第8卷 第4期 复合材料学报 Vol.8 No.4
1991年 10月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1991

GF/PP/HDPE 复合物的性能研究

郦华兴

(湖北工学院化工系，武汉430068)

摘要：本文运用差示扫描量热（DSC）法研究熔融试样的冷却结晶放热曲线，用偏光显微镜技术分析复合物的形态结构。试验表明，玻璃纤维（GF）对聚丙烯（PP）起异相成核作用，改变聚丙烯的结晶形态；高密度聚乙烯（HDPE）对异相成核有协同效应，同时改进聚丙烯的脆性。

关键词：玻璃纤维，聚丙烯，复合物，性能

一、前　言

聚丙烯（简称PP）是一种通用热塑性塑料，具有优异的机械强度，耐热性，较好的耐腐蚀和电绝缘性，易于反复多次成型加工。但由于PP分子链中甲基的存在，使分子链柔顺性下降，晶粒粗大，结晶度高，表现出成型收缩率大，脆性和低温抗冲击性能差，因而在应用上受到限制。为克服其不足，扩大聚丙烯在工程塑料制件方面的应用，研究用玻璃纤维增强、与高密度聚乙烯共混的专用粒料（GFR—PP）。专用料保持了热塑性易于反复成型加工的特点，同时使耐热性提高（纯PP热变形温度65℃，GFR—PP可达100℃），拉伸强度、复合模量、缺口冲击强度得到增强。

二、实验部分

表1 原材料及设备

原材料	缩写	规格型号	产地
聚丙烯粉料	PP	通用级	湖北省荆门市化工厂
高密度聚乙烯	HDPE	BT002	日本三菱化成工业公司
短切玻璃纤维	GF	φ16微米长6毫米	西德
抗氧剂	1010	花山KY—7910	北京化工三厂
辅助抗氧剂	DLTDP	熔点40°C	天津力生化工厂

本文1989年8月11日收到

设备及仪器	规格	生产厂家
双辊筒炼塑机	SK－160B	福建永春轻机厂
压力成型机	SL－45T	上海第一橡胶机械厂
万能制样机	ZHY－W	河北承德材料试验机厂
简支梁冲击机	SJ－4	（同上）
拉力试验机	XL－100A	广州材料试验机厂
差示扫描量热分析仪	DSC－7	Perkin-Elmer公司
偏光显微镜	XPT－7	国营江南光学仪器厂
双螺杆挤出机	ZSE－67	西德Leistritz公司

2. 试样制备

PP/HDPE共混料——在双辊筒炼塑机上以PP/HDPE＝90/10，80/20，辊温180℃，塑炼8分钟后拉片，经自然冷却，切块后在SL—45T的压机上制片。用切片机、制样机加工试样。

PP/GF、PP/HDPE/GF复合料配制——粉料PP、抗氧剂、辅助抗氧剂和玻璃纤维按配方，用西德产电脑自动控制加料ZSE--67型双螺杆排气挤出机造粒，粒料在SL—45T压机上热压制样片，后加工成标准试样。

2. 特性表示

（1）差示扫描量热法　试样在熔融温度以上15℃（即180℃）高温下熔融8分钟，消除残余结晶和晶核的影响，然后以5℃/min的降温速度冷却，记录结晶放热峰的曲线。

（2）偏光显微镜技术　试样在180℃热熔，取样在载物片和盖玻片间热压，室温下放置24小时，充分结晶，用XPT—7偏光显微镜物镜×40，目镜×10观察，并用1.5×400摄片。

（3）力学性能　热压所得样片，按GB1040—70制标准拉伸试样，在室温（22℃）环境以拉伸速度100mm/min测试。冲击按GB1043—70制55×6×4mm试样，室温下以冲击速度3—5m/sec、冲锤角度30°、跨度40mm测试。

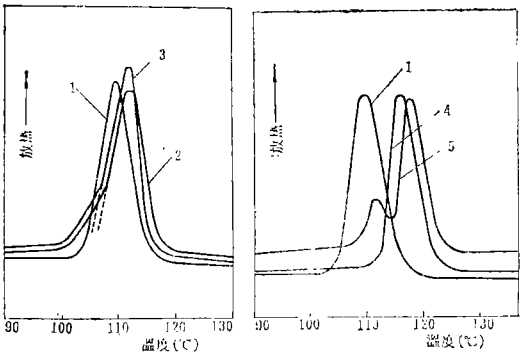
三、结果与讨论

1. DSC曲线

根据试样在130—100℃的冷却放热曲线看到共混试样（图1）和复合物试样（图2）都有明显的结晶放热峰，曲线各异，但仍可归纳为：

（1）曲线形状　纯PP试样是单峰，只有一个结晶放热峰，如图1和图2中曲线1。共混物90PP/10HDPE和80PP/20HDPE试样，曲线由二个重迭的结晶放热峰（低温侧虚线处）组成，在偏高温侧主峰是PP的结晶放热峰，低温侧为HDPE所引起的放热峰，分别如曲线2、曲线3所示。复合物80PP/20GF和75PP/15GF/10HDPE分别如曲线4、曲线5所示。其中曲线4只有一个放热峰，结晶峰温度向高温方向偏移。曲线5则由二个分隔开的放热峰，主

峰（PP）已明显向高温方向移动。



1－纯PP　　1－纯PP
2－90PP/10HDPE　　4－80PP/20GF
3－80PP/20HDPE　　5－75PP/10HDPE/15GF

图1 PP和共混物的DSC曲线图2 PP和复合物的DSC曲线

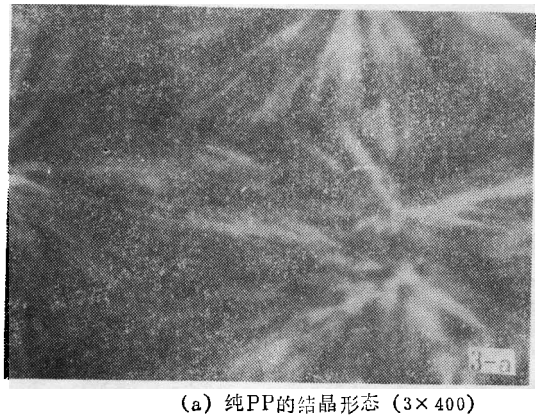
（2）结晶峰温度　结晶峰温度系放热曲线顶峰温度值，记作Tp。从图中可知：曲线1的结晶峰温度 $Tp_1=109℃$。共混物结晶峰是 $Tp_2=112℃$，$Tp_3=112℃$，说明Tp稍有升高，不明显。复合物结晶峰为 $Tp_4=117℃$，$Tp_5=118℃$，显然复合物不同于共混物，Tp值已明显升高8～9℃。

（3）结晶起始斜率　结晶放热图中冷却曲线第一个变凹点的曲线斜率称起始斜率，表示在实验冷却速度（5℃/min）下，结晶开始处的行为，或者说结晶开始形成时的成核速度快慢。结晶起始斜率大，表明成核速度快；斜率小，成核速度慢。在固定的冷却速度条件下，成核速度大，则体系中晶核数量多，结晶细而密集，生成大球晶的可能性小。图2表明，曲线4和5，起始斜率明显大于曲线1。说明在复合物中，玻璃纤维起到诱发结晶，有异相成核的作用。

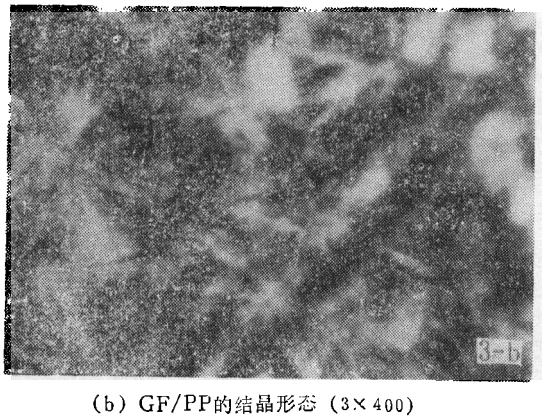
（4）结晶开始温度　分析放热曲线，可找出结晶的开始温度，其中纯PP与共混物结晶开始温度比较接近，无多大变化。复合物的结晶开始温度已有明显升高，而且伴有结晶起始斜率大、结晶速度快的特点，现把上述特性总述列如表2。

表2　试样的DSC曲线

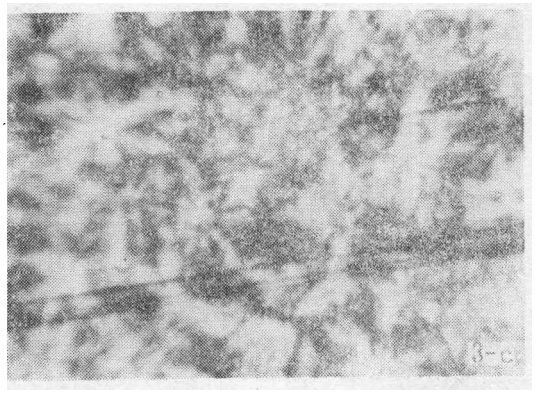
编　号	试　样	曲线形状	结晶峰温度(°C)	起始斜率	结晶开始温度(°C)
D－1	PP	单　峰	109	小	121
D－2	90PP/10HDPE	重迭峰	112	中	121
D－3	80PP/20HDPE	重迭峰	112	中	121
D－4	80PP/20GF	单　峰	116	大	127
D－5	75PP/15GF/10HDPE	分隔双峰	118	大	128



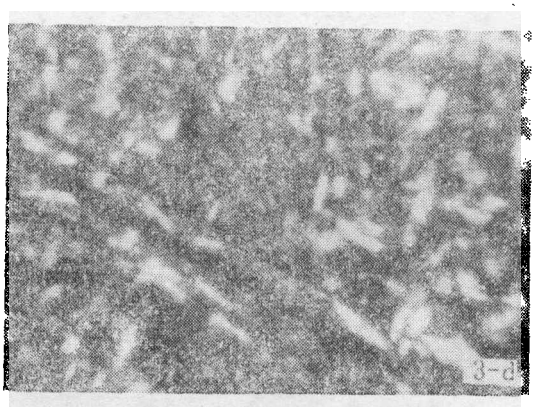
(a) 纯PP的结晶形态（3×400）



(b) GF/PP的结晶形态（3×400）



(c) GF/PP/HDPE的结晶形态（3×400）



(d) GF分布密集时GF/PP形态(3×400)

图3 试样的偏光显微图

2. 偏光显微图

用偏光显微镜观察纯PP、共混物和复合物的形态结构，见图3。图3是180℃×400观察，洗相3×400。图3（a）是纯PP大球晶，结晶粗大，球晶之间界面明显。图3（b）是GF/PP形态，玻璃纤维起到异相成核、诱发结晶作用，因而球晶尺寸明显减少。图3（c)为GF/PP/HDPE形态，由于HDPE的存在，在熔融冷却过程中，HDPE充当溶剂，有利于PP分子链的移动转动，在玻纤表面作密集排列成核，结晶比图3（b）更细。显然GF改变PP结晶形态，GF分布密度高，则异相成核更明显，结晶变得更细而密集，如图3（d）所示。

3. 力学性能

将PP、PP/GF、PP/HDPE/GF分别制得标准试样，其性能测试值（无化学偶联）如表3所示。

表3 试样力学性能测试值

编号	试 样	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	无缺口冲击强度 (KJ/M²)	缺口冲击强度 (KJ/M²)
M−1	PP	20	312	65.6	5.2
M−2	80PP/20GF	36.1	7	21	12.8
M−3	90PP/10HDPE/20GF	35	11	26.4	16.2

从表3可见，M-2号试样拉伸强度提高84%，M-3号提高67%。断裂伸长率增强后只有原来的1/30左右，这是因为玻纤是一种高强度的完全弹性体，断裂伸长很小，只有3%，加上玻纤的体积效应，阻止并隔离了基体树脂分子链在拉伸应力作用下的滑移。

缺口冲击强度，M-2号增大148%，M-3号增大212%，效果显著，起到增强作用。无化学偶联，尽管玻纤与树脂两者结合不佳，但在缺口冲击时，杂乱的玻纤起到阻止裂纹和银纹发展，并且玻纤客观上具有向各向传递并分散应力的作用，因而使冲击强度得到提高。实验中发现，玻纤含量增加，玻纤长径比增大，增强作用越大。

无缺口冲击强度，M-2号和M-3号分别下降68%和60%，这可能是玻璃纤维和树脂基体两者界面上缺少化学的结合，受到应力时，易发生相分离，导致产生细小裂纹。断裂机理有待进一步研究。

四、结　　论

（1）热塑性聚丙烯塑料，填充廉价的短切玻璃纤维（无化学偶联）挤出造粒，可提高拉伸强度84%，增加缺口冲击强度148%，使PP的综合力学性能提高，可代替部分工程塑料。

（2）在PP/GF两者的界面上，GF诱发结晶，使结晶起始温度升高7～9℃，结晶的成核速度增大，结晶细密，改进玻璃纤维光滑表面与聚丙烯两者的结合。

（3）HDPE和PP可互溶，适量HDPE对PP起到增塑作用。PP/HDPE体系对改善PP/GF界面上的结晶具有协同效应。

（4）PP/HDPE体系有助于提高聚丙烯基体的综合力学性能。

参 考 文 献

〔1〕章学平，热塑性增强塑料，轻工版，1984
〔2〕Hayaski, T.,et al, Composite Materials, Vol. 1, No.1 (1972), 22—25
〔3〕Short, D.and Summerseales, J.Compoites, Vol.10, No.4 (1979), 212
〔4〕Loos, A.C. and Springer, G.S., Journal of composite Materials, (in print), 1982
〔5〕张元民，谢维章，材料科学与工程概论，1984.
〔6〕植村益次，纤维增强塑料设计手册，建工版，1986
〔7〕U.K. Patent, 302048
〔8〕Lhymn, C., Sliney, H.and Dellacorte, C., Advances in Polymer Technology, Vol.9,No.2 (1989), 129

（上接第35页）

就这样，把目标集中于几种材料之上进行广泛的试验，幸运降临。进藤就耐火化及碳化的条件加以探讨，作为大阪工业技术试验所报告发表了这一成果，1963年在美国碳会议上做报告，引起重视。进藤继续写道：

“以此发表为契机，欧美开始进行PAN系碳纤维的研究。特别是英国皇家飞机研究所（RAE）的Watt等人，此前从事焦石墨的研究，从1963年秋天开始PAN系碳纤维研究。已登场的UCC人造丝系碳纤维，除后来开发的延伸石墨化纤维之外，由于石墨层平面（缩合苯环）为无序集合物，故弹性模量和抗拉强度并不很高。与此相反，我发表的PAN系碳纤维是在整个烧结温度范围内得到显著取向结构的产物，所以在发表的当时强度和模量（尤其后者）是特别高的。我想Watt等人所注目的也是这一点。他们或许想通过进一步提高PAN系

（下转第50页）

A STUDY OF THE PROPERTIES OF GF/PP/HDPE COMPOSITE

Li Huaxing

Department of Chemical Engineering,

Hubei Institute of Technology, Wuhan 430068

Abstract This paper describes the cooling crystallization exothermic diagrams of melt specimen by using differential scanning calorimetry (DSC) microscope to analyze its morphological structure. It was found in the experiment that the glass fiber (GF) has the function of heterogeneous nucleation for polypropylene (PP) and improves the crystalline morphology of PP. High density polyethylene (HDPE) has synergetic effect for heterogeneous nucleation, and improves the brittlness of matrix resin of PP.

Key words GF, PP, composite, properties

（上接第49页）

纤维的取向性去制造弹性模量和抗拉强度更高的碳纤维。他们于1964年春申请的专利就是在前处理过程中张紧延伸PAN纤维。有关前处理过程的张紧处理，我在最初的报告中有意没写张紧，而是说‘整理纤维使单丝平直’，如果在这一记述中加上“用tension方法”的话，那么Watt等申请的专利就不知又该如何了。”

在日常的研究开发中，有时稍微多花点时间和思考就会取得很多成果，但这是窍门还是发明却难下判断。读了这一段可以认为，问题的关键在于把纤维拉直的本质之所在，Watt和Johnson强烈意识到要提高模量和强度，把该效果当作重要因素，成为发明的要点。此后在英国就专注于PAN系碳纤维的研究。

“1968年9月，在美国化学会耐热性高分子纤维分科会中，在R.Bacon为主席所设置的碳纤维会议上，Watt、罗—罗公司的Johnson以及其他人报告了此前有关PAN系碳纤维的研究工作，据此得知研究取得明显进展。

英国的研究者们仅把目标集中在PAN系碳纤维上，以改善力学性能为中心而进行研究，与此相对照，我专门从化学观点出发就PAN纤维、PVA纤维、人造丝纤维等不同的高分子纤维去制造碳纤维而开发其制造方法，并主要研究这些纤维的生成过程。这种鲜明对照也许是由于不拥有飞机工业的日本与英国的需求有所不同之故。

1965年，美国空军材料研究所（AFML）的Postelnek上校前来调查，交给他1960～1964年试制的若干种试样。跟我一样，当取出烧结过的试样时，他把单丝一根一根夹在手指间，两手一边拉一边说“strong, strong”。当时我想碳纤维是不是需要更柔韧些，但他说还是结实的更好。那时才明白，弹性模量高是碳纤维的优点。他带回我交给他的试样，给我寄来

（下转第69页）