-1100为γ-氨丙基三乙氧基硅烷，A-1120为N-β-（氨基乙基）-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷。MPEW浸润剂中的成膜组分，MPEW（酸化聚乙烯蜡）可改善玻纤与PP的润湿性[11]。

B-30、D-30和E-30曲线的特征吸收峰强度相近、且很弱。这表明，相应复合材料中PP分子链与玻纤表面及其硅烷均无化学作用，因而几乎全部被萃取掉。但试样性能对比则差异很大，特别是试样D-30和E-30，其增强效果极为显著，其增强机理可以用半互穿网络的理论加以解释[13]。即：复合温度条件下，以化学键联结于玻纤表面的硅烷偶联剂分子及其齐聚物与PP大分子链互溶、互扩散，并进一步自聚、交联，或发生分子间氨基与硅羟基的氢键作用[12]，从而可缠绕、网络住部分PP分子链，冷却时即在界面处形成半互穿网络，故显著增强了界面相的粘结。试样B-30、D-30和E-30相比较，其增强效率依次增大现象则进一步说明：是由于偶联剂A174、A1100和A1120分子中的氨基基团数目依次增多，故在玻纤表面作用时所形成的半互穿网络的交联密度依次增大所致。

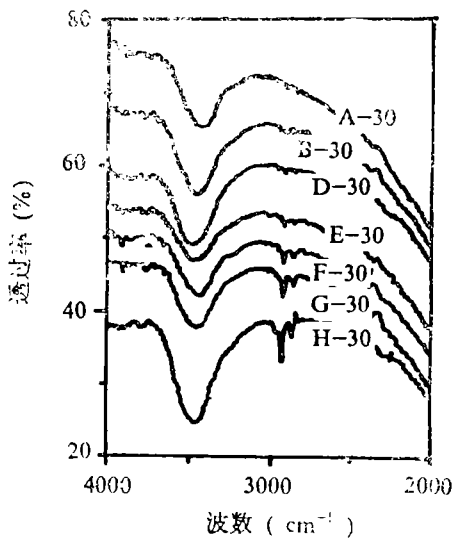

图1　玻纤表面有机物红外吸收谱图
（曲线编号与表1相同）

图1中曲线F-30、G-30和H-30的特征吸收峰强依次增大表明：由于材料复合过程中加入的MAH和INIT等接枝反应试剂的作用，使得被接枝的PP分子链与玻纤表面及其硅烷的化学作用依次增强，因而二甲苯难以将其全部萃取掉，故相应试样的性能和ε_1值也均依次显著提高和增大。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2　玻纤含量、界面粘结强度对复合材料基体熔融及结晶的影响

编号	玻纤含量 (wt%)	熔化温度 T_m(°C)	熔融热焓△H_m (J/g)	结晶温度 T_{co}(°C)	结晶峰顶温度 T_{cp}(°C)	结晶热焓△H_c (J/g)	界面粘结型式
H-0	0	170	147.4	131	128	139.9	
H-10	10	172	144.9	130	125	127.3	化学偶联
H-20	20	173	149.4	135	132	125.6	化学偶联
H-25	25	174	153.2	135	132	131.9	化学偶联
H-30	30	175	163.7	135	132	142.4	化学偶联
H-35	35	174	183.4	135	132	172.9	化学偶联
A-0	0	174	147.8	133	125	123.5	
A-30	30	174	134.4	134.5	130	113.9	无偶联剂
B-30	30	174	129.0	134	129	110.5	半互穿网络
D-30	30	174	142.8	134	130	136.1	半互穿网络
H-30	30	174	163.7	135	132	142.4	化学偶联

结型式)，a) 此种缠绕力增强了界面粘结性，故可不同程度地阻碍或促进结晶。b)但由于此种粘结力不强，当基体冷却、收缩至一定程度后，又会引起玻纤与基体间的脱粘或部分脱粘，因而其应变诱导作用即受到影响。

(3) 玻纤表面无化学联结的有机物时，此时玻纤的表面能起到较为重要的作用，即：a)反映在熔体结晶初期，高表面能的玻纤能与树脂熔体很好地润湿，粘合。故可不同程度地阻碍或促进结晶。b)但由于此种界面粘结力较弱，当基体冷却、收缩时，随即就引起玻纤与基体间的脱粘，而此时其应变诱导作用也随即终止。基体又恢复至熔体结晶的一般条件。

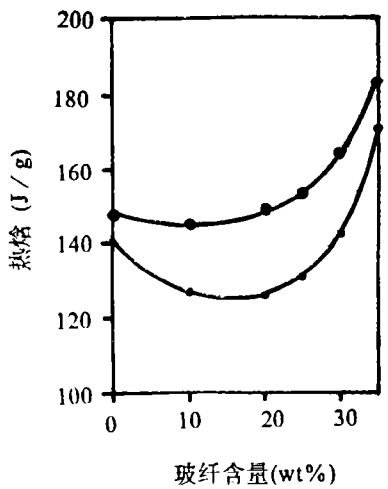

图6　复合材料玻纤含量与基体熔融热焓(○)及结晶热焓(●)关系

表2中数据H-10～H-35及图6中曲线均为较强化学偶联型配方试样的测试结果，从中可见：随玻纤含量的增加，其试样基体的熔化和结晶热焓值（ΔH_m和ΔH_c）均呈先下降、后上升趋势。这说明：在玻纤含量较低情况下（<10～15wt%），材料中玻纤的分布较稀疏，玻纤间基体树脂的间隔尺寸较大，故其应变诱导作用较弱，而玻纤限制PP分子链运动、阻碍结晶作用占优势，从而导致了基体结晶度下降。然而随材料中玻纤含量的进一步增加（>15wt%），则试样中界面应力的分布变广、变稠密，相邻玻纤间基体间隔尺寸迅速减小，因而其应变诱导作用则迅速增强，故试样基体的结晶度又随之显著增大。

表2中试样A-30、B-30、D-30及H-30相对比较，界面粘结型式从物理作用型转变为化学偶联型，界面粘结强度迅速增大。虽然玻纤含量相同，但基体熔化和结晶热焓值（ΔH_m和

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

ΔH_c）却出现了明显增大。表中试样H-0与H-30（化学偶联型）相对比较，其T_{cc}升高4℃；而试样A-0与B-30、D-30（物理作用型）相对比较，T_{cc}则仅升高1℃。这些也均说明：这种界面应力的应变诱导作用可促进结晶，使PP基体的结晶提前发生，结晶度增大。而复合材料的界面粘结强度则是产生应变诱导作用和控制异相结晶的关键。

基体树脂结晶形态和结晶度的明显变化必然会影响到复合材料性能。这也正是表1和图3中关于复合材料的缺口冲击强度和热变形温度也随界面粘结强度和玻纤含量的增加而显著增大的原因所在[14, 15]。

3 结 论

（1）在材料复合过程中加入的界面反应性试剂及其与PP接枝而形成的接枝物可与玻纤表面及其硅烷产生化学作用，并由此而显著提高了复合材料的界面相模量、界面联结强度及其力学性能。

（2）在玻纤与树脂间存有较强化学联结的条件下，其复合材料试样成型过程中，因基体冷却、收缩而产生的界面应力可通过对玻纤周围基体的应变诱导结晶，并促使其结晶形态和结晶度产生变化而得到松驰。

（3）界面应力的应变诱导作用可促进结晶，使PP的结晶形态产生变化，结晶温度升高、结晶度增大，并由此而明显改善了PP/玻纤复合材料的韧性和耐热性。而复合材料的界面粘结强度则是产生应变诱导作用和控制异相结晶的关键。

参 考 文 献

1 Folkes M J. Short Fiber Reinforced Themoplastics. London: Letchworth M, 1982: 51—55

2 普罗特曼E.P著. 梁发思等译. 硅烷和钛酸酯偶联剂，上海科技出版社，1987

3 刘青民，张开. 第一届高聚物表面与界面学术讨论会预印集. 九江，1985，10

4 Chatterjee A M, Price F P. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1975; 13: 2369-2383

5 Campbell D, Qayyum M M. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1980; 18: 83-93

6 Gray D G. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1974; 12: 645-650

7 Misra A, Deopura B, Xavier S, Harthey F, Peter R. Die Angew Makromol Chem, 1983; 113: 113-120

8 Xavier S F, Misra A. Polym Compos, 1985; 6(2): 93-99

9 李克顺编译. 化工新型材料，1989; 17(1): 1-5

10 Bigg D M. Polym Compos, 1985; 6(1): 20-28

11 陈瑞珠，张云灿. 第二届树脂基复合材料界面科学与工程研讨会论文集，天津，1991，10

12 Chiang C H, Ishida H, Koenig J. J Colloid and Interface Sci, 1980; 74(2): 396-404

13 Plueddermann E D, Stark G L. Pro 35th Ann Tech Conf Reinforced Plastics/Composite Inst SPI, 1980, Sec 20-B

14 张云灿，陈瑞珠，于辑兴. 高分子材料科学与工程，1992; 8(3): 94-100

15 张云灿，辛虎林，于辑兴. 高分子材料科学与工程，1992; 8(5): 95-101

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

STUDIES ON THE PROPERTIES, THE INTERFACIAL SURFACE AND THE CRYSTALLINE MORPHOLOGY OF MATRIX OF CLASS FIBER-REINFORCED POLYPROPYLENE

Zhang Yuncan　Chen Ruizhu　Liu Suliang

(Nanjing Institute of Chemical Technology)

Abstract　The mechanical properties、the crystallization of matrix of glass fiber-reinforced PP and their dependence on the interfacial adhesion have been studied by using scanning electron microscope, infrared spectrometer, material universal testing machine, polarizing microscope and DSC, etc. The results show that in the compounding process of glass fiber and PP, the added interfacial reactive agents and the formed product from their grafting with PP can react with the multilayer silicane coupling agent on the surface of glass fiber, and obviously increase the interfacial phase module, the interfacial bond strength and mechanical properties of the composite. Meanwhile, it was found that the produced interfacial stress from the contraction of the matix in injection molding can strain-induce the crystallization of matrix and leads to obvious change about the morphology and the crystallinity of matrix, and that the interfacial bond strength is an important factor of producing the strainiduced crystallization and controlling the strain-induced crystallization as well as controlling the multiphase crystallization.

Key words　glass fiber, PP, interfacial surface of polymer composite, strain-induced crystallization

（上接第90页）

1994年的**电气**、**电子**市场预计增长5.2%。**建筑**市场的增长及OEMS的设备投资，该市场受到相当的影响。

预计**办公设备**市场和**防腐**市场都分别增长3.7%；**船艇**市场的复合材料用量将增加4.2%；**消费器材**市场预计增长3.2%。

SPI获奖展品简介

SPI C/I年会以展出制品为对象评奖，以部门划分的获奖企业和制品名如下（带*号者为最佳奖）：

1. **航空、宇航、军事**

①Parkway制品公司：为GE公司制作的LM1600飞机发动机用进气道；

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net