

玻纤增强热塑性复合材料界面结晶行为研究进展

牛艳华 吴智华

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 综述了玻纤增强热塑性复合材料界面结晶的形成机理及其研究进展,从结晶动力学的角度深入阐述了不同晶型(α 晶和 β 晶)横晶的形成条件和结构特点,全面归纳了横晶形成的各种影响因素及研究者的不同观点,详细讨论了横晶对玻纤增强热塑性复合材料力学性能的影响,展望了热塑性复合材料界面结晶行为的研究动态。

关键词 玻纤 热塑性复合材料 界面横晶 影响因素 力学性能

聚合物基复合材料的界面是外加载荷从树脂基体向增强材料传递的纽带。界面的微观结构和形貌,以及界面粘结强度的大小对复合材料的力学性能及破坏行为有着重大的影响。

对于半结晶性聚合物基复合材料,人们研究较多的是其结晶行为,其中界面横晶现象已成为近年来研究的热点。界面横晶是树脂基体在纤维表面沉积重排,沿纤维方向取向并呈柱状生长的一种异相成核现象。横晶的形成是由于纤维表面成核点密度大,可同时诱发生长许多晶簇,晶簇间相互排挤,阻止其向三维空间发展,而只能向垂直于纤维表面方向生长^[1-4],如图1所示。这种现象在碳纤维、芳纶纤维与聚丙烯(PP)、尼龙(PA)等热塑性树脂的界面中比较常见^[5-7]。但通常条件下,在玻纤(GF)增强半结晶热塑性复合材料的界面却不容易观察到横晶现象,这与其表面特性和结晶条件有关。横晶的形成对复合材料的力学性能和破坏方式影响极大,有研究表明横晶能大幅度提高材料的力学性能^[8],也有研究认为横晶对材料力学性能的改善不利^[9]。因此,分析总结有关研究进展,对于了解和研究横晶的作用非常重要。

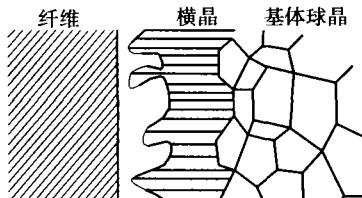


图1 横晶结构示意图

笔者着重阐述玻纤增强半结晶热塑性复合材料界面横晶的形成机理、结晶动力学、影响因素及其对复合材料力学性能的影响。

1 横晶形成机理

关于增强纤维对基体树脂结晶性能的影响,较为普遍的观点认为是纤维表面异相成核作用的结果,然而到目前为止,对横晶异相成核机理的解释仍然众说不一。比较经典的理论有:基质(复合材料中的异相物质,如纤维等)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等^[10]。以上理论认为基体和基质的化学组成、结

晶特性参数及表面能等相似或匹配程度越高,其界面越容易形成横晶。但这些理论并不能解释化学组成相差较大的非极性的PP和许多极性纤维之间的横晶现象,也不能解释非晶的玻纤在一定条件下可以诱发横晶的事实,因此不具有普遍性。

后来D. Cambell等^[5]提出了杂质成核的观点,认为在熔融状态下,基体中的异相核如残余催化剂、灰尘等由于极性引力的作用迁移并吸附在纤维表面而使基体成核。随纤维含量的增加,纤维间成核点密度增大,导致纤维附近的晶片沿纤维方向取向而产生横晶。但这种观点却难以解释玻纤含量相同时,拉伸与不拉伸的玻纤具有不同的成核能力和横晶诱导能力的事实。

近年来J. L. Thomason等^[11]提出的应力诱导成核的观点认为横晶是应力诱导成核的结果。冷却过程中,由于纤维与基体间线胀系数和导热系数的差异而产生的收缩应力和温度梯度应力,以及在界面处所受外应力是诱导成核的主要因素。然而C. M. Wu等^[12]认为界面剪切应力只会产生类似于横晶的筒晶,二者的差异在于横晶是基于特定基质表面的异相成核过程,而筒晶则是自成核过程。

以上各种观点虽然都能够解释一些实验现象,但也存在大量反证,因此都不能认为是横晶产生的根本原因。Y. Q. Cai等^[13]综合分析了横晶形成的各种影响因素之间的相互关系,对横晶形成机理作了较完善的叙述。他们认为基体的化学组成和分子量、纤维的化学组成和表面形貌决定基体的粘度及基体与纤维之间的界面粘结性,良好的界面粘结是横晶形成的基础。较大的拉伸速率和冷却速率,以及基体和纤维间线胀系数和导热系数的差异等因素所产生的界面应力和温度梯度是诱导成核的重要条件,而较大的成核点密度和由此产生的空间位阻导致晶片取向生长,并最终形成横晶。

2 结晶动力学

玻纤增强半结晶热塑性复合材料的最终性能很大程度上取决于聚合物基体的结晶结构,而结晶动力学即结晶速率对温度和时间的依赖关系又会直接影响结晶结构。横晶形成的结晶动力学与基体本身的结晶动力学不同,因此寻找动

力学条件与界面微结构的关系,合理预测横晶产生的适宜加工条件是研究其结晶动力学的目的。

M. Arroyo 和 F. Avalos 等^[14, 15]研究了等温结晶条件下短玻纤对 PP 及 PP/LDPE 共混体系结晶动力学的影响。发现,当 PP 基体中加入少量玻纤时,基体的半结晶期显著缩短,总结晶速率明显提高。在 PP/LDPE/GF 三元体系中,LDPE 的加入使 PP 的半结晶期增长,而少量的玻纤可以部分抵消这种结晶滞后现象,但是当玻纤含量高于 20% 时,PP/LDPE 共混体系的半结晶期却呈现增长趋势。研究过程中瞬时成核现象的发生,表明玻纤在基体中的异相成核作用是很明显的,然而并没有横晶形成。

F. Devaux 等^[16]研究了 PP/GF 在应力状态下的非等温结晶过程,发现在适当的温度和应力强度下,PP/GF 界面会产生 α 晶和 β 晶两种横晶形式。由于两种晶型生长速率不同,横晶与基体球晶的边界出现不同的形状如椭圆形和锯齿形等,如图 2 和图 3 所示。理论计算得到的模拟图形与实验结果有很好的一致性,通过数学模型可以准确预测 PP/GF 复合材料的结晶形貌。

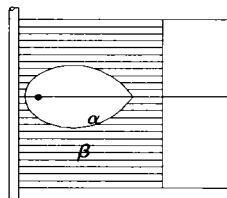


图 2 β 横晶和基体 α 球晶的边界模拟图

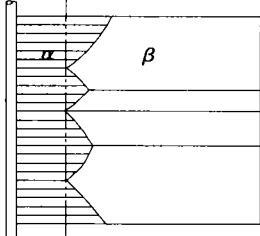


图 3 α 横晶和基体 β 球晶的边界模拟图

E. Assouline 等^[17]在等温结晶条件下研究了等规聚丙烯(iPP)/GF 界面 α 横晶和 β 横晶的结晶动力学。玻纤表面涂以 β 成核剂后,在 126 ~ 138℃ 范围内得到了 α 和 β 的共晶,由于 α 晶与 β 晶的生长速率不同,其边界呈锯齿形。 α 晶的比例随温度升高而增加,当温度高于 138℃ 时, β 晶完全转化为 α 晶。基体球晶与横晶的生长速率相同,二者的区别在于晶体诱导时间的差异,这会直接影响横晶层的厚度。

T. H. Krause 等^[18]通过计算机模拟考察了纤维增强复合体系在“无限空间”和“平板限定空间”的结晶动力学。通过改变热成核速率、成核密度、平板间距离及纤维含量来估算 Avrami 指数。结果表明,Avrami 指数和晶体的几何形状非常吻合,当晶体在三维空间发展时,Avrami 指数为 3 或 4;横晶出现时晶体呈一维或二维生长,Avrami 指数为 2 或 3。纤维含量较低时,纤维之间的距离较大,纤维表面成核点的密度也较大,容易诱发横晶。

目前人们对横晶形成的结晶动力学研究还仅限于理想状态的数学模拟,虽然取得了一定的成果,但与真实条件还存在较大的差距,因此在今后的研究工作中应着重考虑不同影响因素下的结晶动力学转变。

3 横晶形成的影响因素

半结晶热塑性树脂基体能否在玻纤表面形成横晶及形成横晶的难易程度不仅与基体的特性密切相关,同时还强烈地依赖于结晶条件。

E. Devaux 等^[19]认为在静态条件下玻纤很难诱导横晶产生,但在对界面施加应力的情况下可以使玻纤附近的基体大分子取向,生成类似于横晶的筒晶。而不同条件下,这种特殊的界面存在两种晶型即 α 晶和 β 晶,高剪切强度和低结晶温度易生成 β 晶,高结晶温度和低冷却速率易出现 α 晶,适当的条件下可同时生成 α 和 β 的共晶。

J. Varga 等^[7]也研究了应力状态下玻纤增强 PP 的界面横晶现象,发现在应力作用下产生的类似横晶的筒晶结构是自成核作用的结果,而非异相成核,这与 C. M. Wu^[12]的看法一致。同时指出,在 130 ~ 140℃ 范围内等温结晶时玻纤表面首先形成 α 均相核,这种 α 晶核能够诱导 β 晶在其表面生长,并最终被生长速率较快的 β 晶所包覆形成共晶,而 α 均相核的热稳定性和 β 成核能力强烈依赖于所施加的应力和结晶温度。因此严格地讲,这种共晶结构是均相成核过程,并非真正的横晶。

J. L. Thomason 等^[4,11]指出,玻纤增强 PP 界面在等温或缓慢冷却条件下结晶时没有横晶出现,只有在缓慢拉伸或快速冷却的情况下界面才会产生横晶,并且通过计算表明纤维的收缩应力与横晶产生的最低外加应力为同一个数量级水平。因此,结晶过程中外部所施加的应力和快速冷却条件下产生的收缩应力均可以诱导横晶出现。同时指出基体分子量的大小也是横晶形成的影响因素之一。

A. Misra 等^[2]也研究了应力状态下横晶的形成,认为只有在被拉伸的玻纤表面或界面处存在剪切应力时才会出现横晶区,而无外加应力时,由基体和纤维之间导热系数的差异所引起的温度梯度并不能诱导横晶出现。同时他们还考察了在 PP/GF 注射过程中不同玻纤含量对界面横晶的影响,并认为注射过程中的注塑压力和玻纤含量均会影响横晶区的大小。

H. C. Y. Cartledge 等^[20]研究了热成型中冷却速率对 PA6/GF 界面横晶的影响,发现薄膜试样在缓慢的情况下玻纤周围出现了柱状球晶,认为可能是横晶,而且随冷却速率的增加横晶层逐渐变窄直至消失,这与 J. L. Thomason^[4,11]的结果存在矛盾。而杨卫疆等^[21]通过对 PP/GF 界面剪切强度的测量及其界面结晶形态的观测,也发现横晶是在界面存在较强的相互作用和样品缓慢冷却的条件下产生的。C. K. Moon^[22]也发现冷却速率加快导致横晶层变窄,而缓慢冷却使横晶和基体球晶都得到充分发展。同时他还指出横晶层的厚度随玻纤直径和基体分子量的增加而减小。但 G.

Pompe^[23]却认为横晶层的厚度与玻纤直径无关,而与玻纤的处理方式和浸润剂种类有关。

M. J. Folkes 等^[24]研究了玻纤与不同熔体流动速率的PP树脂的界面结晶形态,发现随树脂熔体流动速率增大,横晶现象更加明显。他们认为随熔体流动速率增大,相对分子质量变小,树脂与纤维的界面接触增加,相互作用增大,致使横晶产生。S. Nagae 等^[25]在无外加界面应力和玻纤表面无成核剂的情况下,通过在玻纤表面涂以聚合物成膜剂得到了横晶,并认为横晶形成是由于成膜剂中的杂质起到了成核剂作用。

综上所述,人们对玻纤是否能引发界面横晶或筒晶及对这一现象的解释众说纷云。这说明,结晶条件、玻纤和基体树脂的特性参数等因素对界面横晶形成的影响,以及对玻纤增强热塑性复合材料宏观力学性能的影响很重要,其研究有待进一步深入。

4 横晶对复合材料力学性能的影响

在玻纤增强半结晶热塑性复合材料中,界面横晶作为一种特殊的相结构对材料力学性能的影响至关重要,引起了研究者们的广泛关注。但迄今为止,人们对于横晶是否能提高或改善复合材料的力学性能仍存在分歧。

很多研究者认为横晶有利于界面强度的提高。张云灿等^[26,27]在研究界面应力对 HDPE/GF 及 PP/GF 基体伸直链晶体的诱导作用时发现,当 HDPE/GF 及 PP/GF 复合材料的界面存在较牢固的化学偶联作用时,试样熔体在成型冷却过程中将因体积收缩产生界面应力,这种界面应力会通过应变诱导玻纤周围基体树脂形成伸展链晶体结构的过程而得到松弛,从而显著提高复合材料的界面模量及其力学性能。H. C. Y. Cartledge 等^[28]研究了冷却速率对玻纤增强 PA6 复合材料力学性能的影响,认为缓慢的冷却速率产生比较完善的横晶,所以随冷却速率的减小,界面剪切强度和材料弯曲强度都有明显提高,这与 S. Nagae^[25]的观点不谋而合。J. Vendramini 等^[29]研究了玻纤与 PBT 纤维混编复合材料的界面结晶行为,发现横晶区晶体沿玻纤轴向取向,使复合材料的轴向模量增大,而且复合材料在冷却过程中因玻纤与基体间线胀系数不同而产生的内应力在横晶区得到有效松弛。

但也有研究者的试验结果表明,在一定条件下,横晶形成会引起复合材料界面粘结性的显著降低。C. K. Moon^[30]深入研究了横晶对 PP/GF 界面剪切强度的影响,认为横晶对玻纤产生一定的收缩力,而基体球晶会对其产生相反方向拉应力,当基体球晶发展比较完善时,这种拉应力抵消甚至大于横晶对玻纤产生的收缩力,从而造成界面剪切强度的下降。但他也发现在较快的冷却速率下,PP 基体中无球晶形成时,横晶的出现使界面剪切强度提高。

还有研究者认为界面横晶对界面粘结性无明显影响。如 E. Devaux 等^[1]在研究 PP/GF 等温结晶过程中的界面应力传递及界面结晶对界面粘结性的影响时发现,无外加应力时,玻纤增强 iPP 界面附近的晶核密度较低,不会出现横晶;

但当界面承受应力时,界面球晶发展为横晶,但横晶的出现对复合材料界面粘结性并无明显影响。王宏岗等^[31]认为,当复合材料界面以化学键结合时,界面区出现横晶;界面为物理型结合时,界面横晶不明显。界面横晶的出现虽然有利于提高界面粘结性,但横晶与球晶之间新的界面可能成为复合材料破坏的薄弱区,而且强的界面结合是材料脆性破坏的引发点。G. Pompe^[23]认为横晶的存在对复合材料力学性能的影响具有不确定性,横晶虽然能够松弛界面应力,但并不能排除良好的界面粘结对材料力学性能的贡献。

关于横晶对复合材料破坏形式及破坏机理的影响,H. D. Wagner 等^[32]认为不同的晶型会产生不同的破坏形式,并最终影响材料的力学性能。 α 晶可有效转移破坏应力,裂纹穿过横晶区向基体呈“树枝状”扩展;而 β 晶存在时裂纹只发生在横晶区,而且裂纹密度较 α 横晶区的密度大,材料容易在这一区域发生破坏。因此合理设计玻纤增强热塑性复合材料的界面横晶形式,可显著提高材料的冲击韧性。

5 结语

横晶是玻纤增强半结晶热塑性复合材料界面的一种常见现象,自从 20 世纪 50 年代首次被发现以来,引起了众多研究者的兴趣,但横晶的产生机理、结晶动力学、影响因素及横晶的存在对复合体系的力学性能的影响十分复杂,到目前为止尚无统一观点,仍需进一步研究。目前,对界面横晶现象所进行的研究主要集中在理想状态的微观结构分析和数学模拟,这种考察方法虽在界面结晶机理和结晶动力学的研究中取得了一定成果,但是与生产实际还存在较大的距离,不能很好地解决实际问题。所以目前研究的重点应致力于宏观考察和真实条件的模拟,找出理论模型与生产实际的关系,从微观演绎到宏观,并最终对生产实际起指导作用。

参 考 文 献

- 1 Devaux E. Adhesion Sci Technol, 2000, 14(7): 965
- 2 Misra A, et al. Die Angew Makromol Chem, 1983, 113: 113
- 3 Varga J, et al. J Composites Science and Technology, 1993, 48: 191
- 4 Thomason J L, et al. Journal of Materials Science, 1992, 27: 889
- 5 Cambell D, et al. Polym Sci Polym Phys Ed, 1980, 18: 83
- 6 Wang C, et al. Polymer, 1999, 40: 289
- 7 Varga J, et al. Polymer, 1995, 36: 4877
- 8 Folkes M J, et al. Journal of Materials Science, 1990, 25: 2598
- 9 Huson M G, et al. Journal of Polymer Science and Polymer physics, 1985, 23: 121
- 10 Shiao M L, et al. Journal of Materials Science, 1994, 29: 1973
- 11 Thomason J L, et al. Journal of Materials Science, 1992, 27: 897
- 12 Wu C M, et al. J Polymer Bulletin, 1998, 41: 239
- 13 Cai Y Q, et al. Journal of Applied Polymer and Science, 1997, 65: 67
- 14 Arroyo M, et al. Polymer, 1997, 38: 5587
- 15 Avalos F, et al. Polymer, 1998, 39: 6173
- 16 Devaux E, et al. Composites Sci Technol, 1993, 48: 199
- 17 Assouline E, et al. Polymer, 2000, 41: 7843
- 18 Krause T H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 51: