

界面研究

玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的界面结晶行为

崔新宇 周晓东 戴干策

(华东理工大学, 200237)

摘要 在纤维增强热塑性聚合物复合材料的成型过程中, 纤维的表面可能对基体产生结晶成核效应, 形成界面横晶, 横晶的出现对材料界面的应力传递行为、破坏行为产生很大的影响。本文综述了玻璃纤维增强聚丙烯复合材料结晶情况, 界面横晶的产生, 横晶对材料力学性能的影响以及控制方法。

关键词 玻璃纤维, 聚丙烯, 界面, 横晶

ABSTRACT During the formation of fiber reinforced thermoplastic-matrix composites, the surface of the fiber may do crystalline nucleation to matrix, and form interfacial transcrystallization. The occurrence of transcrystallization will influence material interfacial stress transportation behavior and damage behavior great. In this study, the occurrence of the interfacial transcrystallization towards composites' mechanical performance and the controlling method of the transcrystallization are investigated.

1 前 言

目前, 热塑性复合材料已成为树脂基复合材料研究开发的热点, 已有一些热塑性复合材料在航空、航天及其它领域得到应用^[1~5]。玻璃纤维增强聚丙烯的生产技术较为成熟, 原料来源广泛, 成本相对较低, 因此玻璃纤维增强聚丙烯是开发利用较早的热塑性复合材料品种之一。玻璃纤维增强聚丙烯复合材料具有加工过程无化学反应、成型周期短、成本低、可再生、可重复使用及力学性能好的优点^[6~9]。玻璃纤维增强聚丙烯已获得广泛应用, 其应用领域包括汽车、建材、包装、运输、化工、造船、家具、航空、航天等行业^[10~12]。

随着现代科学技术的进步, 对材料的要求越来越高, 为了提高玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能, 进一步拓宽其应用范围, 人们对该材料的研究正日益深入。界面是复合材料极为重要的微结构, 它是外加载荷从基体向增强材料传递的纽带。聚丙烯是一种分子链缺乏活性基团的非极性聚合物, 很难与玻璃纤维形成有效的界面结合, 人们通过对纤维及基体的改性提高了两者的界面结合。结构规整的聚丙烯有较强的结晶能力, 与其他的纤维增

强热塑性复合材料一样, 纤维的表面可能对聚丙烯产生结晶成核效应, 在界面形成横晶。界面横晶的出现改变了复合体系的界面结构, 将对界面的应力传递行为及体系的破坏行为产生很大的影响。

本文对玻璃纤维增强聚丙烯复合体系基体结晶情况、界面横晶的产生、控制方法及横晶对材料力学性能的影响将前人的研究成果做一综述。

2 聚丙烯的结晶

聚丙烯是一种具有立体规整性的高聚物, 它的结晶形态可以有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方五种, 其中 α 和 β 是两种常见的结晶形态^[13]。

聚丙烯熔体冷却时, 熔体中的某些有序区域开始形成尺寸很小的晶胚, 晶胚长大到一定尺寸时, 成为初始晶核, 然后大分子的链端通过热运动, 在晶核上重排, 生成初始晶片, 初始晶片沿晶轴方向生长, 逐渐形成初始球晶, 初始球晶长大后就成为球晶。

在聚丙烯的加工过程中, 结晶只有在玻璃化温度与熔点温度之间才能进行, 同时在此区间存在一个最大结晶速度, 这是成核速率与晶体生长速率平衡的结果。冷却速度对结晶有重要影响, 一般冷却速度快, 生成球晶的尺寸小, 冷却速度慢, 则正相反。

在成型过程中, 熔体有可能受到应力的作用, 应力有加速结晶的倾向, 这是因为在应力作用下, 大分子由于取向产生诱发成核的效果, 使晶核的形成时间大大缩短、晶核数目增加。等温结晶时, 温度越高, 球晶尺寸越大, 这是因为温度高, 产生晶核较困难, 而生长速率较快, 球晶“发育”充分。另外, 聚丙烯的等规度越高, 结晶度就越高, 结晶速度也越快; 聚丙烯的分子量越大, 熔融指数(MI)越低, 分子链的活动性较差, 结晶度就越低, 结晶速度也越慢; 添加成核剂时, 可提高聚丙烯的结晶度及结晶速度, 降低球晶的直径, 控制一定的结构^[14~16]。

聚丙烯结晶对材料性能有重要的影响, 结晶使聚丙烯分子链结合得更加紧密, 这样, 结晶聚丙烯的一些力学性能和热性能将优于无规聚丙烯。一般说来, 结晶度增加, 聚丙烯的屈服强度、弹性模量、表面硬度也随之增加, 然而聚丙烯有可能随结晶度的提高而变脆, 韧性降低; 随着球晶尺寸的增大, 球晶与球晶由于收缩而产生的微裂纹增大, 聚丙烯材料也将变脆^[14, 17, 18]。

3 界面横晶的产生及控制

纤维增强热塑性复合材料的界面横晶现象已有较多文献报道^[19~42]。当纤维增强复合材料的基体为结晶性热塑性聚合物时, 纤维表面将对聚合物基体产生结晶成核效应, 在纤维的表面附近形成界面横晶, 从而改变了复合体系的界面结构, 对复合材料界面的应力传递行为及破坏行为产生很大的影响。

Eric Devaux^[19]运用偏光显微镜观察到横晶这一现象, 认为当存在一个足够高的成核密度时, 球晶的核胚不再具有三维生长的条件, 这时的生长形式为柱状生长, 即定向的一维生长, 由以上这一核胚形成方式所生成的晶体形式就是横晶。

J. L. Thomason^[20]通过热台显微镜和差分热分析仪考察了存在大量不同种类纤维增强的等温结晶, 得出了以下结论: 可与聚丙烯产生横晶现象的纤维主要是高模量碳纤维和aramid纤维, 而高强度碳纤维和玻璃纤维不能与聚丙烯形成横晶。结果温度不能高于138℃, 高于138℃, 横晶由于没有初始晶核不能产生。他还考察到: 纤维与过冷聚合物熔体间的界面应力对横晶的产生有重要意义, 当界面存在应力时, 静态结晶不形成横晶的纤维有可能形成横晶, 并且可以使形成横晶的临界温度升高。据此, 他作出以下假想: 当纤维与基体存在较大热系数差异时, 由冷却而产生的应力是横晶产生的原因。另外, 他还认为, 冷却速度快, 纤维短, 基体分子量大,

都有助于横晶的产生, 缓慢冷却不能产生横晶, 快速冷却才能产生横晶。

Moon^[21]与J. L. Thomason关于玻璃纤维与聚丙烯不能产生横晶的观点不同。他通过偏光显微镜观察到, 在缓慢冷却条件下, 玻璃纤维与聚丙烯是可以产生横晶的。纤维直径和基体树脂的分子量影响横晶。纤维直径越大, 横晶越厚, 他对此作了定性的猜测, 认为可用拉氏方程解释气泡的原理来解释。树脂分子量越小, 成核密度变大, 横晶变厚。他还观察到基体树脂球晶生长越完整, 界面横晶越明显, 基体球晶的最大尺寸与横晶的尺寸相同, 说明横晶与球晶是同一种类型的晶体, 只是成核不同机理造成了两者的差异。

Varga^[24]运用热分析方法研究了在130℃~140℃间, 从等规聚丙烯熔体拉伸玻璃纤维时, 得到的横晶状结构的形成过程, 发现: 在138℃的等温结晶过程中, 界面没有横晶现象产生; 而缓慢拉伸玻璃纤维时, 玻璃纤维对基体树脂产生剪切应力, 由于这种剪切应力的存在, 致使聚丙烯分子链发生取向, 从而导致了界面横晶的产生。

Dean^[22]运用广角X-射线衍射(WAXS)发现在纤维增强等规聚丙烯的成型过程中, 在静态结晶条件下发生的纤维对横晶的取向作用。随着玻璃纤维含量的增加, 横晶的数量也不断增加, 据此, 他得出在横晶形成过程中, 起主导作用的是纤维的成核作用, 而不是基体。

M. J. Folks^[25]发现玻璃纤维经过特殊处理, 如用硅烷偶联剂处理, 可以与聚丙烯产生横晶, 他认为分子链的定向取向是产生横晶的原因, 同时纤维的长度分布和取向分布也影响横晶的生长。除此以外, Folks还观测到, 随着基体树脂熔体流动指数的增大、分子量降低, 树脂对纤维的润湿性提高, 相互作用增强, 界面产生横晶。

Chabert^[28]认为聚丙烯与玻璃纤维可以在界面存在剪切应力的条件下产生横晶, 在高压力、低温度的情况下, 易于出现β横晶, 在适宜的条件下, 在纤维附近两种形式α和β横晶可以同时存在。

王宏岗^[15]在其研究中发现, 玻璃纤维与聚丙烯存在牢固的化学键结合时, 界面产生横晶现象, 若界面为物理结合时, 无横晶出现。

杨卫疆^[16]通过实验发现: 聚丙烯与玻璃纤维作用是可以产生横晶的, 但有两个前提条件, 其一: 聚丙烯与玻璃纤维间要存在化学结合, 这个化学结合可以通过改性聚丙烯与对玻璃纤维覆盖偶联剂来实现; 其二: 慢速冷却。他认为应力是诱导结晶、产生

晶核的主要原因, 横晶区的结晶与基体区的结晶是完全一致的结晶, 只是因为应力产生的时间不同, 使得玻璃纤维表面先开始结晶, 基体区后开始。若聚丙烯与玻璃纤维的界面结合较弱或两者间没有相互作用, 则玻璃纤维表面晶核密度较小, 没有横晶现象产生。快速冷却不出现横晶是因为基体区结晶落后于界面结晶的现象不明显, 界面晶体与基体晶体几乎同时生成。

有研究者^[26]通过观察经不同方法处理的玻璃纤维与不同的聚丙烯基体的复合体系, 从基体熔点以上的温度经几种不同历程冷却以后的形态结构研究了复合体系的界面结合情况、界面层的性质, 基体成核剂的加入以及冷却历程对体系界面结晶行为的影响。发现: 界面结合较弱以及界面含容易发生形变的柔性层时, 界面可以通过脱粘及变形来松弛冷却过程中由于纤维与基体热膨胀系数的差异而形成的热应力, 界面处的基体聚丙烯分子链不能发生足够的取向作用, 界面不出现横晶。对于界面结合较强(含化学键结合)的玻璃纤维增强聚丙烯复合体系, 在强制快速冷却及自然冷却过程中, 由于远离纤维的基体其结晶过程并未明显滞后于纤维表面处的基体结晶, 基体内部的球晶可以穿过纤维继续生长, 因此无明显的横晶现象; 冷却过程中, 如在135℃附近恒温2小时, 远离纤维的基体其结晶过程明显滞后于玻璃纤维表面处基体的结晶过程, 体系形成界面横晶。对于加有成核剂的聚丙烯基体, 由于成核剂的存在, 基体可以在较高温度下进行结晶, 在与纤维的复合体系中, 即使基体分子链在纤维表面取向程度较高, 纤维表面处基体的结晶与远离纤维的基体结晶几乎同时进行, 无横晶现象出现。

4 界面横晶对复合材料力学性能的影响

横晶的出现, 改变了复合体系的界面结构, 因此对玻璃纤维增强聚丙烯复合材料性能的影响主要是力学性能方面。

J. L. Thomson^[20]认为横晶的存在使得聚丙烯与玻璃纤维结合得更加紧密, 界面结合能提高, 从而提高材料的力学性能。Moon^[21]推测横晶使得纤维表面与基体具有相似性, 这样基体就可以较好地浸渍纤维, 得到更好的界面结合, 更加有利于纤维扩散到基体中, 使得机械性能得到相应的提高, 这一推测在碳纤维增强聚乙烯体系中已经得到证明, 而在玻璃纤维增强聚丙烯体系尚需验证。S. Nagae^[25]和

M. J. Folks^[27]都认为横晶提高界面剪切强度。

Lustiger^[23]发现材料的破坏首先是从界面横晶区域开始, 然后延伸到基体区域, 以此他认为横晶是结合较弱的结晶形式, 他还发现 β 横晶区的硬度比 α 横晶区的大, 且 α 横晶的韧性不好, 较脆。S. T. Hardwich 和 W. K. Wong^[33]也认为横晶的出现, 使材料的力学性能下降。杨卫疆^[16]通过对单丝样条中玻璃纤维引发界面基体断口形态的分析以及一系列力学性能的测定, 也得出了横晶的形成对玻璃纤维与聚丙烯的界面结合有不利的影响, 使得材料力学性能下降的结论。

M. M. Asoaka 和 P. J. A. Ritchie^[42]则认为有无横晶对复合材料的力学性能没有明显的影响。

大部分研究者认为, 纤维与结晶性聚合物基体形成界面横晶时, 体系具有较强的界面结合, 但是在横晶与远离纤维表面的基体球晶之间往往形成微裂纹, 在外加载荷的作用下, 横晶与基体球晶间的微裂纹处很容易发生破坏, 降低了复合体系的承载能力。所以, 在实际加工过程中, 应该避免横晶的产生, 这样可以提高材料的机械性能。

5 结束语

横晶是纤维增强结晶性热塑性复合材料界面常见的现象。关于横晶这一现象的研究已经进行了较长一段时间, 对于玻璃纤维增强聚丙烯复合体系, 横晶产生的机理、影响因素以及横晶的出现对复合体系的物理力学性能的影响十分复杂。

到目前为止, 尚无定论, 仍需进一步的研究, 以控制横晶在材料成型过程的形成, 进而达到调节复合材料物理力学性能的目的。同时, 目前对界面结晶这一物理现象所进行的研究主要集中于理想状态的微观考察(即单丝研究), 这种考察方法虽对界面结晶的机理研究有一定的作用, 但是与工程实际有一段距离, 不能很好地解决实际问题, 所以目前要进行研究的重点应集中于宏观考察, 并运用化学工程的基本原理, 模拟工程实际, 进行模型研究, 争取早日为生产实际服务。

参 考 文 献

- Lee W I, Mararete F T, George S S, Lars A B. Reinforced Plastics & Composites, 1987, 6(1): 2
- Post L, Van Dreumel. Sample Journal, 1987, 23(2): 32
- 包尤梅, 雷毅. 复合材料学报, 1989, 6(4): 100
- Capo D J, Schomberg J E. Sample Journal, 1987, 23(2): 35~39
- Mandal S, Clair T L S. Int. Adhesion and adhesives, 1984, 4(2): 87

(下转第18页)

来衡量净结果。由该数值可以清楚地看到引入多官能团化合物后的纤维与氧化纤维比较具有某些优越性。特别是引入二乙烯三胺, 其 τ 值提高的倍数(8倍)与目前文献报道的等离子体处理相当^[2]。

表3中二乙烯三胺化与季戊四醇化后纤维的界面粘合性有很大的差别。这可能是由于二乙烯三胺是一种环氧树脂的室温固化剂, 键合到纤维表面后其余胺基仍可与环氧树脂交联, 形成化学键合。而季戊四醇上的羟基在室温下较难与环氧树脂反应, 特别是在有室温固化剂存在时更难竞争得到反应点。因此在纤维表面引入季戊四醇, 可能主要是增加了纤维表面的润湿性, 以及提高了纤维与树脂间的范德华力, 从而提高了界面粘合强度。而引入二乙烯三胺的纤维, 不仅改善了表面润湿性, 提高了范德华力, 同时又增加了许多化学键合点。这证明了在复合材料界面中化学键合的重要性。

4 结 论

在氧化的高强聚乙烯纤维上引入多官能团化合物

(上接第14页)

- 6 李凌, 潘祖仁. 纤维复合材料, 1994, (4): 10~ 17
- 7 张以康. 玻璃钢, 1994, (1): 26~ 35
- 8 南京玻璃纤维工业研究设计院编. 玻璃纤维. 北京: 化学工业出版社, 1974
- 9 南京玻璃纤维工业研究设计院编. 玻璃纤维的生产及应用. 北京: 中国建筑工业出版社, 1974
- 10 Press werk kongen champions G.M.T. Reinforced Plastics, 1994, (9)
- 11 Mitras. Reinforced Plastics, 1994, (9): 34
- 12 董永祺. 纤维复合材料, 1996, (1): 43
- 13 向阳. 聚丙烯树脂. 北京: 科学出版社, 1972
- 14 高分子材料加工工艺基础. 上海: 华东化工学院出版社, 1990
- 15 王宏岗. 华东理工大学硕士学位论文, 1996
- 16 杨卫疆. 华东理工大学博士学位论文, 1997
- 17 何曼君, 陈组孝, 董西侠编. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990
- 18 高木谦行著. 聚丙烯塑胶. 台湾文源书局有限公司
- 19 Eric Devaux, Bernard Chabert. Polymer Communications, 1990, 31 (10): 391~ 394
- 20 J L Thomason, A A Van Pooyen. Journal of Materials Science, 1992, 27: 889~ 894
- 21 Chang- Kwon Moon Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67: 1191
- 22 David M Dean, Richard A Register, Ludwig Rebenfeld. Polymer Preprints, 1997, 38: 48~ 49
- 23 A Lustiger, C N Marzinsky, R R Mueller, H D Wagner. Polymer Materials Science and Engineering, 1997, 76: 170~ 171
- 24 J Varga, J Karger-Kocsis. Composites Science and Technology, 1993, 48: 191~ 198

物可使纤维与环氧树脂的界面粘合性提高, 这是一种不进一步损失纤维强度的表面处理方法。特别是引入多胺类化合物可以在纤维与树脂间形成化学键, 大大提高了界面粘合强度。

参 考 文 献

- 1 Pennings A J and Smook J. J Mater Sci, 1984, 19: 3444
- 2 Prevorsek D C. TRIP, 1995, 3: 4
- 3 Brennan A B. TRIP, 1995, 3: 12
- 4 Nardin M and Ward I M. Mater Sci Technol, 1987, 3: 814
- 5 Li Z- F, Netravali A N and Sachse W. J Mater Sci, 1992, 27: 4625
- 6 Muhuo Yu, Cuiqing Teng and Lixia Cu. Study on Interface of Composites reinforced with high strength polyethylene (HSPE) Fibers: (I) The surface properties and tensile strength of HSPE fiber treated by controlling oxidation oxidation in chromic acid(to be published)
- 7 Muhuo Yu, Cuiqing Teng and Lixia Cu. Study on interface of composites reinforced with high strength polyethylene fiber: (II) The effect of fiber surface treatment on the interface shear stress(to be published)
- 8 戴瑛等. 微珠压脱实验的数值研究. 第九届全国复合材料学术会议论文集(上册), 1996: 622

- 25 M J Folkes, S T Hardwick. Journal of Materials Science, 1990, 25: 2598
- 26 周晓东. 华东理工大学博士后研究报告, 1998
- 27 S Nagae, Y Otsuka, M. Nishida, T Shimizu, T Takeda, S Yumitori. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14: 1234~ 1236
- 28 Eric Devaux, Bernard Chabert. Polymer Communications, 1991, 32: 464
- 29 H D Wagner, A Luustiger, C N Marzinsky, R R Mueller, Composites Science and Technology, 1993, 48: 181~ 184
- 30 Youngshul Lee, Roger S Porter. Polymer Engineering and Science, 1986, 26: 633~ 639
- 31 Ming C Chien, R A Weiss. Polymer Engineering and Science, 1998, 28: 6
- 32 M G Huson, W J McGill. Journal of Polymer Science, 1985, 23: 121~ 128
- 33 M J Folkes, S T Hardwick. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6: 656~ 658
- 34 E Devaux, J F Gerard, P Bourgin, B Chabert. Composites Science and Technology, 1993, 48: 199~ 203
- 35 H M White, D C Bassett. Polymer, 1997, 38: 5515~ 5520
- 36 M Muchova, F Lednický. Polymer, 1996, 37: 3037~ 3043
- 37 B Peron, A Lowe, C Baillie. Composites- Part A, 1996, 27: 839~ 845
- 38 M Heppenstall- Buter, D J Barnister, R J Young. Composites- Part A, 1996, 27: 833~ 838
- 39 M Heppenstall- Buter, R J Young. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14: 1638~ 1640
- 40 T EE Sukhanova, F Lednický, J Urban, Y G Baklagina, G M Mikhalkov, V V Kudryavtsev. Journal of Materials Science, 1995, 30: 2201~ 2214
- 41 Daniel T Quillin, Daniel F Caulfield, James A Koutsy. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50: 1187~ 1194
- 42 M Masouka. Int J Adhesion Adhesives, 1981, 256