

# 自增强聚丙烯材料的结构形态

## Structural Morphology of Self-Reinforced Polypropylene

黄汉雄 (华南理工大学工业装备与控制工程系)

Huang Hanxiong (South China University of Technology)

[摘要] 采用普通挤出机与收敛式挤出机头,通过熔体连续挤出的方法制备了厚度为 1.5mm 的自增强聚丙烯 (PP) 片材。通过扫描电镜观察、显微硬度测定与透光率测试,与普通片材进行对比研究。结果表明,自增强试样内形成了伸直链微纤结构形态,该微纤晶体即为自增强聚合物材料中的增强相。

关键词 聚丙烯 熔体挤出 自增强 结构形态

[Abstract] Self-reinforced polypropylene sheets (1.5mm thickness) have been prepared using a conventional extruder and a conical die from continuous melt extrusion. The scanning electron micrograph observation and microhardness and light transmittance measurements are used to characterize the normal and self-reinforced sheets. This study demonstrates that the extended-chain microfibrinous structural morphology is formed in the self-reinforced sample along the extrusion direction. The microfibril is the reinforced phase in the self-reinforced polymerical materials.

**Keywords** polypropylene melt extrusion self-reinforcement structural morphology

### 1 前言

在聚合物材料中加入玻璃纤维、碳纤维或填料,可提高其强度和模量,这可称为外增强技术,并已得到较多的应用。外增强工艺要降低材料成型性能、增加成本、提高制品密度,尤其由于外增强复合材料尚存在相之间的相容与界面问题,使得其性能不仅取决于增强相与基体相的性能,而且与它们界面的性能有着极为重要的关系<sup>[1]</sup>。对纤维增强聚合物复合材料,除了纤维与基体相之间的粘合力不够理想外,另一突出问题是两者的热胀系数相差较大,这两个问题经常是材料破坏的主要原因<sup>[2]</sup>。此外,特别是使用玻璃纤维作为增强剂时,配料的高粘度和高摩擦不仅要求很高的能耗,而且很易造成设备的损坏。针对这些问题,寻求新的聚合物复合材料无疑是有重要意义的研究课题。

已发现,碳纤维的强度与模量大大高于钢纤维的强度与模量。这意味着以碳原子为基本组成的高分子链可产生很高的力学性能。而实际上,多数聚合物正是由沿其主链的 C—C 重复单元构成的,因此沿聚合物晶体链方向有很高的强度与模量值。使聚合物大分子延伸并把所致的取向固定下来,以形成充分取向的伸直链结构,便可使 C—C 链的力学性能被很大程度地利用,这就是

聚合物的自增强技术。

作者在国内率先对聚烯烃塑料的熔体连续挤出自增强进行研究,并报道了由此法制备的自增强 PP 片材的性能<sup>[3,4]</sup>。本文通过扫描电镜 (SEM) 观察、显微硬度测定与透光率测试,对由此法制备的自增强 PP 试样 (厚度为 1.5mm 的片材) 的晶体结构进行研究。

### 2 实验

#### 2.1 设备、原料及试样制备

实验设备主要包括挤出机与挤出机头。挤出机为普通单螺杆式,其螺杆直径 20mm。机头为楔形收敛式,其锥形流道的收敛半角为 30°,模口尺寸为 20mm × 1.5mm。采用的原料为 PP,牌号 Moplen-RO,意大利 Montedison S. P. A 公司生产。普通片材机头在出口温度 180 与机头压力约 3MPa 下制备,自增强片材则在机头出口温度 162 与机头压力 40MPa 下制备。

#### 2.2 试样测试

采用 HITACHI S-550 型扫描电镜,观察从片材内切出或撕出的薄片表面的结构形态。

采用 71 型显微硬度计 (上海第二光学仪器厂制造) 测定片材表面的显微硬度 (MH),并按下式计算:

$$MH = 2P \sin(\alpha/2) / d^2 = 1.854P / d^2 \quad (1)$$

式中  $P$ —所加负荷 (N);

$\alpha$ —显微硬度计压头角锥两相对面的夹角 (136°);

$d$ —压痕对角线长度 (mm)。

采用  $\Delta MH$  表示沿挤出方向 ( ) 与垂直挤出方向 ( ) 的  $MH$  的差异:

$$\Delta MH = 1 - MH / MH \quad (2)$$

$MH$  测试时, 所加负荷为 0.5N, 加荷时间 20s。

片材的透光率测试在 721 分光光度计 (上海第三分析仪器厂制造) 上进行, 所选择光的波长为 580nm (即黄色光), 片材厚度为 1.5mm。

### 3 结果

图 1a 示出了普通片材的 SEM 照片。可见, 普通试样内形成了典型的球晶结构。球晶结构是由分散在非晶区内的片晶构成的, 片晶呈弯曲状随机排列。而自增强片材内形成了沿挤出方向排列的微纤结构形态, 当然, 在微纤之间存在非晶区, 见图 1b。

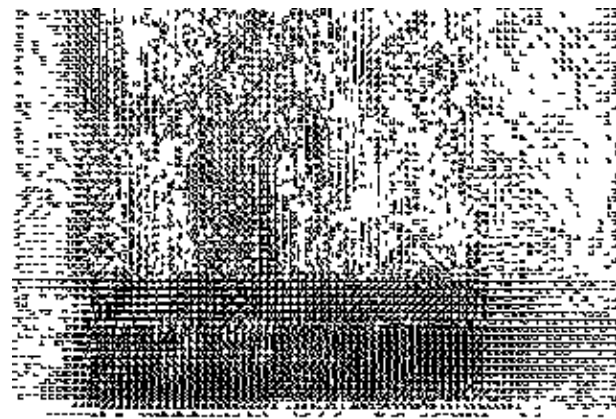


图 1 片材的 SEM 照片

(a) 普通片材; (b) 自增强片材 (挤出方向: 竖向)

Fig.1 SEM micrographs of sheets

(a) normally extruded sheet; (b) self-reinforced sheet  
(extrusion direction: vertical)

片材表面的显微压痕示于图 2。普通片材压痕的两对角线长度是相等的 (见图 2a), 或者说是各向同性的; 而对自增强片材的压痕, 一方面是其对角线长度要比普通片材压痕的小, 另一方面是沿挤出方向的对角线长度要比垂直挤出方向的小些, 即具有各向异性。

采用式 (1), 计算得普通片材表面的显微硬度 ( $MH$ ) 值为 64.2MPa。自增强片材表面的  $MH$  要比普通片材的高, 沿其挤出方向的  $MH$  为 102.3MPa (为普通片

材的 1.6 倍), 垂直挤出方向的  $MH$  为 82.2MPa。根据式 (2), 可知自增强片材的  $\Delta MH$  为 19.6%。



图 2 片材表面的压痕照片 100×

(a) 普通片材; (b) 自增强片材 (挤出方向: 竖向)

Fig.2 Surface microindentations for normally extruded

(a) and self-reinforced (b) sheets (100× magnification;  
extrusion direction: vertical)

图 3 给出了说明片材透明性的照片。普通片材有一定的透明性 (见图 3a), 自增强片材透明性有很大提高 (见图 3b)。通过透光率 (LT) 测试, 可知, 普通片材的 LT 为 29.6%, 自增强片材的 LT 为 52.8% (比普通片材提高 78.4%)。

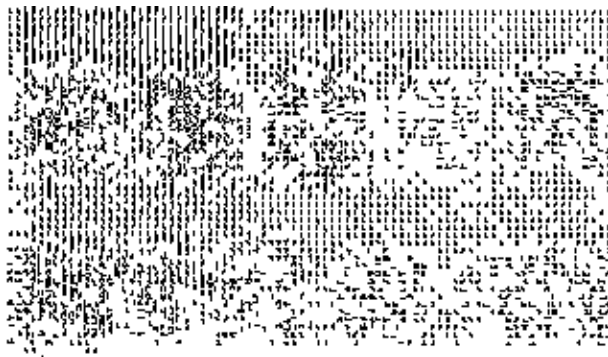


图 3 普通片材 (a) 与自增强片材 (b) 透明性的比较

Fig.3 Comparison of the transparency for the normal  
(a) and self-reinforced (b) sheets of 1.5mm thick

### 4 讨论

由扫描电镜观察结果显见, 普通试样内形成了球晶, 分子链基本上以缠结无规卷曲状存在 (见图 1a), 这使得普通试样 (也是常规并普遍采用的成型方法所生产的通用级塑料制品) 只有低的强度与模量, 从而难以用作结构材料。在自增强试样内, 形成了沿挤出方向排列的微纤晶体结构 (见图 1b), 即一部分分子链呈伸直状态而形成增强相, 剩余的分子链则处于折叠状态而构成基体, 故可称之为 “分子复合材料”。其中的增强相与基体相完全相容, 它们之间不存在界面问题。与外增强复合材料不同, 自增强复合材料具有较高的化学均一性和物理均一性, 保证材料不仅在初始状态具有较高的使用性能, 而且在各种外界因素长期作用下也具有较大的稳

定性。

通过显微硬度 (MH) 测试, 揭示了自增强片材具有较高的硬度值 (即具有较高的表面机械性能)。此外, MH 是一种对聚合物分子取向与形态结构敏感的机械性能<sup>[6]</sup>, 因而可用于研究取向结晶聚合物的显微结构。自增强试样的 MH 值由这两方面因素确定<sup>[7]</sup>: (1) 压锥体作用下片晶的塑性变形; (2) 卸荷后微纤发生的一定量的局部弹性恢复。弹性恢复会使残留压痕对角线长度缩短, 从而使 MH 提高。正是因为自增强试样内沿挤出方向分子链发生了高取向, 并形成了微纤, 使其 MH 得以提高, 并产生了  $\Delta MH$  (即各向异性)。

自增强试样的透明性之所以有提高, 也是因为其内部形成了微纤, 且微纤的微观结构尺寸要比光线波长小, 因而可大大减小试样内部的光散射。

## 5 结论

本研究通过扫描电镜观察、显微硬度测试与透光率测试发现, 自增强聚合物材料内分子链发生了明显的沿挤出方向的取向与延伸, 形成了微观结构尺寸很小的伸

直链微纤晶体结构, 这是其重要的特征。正是因为形成了微纤晶体结构, 使自增强聚合物材料在多个方面具有高的性能, 包括高的强度<sup>[3,4]</sup>、模量、耐磨性能 (待发表) 与表面硬度, 从而可用作结构材料。

## 参考文献

- 1 黄玉东等. 高技术通讯, 1992, (1): 7
- 2 周其凤, 王新久著. 液晶高分子. 北京: 科学出版社, 1994
- 3 黄汉雄. 南京大学学报 (自然科学版), 1995, 31 (专辑): 206
- 4 H. Huang (黄汉雄). SPE ANTEC Tech. Papers, Indianapolis, USA, 1996, 265
- 5 F. J. Balta-Calleja, et al. J. Mat. Sci., 1980, 15: 765
- 6 D. R. Rueda, et al. J. Macromol. Sci. Phys., 1989, 28: 267

收稿日期: 1997. 1. 7

黄汉雄, 男, 1963 年 8 月出生, 副教授 (教研室主任), 广州华南理工大学工业装备与控制工程系 (邮编 510641)

\*\*\*\*\*

(上接第 8 页)

EC 较 EC-M 能更快地达到吸湿平衡。这是因为 EC-M 体系中的四官能团环氧比例较大, 使分子链段的刚性较大, 而且其固化树脂的交联密度大, 使大分子网络的柔性较差, 自由体积较大, 因此其吸湿率较大。

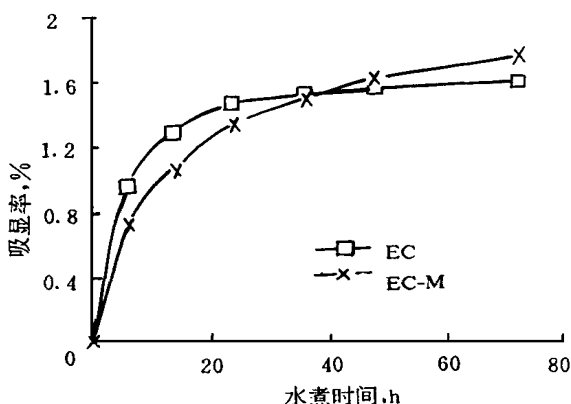


图 2 两种树脂体系的吸湿曲线

Fig. 2 Moisture curves of two resins

## 4 结论

(1) 树脂浇铸体的平衡吸湿率很小, 只有 1.65% 左

右, 并且较其它树脂能较快地达到吸湿平衡。

(2) 树脂浇铸体对水的作用不敏感, 当吸湿率接近平衡吸湿率时, 其玻璃化转变温度只下降了 10 左右。

(3) 固化度相对较低 (96.76%) 的浇铸体的吸湿率较固化度较高的样品高; 配方中加入四官能环氧组份越多, 其吸湿性越强。

## 参考文献

- 1 李善君, 陈月辉. 热固性树脂, 1992, (4): 38 ~ 42
- 2 姚德康, 刘静. 热固性树脂, 1992, (3): 52 ~ 57
- 3 C. CARFAGNA. Polymer Engineering and Science, 1995, 35 (2): 137 ~ 143
- 4 S. Jahromi. Macromolecules, 1995, 28: 2201 ~ 2211
- 5 D. A. Shimp. 34th International SAMPE Symposium, May 8 - 11, 1989: 222 ~ 233

收稿日期: 1997. 3. 13

包建文, 男, 1965 年 1 月生, 工程师, 从事先进复合材料树脂基体研究。联系地址: 北京 81 信箱 28 分箱 (100095)