

综 述

半晶聚合物复合材料中的横晶

权 慧, 李忠明^{*}, 杨鸣波^{*}, 黄 锐

(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 半晶聚合物复合材料, 尤其是纤维增强的半晶聚合物复合材料, 在其界面区常有横晶结构生成。本文综述了横晶自发现至今的研究情况, 对横晶的形成和生长机理进行了描述, 对影响横晶生成和性质的因素进行了分析, 着重介绍了几种典型半晶聚合物复合材料体系的横晶形态, 并讨论了横晶对界面特性和复合材料性能的影响。

关键词: 横晶; 半晶聚合物复合材料; 纤维

前言

半晶聚合物常与各种有机或无机物复合, 达到改善力学性能、降低成本等目的。增强物的加入往往会导致材料界面区域形态和结晶性的改变。半晶聚合物(如聚丙烯、聚乙烯、尼龙等)与各种纤维或微粒复合时, 纤维或微粒可作为半晶聚合物的成核剂, 聚合物基体在其表面大量成核, 具有较高的核密度, 由于成核位置高度集中, 对最初形成的球晶晶核向三维空间生长形成阻碍, 因而每个核只能在垂直于基材表面的方向上向外生长, 沿一维空间发展, 最终形成圆柱状的晶体结构, 称之为横晶(Transcrystallinity, 简称 TC)或横晶层(Transcrystalline layer, 简称 TCL)^[1~7], 图 1 为典型的横晶结构^[8]。

增强纤维[如玻璃纤维(GF)、高模量碳纤维(HMCF)、聚烯烃纤维、芳纶(aramid 或 Kevlar)纤维、聚四氟乙烯(PTFE)纤维、天然纤维(NF)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维等]和一些粒子(如金属、滑石粉等)对半晶聚合物(如等规聚丙烯(iPP)、聚乙烯(PE)、尼龙(PA)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)等)均具有成核作用, 能在其表面诱导结晶, 形成横晶结构。横晶结构具有各向异性, 它的形成对于聚合物/基材的界面性质产生较大影响, 而界面特性很大程度上也影响着复合材料的性能。尽管有一些报道认为横晶可以改善一些复合材料的力学性能, 但横晶形成的机理还没有被解释清楚, 尤其是无法预测横晶会在何种纤维和基体的界面产生。纤维类型、纤维表面涂层和拓扑结构、基体聚合物种类和热历史等均会对横晶产生影响^[3]。一直以来, 横晶对基体/基材界面形态和材料性能的影响都具有争议。有人认为横晶的生成可改善界面粘合并可改善材料的力学性能, 而也有研究发现横晶会使纤维/基体的结合强度降低或没有影响^[9~11]。

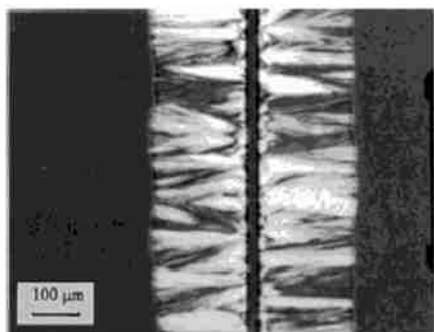


图 1 PTFE 纤维/iPP 体系在 150℃等温结晶 24h 的横晶结构^[8]

Figure 1 The TC in PTFE fiber/iPP composite which was isothermally crystallized at 150℃ for 24 h.

自 Jenckel 等^[1] 1952 年首次描述了横晶的生成之后, 就有很多学者展开了横晶的研究, 探讨不同基体

基金项目: 国家自然科学基金(50103007, 29934070);

作者简介: 权慧(1980-)女, 四川大学在读硕士, 主要进行原位微纤化复合材料结晶的研究。

^{*} 通讯联系人

聚合物和纤维, 以及各种结晶条件下横晶的形成和影响横晶的因素。但是, 人们对横晶还没有认识很清楚, 特别是对横晶的形成机理说法不一。此外, 很多因素影响横晶的生成。本文介绍了横晶的形成机理和影响因素, 重点介绍了几种典型半晶聚合物复合材料的横晶形态, 最后阐述了横晶对复合材料界面和性质的影响。

1 横晶的形成和影响因素

有一些关于横晶形成的假说: Campbell 和 Qayyum^[12] 认为高活性成核剂的吸附是横晶形成的原因; Holbs^[13]、Thomason 和 Van Rooyen^[14] 都认为在过冷 PP 熔体和纤维界面由于热膨胀系数不同而产生的剪切应力导致横晶形成; Beck 和 Ledbetter^[15]、Chen 和 Hsiao^[16] 都曾报道说结晶高聚物与基材的化学相似性增加横晶形成的可能性; Gray^[17]、Sukhanova 和 Lednick^[18]、Wang 和 Liu^[19] 均认为基材表面特性对于横晶的形成有重要作用; Schornhorn 和 Ryan^[20]、Keller 和 Sawada^[21] 则认为基材表面能影响横晶的形成; Huang 和 Petermann^[22] 认为空间位阻是横晶形成的主要原因。

可把横晶的生长机理归结为以下几种:

(1) 应力成核理论: 试样在成型(或制样)过程中, 聚合物基体与基材界面处产生应力, 导致界面处聚合物分子的结晶位垒下降, 大量成核, 晶体生长形成横晶^[2, 14, 17, 23~31]。Bushman 和 McHugh^[30] 提出了连续模型来解释流动诱导结晶; Wang 和 Liu^[31] 认为热应力诱导取向和高分子链段松弛的机械理论可用于解释横晶的形成; Wu 和 Chen^[24] 认为受剪切的 *i*PP 熔体其微观形态可用亚稳态或剪切诱导结晶来解释。Varga 和 Karger-Kocsis^[26] 认为拖动纤维导致的熔体剪切可诱导 *i*PP 形成 α 排核, 原位生成的 α 排核转变成 β 型晶体并生长, 从而生成圆柱状多种组成的结构, 在较高温度或重新熔融时, 由于熔体剪切, α 排核转变成 β 核的能力丧失, 这是由于 β 核被 α 相所覆盖, 通过反复熔融和结晶来研究 *i*PP 超分子结构的记忆性, 当熔体中含选择性 β 成核剂时, 剪切诱导结晶理论不再适用; Monasse^[28] 的研究中, 210 °C 对 GF/*i*PP 界面施加剪切, 纤维表面 α 成核, 而在 170 °C 施加剪切时则有大量 β 型横晶生成; Thomason 和 Van Rooyen^[14] 认为纤维和基体聚合物在冷却过程中由于热膨胀系数不同产生应力, 从而诱导横晶生成; Misra 等^[2] 研究了 PP/GF 体系经注射得到的复合材料, 发现很小的机械应力就能促使横晶区的成核和增长, 横晶区的产生是由于注射样内部的内应力, 在纤维集中的地方内应力增加, 横晶的厚度也增加。

(2) 杂质成核理论: 认为基体中有成核能力的杂质(如残余催化剂、灰尘等), 在成型过程中迁移吸附到纤维表面, 使基体在界面处大量成核, 最后形成横晶^[5, 11, 12, 32~39]。Nagae^[11] 研究发现, 在 GF 表面涂覆 AMPP 可诱导横晶, 一些杂质如 AMPP 中的金属复合物起成核剂的作用。Oliveira 和 Cramez^[32] 研究了 PE 和 PP 的旋转模塑成型, 当含有颜料或抗氧化剂时, 它们作为横晶的成核剂可诱导横晶生成。

(3) 纤维是基体聚合物的异相成核剂, 使基体在纤维周围成核形成横晶^[3, 19, 40~46]。当纤维成核能力不强时, 可通过对纤维表面进行处理或在纤维表面涂覆成核剂来诱导横晶生成。

研究发现以下因素对成核具有较大影响: 基材和基体化学结构的相似性; 结晶单元晶胞几何结构的相似性; 聚合物晶格参数的匹配; 分子链结构的相似性^[47]。横晶的成核和增长依赖于纤维/树脂的结合、纤维的形态、纤维树脂不同的热膨胀系数、纤维的热传导、纤维表面的化学组成和表面能、成核剂以及热历史等^[3, 12, 17, 29, 31, 35, 40, 48~54]。影响异相成核的因素有: 基材的表面能、分子吸附、外延结晶、溶解的时间和温度、冷却速率以及流场等^[28, 55~57]。

一些学者的研究发现, 横晶在生长过程中会发生取向^[18, 26, 41, 58~68]。Kitayama 等^[58] 研究了 PP 与其同质纤维复合体系的横晶结构, 发现横晶层由两部分组成: 在距纤维 300nm 的区域内, 横晶比较密集, 晶格的 *c* 轴沿纤维纵向取向; 在距纤维 300nm 外稍远的区域, 生成一种交叉片晶的结构, 由母晶和子晶组成, 母晶的 *c* 轴平行于纤维表面, 而子晶的 *c* 轴同时垂直于母晶和纤维表面。图 2 是横晶层取向结构示意图^[58]。Assouline 等^[59] 将 *i*PP Kevlar 149 纤维在高压下结晶, 发现有 γ 型 *i*PP 横晶生成, 且横晶层发生取向: 晶片的 *c* 轴(即生长轴)沿纤维成放射性分布, 而 *ab* 面在纤维表面随机取向, 这与 Kevlar 纤维表面晶体结构和 γ -*i*PP 晶体的取向附生关系相一致。他们还研究了不同体系的横晶相, 认为横晶的生成与取向

附生结晶相一致,母晶在纤维表面成核,其 c 轴平行于纤维轴,在生长大约 $25\mu\text{m}$ 后 a^* 轴扭转 90° ,此后继续生长不再扭转^[60]。

多数横晶研究采用单纤/聚合物体系,即将单根的纤维夹入聚合物薄片,形成所谓的“三明治”结构,升高温度使基体熔化,然后降低温度使试样在等温或非等温条件下结晶;也有一些实验是将纤维和聚合物混合后挤出、模压或注塑;此外,原位微纤化共混物在适当的条件下结晶也可形成横晶。不少学者对横晶的结晶动力学和热力学进行了分析,创建了一些与横晶相关的模型^[60, 64, 69, 70]。

2 几种典型半晶聚合物复合材料的横晶

2.1 iPP 横晶

iPP 是一种具有立体规整性的半晶高聚物,它的结晶结构有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方五种,其中 α 和 β 是两种常见的结晶结构。许多纤维可以诱导 iPP 在其表面成核,形成横晶,而且所形成的横晶也可有 α 、 β 或 γ 多种晶型,因此很多研究都选用 iPP 来研究横晶结构。

HMCF 是 iPP 有效的成核剂,可诱导 iPP 在其表面成核,生成横晶^[41, 71~76]。Varga 和 Karger-Kocsis^[41] 研究了 HMCF/PP 体系静态和熔体剪切条件下的等温结晶,发现静态结晶时由于 HMCF 的成核能力很强,可诱导 α 横晶生成;当对熔体施加剪切时,形成横晶状的圆柱形超分子结构。他们^[75] 还研究了不同结晶温度下 CF 诱导的 PP 横晶,根据异相成核理论,界面自由能微分函数 $\Delta\sigma$ 由基体聚合物决定,从热力学观点来看,具有较低 $\Delta\sigma$ 的 CF 更易形成横晶。

GF 能否诱导横晶一直都存在争议。有学者研究发现 GF 不能诱导横晶^[77, 78],然而当对 GF 进行表面处理^[11, 40, 79, 80],或者在结晶过程中对纤维施加剪切^[2, 10, 27, 29, 81, 82],则可诱导横晶的生成。Nagae 等^[11] 在涂覆氨基硅烷偶联剂的 E GF 表面涂覆酸处理的 PP(AMPP)后可诱导 iPP 横晶,一些杂质如 AMPP 中的金属复合物起成核剂的作用,横晶可以在较低的冷却速率下生成。Wagner 等^[40] 在 E GF 表面涂覆合适的成核剂可诱导 α 或 β 型 iPP 横晶。Zheng 等^[79] 研究发现在 GF/PP 体系中加入 MAPP 并且对 GF 用硅烷偶联剂 KH-550 处理时,在 GF 和 MAPP 的界面有横晶产生,GF 不经处理或只用硅烷偶联剂 KH-570 处理时没有横晶生成,此结果与 Ishida 的研究结果相似^[83, 85]。Devaux 等^[27] 研究了 GF/PP 体系的横晶,发现在冷却过程中对体系施加应力可诱导横晶生成,而且可通过控制应力强度和温度得到 α 或 β 型横晶。Yue 和 Cheung^[81] 研究了 GF/PP 和硅处理的 GF/PP 体系,发现水冷却的试样有横晶生成,而空气冷却和 50°C 烘箱冷却的试样没有横晶生成,硅处理对横晶的生成没有作用,经水冷却的试样中横晶区的尺寸与球晶的平均尺寸相似,约 $60\mu\text{m}$ 。Misra 等^[2] 的研究发现在聚合物/纤维界面施加很小的机械应力就能促使横晶区的成核和生长,当把 PP 和 GF 的混合物挤出后注射,也有横晶生成,横晶区的产生是由于注射样内部有内应力,在纤维集中的地方内应力增加,横晶的厚度也增加。对于剪切条件下生成的横晶,有学者^[26, 41, 86, 87] 持有不同的看法,他们认为虽然剪切生成的圆柱形晶体与横晶相似,但是它们的本质是不同的,前者是自成核过程,而横晶是静态熔体中的异相成核。在结晶温度以上拉动纤维,界面间形成熔体剪切,在纤维表面诱导生成 α 排核,一定结晶条件下 α 排核会引起 β 转变并继续生长,从而形成类似于横晶的结构,应称之为“柱晶”。图 3 是横晶和圆柱形晶体的区别示意图^[41]。

NF 由于其低成本、低密度、高硬度和可生物降解性被广泛用于增强合成高聚物,在使用时需对 NF 进行表面处理。Gray^[88] 于 1974 年首先对 NF 诱导 iPP 横晶进行了报道。很多 NF,如剑麻^[23]、黄麻^[89, 90]、纤维素^[4, 45, 88, 91~93]、棉^[4, 94]、亚麻^[95]、洋麻^[96]、竹^[97] 等,在适当条件下均可诱导基体在其表面成核,形成横晶结构。Joseph 等^[23] 研究了剑麻纤维/PP 体系的结晶行为,剑麻纤维表面用聚丙烯乙二醇的氨基衍生物(PPG/TDI)、马来酸酐接枝 PP(MAPP)和高锰酸钾处理以改善纤维和树脂界面的结合,在材料界面生成横晶结构,横晶层的厚度取决于结晶温度和时间,静态结晶时,横晶生长速度缓慢,施加压力后,横晶生长较

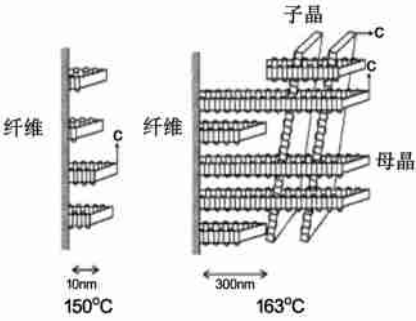


图 2 横晶层取向示意图^[81]

Figure 2 Schematic illustration of the TC lamellae orientation near the fiber surface

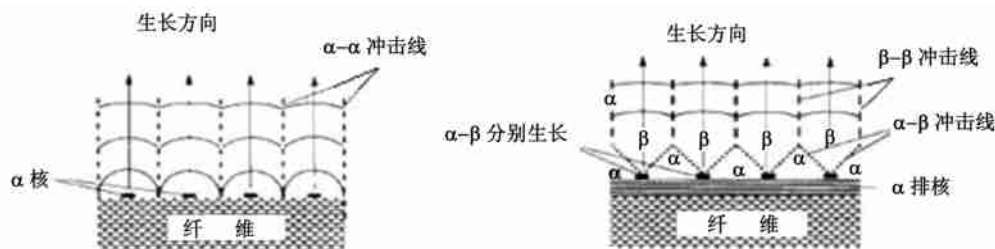
图 3 横晶与“柱晶”区别示意图^[41]

Figure 3 Schematic diagram of the difference between transcrystallization and cylindritic crystallization

a) 横晶的生长(异相成核)

b) “柱晶”的生长(自成核)

快。Gassan 等^[89]研究了 PP 与黄麻纤维混合体系的等温和非等温结晶,黄麻纤维用 MAH-G PP 和氢氧化钠碱液处理,横晶层的厚度和开始生长的温度取决于纤维表面特性,等温结晶的温度对于横晶的生长速率有重要影响,非等温结晶时提高降温速率横晶会在较低的温度下引发并生长。Mildner 和 Bledzki^[90]研究了黄麻纤维/PP 及 MAPP 体系,发现横晶层厚度受冷却速率的影响,MAPP 体系的横晶比 PP 体系厚,115℃结晶时得到的横晶层最厚。Gray^[88]研究发现未经处理的纤维素纤维可很快诱导 *i*PP 横晶生成,而处理后的纤维成核能力下降,不能诱导横晶;另外木质素和半纤维素也能诱导 *i*PP 横晶,这与 Quillin^[4,91]的研究结果一致。但 Mi 等^[97]的研究却发现未处理和经氢氧化钠处理的纤维素纤维与 PP 复合体系等温结晶,两种体系都有横晶产生。Felix 等^[94]的研究表明,PP/棉纤维在 125~133℃范围内等温结晶时,131℃最适于横晶的生成,在此温度结晶 15min,横晶层厚度达到 80~120μm,横晶的厚度随结晶温度的增加呈线性增长。Zafeiropoulos 等^[93]研究了两种不同 *i*PP 和四种不同亚麻纤维体系在 137~155℃的等温结晶,冷却速率不同,横晶生成和生长的时间及厚度也各不相同;结晶温度越高,横晶层越厚,纤维表面的粗糙程度对横晶有重要影响。Sanadi 和 Caulfield^[99]对洋麻/PP 试样界面横晶结构进行观察,MAPP 作为偶联剂用来改善复合材料界面的应力传递,发现有无偶联剂存在时均有横晶产生,但是加入偶联剂的试样晶体生长较快。

*i*PP 基体中加入同质的 *i*PP 纤维,纤维异相成核生成横晶^[98~100]。Yan 等^[98]先将 PP 熔融,然后降温形成过冷熔体,在不同温度下加入 PP 纤维,当纤维加入温度为 138℃时,界面横晶全部是 α *i*PP;提高纤维加入温度, β *i*PP 的含量增加,在温度为 173℃时,纤维全部或至少部分熔融,纤维附近主要生成 β *i*PP 横晶结构;纤维加入温度进一步升高(如 178℃)时,主要生成 α *i*PP 横晶层。他们^[99]还将 *i*PP 纤维表面部分涂覆碳,观察熔融后 *i*PP 重结晶的形态,发现冷却过程中 PP 熔体的成核能力显著增强,沿着涂层的表面成核密度高形成排核,从而在涂层邻近区域形成横晶区。

另外,还有许多关于 PTFE 纤维^[8,19,46,72,101]、芳纶纤维^[59,60,102~105]、PET 纤维^[43,106~108]、PI 纤维^[18,72,109]和铜^[110]、铝^[111]、滑石粉等^[112]诱导 *i*PP 横晶的研究。Wang 等^[19]讨论了拖动 PTFE 纤维引起的剪切速率对 PP 横晶的影响,纤维表面横晶的引发时间、成核速率及饱和核密度均受结晶时间的影响,成核速率和饱和核密度均随剪切速率的增加而增加,而引发时间随之降低,剪切有利于横晶的生成,提高拖动纤维的速率,横晶的厚度和晶体生长速率均增加。Assouline 等^[59,103]研究发现高压下在芳纶纤维表面形成 γ *i*PP 横晶,横晶的 *c* 轴(生长轴)关于纤维呈放射状,其 *ab* 面沿纤维表面随机取向,这与纤维表面结构和 *i*PP 晶格的取向附生结晶相一致。Dean 和 Register^[106]研究表明常压下当聚合物中加入的纤维能诱导 PP 成核时,能形成 α 和 γ 共存的状态, γ PP 所占比例随纤维含量的降低而降低。Saujanya 等^[106]研究了 PP/PET 纤维体系的等温结晶,PP 首先在纤维表面成核形成横晶,之后在远离纤维的地方才有球晶形成,横晶引发时间比球晶小,生长速率比球晶快,这与其他有些学者的研究不符;他们还发现当体系中加入 MAPP 后,PET 纤维不再诱导横晶生成。Li 等^[107,108]对 PET/PP 原位微纤化复合体系的非等温结晶进行了研究,PET 和 PP 的混合物经挤出热拉伸淬冷后 PET 原位成纤,该体系非等温过程中在 PET 微纤周围有横晶生成,且同时可观察到串晶结构,微纤增强复合物在拉伸流动场作用下的成核原因归结为三种:经典的排核模型、纤维诱导成核和纤维辅助诱导成核,其中最后一个模型可用于解释一些微纤增强复合物在流动

条件下生成横晶,而当无外场作用时没有横晶的生成。Sukhanova 等^[18]研究了不同成核能力的 PI 纤维增强 iPP 体系横晶结构,纤维周围 1-2 μ m 区域是典型的界面区,横晶有外延生长,因此可用 iPP 基体表面区域由于 PI 纤维链扩张产生的外延结晶来解释横晶的生成。Lin 等^[110]把铜表面用砂纸打磨或阳极电镀的电化学处理后使之具有不同的粗糙度,具有高粗糙度表面的铜在 128~134 $^{\circ}$ C 结晶温度内可诱导横晶的产生,结晶温度降低,横晶层厚度增加;结晶温度增加,引发时间增加,成核速率降低,他们还用铝做了相似的实验得到类似的结果^[111]。Petton 等^[25]研究发现对于 iPP/铝纤维体系,只有过冷的基体中拖动纤维才能产生横晶,且横晶的厚度和生长速率取决于等温结晶温度而与冷却速率无关,结晶温度升高,生长速率降低,生成的横晶有 α 和 β 型两种,且 β 晶体生长速率比 α 晶体快。Naiki 等^[112]研究了静态和注射过程中剪切流动条件下滑石/PP 体系的横晶结构,静态结晶时,PP 在滑石的解理面迅速成核,并沿滑石表面生长形成横晶,横晶的 a^* 沿晶体生长方向取向;注射过程中形成的晶体 b 轴沿厚度方向,而 a^* 和 c 轴沿流动方向,与横晶不同。

另有许多学者对不同纤维诱导横晶的能力进行了对比性研究^[3, 31, 42, 48, 72, 102, 109, 113, 114]。Manchado 等^[113]研究了 PET、芳纶、GF 和剑麻纤维增强的 iPP 复合体系,四种体系均有横晶产生,其中芳纶纤维对横晶的生成最有利。Assouline 等^[114]研究了芳纶纤维、GF 及 HMCF 增强 iPP 体系,发现横晶引发时间受纤维类型的影响, α iPP 横晶更易在芳纶纤维和 HMCF 表面形成。Ton That 和 Jungnickel^[109]的研究发现 PI、PTFE、PET 纤维等均可诱导 iPP 横晶,但是 CF、铜等不能诱导横晶生成,横晶层的厚度随冷却速率的降低而增加,选择合适的冷却速率可控制生成球晶或横晶。Wang 和 Liu^[31]讨论了 CF、Kevlar、PET 和 PTFE 纤维诱导 PP 横晶的情况,PTFE 和 CF 体系的引发时间和成核速率与结晶温度成反比,PTFE 纤维更易诱导横晶,基于热应力诱导取向和高分子链段松弛的简单机械理论可用于解释横晶的形成。Cai 等^[48]研究了 CF、GF 和芳纶纤维诱导 PP 非等温结晶,CF 成核能力较强(HMCF 最强),E-GF 成核能力最差,在 iPP 过冷熔体中拖动纤维是生成横晶的有效方法,界面间的剪切和冷却速率是影响横晶生成的两个重要因素。Thomason 和 Vamooeyen^[3]认为横晶的生成取决于纤维类型和结晶温度,芳纶纤维、HMCF 和聚合物纤维可诱导横晶,但高强度 CF、中等模量 CF、GF 和氧化铝纤维不能诱导横晶,纤维诱导横晶的能力取决于结晶温度,在 138 $^{\circ}$ C 以上静态结晶没有横晶。

2.2 PE 横晶

PE 横晶研究中,基体主要采用 HDPE^[115~120],纤维相主要采用同质纤维(PE 纤维)^[115, 116, 118~124]。Vaisman 等^[115]研究了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维诱导 PE 横晶的情况,与未经表面处理的纤维相比,纤维经过溴气处理后,能够诱导 HDPE 在其表面生成更多的晶核,从而形成的横晶层更厚,还可使横晶相对于纤维轴具有更高的取向。Von Lacroix 等^[118]也研究了 UHMWPE 纤维/HDPE 体系的横晶结构,他们认为纤维起成核剂的作用,引起取向附生结晶形成横晶,横晶垂直于纤维表面生长,与冷却速率和等温结晶的条件无关。He 和 Porter^[119]研究的是高模量 PE 纤维增强 HDPE 体系,横晶在纤维表面的生长分为内外两个区,内区 2~3 μ m 厚,外区的宽度随基体聚合物中球晶尺寸的减小而减小,增加纤维含量可增加成核密度,可在较高的温度下生成更多的横晶。Ishida 和 Bussi^[120]研究了 UHMWPE 纤维/HDPE 体系表面诱导结晶,纤维是很好的成核剂,生成的横晶结构比较均一,纤维/聚合物体系的自由能微分函数 $\Delta\sigma$ 为 0.3eV/ μ m²,说明横晶较易形成。

Friedrich 等^[125]研究了微纤增强复合物如 PET 微纤增强 LDPE 体系,PET 与 PP(50/50 质量比)通过注塑成型为具有微纤结构的拉伸样条,PET 微纤在 PE 基体内随机分布,表面生成横晶,横晶层中晶片相互平行排列,且垂直于纤维的表面,而基体聚合物中的晶体是随机排列的。Mironov 等^[126]的研究中,CF 经环氧和热处理后在适当条件下可诱导 PE 横晶,环氧处理的试样横晶区较均匀。Zheng 等^[117]研究发现 NdFeB 磁粉也可在 HDPE 中异相成核,生成横晶,横晶对球晶生长有抑制作用,使晶体缺陷增加,但是不改变晶型。Zafeiropoulos 等^[50]从 GF 增强 LDPE 复合物中回收 GF,GF 表面残存部分 PE 基体,加入新的 LDPE 后在 100 $^{\circ}$ C 等温结晶,纤维表面有横晶生成。Stem 等^[65, 66]研究发现,单纤/PE 体系在液氮或冰水淬火,空气冷却和等温结晶三种条件下结晶,冰水和空气冷却的试样分别形成平滑带状横晶,基体相应生成

平滑带状球晶, 等温结晶时则生成棒状球晶和横晶, 他们认为横晶可能是取向附生结晶形成的, 横晶层优先取向, a 轴与纤维轴呈 39° 角而 b 轴则沿纤维表面向外成放射状伸展, c 轴沿纤维轴线方向排列, 晶体增长过程中, 晶片发生扭转, 不同厚度的横晶扭转的角度也不同。但 Teishev 和 Marom^[127, 128] 却发现单纤/PE 体系结晶快速冷却没有横晶生成, 即使在化学处理和等离子处理后也无横晶生成。

2.3 PA 横晶

PA 横晶的报道也很多^[129, 143]。Cartledge 和 Baillie^[133] 研究发现冷却速率对横晶的生成有重要影响, 缓慢冷却时有横晶生成, 增加冷却速率, 横晶逐渐减少甚至不生成横晶。Clark 等^[136, 137] 研究发现 E-GF 和 HMCf 与 PA66 的混合体系有横晶生成, 而体系内加入聚乙烯基吡咯酮(PVP)对 PA 的结晶形态有重要影响: PVP 既可作为基体的稀释剂, 也可作为纤维的浸润剂, 对于 HMCf 体系, 当作为浸润剂使用时, PVP 会降低纤维表面的核密度, 从而阻碍了横晶的生成, 而当加入微量的 PVP 时, 它仅起稀释剂的作用, 体系仍有横晶生成, 但其尺寸变小, 因此界面区受 PVP 的含量和加入位置的影响; E-GF 体系中, PVP 作为纤维浸润剂使用体系结晶生成球晶而不是横晶, 当把 PVP 加入到基体中, 则在纤维周围生成横晶。Salehi-Mobarakeh 等^[138] 对 GF 进行表面处理, PA66 与纤维表面发生缩聚反应, 改变了纤维的表面特性, 生成横晶。Fakirov 等^[131, 135] 将 PET 和 PA12 混合挤出后冷拉, 真空退火, 形成 PET 微纤, PET 微纤起成核剂的作用, 诱导 PA12 横晶生成, 还使横晶分子链沿原分子链方向旋转 90° 再取向, 即垂直于 PET 分子链的方向, 也垂直于熔融前其取向方向, 这种由于重结晶和部分熔融引起的混合物组分分子链单轴取向是第一次报道。Klein 等^[139] 对 CF/PA 体系的横晶研究中也得到了横晶分子链取向的结果, 晶体不与纤维轴平行, 其 c 轴与纤维轴成一定的角度, 这种取向是晶体生长导致的取向分布, 几何因素如纤维间的距离, 基体中大量晶体的出现等限制了横晶厚度, 决定了取向平均分数。Yu 等^[142] 发现经过丙酮和化学处理的 Kevlar 纤维成核能力较强, 能诱导 PA6 和 PA11 形成横晶, 化学处理对横晶区的尺寸和晶体结构有影响, 使界面厚度增加, 对 PA6 的晶体结构没有影响, 而 PA11 晶体结构改变。He 等^[143] 研究了 PA66/Kevlar 129 纤维体系等温结晶, $100 \sim 220^\circ\text{C}$ 的结晶范围内体系均有横晶生成, 横晶层的厚度随结晶温度的升高增加, 但与纤维的几何特性无关。Incardona 等^[144, 145] 对 Du Pont 公司生产的一种均聚聚酰胺的横晶结构进行了研究, 聚合物在不同的温度下等温结晶, CF 能诱导聚合物生成横晶, 横晶层的厚度随时间线性增加, 240°C 结晶时生长速率具有最大值, $245 \sim 240^\circ\text{C}$ 范围内横晶和球晶的生长速率都迅速增加, 而在 $245 \sim 275^\circ\text{C}$ 的范围内生长速率较低且基本不变。

2.4 PEEK 横晶

CF 常常用于诱导 PEEK 横晶^[146~152], 另外芳纶纤维诱导 PEEK 横晶也有研究^[153]。Zhang 和 Zeng^[150] 研究发现结晶和熔化时间影响 PEEK 在 CF 表面的结晶速率, 提高结晶温度, 成核速率大大较低, 当熔化温度相当低时, 成核速率略有下降; 当 PEEK 在相当高的温度熔化后在 $280 \sim 315^\circ\text{C}$ 范围内结晶有横晶生成, 且只有当纤维表面成核不受影响或核的数目很大时才有横晶生成, 不同温度横晶生长速率均为线性, 且与基体中的球晶相似, 随结晶温度的升高而降低; 横晶的厚度也取决于结晶和熔化温度, PEEK 分子量小范围内的变化会影响生长速率, 不影响成核速率。他们^[151] 还发现与 CF/PEEK 相比, 横晶更容易在 CF/PEEK/PES C(酞酸聚醚醚砜)中生成, 即使在 CF/PEEK 无法形成横晶的条件下也能生成横晶, 横晶厚度随时间线性变化, 横晶的生长速率取决于 PES C 含量和结晶温度。

2.5 PPS 横晶

Auer 等^[154]、Desio 和 Rebenfeld^[155, 156] 均研究了 GF、CF、芳纶纤维与 PPS 复合体系的结晶情况, 前者研究了纤维增强 PPS 的结晶动力学, 发现芳纶纤维具有较高的成核能力, 使 PPS 在其表面大量成核, 周围有横晶产生, 芳纶纤维体系半结晶时间比 CF 和 GF 体系要短得多; 后者的研究中 GF 表面无横晶生成, 纤维增强的 PPS 比未增强时结晶速率变快, 结晶度偏低, 有横晶生成的体系结晶度与结晶温度是非线性的关系。Meretz 等^[157] 也通过单丝抽拔实验对 CF/PPS 体系的横晶进行了研究。

2.6 其它类型横晶

其它一些聚合物如间规聚丙烯 (sPP)^[6, 79]、PET^[158, 159]、聚己酸内酯 (PCL)^[160, 161]、聚对苯二甲酸丁二醇

酯(PBT)^[162]、液晶^[22,163-165]、聚碳酸酯(PC)^[166]、间规聚苯乙烯(sPS)^[167,168]、纤维素须纳米复合材料^[169,170]、聚三氟氯乙烯(PCTFE)等^[171]也可在适当条件下生成横晶结构。Wu等^[6,79]第一次报道了sPP横晶的生成,HMCF增强的sPP在静态条件下结晶时有横晶生成,而当CF表面被覆金刚砂或使用高韧性的CF时没有横晶生成。Sajkiewicz等^[139]研究了PET在常冷却速率下的非等温结晶,运用Ozawa模型对实验结果进行分析,发现该模型仅适用于冷却速率较低时的非等温结晶,当冷却速率超过20℃/min时,结晶速率比从模型计算的结果快,结晶初期和末期均背离了Ozawa模型,这是因为在结晶初期生成了横晶结构阻碍了球晶的生长,而结晶后期基体聚合物中球晶开始生长。Ishida和Bussi^[140]研究了超高模量PE纤维/PCL体系表面诱导结晶,PE纤维对于PCL熔体有较高的成核能力,纤维表面自由能微分函数值较低,形成规则的横晶生长前锋,他们认为传统的异相成核理论对于横晶不再适用,而诱导时间方法是研究横晶的有效方法,若纤维和聚合物熔体的诱导时间已知,则可控制界面形态,特别是可使复合材料全部生成横晶结构,由于纤维和基体的晶格较匹配,他们认为PE/PCL体系有取向附生结晶存在。Huang和Petermann^[122]研究了热塑性聚合物和液晶的等温结晶过程,为了获得较高的核密度他们采用以下两种方法:一是先将PEI聚合物试样在置于温度高于其熔点20~80℃的热台上,恒温一段时间后以一定冷却速率降温至结晶温度,然后将冷的纤维放入熔体中,从而纤维表面大量成核,可获得较大的横晶区;另一种方法是将纤维先放到聚合物中,然后再置于热台上,结晶过程中轻轻拖动纤维,纤维表面因应力诱导成核最终形成横晶结构。液晶PEI/CF体系可通过在结晶过程中拖动纤维的方法生成横晶。虽然PC是无定形热塑性速塑料,在一定条件下也可生成横晶结构,Wood等^[166]研究了PC/HMCF体系的等温结晶,当190℃结晶64h后纤维表面横晶层的厚度达到9μm,横晶层厚度随时间线性增加,只有结晶温度较高且结晶时间较长(106h)时才可观察到基体聚合物的结晶。Wang和Chen^[167]研究了sPS/HMCF表面诱导结晶,横晶的生长速率和球晶相同,横晶层的厚度随结晶温度的升高而增加,247~269℃范围内结晶,横晶尺寸达到5~13μm,他们发现CF在sPS基体中诱导横晶的能力比在iPP中强,认为是由于体系中组分的表面能的影响,其它一些纤维如PTFE、Kevlar49及酸处理的铜线等也可诱导sPP生成横晶^[168]。

3 横晶对复合材料界面和性能的影响

纤维增强复合材料的机械性能主要取决于以下三个因素:(1)纤维的强度和模量;(2)基体的强度和模量;(3)界面处纤维和基体应力传递的效率^[172]。这些因素一般由材料的微观结构如界面处横晶结构、基体的结晶度和球晶尺寸等决定,而这些微观结构又受到材料受热历程的影响。纤维和基体聚合物的界面粘合是影响材料界面性质最重要的因素,然而晶体相的性质对于复合材料的影响没有系统的研究,半晶聚合物中横晶的生成对于材料的机械性能也有明显影响,但是此类研究不多且存在较大的争议^[9-11],横晶是增加还是降低界面强度,进而对于热塑性复合材料的宏观特性有何影响至今尚不清楚^[73]。产生争议的原因可能是复合材料的体系和成型条件不同,从而基体形态、纤维周围的晶体结构、基体的剪切强度和基体/纤维的相互作用也有较大差异。横晶对纤维/基体界面的影响一般通过测试纤维与基体的相互作用和破坏形式进行研究,较常采用的微观力学实验方法有单丝抽拔^[46,70,104,157]、单丝破碎^[25,76,174]、微观取向实验、微剥离实验等^[136,161]。

大量的研究表明横晶的生成可以改善纤维和基体界面的粘合,改善界面应力传递,从而提高界面剪切强度^[175,182]。很多的学者也研究发现横晶可改善材料的宏观力学性能,如拉伸强度、冲击强度、弯曲强度等^[183-187],且对材料的电学性能也有影响^[126,129]。

Nielsen和Pyrz^[71]对CF/iPP体系结晶的研究表明,降低冷却速率生成的横晶增多,从而使界面最大剪切应力增大,进而使界面载荷转换的效率增加,传统的载荷转换机理是摩擦作用,而对于生成的横晶试样来说不单纯是摩擦的作用,可能是由于纤维表面成核的缘故。Nagae等^[11]研究了GF/iPP的横晶对界面剪切强度的影响,他们将已结晶试样粘到哑铃型的环氧树脂上进行破碎实验,发现经AMPP处理的GF/PP界面剪切强度由6MPa提高到24MPa,且弯曲强度和缺口冲击强度也有明显改善。Barber等^[9]沿Kevlar纤维轴向的垂直方向制缺口观察PP基复合体系横晶区的纵向破坏,横晶层裂纹生长速率沿纤维的轴向,

且厚的地方生长速率较大, 裂纹生长速率随横晶层厚度增加而下降, 横晶区破坏区域的长度与所施应力成线性关系, 破坏过程为缺口首先出现横向暗而细的微裂纹, 微裂纹发生变形, 并迅速合并成较大的暗区沿纤维长度方向扩展, 由于裂纹引发并没有发生横晶和基体的剥离, 因此并非传统的 Cook-Gordon 机理, 而是由于横晶层的各向异性导致的“树形”作用, 因而横晶层的破坏是局部变形, 而不是物理破坏或界面发生分离。Saujanya 和 Radhakrishnan^[43] 研究 PET 纤维增强 PP 复合体系, 发现材料的冲击强度和拉伸模量与纯的 PP 相比有显著的增加, 他们认为这与 PET 纤维具有高的长径比、横晶相的存在、纤维/基体间较好的结合力以及 PET 纤维在 PP 中的成核能力有关。Meretz 等^[157] 研究了 CF/PPS 体系横晶对界面粘合的影响, 包含 HMCF 和 HSCF 的试样经不同热处理后进行单丝抽拔实验, 横晶在界面引起脆性断裂, 表观剪切强度值较高, 含 HSCF 的试样结晶度较高时表现出韧性破坏行为且表观剪切强度较高。Nielsen 和 Pyrz^[57] 研究了 CF/PP 复合体系横晶对热应力的影响, 发现横晶的各向异性导致较高的轴向热膨胀因此使具有较高的残余热剪切应力。但 Marom 等^[140] 则认为横晶的各向异性使周围基体具有较高硬度, 减少了沿纤维方向的热膨胀, 从而减少了残余剪切应力。Jeng 和 Chen^[149] 研究了 CF/PEEK 复合体系的弯曲破坏机理, 认为横晶增强了界面粘合, 改变了材料弯曲破坏的途径, 他们通过三点弯曲实验发现破坏试样受压部分有多个薄而深的剪切裂纹, 破坏过程为首先出现压缩裂纹, 裂纹前峰产生应力集中, 最大剪切应力诱导了向上的剪切裂纹, 然后受拉端出现拉力裂纹, 与试样中心处的剪切裂纹相遇, 导致材料破坏。Zhang 等^[148] 研究了 CF/PEEK 体系, 发现横晶能改善拉伸硬度、强度、弹性模量和韧性, 加强了界面粘合, 有利于界面应力传递, 减少了应力集中和纤维末端的气穴, 材料变形机理由气穴转变为剪切过程, 材料发生明显的塑性变形, 吸收更多的能量, 导致复合物破坏的是内聚破坏, 而不是无横晶时发生的粘合破坏。

一些学者认为横晶的形成使材料界面强度降低^[9, 10, 46, 49, 53, 164, 188 ~ 190], 或对材料的力学性能有消极影响^[53, 91, 127, 190], 还有学者的研究发现横晶的生成对材料的界面特性和力学性能没有影响^[70, 161, 191]。Teishev 和 Marom^[127] 对 CF/PE 体系的研究发现, 无横晶存在时材料的界面剪切强度和横向弯曲强度比有横晶时大, 横晶虽然能改善界面粘合, 但对复合材料纵向的力学性能有不利影响, 拉伸强度和断裂应力降低了 50%, 横晶与横晶相连区域发生脆性断裂。

有些学者对横晶的力学性能进行了研究^[101, 140, 192 ~ 195]。Folkes 和 Hardwick^[194] 对 GF/PP 体系横晶形态的研究发现, 横晶区的模量高于基体, 横晶的破坏应力仅为 4%(相对于球晶 300%)。Kwei 等^[192] 和 Shanks^[195] 的研究也发现横晶区的杨氏模量比球晶区要高。Hata^[101] 研究了横晶的力学性能, 当 PP 横晶厚度超过 300 μ m, 横晶层被拉伸到 800%时变得不透明有细颈产生, 同时球晶最多能被拉伸到 30%, 最终发生脆性破坏。Tjong 等^[140] 通过动态力学热分析测试了尼龙 66/芳香尼龙纤维的横晶的力学性能, 发现材料的阻尼能降低了一半, 动态模量增加了一倍。

4 结束语

横晶是半晶聚合物复合材料中的一种特殊结构, 自横晶被发现以来, 一直都受到人们的广泛关注。虽然对于横晶的研究比较多, 但是横晶的形成和生长机理、影响因素以及横晶对材料微观界面特性和宏观力学性能的影响还没有被认识清楚, 还有待于进一步的深入研究。

研究横晶的手段多种多样, 但多数学者的研究中, 生成横晶的复合体系是单纤维/聚合物体系, 与实际使用的纤维增强复合材料相差甚远。也有学者开始对注射、模压成型条件下生成的横晶, 或者对一些通过聚合物微纤诱导的横晶进行研究, 这些都为进一步研究横晶提供了很好的思路。

参考文献:

- [1] Jenckel K, Teege E, Hinrichs W. Kolloid Z, 1952, 129: 19.
- [2] Misra A, Deopura B F L, Xavier S F, et al. Angew Makromol Chem, 1983, 113: 113.
- [3] Thomason J L, Vanrooyen A A. J Mater Sci, 1992, 27 (4): 889.
- [4] Quillin D T, Caulfield D F, Koutsky J A. J Appl Polym Sci, 1993, 50 (7): 1187.
- [5] Billon N, Magnet C., Haudin J M, et al. Colloid Polym Sci, 1994, 272 (6): 633.

- [6] Wu C M, Chen M, Karger-Kocsis J. Polym Bull, 1998, 41 (2): 239
- [7] Folkes MJ. In: Karger-Kocsis J. editor. Polypropylene structure, blends and composites, 3. London: Chapman & Hall, 1995.
- [8] Wang C, Hwang L M. J Polym Sci, Polym Phys, 1996, 34 (1): 47.
- [9] Folkes M J, Wong W K. Polymer, 1987, 28: 1309
- [10] Moon C K. J Appl Polym Sci, 1994, 54 (1): 73.
- [11] Nagae S, Otsuka Y, Nishid A M, et al. J Mater Sci Lett, 1995, 14 (17): 1234
- [12] Campbell D, Qayyum M M. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1980, 18: 83
- [13] Hobbs S H. Nature Phys Sci, 1971, 234: 12.
- [14] Thomason J L, Vanrooyen A A. J Mater Sci, 1992, 27 (4): 897
- [15] Beck H N, Ledbetter H D. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 2131.
- [16] Chen E J H, Hsiao B S. Polym Eng Sci, 1992, 32 (4): 280.
- [17] Gray D G. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1974, 12: 645.
- [18] Sukhanova T E, Lednick Y F, Urban J, et al. J Mater Sci, 1995, 30 (9): 2201.
- [19] Wang C, Liu C R. J Polym Sci, Polym Phys, 1998, 36 (8): 1361.
- [20] Schonhorn H, Ryan F W. J Polym Sci, 1968, 6: 231.
- [21] Keller A, Sawada S. Makromol Chem, 1964, 74: 190
- [22] Huang Y, Petermann J. J Appl Polym Sci, 1995, 55 (7): 981.
- [23] Joseph P V, Joseph K, Thomas S, et al. Compos. Part A-Appl S, 2003, 34 (3): 253
- [24] Wu C M, Chen M, Karger-Kocsis J. Polymer, 1999, 40 (15): 4195
- [25] Peron B, Lowe A, Baillie C. Compos Part A-Appl S, 1996, 27 (9): 839.
- [26] Varga J, Karger-Kocsis J. J Polym Sci, Polym Phys, 1996, 34 (4): 657.
- [27] Devaux E, Gerard J F, Bourgin P, et al. Compos Sci Technol, 1993, 48 (14): 199
- [28] Monasse B. J Mater Sci, 1992, 27 (22): 6047
- [29] Devaux E, Chabert B. Polym Commun, 1991, 32 (15): 464
- [30] Bushman A C, McHugh A J. J Polym Sci, Polym Phys, 1996, 34: 2393.
- [31] Wang C, Liu C R. Polymer, 1999, 40 (2): 289
- [32] Oliveira M J, Cramez M C. J Macromol Sci Phys, 2001, B40 (34): 457.
- [33] Fitchmun D R, Newman S. J Polym Sci, Part A-2: Polym Phys, 1970, 8: 1545
- [34] Lee Y C, Porter R S. Polym Eng Sci, 1986, 26: 633
- [35] Chatterjee A M, Price F P. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1975, 13: 2369.
- [36] Chatterjee A M, Price F P. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1975, 13: 2391.
- [37] Fraser G V, Keller A, Odell J A. J Appl Polym Sci, 1978, 22: 2979.
- [38] Kama M R, Chu E. Polym Eng Sci, 1983, 23: 27
- [39] Janeschitz-Kriegl H. Progr. Colloid Polym Sci, 1992, 87: 117.
- [40] Wagner H D, Lustiger A, Marzinsky C N, et al. Compos Sci Technol, 1993, 48 (14): 181.
- [41] Varga J, Karger-Kocsis J. Polymer, 1995, 36 (25): 4877.
- [42] Lopez Manchado M A, Arroyo M. Polymer, 1999, 40 (2): 487.
- [43] Saujanya C, Radhakrishnan S. Polymer, 2001, 42 (10): 4537.
- [44] Manchado M A L, Tone L, Kenny J M. J Appl Polym Sci, 2001, 81 (5): 1063
- [45] Amash A, Zugenmaier P. Polym Bull, 1998, 40 (2-3): 251.
- [46] Wang C, Hwang L M. J Polym Sci, Polym Phys, 1996, 34 (8): 1435.
- [47] Wittmann J C, Lotz B. Prog Polym Sci, 1990, 15: 909.
- [48] Cai Y Q, Petemann J, Wittich H. J Appl Polym Sci, 1997, 65 (1): 67.
- [49] Huson M G, McGill W J. J Polym Sci, Polym Phys, 1985, 23 (1): 121.
- [50] Dubouzy-Monnet F, Bas C, Alberola N D. J Macromol Sci Phys, 2002, B41 (4-6): 671
- [51] Campbell D, Qayyum M M. J Mater Sci, 1977, 12: 2427.
- [52] Burton R H, Folkes M J. Plast Rubb Proc Appl, 1983, 3: 129.
- [53] Peacock J A, Fife B, Nield E, Barlow C Y. in Composite Interfaces, Ishida H and Koenig J L, Eds., Elsevier, New York, 1986
- [54] Janeschitz-Kriegl H, Progr Colloid Polym Sci, 1992, 27: 889
- [55] Huson M G, McGill W J. J Polym Sci, Polym Chem, 1984, 22 (11): 3571.
- [56] Zafeiropoulos N E, Varelidis P C, Papaspyrides C D, et al. Compos, Part A-Appl S, 1999, 30 (7): 831
- [57] Nielsen A S, Pyrz R. J Mater Sci, 2003, 38 (3): 597

- [58] Kitayama T, Utsumi S, Hamada H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88 (13): 2875
- [59] Assouline E, Wachtel E, Grigull S, et al. *Macromolecules*, 2002, 35 (2): 403.
- [60] Assouline E, Grigull S, Marom G, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 2001, 39 (17): 2016
- [61] Manchado M A L, Tome L, Kenny J M. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81 (5): 1063
- [62] Loos J, Schimanski T, Hofman J, et al. *Polymer*, 2001, 42 (8): 3827.
- [63] Yan S, Petemann J. *J Polym Sci, Polym Phys*, 2000, 38 (1): 80.
- [64] Dean D M, Rebenfeld L, Register R A, et al. *J Mater Sci*, 1998, 33 (19): 4797.
- [65] Stern T, Wachtel E, Marom G. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1997, 35 (15): 2429.
- [66] Stern T, Marom G, Wachtel E. *Compos, Part A-Appl S*, 1997, 28 (5): 437
- [67] Lovinge A J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1983, 21: 97
- [68] Padden Jr J F, Keith H D. *J Appl Phys*, 1966, 37: 4013.
- [69] Barber A H, Wiesel E, Wagner H D. *Compos Sci Technol*, 2002, 62 (15): 1957.
- [70] Heppenstall Butler M, Bannister D J, Young R J. *Compos, Part A-Appl S*, 1996, 27 (9): 833.
- [71] Nielsen A S, Pyrz R. *Compos Interface*, 1999, 6 (5): 467
- [72] Amitay Sadosky E, Cohen S R, Wagner H D. *Appl Phys Lett*, 1999, 74 (20): 2966.
- [73] Vancso G J, Liu G, Karger-Kocsis J, et al. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275 (2): 181.
- [74] Burton R H, Day T M, Folkes M J. *Polym Commun*, 1984, 25: 361.
- [75] Wang C, Liu C R. *Polymer*, 1997, 38 (18): 4715
- [76] Wu C M, Chen M, Karger-Kocsis J. *Polymer*, 2001, 42 (1): 129
- [77] Avalos F, Lopez Manchado M A, Arroyo M. *Polymer*, 1998, 39 (24): 6173.
- [78] Arroyo N, Lopez Manchado M A, Avalos F. *Polymer*, 1997, 38 (22): 5587.
- [79] Zheng A, Wang H G, Zhu X S, et al. *Compos Interface*, 2002, 9 (4): 319.
- [80] Yue C Y, Cheung W L. *J Mater Sci*, 1991, 26 (4): 870.
- [81] Yue C Y, Cheung W L. *J Mater Sci Lett*, 1993, 12 (14): 1092.
- [82] Pegoretti A, Fidanza M, Migliaresi C, DiBenedetto A T. *Composites Pt A*, 1998, 29: 283.
- [83] Scott C, Ishida H, Maurer F H J. in: *Composite Interface*, Ishida H, Ed, Elsevier, New York, 1986, p177.
- [84] Scott C, Ishida H, Maurer F H J. *J Mater Sci*, 1987, 22: 3963
- [85] Scott C, Ishida H, Maurer F H J. *Rheol Acta*, 1988, 27: 273.
- [86] Varga J, Karger-Kocsis J. *Compos Sci Technol*, 1993, 48 (14): 191
- [87] Varga J, Karger-Kocsis J. *Polym Bull*, 1993, 30 (1): 105
- [88] Gray D G. *Polym Lett*, 1974, 12: 509.
- [89] Gassan J, Mildner I, Bledzki A K. *Compos Interface*, 2001, 8 (6): 443.
- [90] Mildner I, Bledzki A K. In: *Proceedings of the Second International Wood Nat Fiber Comp Symposium*, Kassel, Germany, 1999, p171.
- [91] Son S J, Lee Y M, Im S S. *J Mater Sci*, 2000, 35 (22): 5767.
- [92] Amash A, Zugenmaier P. *Polymer*, 2000, 41 (4): 1589
- [93] Quillin D T, Yin M P, Koutsky J A, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52 (5): 605.
- [94] Felix J M, Gatenholm P. *J Mater Sci*, 1994, 29 (11): 3043.
- [95] Zafeiropoulos N E, Baillie C A, Matthews F L. *Compos, Part A-Appl S*, 2001, 32 (34): 525
- [96] Sanadi A R, Caulfield D F. *Compos Interface*, 2000, 7 (1): 31
- [97] Mi Y L, Chen X Y, Guo Q P. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64 (7): 1267
- [98] Li H H, Jiang S D, Wang J J, et al. *Macromolecules*, 2003, 36 (8): 2802
- [99] Liu J Ch, Li H H, Duan Y X, et al. *Polymer*, 2003, 44: 5423.
- [100] Houshyar S, Shanks R A. *Macromol Mater Eng*, 2003, 288: 599
- [101] Hata T, Ohsaka K, Yamada T, et al. *J Adhesion*, 1994, 45 (1-4): 125.
- [102] Arroyo M, Zitzumbo R, Avalos F. *Polymer*, 2000, 41 (16): 6351-6359
- [103] Assouline E, Fulchiron R, Gerard J F, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1999, 37 (17): 2534.
- [104] Wu C M, Chen M, Karger-Kocsis J. *Polymer*, 2001, 42 (1): 199.
- [105] Dean D M, Register R A. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1998, 36: 2821.
- [106] Saujanya C, Radhakrishnan S. *Macromol Mater Eng*, 2001, 286 (1): 1.
- [107] Li Z M, Yang W, Yang M B, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 2004, 42: 374
- [108] Li Z M, Li L B, Yang M B, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 553
- [109] Ton That T M, Jungnickel B J. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74 (13): 3275.

- [110] Lin C W, Ding S Y, Hwang Y W. *J Mater Sci*, 2001, 36 (20): 4943
- [111] Lin C W, Lai YC, Liu S S. *J Ashes Sci Technol*, 2001, 15 (8): 929.
- [112] Naiki M, Fukui Y, Matsumura T, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79 (9): 1693.
- [113] Manchado M A L, Biagiotti J, Torre L, et al. *Polym Eng Sci*, 2000, 40 (10): 2194.
- [114] Assouline E, Pohl S, Fulchiron R, et al. *Polymer*, 2000, 41 (21): 7843
- [115] Vaisman L, Gonzalez M F, Marom G. *Polymer*, 2003, 44 (4): 1229.
- [116] Pegoretti A, Ashkar M, Migliaresi C, et al. *Compos Sci Technol*, 2000, 60 (8): 1181.
- [117] Zheng Q A, Peng M, Yi X S. *Mater Lett*, 1999, 40 (2): 91.
- [118] Von Lacroix F, Loos J, Schulte K. *Polymer*, 1999, 40 (4): 843.
- [119] He T B, Porter R S. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35 (7): 1945
- [120] Ishida H, Bussi P. *Macromolecules*, 1991, 24 (12): 3569
- [121] Flores A, Poeppel A, Riekel C, et al. *J Macromol Sci Phys*, 2001, B40 (5): 749
- [122] Stem T, Teishev A, Marom G. *Compos Sci Technol*, 1997, 57 (8): 1009.
- [123] Ajji A, Aitkadi A, Rodette A. *J Compos Mater*, 1992, 26 (1): 121.
- [124] Wend T U. *J Mater Sci*, 1991, 26 (12): 3154.
- [125] Friedrich K, Ueda E, Kamo H, et al. *J Mater Sci*, 2002, 37 (20): 4299.
- [126] Mironov V S, Park M, Choe C, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84 (11): 2040.
- [127] Teishev A, Marom G. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56 (8): 959.
- [128] Teishev A, Incardona S, Migliaresi C, et al. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50 (3): 503
- [129] Ryabov Y E, Nuriel H, Marom G, et al. *J Polym Sci, Polym Phys*, 2003, 41 (3): 217
- [130] Cartledge H C Y, Baillie C A. *J Mater Sci*, 2002, 37 (14): 3005.
- [131] Fakirov S, Stribeck N, Apostolov A A, et al. *J Macromol Sci Phys*, 2001, B40 (5): 935
- [132] Nuriel H, Kozlovich N, Feldman Y, et al. *Compos, Part A-Appl S*, 2000, 31 (1): 69.
- [133] Cartledge H C Y, Baillie C A. *J Mater Sci*, 1999, 34 (20): 5099.
- [134] Nuriel H, Klein N, Marom G. *Compos Sci Technol*, 1999, 59 (11): 1685.
- [135] Sapoundjewa D, Denchev Z, Evstatiev M, et al. *J Mater Sci*, 1999, 34 (13): 3063.
- [136] Clark R L, Kander R G, Sauer B B. *Compos, Part A-Appl S*, 1999, 30 (1): 27
- [137] Clark R L, Craven M D, Kander R G. *Compos, Part A-Appl S*, 1999, 30 (1): 37.
- [138] Saleh Mobarakkeh H, Brisson J, Aitkadi A. *J Mater Sci*, 1997, 32 (5): 1297.
- [139] Klein N, Marom G, Wachtel E. *Polymer*, 1996, 37 (24): 5493
- [140] Klein N, Marom G, Pegoretti A, et al. *Composites*, 1995, 26 (10): 707.
- [141] Shiao M L, Nair S V, Garrett P D, et al. *J Mater Sci*, 1994, 29 (7): 1973.
- [142] Yu Z, Aitkadi A, Brisson J. *Polym Eng Sci*, 1991, 31 (16): 1228.
- [143] He C C, Dong X, Zhang X Q, et al. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 2980
- [144] Incardona S D, Dimaggio R, Fambri L, et al. *J Mater Sci*, 1993, 28 (18): 4983
- [145] Incardona S, Migliaresi C, Wagner H D, et al. *Compos Sci Technol*, 1993, 47 (1): 43.
- [146] Jeng C C, Chen M. *Compos Sci Technol*, 2000, 60 (9): 1863
- [147] Li T Q, Zhang M Q, Zeng H M. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18 (22): 1861.
- [148] Zhang M Q, Xu J R, Zhang Z Y, et al. *Polymer*, 1996, 37 (23): 5151.
- [149] Tregub A, Harel H, Marom G, et al. *Compos Sci Technol*, 1993, 48 (14): 185.
- [150] Zhang Z Y, Zeng H M. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48 (11): 1987.
- [151] Zhang Z Y, Zeng H M. *Eur Polym J*, 1993, 29 (12): 1647
- [152] Wang W, Qi Z N, Jeronimidis G. *J Mater Sci*, 1991, 26 (21): 5915
- [153] Korbakov N, Harel H, Feldman Y, et al. *Macromol Chem Physic*, 2002, 203 (16): 2267
- [154] Auer C, Kalinka G, Krause T, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51 (3): 407
- [155] Desio G P, Rebenfeld L. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45 (11): 2005.
- [156] Desio G P, Rebenfeld L. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44 (11): 1989.
- [157] Meretz S, Auersch W, Marotzke C, et al. *Compos Sci Technol*, 1993, 48 (14): 285.
- [158] Reinsch V E, Rebenfeld L. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59 (12): 1929.
- [159] Sajkiewicz P, Campaneto L, Wasiak A. *Polymer*, 2001, 42 (12): 5365.
- [160] Ishida H, Bussi P. *J Mater Sci*, 1991, 26 (23): 6373
- [161] Gati A, Wagner H D. *Macromolecules*, 1997, 30 (13): 3933.

- [162] Vendramini J, Mele P, Merle G, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 77 (11): 2513
- [163] Huang Y, Petemann J. Polym Bull, 1996, 36 (4): 517
- [164] Tjong S C, Chen S X, Li R K Y. J Appl Polym Sci, 1997, 64 (4): 707.
- [165] Evans K E, Alderson A. Adv Mater, 2000, 12 (9): 617
- [166] Wood J R, Wagner H D, Marom G. J Mater Sci Lett, 1995, 14 (22): 1613.
- [167] Wang C, Chen C C. Polym Bull, 1999, 43 (4-5): 433
- [168] Huang J, Marand H. Macromolecules, 1997, 30: 1069.
- [169] Dufresne A, Kellerhals M B, Witholt B. Macromolecules, 1999, 32 (22): 7396
- [170] Angles M N, Dufresne A. Macromolecules, 2000, 33 (22): 8344
- [171] Love B J, Cheny K, Longhenry J L, et al. J Mater Sci Lett, 1998, 17 (19): 1681.
- [172] Siello S, Kenny J, Nicolais. J Mater Sci, 1990, 25: 3493.
- [173] Cartledge H C Y, Baillie C A. J Mater Sci, 1999, 34 (20): 5113.
- [174] Wagner H D, Naim J A. Compos Sci Technol, 1997, 57 (9-10): 1289.
- [175] Lee S G, Kang T J. Polym Bull, 1998, 40 (1): 95.
- [176] Lustiger A. Polym. Composite, 1992, 13 (5): 408
- [177] Mader E, Pisanova E. Macromol Symp, 2001, 163: 189.
- [178] Chen E J H, Hsiao B S. Polym Eng Sci, 1992, 32: 66.
- [179] Hsiao B S, Chen E J. Controlled Interphases in Composite Materials; Ishida H. Ed.; Elsevier Sci. New York, 1990, p613.
- [180] Cho K, Kim D, Yoon S, Macromolecules, 2003, 36 (20): 7652
- [181] Jay F, Haudin J M, Monasse B. J Mater Sci, 1999, 34 (9): 2089.
- [182] 见参考文献 11, 16, 43, 71, 76, 79, 92, 94, 95, 104, 121, 136, 145, 148, 157, 166
- [183] Amitay Sadosky E, Cohen S R, Wagner H D. Macromolecules, 2001, 34 (5): 1252
- [184] Gao S L, Mader E. Compos, Part A Appl S, 2002, 33 (4): 559.
- [185] Klein N, Marom G. Composites, 1994, 25 (7): 706
- [186] Ye L, Scheuring T, Friedrich K. J Mater Sci, 1995, 30: 476.
- [187] 见参考文献 11, 43, 45, 57, 58, 69, 71, 79, 92, 102, 126, 136-138, 140, 145, 146, 148, 149, 157, 173
- [188] Xavier S F, Shama Y N. Angew Makromol Chem, 1984, 127: 145
- [189] Yue C Y, Cheung W L. J Mater Sci, 1992, 27: 3181.
- [190] Gaur U, Desio G, Miller B. Ape Antec Technol. Pap, 1989, 135: 1513.
- [191] Devaux E, Caze C. J Aahes Sci Technol, 2000, 14 (7): 965
- [192] Kwei T K, Schonhom H, Frisch H L. J Appl Phys, 1967, 38: 2512
- [193] Matsuoka S, Daane J H, Bair H E, Kwei T K. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1968, 6: 87.
- [194] Folkes M J, Hardwick S T. J Mater Sci Lett, 1987, 6 (6): 656
- [195] Shanks R A. Polym Polym Compos, 1997, 5 (8): 541.

Advance in the Study of Transcrystallinity in Semi-crystalline Polymer Composites

QUAN Hui, LI Zhong ming^{*}, YANG Ming bo^{*}, HUANG Rui

(College of Polymer Science and Engineering, the State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In semi-crystalline polymer composites, when heterogeneous nucleation occurs with sufficiently high density along the interphase region, the resulting crystal growth is restricted to the lateral direction, so that a columnar layer develops around the fiber, known as transcrystallinity (TC) or transcrystalline layers (TCL). The advance in the study of TCL in some fiber reinforced semi-crystalline polymer composites is reviewed in the present paper. It includes the formation and growth mechanisms of TCL, and the influences of TCL on the interfaces of fiber/polymer and properties of composites.

Key words: Transcrystallinity; Semi-crystalline polymer composites; Fiber