

聚丙烯材料聚集态结构的定量表征及其与力学性能的关系*

徐涛^{1**} 于杰¹ 雷华¹ 金志浩²

(¹贵州省工程复合材料中心 贵阳 550001) (²西安交通大学材料学院 西安 710049)

摘 要 报道了用 IAS4 图像分析系统研究聚丙烯材料的聚集态结构,表明用图像分析仪可定量表征结晶型聚合物材料球晶和第二相颗粒在基体中的形态.通过材料聚集态结构的定量测定,对材料性能的变化可作出满意的解释,是研究结晶型高聚物结构与性能关系的有效手段.

关键词 聚丙烯, 图象分析, 聚集态结构, 力学性能

高分子材料的一个重要特点是结构的多层次性,其中聚集态结构与材料物理机械性能、加工性能等有着最直接的关系.高聚物聚集态结构主要包括非晶结构、晶态结构、取向结构和复相结构,对于结晶型高分子材料(如 PP)及其填充复合材料,准确表征单相材料结晶形态尤其是球晶大小及分布和填充材料中第二相颗粒在基体中的分散程度,是研究此类高分子材料的关键,可望将理论研究引向深入,为应用开发提供依据.

图像分析系统是研究金属材料金相组织结构的有效手段,但由于制样的关系,其用于高分子材料尚不充分.尽管如此,它仍引起了人们的重视,将其用于对填充高分子材料形态结构的研究^[1,2].

本文尝试用 IAS4 图像分析系统对结晶型聚合物材料(PP)球晶及其填充第二相颗粒的形态进行了系统测试,探索了满足图像分析要求的制样方法,提出用数均直径 D_n 和分布宽度系数 C_d 两个统计量定量表征球晶及第二相颗粒在基体中的形态和分布,为研究材料性能的变化提供了依据.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯为广州银珠聚丙烯有限公司生产的 J700,成核剂以苯甲酸钠为主配制,滑石粉(400、800、1250、2500 目,苏州华夏矿业有限公司),钛酸酯偶联剂(NDZ101,南京曙光化工厂).

1.2 试样制备

1.2.1 成核处理 将配制好未经表面处理的成核剂与 PP 按一定配比经双螺杆挤出机挤出、造

粒(成核剂加入量 0.1%~2.0%).用注塑机将粒料注成一定尺寸(100×4×10mm)样条.

1.2.2 热处理 将 PP 粒料经注塑机注成一定尺寸(100×4×10mm)样条,待恒温烘箱升温至设定温度并稳定 10min,迅速将样条放入进行恒温处理至规定时间,然后将样条取出置于空气中充分冷却.

1.2.3 填充 将滑石粉在 150℃下烘 2h 后,加入偶联剂混合均匀后与 PP 粒料经双螺杆挤出机挤出造粒,注成一定尺寸(100×4×10mm)样条.

1.3 性能测试

1.3.1 图像分析 试样经适当处理后,在 Olympus PMG3 显微镜上配合 IAS4 图像分析系统观察形态,扫描视场数 20,放大倍数 500,扫描视场随机选择,用图像处理系统专用软件对图像进行处理,分别计算出单相材料球晶及填充第二相颗粒尺寸和分布状况的表征量,即数均直径 D_n 和分布宽度系数 C_d :

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

$$C_d = \frac{D_w}{D_n} \left[D_w = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i} \right]$$

1.3.2 冲击性能测试 在万能制样机上将样条制成所需尺寸(60×4×10mm)的 Charpy 冲击试样,缺口深度为 3mm,缺口根部曲率半径 R 为 0.25mm,在 XJJ-50 冲击实验机上进行冲击性能测试,实验温度为 20℃

1.3.3 断口观察 选择断口喷金后用 KYKY-

* 2000-02-17 收稿,2000-07-25 修稿,贵州省跨世纪人才基金资助(基金号 黔科合人专字(1997)960604);** 西安交通大学在职博士,通讯地址:贵州工业大学材料中心,邮政编码 550003

1000B 扫描电镜观察拍照。

2 结果与讨论

2.1 球晶在单相 PP 基体中的形态

选择表面平整的试样,将试样用自配的一定浓度的刻蚀液刻蚀一定时间后用水淋洗,压缩空气吹干,将试样放在样品台上,选择适当的光强和

放大倍数(以获得最清晰图像为准)进行测试,在观察时加上 NIC 干涉片以增加球晶相的浮突感。

不同成核剂含量下球晶显微照片显示(图 1a~c),随成核剂加入量增大,球晶尺寸呈下降趋势。表 1 给出了测定的 D_n 、 C_d 值随成核剂用量增加的变化情况,结果显示 D_n 、 C_d 均呈下降趋势,说明成核剂的加入可使球晶细化,球晶分布趋于均匀。

Table 1 The result of D_n and C_d of PP spherulite with different filled quantity of nucleating agent

Nucleating agent content(wt%)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0	1.5	2.0
$D_n(\mu\text{m})$	30.53	26.58	20.5	17.21	16.21	13.68	11.73	11.62	11.5
C_d	3.54	2.33	2.13	1.87	1.54	1.32	1.22	1.2	1.18



Fig. 1 The microscope photos of PP with different filled quantity of nucleating agent($\times 500$)

纯 PP 和加入 0.4%、2.0% 成核剂的材料球晶尺寸分布如图 2 所示。图 2 中曲线的位置和形状的差异同样说明了球晶在基体中的分散情况的不同,随成核剂用量增大,小尺寸球晶增多,分布逐渐变窄。

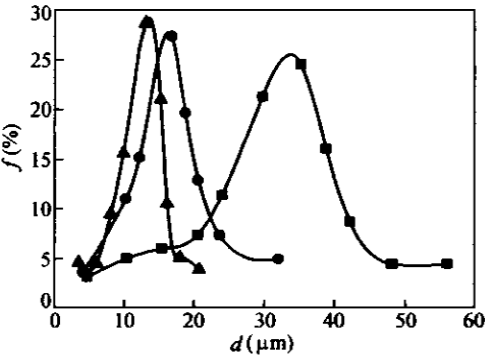


Fig. 2 The distribution of spherulite size of PP with different quantity of nucleating agent

■ PP; ● PP with 0.4% nucleating agent; ▲ PP with 2.0% nucleating agent

表 2 给出不同热处理条件下聚丙烯 D_n 、 C_d 的变化,结果显示其平均晶粒尺寸 D_n 呈略微下降趋势,但下降趋势很小,而热处理温度的提高或

热处理时间的延长,其 C_d 值变化也不大。球晶尺寸分布如图 3 所示,结合表 2 及图 3 结果,可以看出在热处理的作用下,平均球晶大小及其分布变化不大,对球晶尺寸分布的影响体现在 $20\mu\text{m}$ 以下的小尺寸球晶所占比例提高,最大可提高 20%, $20\mu\text{m}$ 以上大尺寸球晶所占比例下降,而其分布宽度(C_d)变化不大,略有升高。即在热处理作用下促使小尺寸球晶生成,但原来存在的对性能影响很大的大尺寸球晶并未消除(其显微照片如图 4 所示,可见大尺寸球晶旁伴生有小球晶),

Table 2 The result of D_n 、 C_d of PP spherulite with different heat treatment condition

Heat treatment temperature (°C, 20min)	20	90	110	120	140
$D_n(\mu\text{m})$	30.53	29.3	28.875	28.55	28.285
C_d	3.54	3.69	3.72	3.65	3.77

Heat treatment time (20min, 140°C)	0	5	10	20	40	60
$D_n(\mu\text{m})$	30.53	28.83	28.562	28.285	28.23	28.14
C_d	3.54	3.52	3.65	3.77	3.75	3.78

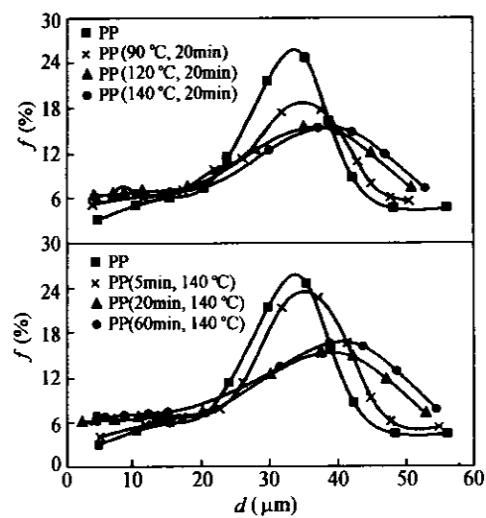


Fig. 3 The distribution of spherulite size of PP with different heat treatment technology

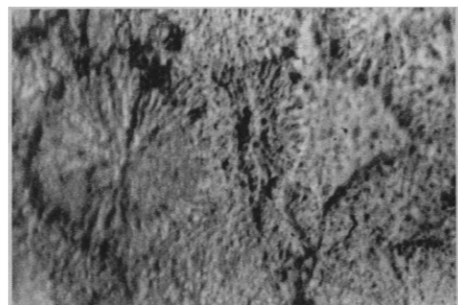


Fig. 4 The microscope photos of PP after heat treatment (× 500)

因而可以认为热处理对球晶形态的作用体现在使小尺寸球晶增多但对平均球晶尺寸的影响不大,因为增加的小尺寸球晶数量有限。

通过以上结果分析,对 PP 材料加入成核剂或对其进行后续热处理可以改变聚丙烯材料的球晶形态并可通过图像分析系统定量表征这种变化。

2.2 滑石粉在 PP 基体中的形态

选择表面平整的试样,将试样用自配一定浓度的腐蚀液浸泡一定时间后,腐蚀掉滑石粉,用水淋洗后吹干,将试样放在样品台上,选择适当的光强和放大倍数(以获得最清晰图像为准)进行测试。

填充体系分为 A、B、C 三种:体系 A 为滑石粉目数的变化,体系 B 是滑石粉用量的变化,体系 C 为滑石粉经过不同的表面处理。表 3 列出了三种填充体系 D_n 、 C_d 的变化情况;图 5(a~c)是体系 A、B、C 滑石粉颗粒粒径分布图。三种体系的分析照片如图 6(a~f)所示。

Table 3 The result of D_n and C_d of filler in PP/talc composites

Filling system	Talc specifications (Mu)	Filling content (%)	NDZ 101 (%)	Filler size ($D_n, \mu\text{m}$)	Width coefficient of filler (C_d)	
A	A1	400	10	2.5	38.08	1.32
	A2	800	10	2.5	29.41	1.46
	A3	1250	10	2.5	11.91	1.54
	A4	2500	10	2.5	11.45	3.12
B	B1	1250	10	2.5	11.91	1.54
	B2	1250	20	2.5	14.00	1.85
	B3	1250	30	2.5	21.05	2.48
	B4	1250	40	2.5	22.70	3.01
	B5	1250	50	2.5	26.50	3.45
C	C1	1250	10	0.0	21.87	3.72
	C2	1250	10	2.5	11.91	1.54
	C3	1250	10	4.0	9.13	1.23
	C4	1250	10	5.5	8.21	1.15
	C5	1250	10	7.0	8.17	1.13

结果显示,填充颗粒粗细程度、用量、表面情况的变化都会引起填料在基体中分散情况的变化:体系 A 中,填料在相同的表面处理条件和相同的用量下,原始颗粒越细的填料在基体中越不

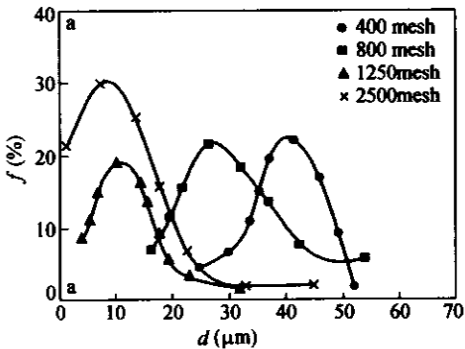


Fig. 5 (a) The distribution of talc of PP filled with different level of talc

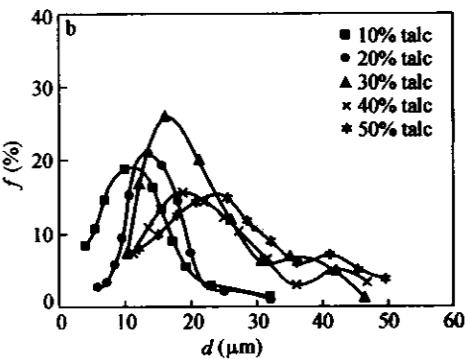


Fig. 5 (b) The distribution of talc of PP filled with different quantity of talc

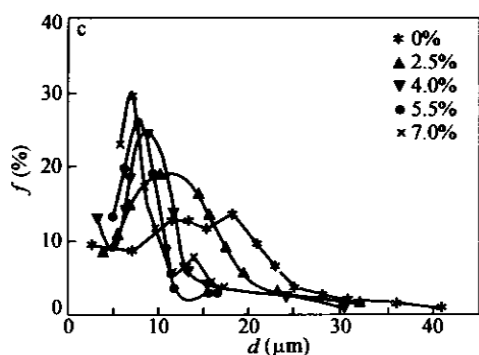


Fig. 5 (c) The distribution of talc of PP filled with talc by different surface treatment level

容易分散, C_d 越大, 颗粒尺寸分布越宽, 表明要使细填料均匀分散必须用更好的分散工艺, 与以往的研究^[3-5]结论一致; 体系 B 中, 填料表面处理和原始粗细程度相同, 用量不同, 随用量增加, 填料在基体中的分散情况变差, 大尺寸颗粒逐渐增多, 分布变宽, 平均颗粒尺寸增大, 反映出随填料用量增加, 颗粒聚集程度加剧; 体系 C 中, 如果填料不经表面处理, 则填料在基体中不易分散, 同样会加剧颗粒的聚集程度, 使其分布宽化, 平均颗粒尺寸增大, 随分散剂用量的增加, 平均颗粒尺寸下降, 分布趋于均匀, 大尺寸颗粒减少, 粒子聚集程度下降. 同时, 当填料用量和粗细程度不变的情况

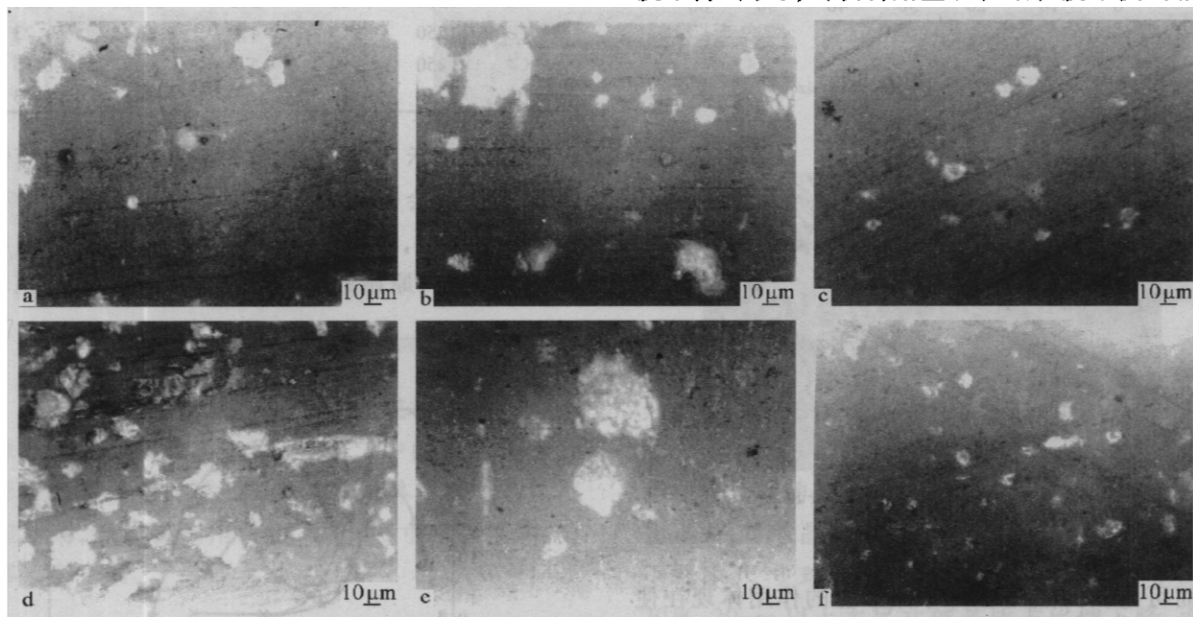


Fig. 6 The microscope photos of PP filled with talc

a) Filling system A2; b) Filling system A4; c) Filling system B2; d) Filling system B5; e) Filling system C2; f) Filling system C5

下, 一定量的分散剂即可使颗粒在基体中均匀分散, 过多的分散剂对颗粒在基体中的分散并无太大影响, 其 D_n 、 C_d 趋于稳定.

以上结果描述了滑石粉在 PP 基体中的分散情况, 为研究材料的物理机械性能和加工性能提供了依据.

2.3 结构对冲击性能的影响

2.3.1 球晶结构的影响 对于单相 PP 材料影响其冲击强度的结构因素包括球晶大小及分布、结晶度等, 当结晶度不变的情况下球晶大小及其分布是影响冲击性能的主要因素, 可以通过图像分析系统测定及表征, 图 7 是材料缺口冲击强度与数均球晶尺寸的关系曲线, 结果显示球晶细化使冲击强度增大, 结合断面形貌观察分析指出, 冲击断面可观察到大量球晶, 显示了以沿晶断裂为

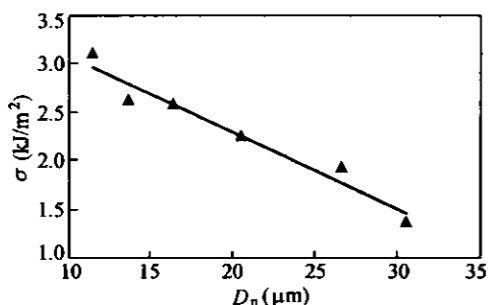


Fig. 7 The relation between spherulite size and notch impact strength

主的特征, 如图 8(a) 所示, 图 8(b)、(c) 是从断面剖面观察断面轮廓沿晶扩展的情况, 表明较细的球晶界面结合强度大, 裂纹沿小尺寸球晶界面扩展所消耗的能量较高, 形成的断面较粗糙, 因而冲击强度较高.

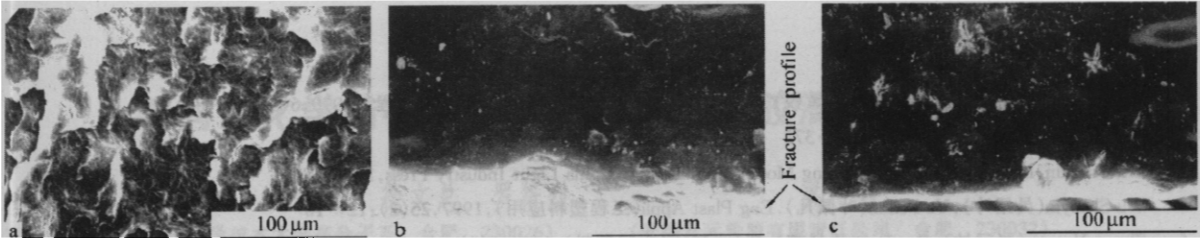


Fig. 8 The SEM observation from different section of fracture
a) The SEM photomicrograph of fracture surface; b) The fracture profile under small spherulite condition;
c) The fracture profile under large spherulite condition

2.3.2 填充颗粒分散状况的影响 填充 PP 体系的冲击强度与第二相粒子在基体中的分散程度有密切关系,图像分析结果可给予解释.图 9 是缺口冲击强度随颗粒平均尺寸的变化,结果显示颗粒越小冲击性能越佳.图 10 显示颗粒分布对缺口冲击强度的影响,表明分布越窄即分布越均匀冲击性能越佳.当第二相颗粒在基体中分散不均匀时,容易形成大颗粒或颗粒聚集体,这种聚集体对冲击性能的影响最为严重,因为聚集体的存在引起强烈的应力集中效应,使其成为材料的薄弱点,裂纹很可能在此萌生并快速扩展,导致冲击性能下降^[6],同时填料未经表面处理或处理不好时,颗粒与基体界面粘结力很弱,在外力作用下不易快速传递应力,冲击性能下降;滑石粉经表面改性处理后,在基体中分散良好,大尺寸聚集体很少,同时颗粒均匀分散,与基体的接触面积大,增强了填料与基体的相互作用,形成界面带,由于界面带的存在,使材料在外力作用下,粒子与基体能协同动作,吸收冲击能,使冲击强度提高^[7].同时,粒子均匀分散,当材料受到外力冲击时,将有更多的粒子承受冲击,应力得到均匀分散,也有利于冲击强度的提高^[8].

综上所述,图像分析系统是研究结晶高分子材料结构的有效手段,可定量表征球晶和第二相

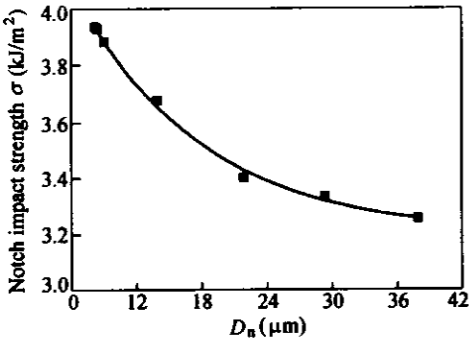


Fig. 9 Notch impact strength as function of particle size

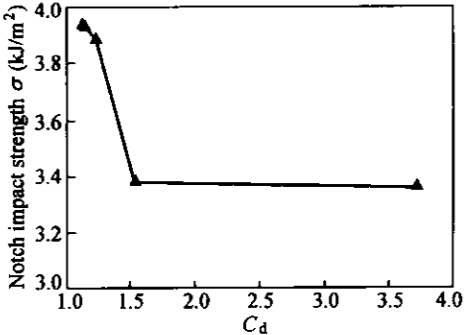


Fig. 10 Notch Charpy impact strength as function of the distribution of talc

颗粒在基体中的分布状态,观察其在基体中聚集的精细结构,为研究结构与性能的关系提供依据.

对于 PP 材料,加入成核剂后,随成核剂含量增大,其平均球晶尺寸 D_n 和球晶分布宽度系数 C_d 不断下降;而在不同热处理条件下,其平均球晶尺寸 D_n 和球晶分布宽度 C_d 变化不大.通过定量测定 D_n 和 C_d 两结构参量,可研究其对材料力学性能的影响,结果显示球晶细化及均匀分布使冲击性能提高,断口观察指出,球晶越小,沿晶断裂形成的断面越粗糙,因而断裂过程消耗能量越大.

对于聚丙烯/滑石粉复合体系,填料在相同的表面处理条件和相同的用量下,原始颗粒越细的填料在基体中越不易分散;填料表面处理和原始粗细程度相同,随用量增加,填料在基体中的分散情况变差,大尺寸颗粒逐渐增多,分布变宽,平均颗粒尺寸增大;随分散剂用量增加,平均颗粒尺寸下降,分布趋于均匀,大尺寸颗粒减少,颗粒聚集程度下降,但过多的分散剂用量对颗粒在基体中的分散程度提高并无太大作用,其 D_n 和 C_d 趋于稳定.

复合材料的冲击性能随颗粒平均尺寸下降和分布均匀而呈上升趋势.

REFERENCES

- 1 Zhang Zhongyi(张忠义), Huang Rui(黄锐). Polym Mat Sci Eng(高分子材料科学与工程), 1990, 6(3): 76~81
- 2 Andries V. J Polym Sci, 1986, 2: 327~373
- 3 Liu Yingjun, Liu Baiyuan. Plastics Filling Modification. Beijing: China Light Industry Press, 1998. 12
- 4 Wu Shaoyin(吴绍吟), Ye Peifan(叶佩凡). Eng Plast Appl(工程塑料应用), 1997, 25(2): 12~16
- 5 Zhang Yuncan(张云灿), Pan Enli(潘恩黎). China Plast(中国塑料), 1994, 8(1): 17~20
- 6 Ou Yuchun(欧玉春), Fang Xiaoping(方晓萍), Shi Huaiqiu(施怀球), Feng Yupeng(冯宇鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (1): 59~63
- 7 Zhu Xiaoguang(朱晓光), Deng Xiaohua(邓晓华), Hong Xuan(洪萱), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (2): 195~201
- 8 Liu Z, Gilbert M. J Appli Polym Sci, 1996, 59(7): 1087~1098

THE QUANTITATIVE DESCRIPTION OF AGGREGATION STRUCTURE AND THE RELATIONSHIP WITH MECHANICAL PROPERTIES OF PP MATERIAL

XU Tao¹, YU Jie¹, LEI Hua¹, JIN Zhihao²

(¹ Gui Zhou Engineering Composite Material Center, Guiyang 550001)

(² The School of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract In this article, study on the aggregation structure of polypropylene (PP) material with IAS4 image analysis system was reported. The result indicated that the form of spherulite or filling particle in the matrix of crystalline polymer can be quantitatively described by IAS4 Image Analysis System. Through the measurement of aggregation structure, the transformation of mechanical properties can be explained. With the increase of filling quantity of nucleating agent, the spherulite size(D_n) and its distribution(C_d) tends towards decline. Under different heat treatment technology, D_n and C_d has little changed. It was showed that, with the decrease of D_n , the notch impact strength increase. To the PP/talc composite, the aggregation of talc particle has relation with the original size of particle, filling quantity and the surface treatment level. With the decrease of particle size, the notched impact strength goes up. So, the image analysis is a kind of effective method to study the relationship between structure and properties of polymeric materials.

Key words PP, Image analysis, Aggregation structure, Mechanical properties