

原位成纤复合材料进展

郁 锋, 卢秀萍

(天津轻工业学院化学工程系, 天津 300222)

摘要:从流变性、界面张力、相容性及加工因素等方面对原位复合材料进行了讨论。并综述了近几年出现的三类新型原位成纤复合材料。

关键词:原位复合材料; 热致液晶聚合物; 双基体原位混杂材料; 原位混杂增强材料; 热塑性树脂成纤

通过聚合物改性方法以达到所需要的应用要求一直得到人们的广泛关注。在各种改性方法中, 聚合物共混增强是重要的方法之一。而在制备高性能的工程塑料方面, 纤维增强是一种非常普遍的改性方法, 近年来, 一种微化纤维增强材料成为人们研究的热点。这种材料是在加工过程中就地形成微纤增强相而得到的复合材料, 称为原位复合材料^[1]。这种材料一般是指热致液晶聚合物(TLCP)与热塑性树脂(TP)共混复合材料。该增强方式所得到的材料力学性能与宏观纤维增强材料相近, 但克服了传统纤维增强所存在的加工困难、能耗大、设备易磨损、纤维难以均匀分布且易断裂等缺点, 在理论和应用上都具有重要意义。

基于弥补单一基体本身性能不足的需要, 有人^[2]开始对双基体原位混杂材料进行研究。同时, 为了进一步提高材料的力学性能, 有的研究者^[3,4]提出了原位混杂增强技术, 由两个增强相通过混杂效应提高材料的性能。由于 TLCP 价格昂贵且商品化产品少, 其应用受到了一定的限制, 因此, 又开始对热塑性树脂原位成纤复合材料进行研究^[5~7], 期望能降低成本, 扩展应用领域。

1 原位成纤复合材料

原位复合材料通常指 TLCP 与热塑性塑料的复合材料。TLCP 最大的优点就是大降低了体系的粘度, 在 TLCP 原位复合材料中由于成纤的分散相中界面产生滑移, 润滑了熔体^[8], 而且纤维易沉积于管壁, 减少了基体与管壁的摩擦, 因此降低了共混物的粘度, 提高了加工性能(如表 1)。有的研究者^[9]甚至发现在某些体系中共混物的粘度低于 TLCP 本身的粘度(如图 1)

成纤与相容性对原位复合材料来说是增强的两个关键性因素。影响成纤的因素有很多, 如

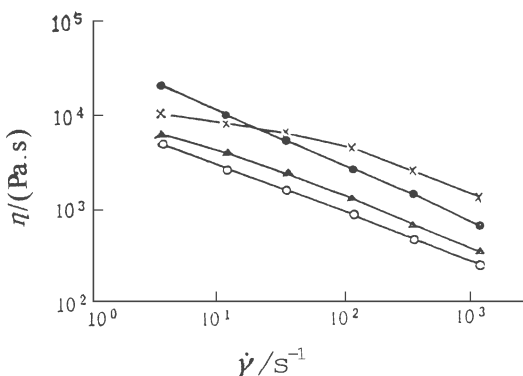


图 1 PES/TLCP 共混物的粘度曲线
PES/TLCP: × 100/0; ▲ 90/10; ○ 70/30; ● 0/100

作者简介:郁锋(1976 年一), 1995 年考入合肥工业大学高分子材料科学与工程系学习, 曾参与春兰空调防结露水性涂料的研究。1999 年进入天津轻工业学院材料加工专业就读硕士研究生。现主要从事液晶及功能高分子材料方面的研究。

共混物组成、粘性力、界面张力、加工因素等。其中,界面张力对整个工艺过程都存在着很大的影响。

表 1 加入 TLCP 对聚合物基体加工性能的影响^[1]

	加工温度/℃	挤出扭矩/Nm	挤出压力/MPa	注射压力/MPa
PES	350	79	5.5	110
TLCP/PES	350	30	2.1	55
PAr	300	11	4.5	—
TLCP/PAr	300	5	0.7	—
PTFVC	300	64	8.6	—
TLCP/PTFVC	300	15	0.7	—

PES—聚醚砜;PAr—聚苯;PTFVC—聚偏氟氯乙烯。

1.1 界面张力

界面张力是控制共混聚合物成纤和相容性的重要参数。在分散过程中界面张力影响着液滴的破裂和凝聚并决定了分散相的相尺寸^[10]。在原位成纤过程中,界面张力是决定在熔融态中微纤形态稳定的重要因素,大的界面张力会使微纤快速破裂并往往伴随产生皮芯结构^[11](如图 2)。另外界面张力也决定了相间的相互作用,小的界面张力能导致相界扩散而增加界面粘结,从而提高材料的性能。因此测定界面张力对于加工参数和组分的选择有重要影响。

Tjahjadi 等^[12]用纤维回缩法来测定界面张力。这种方法主要是通过利用界面张力与伸长液滴的收缩时间及收缩长度所具有的特定关系来测定的。他通过一个多项式来描述收缩纤维的长度:

$$\frac{L(\tilde{t})}{r_0} = \sum_{n=0}^4 K_n(p) t^n$$

(1)

$t=t/t_c$ 为无因子时间;
 t_c 为界面张力作用的特征时间;
 a_0 是指在 $t=0(m)$ 时碎片的半径;
 $L(\tilde{t})$ 是在 $\tilde{t}(m)$ 时碎片长度的一半;
 r_0 为液滴的平衡半径。

从(1)式中可得到无因子时间差 $\Delta \tilde{t}$, 根据(2)式可测得界面张力。

$$V = a_0 \eta_c \Delta \tilde{t} / \Delta t$$

(2)

式中 η_c 为界面张力。

Greabling 等^[13,14]用动态剪切流变法测界面张力。该方法是当一种不相容的液滴与基体的共混体系处于剪切振荡下,由于分散的变形液滴表面在低频下会产生松弛,因而会导致弹性的增加。通过测定其复合模量,根据由 Palierne 模型^[15]导出的公式得到界面张力的值。Machiels 等^[16]研究 TLCP/PS 体系的界面张力时表明该法很有效。



图 2 在 310℃ 时 PES 基体中 Vectra A900 纤维破裂过程的电镜照片
开始长度为 10.14m; 从上到下 t 为: 0, 15, 42, 53, 72, 101, 155(s)^[16]

另有些研究者^[17~19]用纤维断裂法估算原位成纤体系的界面张力,发现数据非常准确。

1.2 加工因素

1.2.1 拉伸比与剪切速率 一般认为拉伸作用增大可以增强基体对分散相的粘性力作用,促进分散相的定向与成纤状况,从而提高复合材料的强度和模量^[20]。有作者^[21]发现拉伸作用能提高两相的相容性以增加界面粘结。但另有作者^[22]却发现拉伸场的作用效果并不好(如图3),这可能是纤维的松弛时间较短且实际被拉伸时间也缩短的缘故。因此,在施加拉伸力时,应注意到共混物中纤维松弛时间和实际拉伸时间的影响。当口模与冷却设备距离较近,而拉伸速率又较快时,这会使共混物停留在口模与冷却设备间的未凝固段的时间缩短,从而使共混物纤维的实际拉伸时间减少,这就导致了拉伸作用的影响降低;而如果使纤维的实际拉伸时间延长,则纤维松弛的时间变长,也会影响拉伸的效果。对于不同的体系,松弛时间也不同,因而拉伸速率也应作出变化。

剪切速率的影响较为复杂。一般聚合物都具有剪切变稀特性,剪切速率越高,粘度下降越大,利于加工。剪切速率的增加也能使分子链取向,促进了成纤,从而提高材料性能。Kurokawa等^[22]通过设计四种不同的模头研究剪切速率和拉伸作用对材料性能的影响(见图3),结果发现剪切速率太高会导致材料性能的下降,可能有两种原因。

(1)产生了皮芯结构^[23];

(2)剪切速率过高,使共混物温度升高,超出了TLCP的最佳成纤条件。

因此,剪切的速率要适中,过高过低都会降低材料的性能。

1.2.2 加工温度 王惠民等^[24]研究发现加工

温度如果低于TLCP的软化点,则无法得到长径比大的纤维;而如果超过基体的分解温度,则会产生气孔,使材料产生缺陷,降低了材料的性能。考虑到能耗因素,因此一般都采用稍高于TLCP熔点的加工温度。

1.3 相容性

TLCP与热塑性树脂通常是不相容的,它能促使成纤,但由于它们组成的两相之间粘结差,不能将所受到的载荷有效地从基体传递给TLCP微纤^[1],反而使内部造成缺陷,界面易剥离,材料的强度下降^[25]。因此提高体系界面的相容性是增加原位复合材料性能的关键因素。

增加相容性一般有五种方法:(1)在LCP的主链上引入一个长的柔性间隔基^[26,27];(2)在LCP主链上引入嵌段^[28,29];(3)在LCP上引入具有基体聚合物相同化学结构的基团^[30,31];(4)反应性挤出,如酯交换反应^[32,33,45];(5)加入含有功能基团的第三组分,如接枝,嵌段聚合物等^[34~37]。

现在一般都采用加入第三组分的方法,其中较多地是采用接枝聚合物。就增容效果而言,一般认为嵌段要优于接枝^[38],二嵌段要优于三嵌段^[39]。最近,Weiss等^[40]通过加入离聚物,使共混体系取得良好的增容效果。但也有研究^[22]表明离聚物的增容效果并不明显,这可能是由于该体系极性较弱,无法与离聚物中的离子基团产生强的相互作用所致。因此,虽然同一离聚物可增容几个共混体系,但却只能局限于极性体系。另外,反应性增容能提供较好的增容作用,但容易导致成纤困难。

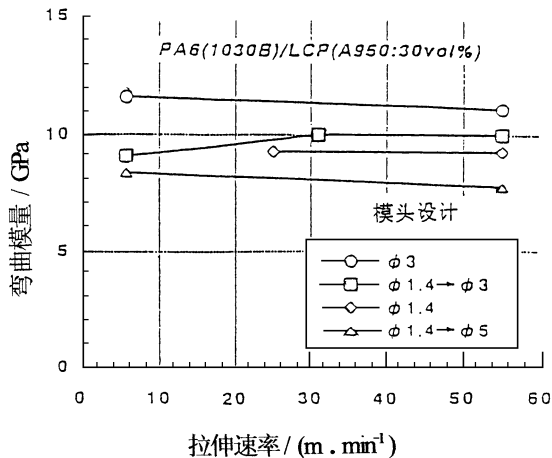


图3 在挤出时剪切速率和拉伸速率对弯曲模量的影响

因而,成纤与界面相容是两个相互矛盾的方面,所以如何找到界面粘结和成纤的最佳点是一个值得探讨的问题。Bruggeman 等^[41]较好地处理了这一关系。最近,还发现相容剂的加入方式对相容性和成纤也有很大的影响^[42],相容剂分多次加入能较好地处理成纤与增容的关系。

2 双基体原位混杂材料

最近发现通过两种基体的混合,可以优势互补,并能与 LCP 增强相结合而得到具有更好的力学性能的材料(如表 2)。Tjong 等^[43]研究聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)/LCP 三元复合体系发现,PC 与 PBT 共混继承了 PC 的热稳定性好的特点,同时当 LCP 量 $\leq 10\%$ 时材料的热稳定性、存储模量的值及硬度和韧性随 LCP 量的增加而增加。Xu 等^[44]最近对 PC/PBT/LCP 三元复合体系研究表明,PC 与 PBT 共混不仅继承了两者的优点,而且 PBT 的加入促进了 LCP 的成纤,增强了 LCP 与 PC 的粘结,提高了材料的性能。Mutsumasa 等^[45]对聚对萘二甲酸二乙酯(PEN)/聚对苯二甲酸二乙酯(PET)/LCP 体系进行研究表明,LCP 与 PEN 的加入能较好的提高材料的性能,由于 PEN 中的萘环的刚性高于 PET 中的苯环,所以 PEN 的加入可得到更高的力学性能。同时 PEN 加入后,三种组分相互进行酯交换提高了界面粘结,较好地提高了 LCP/PET 体系的性能。Bretas 和 Baird^[2]曾经研究聚醚酰亚胺(PEI)/聚醚醚酮(PEEK)/LCP 相混体系的相容性和力学性能发现,PEI 和 PEEK 在三元共混体系中是互容的,且随着 PET 或 PEEK 的含量增加,最大拉伸强度提高了,其模量则随着 LCP 的含量增加而增加。

对于三元混杂体系,现在研究得还较少,而且仅局限于互容或部分互容的基体。应该说在二元原位混合体系中加入第二基体,或者降低成本,或者提高界面粘结,或者促进 LCP 成纤,都极好地提高了材料的性能。因此,这无论对理论还是对应用都是有益的。

3 原位混杂增强材料

最近,何嘉松等^[3,46,47]提出了原位混杂增强材料这一新技术。该技术通过宏观纤维与微观纤维在两个数量级上的混杂增强,通过混杂效应,使增强相的不同性质得以相互补充,因而较好的提高了材料的性能和加工性(如表 3)。Baird 等^[48]通过对玻纤(GF)/PET/LCP 体系的研究,发现玻纤的加入能降低由于 LCP 成纤产生的各向异性。

由于宏观纤维的加入,使共混体系的加工粘度增大,成纤机理更趋复杂,因此,原位混杂增强材料虽然取得了一定的进展,但还远远不够。

表 2 三元原位混杂材料的力学性能 ^[44,45]			表 3 原位混杂材料的力学性能 ^[47,48]		
	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa		拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa
LCP/PET(30/70)	210	8.7	PP1330	33.4	0.64
LCP/PET(50/50)	320	12.2	TLCP/PP(5/100)	35.4	0.624
LCP/PEN/PET(30/35/35)	235	9.9	GF/PP(30/70)	44.6	1.28
LCP/PEN/PET(50/25/25)	395	14.0	TLCP/GF/PP(5/30/70)	51.3	1.59
LCP/PC(30/70)	86	6.2	PES	96.0	0.93
LCP/PC(50/50)	100	10.7	TLCP/PES(5/95)	—	—
LCP/PBT/PC(30/35/35)	96	7.8	CF/PES(5/95)	113.1	1.4
LCP/PBT/PC(50/25/25)	104	11.8	CF/TLCP/PES(5/5/95)	123.8	1.6

4 TP 原位成纤复合材料

TLCF 由于其良好的成纤效果及机械、加工性能而广泛应用于原位增强材料。近几年来,一些研究者^[5~7,49]发现,如果符合如下原则,一些廉价的非液晶高聚物(如尼龙 6、聚甲醛、超高分子量聚乙烯等)也能就地成纤,起到卓越的改性效果。

- (1)增强相与连续相具有有限的相容性;
- (2)增强相与连续相有较高的熔体粘度差, $\eta_d/\eta_m > 1$ (η_d 为增强相的粘度, η_m 为连续相粘度);
- (3)两相共混时须存在较强的剪切拉伸流动场,成型时要采取淬冷工艺;
- (4)增强相熔点要高于基体熔点,二次加工时使温度介于两相熔点之间。

4.1 松弛时间与淬冷工艺

由于热塑性树脂纤维较易松弛,一般认为共混物挤出后须在松弛时间内采取淬冷工艺,以保持其纤维形态^[5]。因此,纤维松弛时间对于工艺设计有重要影响。根据 Graebing 等^[50]给出的公式(3)来估算松弛时间:

$$\tau = \eta_m R^4 \gamma (19\lambda + 16)(2\lambda + 3) - 2\Phi(\lambda - 1) / [\lambda 10(\lambda + 1) - 2\Phi(5\lambda + 2)] \quad (3)$$

$\lambda = \eta_d/\eta_m$ 为粘度比; R 为液滴的平均半径; γ 为界面张力; Φ 为分散相的体积分数。

根据松弛时间就可以选择不同的冷却方式。杨军等^[49]研究发现冷水中冷却的多种配比的 PP/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)原位复合材料各种力学性能比在空气中冷却明显提高(如图 4、5)。而黎学东等^[51]研究尼龙 6(PA6)/PP 体系发现先在空气中冷却 30s 然后再在冷水中冷却可得到更大的长径比的纤维。这主要是由于 PA6 的松弛时间较长的缘故。

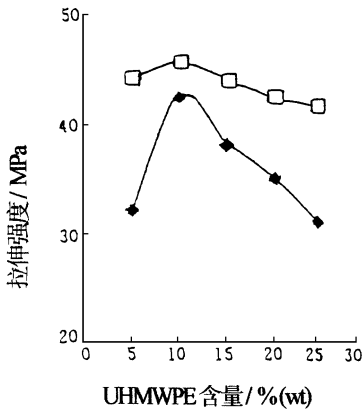


图 4 冷却方式对材料拉伸强度的影响
◆—空气中冷却; □—冷水中冷却

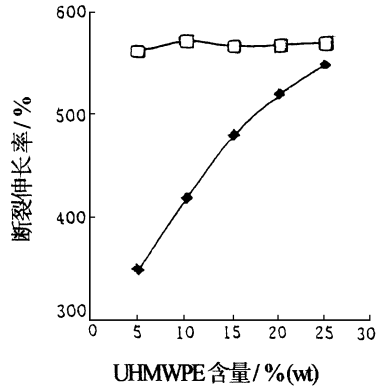


图 5 冷却方式对材料断裂伸长率的影响
◆—空气中冷却; □—冷水中冷却

4.2 增韧作用

黎学东等^[52]研究发现 PA6/PP 原位成纤复合体系中 PA6 成纤对 PP 起很大的增韧作用(如表 4)。他们认为在微纤含量低、数目少时,裂纹引发能占主要地位,因此材料宏观表现为冲击强度降低,当微纤达到一定含量,微纤的存在提高裂纹增长能的作用比其降低引发能的作用更强时,冲击强度开始得到极大地提高。何嘉松等^[47]也曾发现微纤阻断裂纹增长的机理。

当然,由于热塑性树脂具有分子链较柔软,且纤维易松弛的缺点,因而对热塑性树脂原位成纤

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

理论和加工应用方面提出了更高的要求。现在对这方面的研究还刚起步。由于热塑性树脂成纤较困难,对于成纤和相容性的关系较难把握,因此现在的研究对材料的增强效果甚微。如何能够通过一定方法既保持了微纤形态,又能促进界面粘结,既能增韧又能增强,这将是以后的研究方向。

表 4 PP/PA6 复合材料力学性能

PP/PA6(质量比)	$I_n/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	PP/PA6(质量比)	$I_n/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	PP/PA6(质量比)	$I_n/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
1#PP/PA6		3#PP/PA6		4#PP/PA6	
100/0	4.59	100/0	4.34	100/0	5.13
95/5	4.26	95/5	3.48	95/5	4.43
90/10	5.57	—	—	—	—
85/15	6.51	85/15	5.93	85/15	7.07
70/30	6.98	70/30	10.17	70/30	8.09

1# 熔融指数为 7.6g/10min,3# 熔融指数为 16.6g/10min,4# 熔融指数为 13g/10min, I_n 为缺口冲击强度(notched impact strength)

结语

随着理论与实践的进展,复合材料正由宏观增强向微观增强发展。原位复合材料作为一种微纤增强材料日益受到人们的关注。如果能够适当的处理好成纤与界面粘结的关系,并降低其成本,相信原位成纤复合材料必将被广泛的应用于日常生活和航空、航天工业中。

参考文献:

[1] Kiss G·Polym Eng Sci,1987,27,410.

[2] Bretes R E S,Baird D G·Polymer,1992,33,5233.

[3] 何嘉松,张洪志·中国专利,96104860.3.

[4] 何嘉松·高分子通报,1997,4,197.

[5] 黎学东,陈鸣才,黄玉惠,丛广民·复合材料学报,1998(2),57.

[6] Chen·J·C,Hanison I R·Polym Eng Sci,1998,38,371.

[7] 黎学东,陈鸣才,黄玉惠,丛广民·高分子通报,1998,1,26.

[8] Zhang P,Kyu T,White J L·Polym Eng Sci,1988,28,1095.

[9] 益小苏,赵高明,王惠民·高分子学报,1995,1,109.

[10] 何嘉松,张洪志 等·高分子学报,1994,3,342.

[11] Van Oene H J·Coll Inter Sci,1972,40,448.

[12] Tjahjahi M,Ottino J M,Stone H A·AICHE J,1984,40,385.

[13] Graeb ling D,Muller R·Colloids and Surface,1991,55,89.

[14] Graeb ling D,Benkira A,Gallot Y,Muller R·Eur Polym J,1994,330,301.

[15] Palierne J F·Rheol Acta,1990,29,204.

[16] Machiels A G C,Busser R J,et al·Polym Eng Sci,1998,38,1536.

[17] Machiels A G C,Busser R J,et al·Polym Eng Sci,1997,37,1512.

[18] Lusiani A,Champagne M F,et al·Polymer Networks Blends,1996,6,51.

[19] Elemans R H M,Janssen J M H·J Rheol,1990,34,1311.

[20] Lin Q H Yee A F·Polymer,1994,35,3463.

[21] 黎学东,陈鸣才,黄玉惠,丛广民·高分子材料科学与工程,1999,15(4),78.

[22] Kurokawa M,Nagai S·Polym Eng Sci,1999,39,872.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [23] 王惠民, 益小苏 等 · 高分子学报, 1993, 5, 629.
- [24] 王惠民, 益小苏 · 高分子学报, 1993, 6, 749.
- [25] Baird D G, Datta A · Pct Int Appl, WO, 92, 18568.
- [26] Shin B Y, Chung I · J Polym Eng Sci, 1990, 30, 13.
- [27] Shin B Y, Chung I · J Polym Eng Sci, 1990, 30, 22.
- [28] Joslin S, Jackson W, Farris R · J Appl Polym Sci, 1994, 54, 289.
- [29] Joslin S, Giesa R, Farris R · Polymer, 1995, 35, 4303.
- [30] Kim B C, Hong S M, Hwang S S, et al · Polym Eng Sci, 1996, 36, 574.
- [31] Hong S M, Kim B C · Polym Eng Sci, 1994, 34, 1605.
- [32] Seo Y, Hong S M, et al · Polymer, 1995, 36, 515.
- [33] Kim S H, Hong S M, et al · J Appl Polym Sci, 1999, 74, 2448.
- [34] Snavarop B L, Jareerat S, et al · Polym Eng Sci, 1999, 39, 312.
- [35] Seo Y S, Kim K U · Polym Eng Sci, 1998, 18, 596.
- [36] Datta A, Chen H H, Baird D G · Polymer, 1993, 34, 759.
- [37] 张海良, 张雪飞, 王霞瑜 · 高分子学报, 1998, 6, 364.
- [38] 吴培熙, 张留城 · 聚合物共混改性 · 北京: 中国轻工业出版社, 1996, 162.
- [39] Paul D R · Polymer Blends, 1978, 2, 37.
- [40] Dutta D, Weiss R A, He J S (何嘉松) · Polymer, 1996, 37, 429.
- [41] Bruggeman A, Tinnemans A H A · J Appl Polym Sci, 1999, 71, 1107.
- [42] 黎学东, 陈鸣才, 黄玉惠, 丛广民 · 高分子学报, 1998(1), 109.
- [43] Tjong S C, Meng Y Z · J Appl Polym Sci, 1999, 74, 1827.
- [44] Xu Q, Chung I J · Polym Eng Sci, 1996, 36, 769.
- [45] Mutsumasa K, Akhtar S · Polym Eng Sci, 1999, 39, 1480.
- [46] 何嘉松, 张洪志, 等 · 高分子学报, 1993(1), 115.
- [47] 张洪志, 王育立, 何嘉松 · 高分子学报, 1997(3), 376.
- [48] Bafna S S, De Sorza J P · Polym Eng Sci, 1993, 33, 808.
- [49] 杨军, 王迪珍, 王可信, 等 · 中国塑料, 1999, 13(11), 34.
- [50] Graebing D, Muller R, Paliene J F · Macromolecules, 1993, 26, 320.
- [51] Li X D (黎学东), Chen M C (陈鸣才), et al · Polym Eng Sci, 1999, 39, 881.
- [52] 黎学东, 陈鸣才, 黄玉惠, 丛广民 · 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6), 120.

Development of In-situ Composite

YU Feng, LU Xiu-ping

(*Department of Chemical Engineering, Tianjin Institute of Light Industry, Tianjin, 300222*)

Abstract: The in-situ composite on the aspect of rheological properties, interfacial tension, process and compatibility is discussed in this paper. The studies on three new types of in-situ composite in recent years are reviewed.

Key words: In-situ composite; Thermotropic liquid crystalline polymer; In-situ hybrid composite with two matrixes; In-situ hybrid composite; Thermoplast fibrillation