

碳纤维-尼龙 1010 界面形态的研究*

曾汉民 孔柏岭

(中山大学材料科学研究所, 广州)

摘 要

通过偏光显微镜,研究了碳纤维-尼龙 1010 的界面形态,发现石墨、高模量碳纤维 (M40) 诱发尼龙 1010 形成横晶的能力大于高强度、中强度碳纤维;界面横晶形态强烈地依赖于结晶温度。

关键词 横晶、界面形态、碳纤维、尼龙 1010、结晶温度

碳纤维/树脂的界面状况对其复合材料的性能有很大的影响。碳纤维在半结晶性高聚物基体中有可能起异相成核的作用,形成所谓的“横晶”。纤维/树脂之间界面区域一定厚度的横晶存在,强烈地影响复合材料的力学行为^[1-6]。作者早期在尼龙 66 盐或尼龙 1010 盐与碳纤维在位固相缩聚-复合的研究中发现^[7-10],碳纤维表面的晶棱、空穴、缺陷和极性官能团起着界面成核结晶作用,使尼龙 66 盐或尼龙 1010 盐的固相缩聚反应具有外延结晶和在界面区域诱发横晶的特征,而且在纤维表面发生接枝反应的界面化学效应。但是,半结晶性高聚物在碳纤维表面的结晶行为十分复杂,影响因素很多,如纤维种类、碳纤维表面石墨微晶大小和取向、基体和基质之间晶格匹配等,有关它的系统研究,报道尚不多,而且关于纤维对半结晶性高聚物的界面结晶效应的观点也不一致。为此,深入研究纤维对半结晶性高聚物的界面结晶效应,将为合理选择复合工艺条件和控制复合材料的结构与性能提供科学依据。

实 验 方 法

尼龙 1010 是上海长虹塑料厂生产,相对粘度 1.87。所用纤维有 PAN 基高模量碳纤维 (M40), PAN 基高强度碳纤维 (T300), PAN 基中强度碳纤维,通用型沥青基碳纤维及中强度玻璃纤维。表面处理的方法是将四种碳纤维在 400℃ 空气氛中灼烧 1 小时,玻璃纤维用丙酮回流抽提 3 小时。所用天然石墨和热解石墨未作任何处理。

将纤维和尼龙 1010 粉末置于载玻片和盖玻片之间,熔融压成薄膜,在 235—240℃ 熔融 15 分钟后,迅速放到结晶温度的油浴恒温槽中,恒温一定时间后,自然降至室温,在偏光显微镜上观察并拍照。

* 1987 年 2 月 19 日收到。

结 果 与 讨 论

用 DSC 的升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 测量,结果表明,尼龙 1010 的熔点为 207°C 。图 1 是尼龙 1010 及其在石墨的存在下的结晶形态。过冷度比较低时,尼龙 1010 能长出大而完整的球晶(图 (a)、(b))。当结晶温度(210°C)高于尼龙 1010 熔点时,石墨仍能诱发



图 1 石墨存在下尼龙 1010 的结晶形态 (PLM)

- (a) 尼龙 1010, 200°C , 7 小时; (b) 尼龙 1010, 204°C , 7 小时; (c) 天然石墨, 210°C , 7 小时;
(d) 热解石墨, 210°C , 7 小时; (e) 天然石墨, 200°C , 24 小时; (f) 热解石墨, 200°C , 24 小时。

尼龙 1010 长出呈扇形的横晶(图 (c)、(d)), 此时,由于熔化过程比较明显,横晶尺寸不大。在一定的过冷度下(如 200°C),石墨上的横晶尺寸可以长得颇大且和本体球晶有相同的大小(图 (e)、(f))。

表面处理的 M40 存在下尼龙 1010 的结晶形态如图 2 所示。取决于结晶温度,纤维表面的结晶形态明显不同。结晶温度高于熔点,纤维表面上只有少量的球晶。在尼龙 1010 熔点附近等温结晶,形成横晶且呈扇形结构形态。此时,在远离纤维的本体中,球晶难于形成和生长。M40 纤维的存在,使尼龙 1010 大分子在熔点和稍高于熔点的温度下能形成结晶,纤维表现出很强的成核能力。当结晶温度低于熔点,且过冷度较小, (200°C) 时,纤维表面的成核密度和 208°C 时相似,横晶大且呈扇形;结晶尺寸和尼龙 1010 本体中的球晶相当;但由于纤维表面应力场作用,使形成的横晶呈现出类似于具有双重消光环的球晶。过冷度增大(195°C),纤维表面上形成一层纤化致密的横晶区域,尽管长时间恒温,横晶区域远比低过冷度时小(比较图 c 和 d)。以上结果表明,碳纤维与尼龙充分接触的

界面区域在尼龙熔体中进行结晶时, 由于界面应力场作用(纤维和树脂的膨胀系数的很大差异所引起), 而出现类似于应力诱导结晶效应, 形成横晶, 亦称柱状结晶 (Transcrystalline or Cylindrite) 或列状结构 (Row Structure)。它由沿应力或流动方向排列的线状核和与之垂直的从生折叠链片晶列所组成; 并且由于应力场的作用, 使界面处的结晶温度和结晶速度都有所提高。

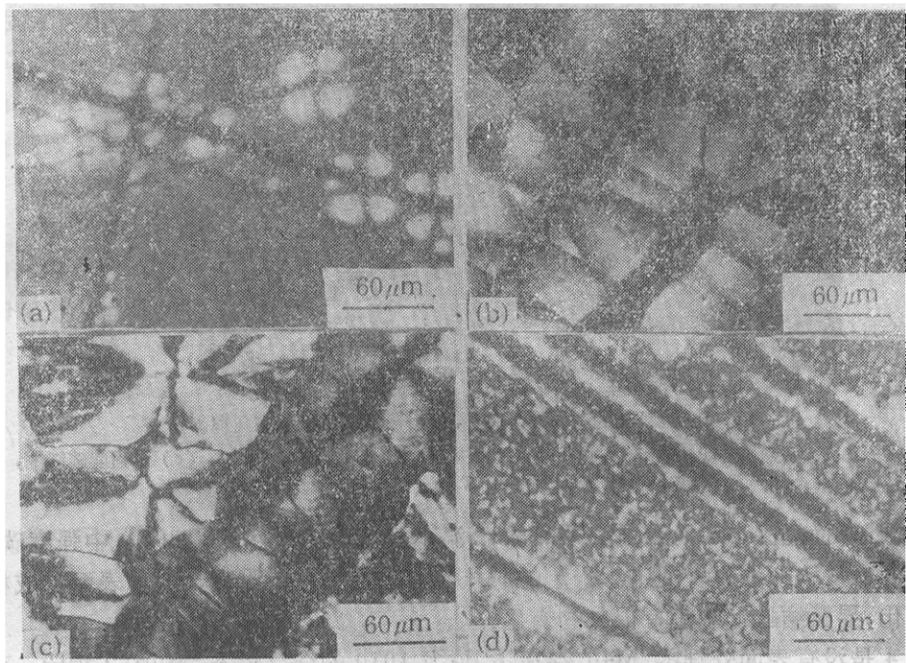


图2 表面处理的高模量碳纤维(M40)存在下尼龙1010的结晶形态(PLM)

(a) 210°C, 7 小时; (b) 208°C, 7 小时; (c) 200°C, 7 小时;
(d) 195°C, 30 小时。

在低过冷度下(204°C), 沥青基碳纤维难于诱发尼龙1010横晶, 如图3(a)所示, T300、中强度碳纤维也是类似的情况。增大过冷度(195°C), 如图3(b)—3(d)所示, 沥青基碳纤维、T300、中强度碳纤有微弱的成核作用, 纤维表面上的成核点少且不均匀, 不能形成完整的横晶区域。

应当指出, 影响碳纤维对半结晶性高聚物基体的成核能力的因素很多。不同纤维、不同基体、不同结晶条件(温度、时间、应力等)都将呈现出不同的界面结晶效应特征。

本研究结果表明, 纤维对尼龙1010基体结晶的成核能力强烈地依赖于结晶温度。在熔点和稍高于熔点的情况下, 若没有成核剂, 很难发生均相成核, 不会有结晶生成; 石墨和M40的存在, 使界面区域的尼龙形成结晶, 说明它们降低了尼龙1010结晶所需要的过冷度, 是很好的成核剂。类似的现象也出现在另一些体系中^[14, 15]。在较小的过冷度下, 石墨和M40表面上的成核密度不大, 允许晶体在大于三维的方向上生长而呈扇形状态。结晶温度继续降低, 即过冷度增加, 纤维表面上的成核密度增大, 原作为球晶亚结构单元的晶片已不能从中心向四周发散, 只能在垂直于纤维表面的一维方向上生长, 形成一层致密的纤化横晶层。但此时基体中也有很大的成核密度, 分子链的运动又很困难, 使横晶的生

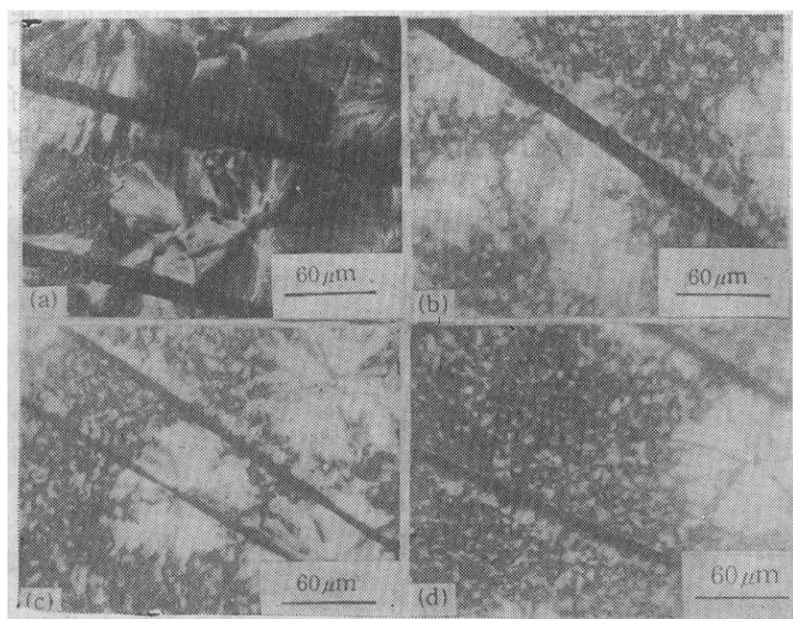


图3 表面处理的碳纤维存在下,尼龙 1010 的结晶形态 (PLM)

(a) 沥青基碳纤维, 204°C, 7 小时; (b) 沥青基碳纤维, 195°C, 30 小时; (c) 中强度碳纤维, 195°C, 30 小时; (d) T300, 195°C, 30 小时。

长受到限制,横晶区域大为减少。此时,高温下没有成核活性的 T300、中强度碳纤维、通用型沥青基碳纤维也表现出了一定的成核能力。结晶温度改变、基质表面的成核能力发生变化,界面结晶形态也有很大的变化。

图 4 是没有表面处理的 M40 存在下,尼龙 1010 的结晶形态,和图 2 相比,可以看到,其诱发横晶的能力弱于表面处理的 M40;但比 T300、中强度碳纤维强。后两者不管其表面处理与否,诱发横晶的能力都较差。

M40 纤维的石墨化程度高,其表面晶粒取向度、晶粒厚度和晶粒尺寸都大于 T300 和中强度碳纤维,其表面的石墨晶片的(001)面具有很强的成核能力,使沿垂直纤维表面方向生长的尼龙 1010 晶片占有绝对优势,从而长出完好的横晶。因此,对诱发尼龙 1010

表 1 不同纤维在不同基体中诱发横晶能力的比较

纤维 诱发横晶的能力 基体树脂	高模量碳纤维 (M40)	高强度碳纤维 (T300)	一般碳纤维	玻璃纤维
PPS ^[6]	弱	强	强	一般
PEEK ^[1]		强		
PP ^[3, 5, 11, 12]	强	中		强(应力下)
PE	强	中	中	
尼龙 6 ^[4]	强	中		弱
尼龙 66 ^[5, 7]	强		中	无
尼龙 1010	强	弱	弱	无

横晶而言, 碳纤维表面晶粒的一定大小和取向是必须的. 表面处理后, 可提高晶棱的活性, 能和基体树脂尼龙 1010 更好的浸润, 更有利于诱发尼龙 1010 形成横晶. 实验结果表明, 碳纤维的石墨化程度越高, 越有利于诱发纤维表面的尼龙 1010 形成横晶.

同时, 我们研究了碳纤维在 PE 中的结晶形态, 发现 M40 诱发 PE 形成横晶的能力强过 T300 和中强度碳纤维; 但后两者与在尼龙 1010 中相比, 其诱发横晶的能力增强了. 根据作者前期对 PPS^[6] 和尼龙 66^[7] 体系的研究和一些文献结果, 我们可对不同纤维在不同基体中诱发横晶的能力进行比较, 如表 1 所示. 可以看到, 对硬分子链高聚物 PPS 和 PEEK, T300 表现出很高的界面诱发横晶的能力, 但 M40 对 PPS 反应不大. 对软链高聚物 PP、PE, M40 诱发界面横晶的能力最强. 由于分子间存在氢键, 尼龙系统分子链的硬度应在 PPS 和 PE 之间. M40 对尼龙系统都有强的诱发横晶的能力; T300、中强度碳纤维则随尼龙链节中碳原子的增加, 其诱发相应尼龙形成横晶的能力下降. 由此可见, 基体不同, 同一纤维表面上的结晶行为不同; 纤维作为成核剂, 其诱发界面横晶的能力也不同.

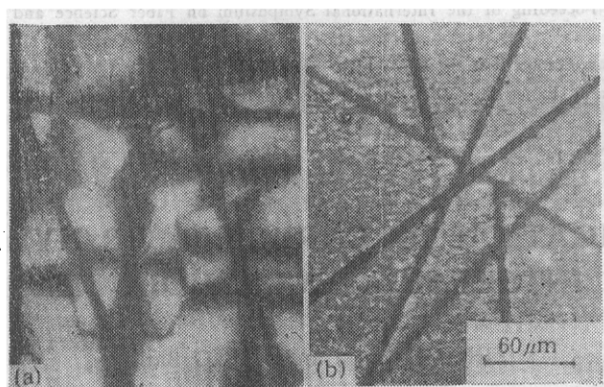


图 4 没有表面处理的 M40 存在下, 尼龙 1010 的结晶形态 (PLM)
(a) 208°C, 7 小时; (b) 185°C, 30 小时.

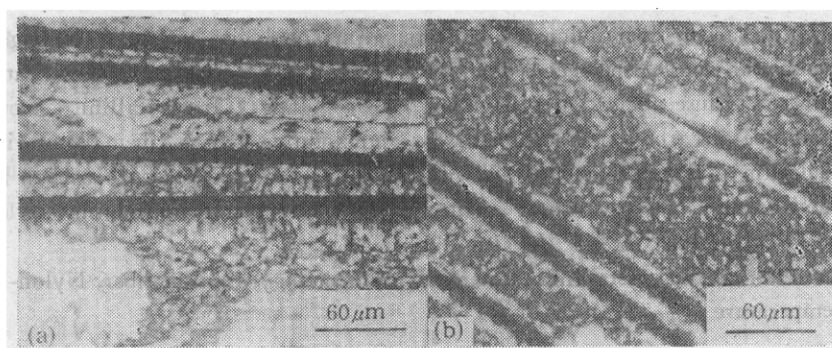


图 5 表面处理的 M40 纤维存在下, 尼龙 1010 的结晶形态 (PLM) 195°C, 30 小时

应特别指出的是, 碳纤维/尼龙 1010 在同样的某一温度下等温结晶时, 由于界面应力场的作用, 使其出现界面应力诱导横晶的结晶速率比离远纤维的无应力作用的基体尼龙 1010 球晶的结晶速率快得多. 正是这种应力场的作用, 产生线核的机会很多, 形成的横

晶很密集而沿纤维轴方向线形堆叠在一起。这时即使纤维-尼龙之间界面粘结好,但纤维表面的横晶和远离纤维表面的球晶或密堆排列的晶片之间,也会出现新的界面区域,且该界面区域很容易在一定过冷度下的结晶过程中出现裂纹,如图 5 所示。特别是在碳纤维较密集的区域,两根碳纤维之间的基体尼龙 1010 出现裂缝更容易(图 5(a))。显然,其结果将导致很容易出现基体本身的断裂破坏。

参 考 文 献

- [1] Young C. L. and Roger, S. P., *Polym. Eng. and Sci.*, 1986, 26(9), 633.
- [2] Xavier, S. F. and Misra, A., *Polymer Composites*, 1985, 6(2), 93.
- [3] Campbell, D. and Qayyum M. M., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 83.
- [4] Bessell, T. and Shortall, J. B., *J. Material Science*, 1975, 10, 2035.
- [5] Burton R. H. and Folkes M. J., *Plast. and Rubb. Pro. and Appl.*, 1983, 3(2), 129.
- [6] 曾汉民、何国仁,中国科学 B 辑,1984,4,290.
- [7] 曾汉民、冯力,高等学校化学学报,1983,4(5),610.
- [8] 曾汉民、冯力,工程塑料应用,1983,2,9.
- [9] 曾汉民、陈海宁,复合材料学报,1985,2(4),49.
- [10] 曾汉民、陈海宁, Proceeding of the International Symposium on Fiber Science and Technology, 1985, Japan, p. 187.
- [11] Gray, D. G., *Polymer Letters Edition*, 1974, 12, 645.
- [12] Misra, A., Deopura B. L., et al., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1983, 113, 113.

INVESTIGATION ON CARBON FIBER/NYLON-1010 INTERFACIAL MORPHOLOGIES

ZENG Hanmin and KONG Bailing

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

In this work, carbon fiber/nylon-1010 interfacial morphologies have been investigated by hot stage microscopy for single fibers embedded in nylon-1010 matrix. Results show that the ability for carbon fiber to cause nucleation of nylon-1010 producing transcrystallinity around fibers depends on the type of carbon fiber used and the highmodulus carbon fiber (M40) is more effective at nucleating nylon-1010 compared with the high-or middle-strength carbon fibers. The interfacial morphologies may be strongly influenced by the temperature and time of crystallization. The origins of these effects are also discussed.

Key words Transcrystallinity, Interfacial morphology, Carbon fiber, Nylon-1010, Crystallization temperature