

碳纤维对聚丙烯结晶行为的影响*

李东明 王维 漆宗能

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文用偏光显微镜和示差扫描量热计 (DSC) 方法研究了碳纤维对聚丙烯结晶行为的影响。碳纤维表面对聚丙烯结晶过程具有明显的促进作用, 纤维表面成核密度较高, 结晶生长成为横穿结晶, 结晶特征温度随碳纤维加入而有不同程度的升高。结晶动力学表明: 结晶生长本质仍是球晶机理, 促进聚丙烯结晶的原因是碳纤维使结晶过程的表面自由能降低。

关键词 聚丙烯、碳纤维、复合材料、横穿结晶

聚丙烯 (PP) 作为一种价格低、综合性能良好的塑料品种, 其性能开发及应用受到极为广泛的重视。PP 的主要不足是模量、耐热性能不高, 抗冲击强度较差, 使它不能作为工程塑料使用。用纤维增强和颗粒填充等复合手段可部分克服上述缺点。

在以 PP 为基体的复合材料中, 人们发现碳纤维^[1-3], 多种聚合物纤维和石棉纤维^[4], 以及金属氧化物和滑石粉^[5]都可以改变 PP 的结晶行为。当在填料表面的异相成核达到足够高的程度时, 所产生的结晶径向生长成为与填料相接触的横穿结晶 (transcrystalline)。这种横穿结晶在树脂基体和增强填料之间形成了一个粘接良好、模量介于两者之间的界面层, 可以有效地传递应力, 从而使体系的力学性能得到明显的提高^[1,3]。

尽管有关 PP/填料体系结晶行为的报道很多, 但绝大部分研究致力于寻找横穿结晶产生的原因和影响因素^[4], 如填料的化学组成、表面能、结晶形态、潮气及挥发性成分含量、剪切应力和界面的温度梯度等, 其中何者为主要原因至今仍未取得一致的结论。相比之下, 有关结晶动力学方面的研究很少, 只有 Menczel 和 Varga^[5]研究了 PP/滑石粉体系的结晶动力学。

本文利用偏光显微镜和示差扫描量热计 (DSC) 方法研究了碳纤维对 PP 结晶行为的影响, 包括结晶形态、非等温及等温结晶行为, 并依据 Avrami 方程确定了其结晶动力学参数, 据此分析了碳纤维促进 PP 结晶的原因。

实 验 部 分

本研究中所采用的基体 PP 为: 燕山 1300, 是北京燕山石油化学总公司向阳化工厂以溶剂法生产的注塑级产品, 熔流指数为 1g/10min (ASTM D1238), 密度 0.9g/cm³。

* 1987 年 7 月 7 日收到; 本题目为国家自然科学基金资助的课题。

碳纤维为日本东丽公司生产的 Torayca M40A(PAN 法),比重 1.95,单丝直径 $7\mu\text{m}$ 。

显微镜样品是取 1cm 左右碳纤维,于热台上的载玻片间与 PP 料共热,使 PP 熔化并与碳纤维完好浸润,按需要在 210°C 保温不同时间,然后在保温条件下移至恒温的显微镜热台之上使之等温结晶并观察晶体生长过程,在适当的时间后淬冷到室温、热台偏光显微镜是德国的 Reichert Wien。

含有 0.5—16.5% (体积分数,下同)碳纤维的 PP/碳纤维无规取向复合材料是在 N_2 保护下于熔融态($190\text{—}200^{\circ}\text{C}$)机械混合后压制成薄片,在混合过程中碳纤维自然折断成约 1 mm 的细屑。

差热分析(DTA)是在 N_2 保护下用瑞士 Metteler TA2000A 进行的,样品首先快速升温至 200°C ,恒温 10min,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度降温测试,根据 DTA 结果确定试样的特征结晶度。

等温结晶实验是在 N_2 保护下,在 Perkin-Elmer DSC-2C 上完成的,样品用量 5—7mg,先快速升温($80^{\circ}\text{C}/\text{min}$)到 210°C ,恒温 5min,然后以 $160^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率至所需要的结晶温度下等温结晶,计算机自动收集数据,并将热焓变化按时间积分给出。

在 DTA 和 DSC 实验完成后,将样品取出在 Perkin-Elmer TGA 上,以氩气保护进行热重分析使 PP 完全分解以确定碳纤维的真实含量。

结果与讨论

用显微镜法观察碳纤维使 PP 结晶生长成为横穿晶体,早在 Hobbs^[2] 的研究中已有报道。Hobbs 发现不同的碳纤维对于 PP 成核作用差别很大,有的具有显著的成核作用,在整根纤维上生长成为完整均匀的横穿晶;有的则似乎不影响 PP 的结晶行为。我们进行显微镜研究的目的是,主要是选择较好的碳纤维种类和合适的温度范围,观察结果与 Hobbs 相似,试用的碳纤维包括日本东丽的 M40A、T300 和几种国产纤维,成核效果有差别,但不如 Hobbs 观察到的那样明显,其中 M40A 效果较好。

在实验温度范围内($125\text{—}140^{\circ}\text{C}$),M40A 可使 PP 产生横穿晶结构,同时伴随着本体内普通球晶生长。图 1 是 140°C 结晶的 PP/碳纤维样品的横穿晶形态。

在较低温度下结晶时,本体的球晶生长速度也很快,纤维的成核作用不明显;在较高温度下结晶时,本体球晶的生长速度明显减弱,而碳纤维表面的结晶生长受其影响不大。同一温度下样品结晶前在熔融态保留时间不同,对本体区域的球晶生长也有明显影响。在熔体保留时间增长,本体区域球晶数目降低,同样,碳纤维表面的结晶生长受影响不大,如图 2 所示。这种现象只在 PEEK/碳纤维体系中有过报道^[6],这可解释为 PP 结晶主要是非均相成核,充当晶核的有部分是低分子量组分、支化点、无规立构或立体不规则分子、少量未完全熔化的晶体残留以及取向等原因所导致的有序结构残留^[7],高温溶解或熔体长时间保留可使这些因素得到部分或完全消除,因而使本体内球晶数目降低。

含有不同含量碳纤维的 PP 样品在 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率下的非等温结晶图线如图 3 所示。根据 DTA 实验结果确定两个特征温度: $T_{c,0}$ 起始结晶温度和 $T_{c,p}$ 结晶峰值温度,图 4 表示结晶特征温度随碳纤维含量的变化,从图 3 和图 4 都可看出,碳纤维对 PP 具有明显的成核作用,不仅使 PP 结晶峰变窄,而且 $T_{c,0}$ 、 $T_{c,p}$ 均较纯 PP 升高,标志着过

冷程度降低,说明有新的成核机制出现.结晶特征温度随碳纤维含量的增加在起始阶段 ($< 3\%$)变化很快,之后随碳纤维含量增加基本上不再改变.

为了研究 PP/碳纤维体系的结晶动力学,我们进行了等温结晶实验,并按 Avrami 方程处理实验数据.图 5 是几种不同碳纤维含量的样品在 129°C 等温结晶的实验结果.从图中可以看出碳纤维对 PP 的成核作用表现在使结晶时间大大缩短.

Avrami 方程的一般形式为:

$$\alpha t = \alpha_{\infty} [1 - \exp(-K(T) \cdot t^n)] \quad (1)$$

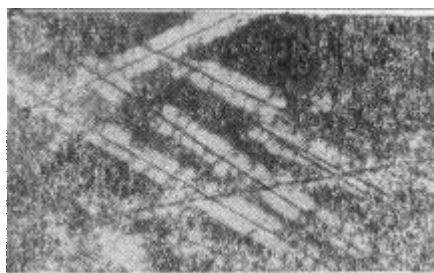


图 1 PP/碳纤维样品的横穿晶形态
200°C 热处理 40 min, 140°C 结晶, $\times 160$.

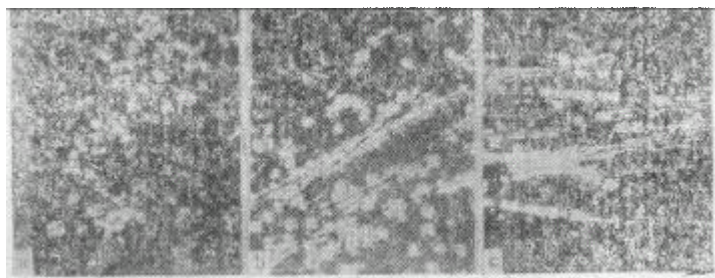


图 2 PP/碳纤维样品在熔体保留时间对其结晶形态的影响
在熔体 200°C 保留时间 (min): a, 5; b, 25; c, 40.
结晶温度: 140°C. 放大倍数均为 64 倍.

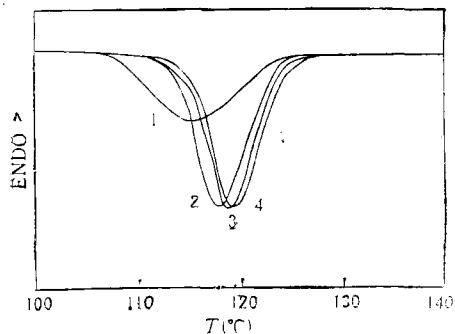


图 3 PP/碳纤维样品 DTA 图
降温速率: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 碳纤维含量(%): 1, 0; 2, 0.5; 3, 3.0; 4, 16.5.

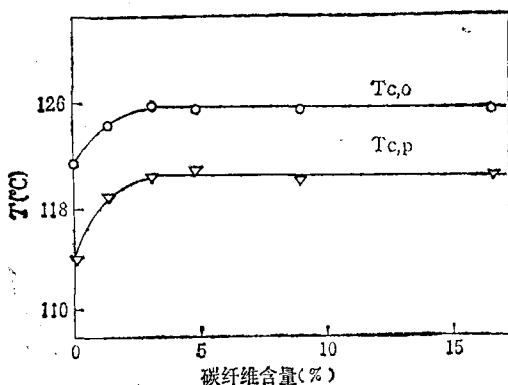


图 4 PP/碳纤维样品结晶特征温度与碳纤维含量的关系
 $T_{c,o}$ 起始结晶温度; $T_{c,p}$ 结晶峰值温度.

式中, αt 为 t 时刻的结晶度, α_{∞} 是无限长时间的结晶度; $K(T)$ 是结晶速率常数; n 为 Avrami 指数, 是一个整数, 取决于成核方式和生长体的几何形状. 按照 Avrami 方程回归数据可得到 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 $K(T)$, 见表 1.

从表 1 中可以看到, 纯 PP 的 $n = 2.4-2.5$, 理论上讲, n 为整数, 对于球晶非

均相成核 $n = 3$, 但实际测量中取决于结晶温度和样品热历史, 并因实际情况不完全满足 Avrami 方程的假设, 经常得到非整数值. Pratt^[8] 在同样的仪器和接近的实验条件下用不同的 PP 得出 $n = 2.7-2.9$ 的结果. 因此, 不同测试条件和方法及 PP 种类对 n 值有一定的影响, 所以我们的结果仍能说明是球晶生长机理.

在低碳纤维含量下 n 值在 3.0 附近波动, 综合显微镜结果可知此时仍为非均相成核球晶生长机理, 由于加入纤维的成核作用提高了 PP 的结晶性, 而且纤维表面引发的横穿结晶本质上是球晶, 只是在部分区域内密度很高, 因而反映在 n 值上不产生明显改变.

随着碳纤维含量增加 n 值又再度下降, 这一点我们认为这是由于纤维含量增加, 在空间内所占份数升高, 开始对结晶生长产生阻碍作用, 使结晶生长由自由变为受阻 (truncated) 的, 就象显微镜法研究动力学时载玻片有时会使球晶由三维变为二维生长, n 值由 3 变向 2 那样, n 值会随纤维量增加而增大到一定程度后又下降.

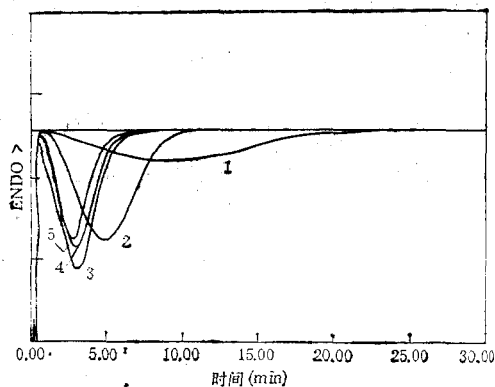


图 5 不同组成的 PP/碳纤维样品在 129°C 等温结晶图
碳纤维含量(%): 1, 0; 2, 0.5; 3, 1.9; 4, 9.0; 5, 16.5

表 1 PP/碳纤维体系的 Avrami 指数和结晶速率常数

碳纤维体积分数 (%)	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	K
0.0	125	2.4	3.31×10^{-2}
0.0	127	2.4	9.64×10^{-3}
0.0	129	2.5	2.45×10^{-3}
1.9	131	3.0	7.01×10^{-3}
1.9	133	3.0	1.57×10^{-3}
9.0	129	2.8	4.60×10^{-2}
9.0	131	2.9	1.08×10^{-2}
9.0	133	2.9	2.62×10^{-3}
9.0	135	2.9	7.74×10^{-4}
16.5	133	2.6	7.15×10^{-3}
16.5	135	2.7	2.00×10^{-3}

结晶速率常数 $K(T)$ 也表现出合理的变化规律, 即对同一样品, 温度升高, K 值下降, 结晶速率变低 (因为我们的实验温度在 PP 最速结晶温度的高温侧). 对于不同样品, 在同一温度下比较, 碳纤维含量较高的样品结晶速率常数较大, 再度表现出碳纤维对 PP 结晶具有促进作用.

聚合物的结晶生长速率是由成核控制的, 作为 Turnbull-Fisher 成核表达式的扩展, 结晶生长速率 G 可由下式描述,

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{\Delta F}{kT_c} \right] \exp \left[-\frac{\Delta \varphi^*}{kT_c} \right] \quad (2)$$

其中, ΔF 是界面上迁移过程的活化能; $\Delta\varphi^*$ 是形成临界尺度的晶核所需的功, T_c 为结晶温度, k 为 Boltzmann 常数, G_0 为一常数. Hoffman^[9] 将其具体化为下式, 据报道是一很好的近似.

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{\Delta F_{WLF}}{RT_c} \right] \exp \left[-\frac{4b_0\sigma\sigma_c T_m^0}{k\Delta H T_c \Delta T} \right] \quad (3)$$

式中以聚合物粘度的温度依赖性的 WLF 表达式替代迁移项, b_0 为表面层的厚度, 由晶格参数控制, σ 和 σ_c 分别为平行和垂直于分子链方向的单位面积的界面自由能, ΔH 为熔化热. 由(3)式可得总结晶速率的一般表达式^[10].

$$\frac{1}{n} \log K(T) + \frac{\Delta F_{WLF}}{2.3RT_c} = A_n - \frac{K_g T_m^0}{2.3T_c \Delta T} \quad (4)$$

式中 $K(T)$ 为 Avrami 方程中的速率常数, R 为气体常数, $K_g = 4b_0\sigma\sigma_c/k\Delta H$, A_n 为一表征非均相晶核数目的常数. ΔF_{WLF} 为迁移过程的活化能可以按照 Hoffman 和 Weeks^[11] 的方法确定.

$$\Delta F_{WLF} = \frac{C_1 T_c}{C_2 + (T_c - T_g)} \quad (5)$$

式中 $C_1 = 17.22 \text{ kJ/mol}$, $C_2 = 51.6 \text{ K}$.

将实验所得 n 和 $K(T)$ 数据代入, 可以求得 σ_c 值. 计算中采用下列文献值^[2], $T_m^0 = 481 \text{ K}$, $T_g = 265 \text{ K}$, $\sigma = 8.79 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $\Delta H_f = 134.0 \text{ J/cm}^3$, $b_0 = 0.656 \text{ nm}$. 计算结果列于表 2 中.

纯 PP 的 $\sigma_c = 0.167 \text{ J/m}^2$, 此值稍高于文献[5]中所报道的 $\sigma_c = 0.157 \text{ J/m}^2$, 随碳纤维含量的逐步增加, σ_c 值逐步降低,

这与增加成核剂含量对它的影响相同^[5,12]. 因为表面自由能与临界晶核尺寸有下列关系^[13],

$$a^* = 4\sigma/\Delta g_f \quad (6)$$

$$l^* = 4\sigma_c/\Delta g_f \quad (7)$$

其中 Δg_f 为 1 cm^3 晶体在没有表面效应时的本体自由焓.

表 2 PP 和 PP/碳纤维复合材料中垂直于分子链的表面自由能 σ_c 的计算值

碳纤维含量(%)	$\sigma_c(\text{J/m}^2)$	碳纤维含量(%)	$\sigma_c(\text{J/m}^2)$
0.0	0.167	9.0	0.136
1.9	0.145	16.5	0.116

图 6 为一表示各参数之间关系的示意图. 因 a^* 由晶格参数决定, 所以 σ 是一不变常数; 而 σ_c 的降低与临界晶核高度 l^* 的降低有关, 表明碳纤维的加入可降低 PP 临界晶核形成所需的自由能, 因而使成核速率增加, 对 PP 的结晶总过程有促进作用.

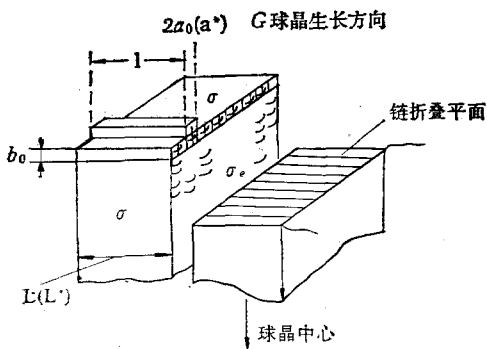


图 6 结晶过程各参数关系示意图

参 考 文 献

- [1] Kardos, J. L., Cheng, F. S. and Tolbert, T. L., *SPE J.*, 1970, 26, 62.
- [2] Hobbs, H. Y., *Nature, Phys. Sci.*, 1972, 239, 28.
- [3] Kardos, J. L., *J. Adhesion*, 1973, 5, 119.
- [4] Huson, M. G. and McGill, W. J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 3571.
- [5] Menczel, J. and Varga, J., *J. Thermal Anal.*, 1983, 28, 161.
- [6] Lee, Y. and Porter, R. S., *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26, 633.
- [7] Campbell, D. C. and Qayyum, M. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 83.
- [8] Pratt, C. F., *Polymer*, 1976, 17, 13.
- [9] Hoffman, J. D., *SPE Trans.*, 1964, 4, 315.
- [10] Godovsky, Y. K. and Slonimisky, G. I., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1974, 12, 1053.
- [11] Hoffman, J. D. and Weeks, J. J., *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 1723.
- [12] Binsbergen, F. L., *Polymer*, 1970, 11, 253.
- [13] Wunderlich, B., *Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic, New York, 1976, 2, 11—15.

EFFECT OF CARBON FIBER ON THE CRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENE

Li Dongming, WANG Wei and Qi Zongneng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Polarizing microscopy and differential scanning calorimetry (DSC) were used to study the effect of carbon fiber on the crystallization of polypropylene (PP). It is shown that the surface of carbon fiber displays a high propensity to nucleate PP crystallization. The nuclei density at the surface of carbon fiber is much higher than that in the bulk area, and the resulting radial growth produces a type of transcrystalline structure, and the characteristic temperature of crystallization increases with carbon fiber concentration. By the study of the crystallization kinetics it is concluded that the crystallization is spherulitic in nature, carbon fiber promotes the crystallization of PP by decreasing its crystalline surface free energy.

Key words Polypropylene, Carbon fiber, Composite, Transcrystalline Structure