

综 述

聚合物共混物的原位成纤复合

黎学东 陈鸣才* 黄玉惠 丛广民

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

提要 综述了近年来原位成纤复合材料的研究成果, 简要论述了原位成纤机理, 介绍了原位复合材料的流变性能、力学性能、形态及形态分布、结晶熔融行为以及影响形态、性能的因素。

关键词 原位复合材料, 成纤, 聚合物共混物

以热塑性树脂为基体的复合材料已经得到了非常广泛的应用, 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, 所用的主要是玻璃纤维、碳纤维、Kevlar 等无机或有机的宏观纤维, 这些纤维填充到树脂基体中能起到明显的增强效果, 但会使复合材料的加工粘度急剧增大, 同时也增加了对加工机械的磨损。近年来, 一种被称作原位复合的增强方式引起人们的注意, 这种复合方式是指增强纤维在加工过程中就地形成, 由此所得的材料就称为原位复合材料(*in-situ composite*)^[1]。这种复合方法与宏观纤维增强方式中增强剂在加工前就以纤维形态存在的方法不同, 它是通过对聚合物共混熔体进行挤塑、注塑等加工手段促使形成分散相的组分在基体中就地形成比宏观纤维直径细得多的微纤来实现的。这种方法能通过连续相组分与纤维界面的润滑作用降低加工粘度、改善加工性能, 不会造成对加工设备的磨损, 同时还能提高材料的力学性能。在成纤材料即增强剂的选择中, 热致液晶聚合物(TLCP)以其良好的成纤效果及机械、加工性能而引起人们浓厚的兴趣^[1]。另外, 一些在合适的加工条件下也能成纤的非液晶高聚物(如聚甲醛、尼龙等普通热塑性树脂)因价格低廉也得到研究者的关注^[2,4]。

1 原位成纤机理

乳液在静置时分散液滴在界面作用下会保持球形, 而在流动中则有变形、取向的趋势^[5]。

根据 Taylor 的理论, 当分散相与连续相界面没有任何杂质或表面活性剂时, 通过两相界面的剪切应力是连续的, 因此在液滴内部形成一个如图 1 所示的速度梯度, 使液滴产生内循环, 通

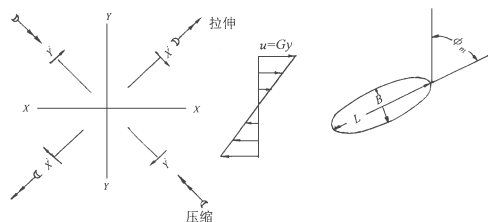


图1 液滴在流动场中的内循环、速度梯度、变形及取向

u — 流体流动速率; G — 剪切速率; Y — 距液滴 Y 轴向的距离

过界面的压力是不连续的, 压力差为:

$$\Delta P = \gamma/b_1 + \gamma/b_2$$

式中 γ — 界面张力;

b_1, b_2 — 界面曲线的半径。

Taylor 给出 Couette 流动中界面处的压力差:

$$\Delta P = 4G\eta(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)\sin 2\phi$$

黎学东 出生于1974年, 1990年考入合肥工业大学化学工程系高分子材料专业学习, 1994年免试攻读中国科学院广州化学研究所高分子化学与物理专业硕士学位, 参加广东省自然科学基金项目“高分子共熔成纤自增强材料的研究”, 已发表“塑料的刚性填料增韧”等文。

* 通讯联系人。

式中 $\lambda = \eta / \eta_0$;
 η —— 悬浮介质的粘度;
 η_0 —— 悬浮液滴的粘度;
 G —— 剪切速率;
 ϕ —— 液滴相对于流动方向的取向角,
 如图1所示。

当液滴变形为椭圆形时,这种小变形与基体对分散相的粘性作用对界面张力作用的比值有关:

$$D = (Gb\eta/\gamma(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)$$

其中 $D = (L - B)/(L + B)$, 是变形量的一种表达方式, L 、 B 代表的含义如图1所示。

当粘性力的作用超过表面张力的作用时,液滴会发生变形,变形发展到一定程度时液滴会破裂,变形及破裂情况如图2所示^[5]。

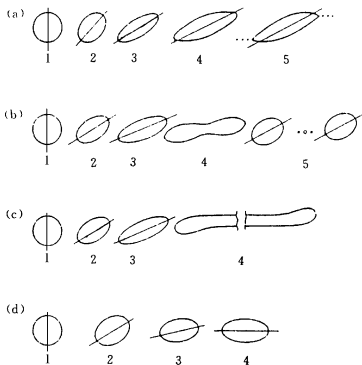


图2 液滴在剪切场中的变形示意图

(a) $\eta/\eta_0 = 2 \times 10^{-4}$; (b) $\eta/\eta_0 = 1$; (c) $\eta/\eta_0 = 0.7$; (d) $\eta/\eta_0 = 6.0$

从图中可以看出,分散基质与分散相之间的粘度比对变形有重要影响,最大变形量发生在 η/η_0 接近1时。

当相容性有限的两种聚合物熔融共混时,情况与乳液类似,静置时分散相会保持球形粒子的形态,而在承受了剪切、拉伸等作用发生流动时,分散球粒发生变形取向。由于大分子间的缠结特性,高分子液滴不会象小分子那样易破裂,其最大形变值可以很大,从而可形成长径比

较大的微纤。图3为高分子熔体在加工中的变形示意图。

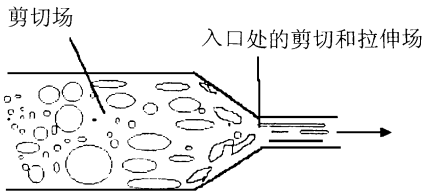


图3 聚合物共混物熔体在剪切和拉伸流动场中的变形、成纤示意图

2 原位成纤复合材料的流变性能

一般来说,在一定温度和剪切速率情况下,聚合物共混的粘度是符合对数规则的^[6]:

$$\log \eta = \phi \log \eta_0 + \phi_0 \log \eta_1$$

式中 η —— 混合物的粘度;
 η_0 、 η_1 —— 分别为连续相和分散相在该温度和剪切速率下的本体粘度;
 ϕ 、 ϕ_0 —— 分别为连续相和分散相的体积分数

相容性有限的共混物在流动中,分散相发生形变时,共混物的粘度会偏离对数规则,特别是当分散相成纤时,共混体系粘度会降低^[7],如图4所示。

共混物的粘度在有皮-芯结构(skin-core structure) 存在时甚至比低粘度组分的粘度还要低,并且表现出强烈的剪切变稀行为。一般认为粘度下降的原因在于:

(1) 成纤的分散相在基体中界面产生滑移,润滑了熔体;

(2) 微纤在熔体中的非均匀分布,如分散形成皮-芯结构、纤维沉积于管壁产生基体与管壁间的滑移,降低了基体与管壁间的摩擦。

Hashin 提出非牛顿流体混合物的粘度上下限^[8]:

$$\text{上限} \quad \eta_{\text{mix}}^* = \eta + \phi/[1/(\eta - \eta_0) + \phi/2\eta]$$

$$\text{下限} \quad \eta_{\text{mix}}^* = \eta + \phi/[1/(\eta - \eta_0) + \phi/2\eta]$$

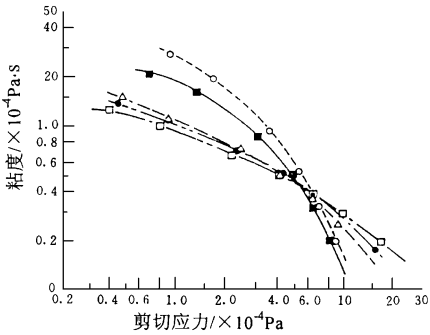


图4 聚苯乙烯/聚乙烯共混物在210℃时的
粘度与剪切应力有关
○—PS; ■—90/10PS/PE; △—50/50PS/PE; ●—
30/70PS/PE; □—PE

流体在管道中流动时,会产生径向分布上的不均,低粘度的组分会在皮层中富集,共混物粘度因而下降得更多,如图5所示^[7]。

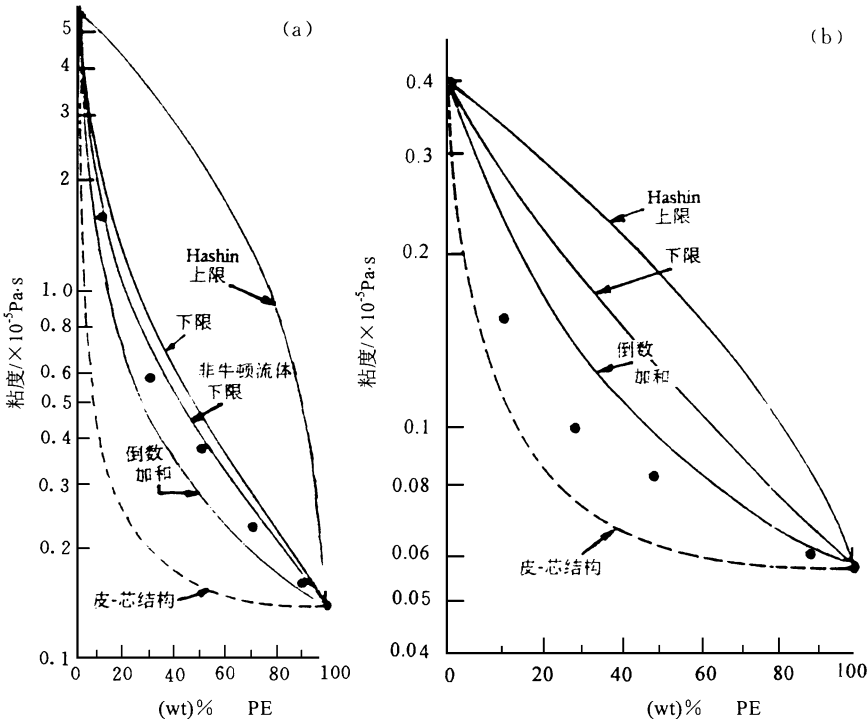


图5 170℃时共混物粘度的实验值与理论值的比较

(a) 剪切应力为10⁴ Pa; (b) 剪切应力为10⁵ Pa; 含10%和30%PE的共混物显示带状形态; 含70%和90%PE的共混物中PS在PE基体中形成分散的球形液滴

粘度的降低对加工是非常有利的,实验证明,对于一些高粘度难加工的基体,加入少量易取向成纤的液晶聚合物可以大大降低加工粘度,改善加工性能,拓宽加工窗口,特别是一些难以挤出、注射的高粘度基体添加了成纤组分后使这些通用的加工手段能被方便地运用^[1](表1)。Baird 等人的研究结果表明适量的液晶聚合物的加入可改善基体的流动性能^[9]。

表1 加入 TLCP 对聚合物基体加工性能的影响

	Brabender 挤出机中的		注射压力 /MPa	温 度 /℃
	挤出机 扭矩/N·m	熔体压力 /MPa		
聚醚砜	70~90	5.5	110	350
聚醚砜/TLCP	25~35	2.1	55	350
尼龙	70~90	7.6	55	300
尼龙/TLCP	3~4	6.9	55	300

3 原位成纤体系的形态

成纤复合材料组分间的相容性是有限的,在合适的条件下才会有纤维的形成。一般不相容体系分散相的分散形态就单个粒子而言,可形成球状、椭球状和圆棒状、纤维状。不同的条件下其形态是不同的,并且这几种形态在实验中观察到是可以共存的^[10](图6)。从理论上讲,当分散相基体的粘度比接近于1时最有利于分散相成纤^[11,12]。Heino 的研究结果表明当粘度比 $0.5 < \eta/\eta_m < 1.1$ 时,最有利于分散相形成纤维状结构^[13]。Plate 综合了13对不同种类的共混物的研究结果,发现要达到最佳成纤效果,两组分的粘度比应在 $0.1 \sim 10$ 之间^[14]。He 等也得到相近的结论^[15]。虽然不同研究者得到的结果不同,但确实存在一个利于成纤的粘度比范围,当粘度比超出此范围时,分散相主要呈现球状、椭球形态。



图6 形态观察表明微纤、球体、及椭球体的共存

在管道中流动的熔体因为管壁和管心处的剪切速率和运动速度不同,产生了前面所说的皮-芯结构(图7)。因为管壁处的剪切速率大,因而纤维承受更大的剪切作用,使其变得更细,长径比更大、取向度更高^[16]。这种现象在分散相浓度变大、剪切速率增大的情况下更加明显。这种形态上的不均匀性导致了结构上的弱点,在应力作用下这种弱点会产生应力集中,对复合材料的机械性能是不利的。因此在利用挤塑、注

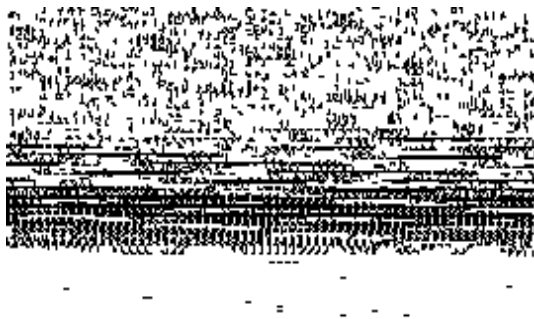


图7 原位成纤复合材料的皮芯结构

(a) 皮层的形态;(b) 芯层的形态

塑加工成型原位复合材料时分散相浓度要适中,剪切速率不能太大。

4 结晶、熔融行为

分散相往往导致结晶性基材结晶速度和结晶度的变化。一些研究表明纤维能加快基材的结晶速度,降低其结晶度,结晶焓也相应降低^[17]。研究者们把这种现象归因于纤维的异相成核作用,由于分散相的加入使基体分子链段排列规整性降低,这种成核作用可以减小基体晶体的尺寸,在剪切作用下还可以诱导基体在纤维表面形成横穿晶(transcrystalline)^[18]。但也有结果表明,纤维能加速基材的结晶过程,但结晶度却变化不大^[19]。有些研究者还发现在某些体系中纤维不但能加速基体的结晶,同时还能提高其结晶度,增大晶体的尺寸^[3]。因此,一般来说,分散相都可以起到异相成核的作用,但对基体结晶度的影响却是因体系而异的。不同基体的结晶性不同,不同体系的相互作用的强弱的差别以及由于热收缩比不同而引起的基体与分散相结合紧密程度的不同都会导致基体结晶情况受影响程度的差异。

由于结晶行为的变化及其它热力学因素的影响,基体的熔融行为也发生了变化。研究结果表明,一般基体的熔点降低,熔融热焓也减小^[20]。

5 力学性能

对原位复合材料力学性能的研究,不同的研究者研究了不同的体系得到了不同的结果。不少研究表明,共混物的拉伸强度随分散组分含量的增大而增大,模量和弯曲强度有提高,而冲击强度却正好相反(表2)^[17,21]。但也有实验却得到与此相反的结论,拉伸强度随成纤组分含量增加而降低,冲击强度却大幅度提高^[22]。有些研究者得到较为复杂的结果,强度随含量的变化并无单调上升或下降的趋势,而是经历了极大值与极小值的变化^[14]。Isayev 等研究了聚醚醚酮/液晶聚合物体系,结果表明拉伸模量和弯曲模量有所提高,而强度却未得到改善^[23]。因此原位成纤复合材料的力学性能的变化并无确定的规律,不同的体系表现出不同的行为。但从已见报道的结果来看,通过原位复合总能改善材料某方面的力学性能,或是拉伸强度,或是耐冲击性。

表2 热塑性基体/液晶聚合物(LCP) 原位成纤复合材料的力学性能

材料	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /MPa	断裂伸长率 /%	Charpy 冲击强度 kJ/m ²
LCP	123	7588	3.3	64
PET/0	61	2631	294	—
PET/10	60	2717	3.3	21
PET/20	74	4051	2.4	11
PET/30	84	5502	2.0	8.9
PET/50	108	6698	2.5	13
PP/0	34	1805	588	61
PP/5	32	2072	13.2	30
PP/10	34	2063	9.6	23
PP/20	39	2438	4.8	14
PP/30	44	2937	3.6	11
PP/50	51	4730	2.5	7.6

虽然原位复合体系的力学性能与组分间的

关系没有确定的规律,但纤维形态及其分布对力学性能影响的研究却得到一致的结论:纤维越细,长径比越大,纤维的直径分布越窄,在基体中的几何分布越均匀,材料的力学性能就会越好^[1,24,25]。

6 加工匹配性

原位复合材料在加工中的主要问题是如何使分散相在熔体中形成微纤,并且分散均匀。根据前面所述的成纤机理可知,纤维的形成是由连续相对分散相施加的粘性力的结果,两组分的粘度比 η/η_0 越小,由连续相施加到分散相上的粘性力就越大,微纤的长径比就会越大,取向度会越高。实验结果证明当 $\eta/\eta_0 > 1$ 时,分散相很难发生形变,而 $\eta/\eta_0 < 1$ 时,分散相可发生较大形变,并保持为细长条状形成纤维^[1]。但如果 η/η_0 太小则很难达到两组分的高度分散和均匀混合,分散相易聚集、合并,反而不利于微纤的形成。因此,合适的加工条件对成纤是非常重要的,在选择加工工艺时,既要考虑条件的可行性,尽量降低能耗,最重要的是又要保证两组分有合适的粘度比。

6.1 加工温度

不同聚合物的粘度对温度变化的敏感性各异,因此即使是同一个体系,在不同温度下,粘度的比值都有较大变化的可能,因此选择加工温度时一定要注意保持有利于成纤的粘度比。另外,尽量考虑较低的加工温度以减少聚合物降解,减少能耗,降低成本。对于液晶聚合物作成纤材料的体系,加工温度处于其液晶区内时最易成纤。

6.2 剪切速率

绝大多数聚合物都具有剪切变稀的特性,与温度一样,不同聚合物的粘度对剪切速率变化的敏感性是不一样的,应选择合适的剪切速率使两相粘度比达最佳值。对液晶聚合物来说,其剪切变稀行为非常明显,剪切变稀程度较高,因此可选用稍高的剪切速率,但过高会使皮-芯

结构的差别增大,对材料的力学性能不利^[1]。当以普通热塑性塑料作成纤材料时,一定要仔细地研究剪切速率与粘度的关系,找出可以得到合适的粘度比的剪切速率范围。

6.3 拉伸作用

Lin 等的研究发现,对熔体施加拉伸作用能促进分散相的定向和微纤的形成,这是因为拉伸流动同样可以增加基体对分散相的粘性力作用,拉伸比越大,分散相的定向与成纤状况越好,复合材料的强度和模量也越高^[24]。Beery 等对聚碳酸酯/液晶聚合物复合体系的研究也得到相同的结论^[26]。

6.4 共混物的组成比

在纤维的形成过程中,分散相熔体小滴聚集成大滴的凝聚作用也起着重要的作用。熔体在流动中部分小滴形成很细小的微纤,在流动中会聚集,微纤与其它小滴发生凝聚,形成长径比更大、体积更大的纤维,这种纤维的形成能提高增强效果。如果分散相浓度太小,在基体中过于分散,分散的液滴太小,可变形能力及变形后的尺寸都很小,因此不能形成纤维。相反,如果分散相浓度过大,则会产生宏观相分离,合并成大尺寸的椭球状、球状或形成连续相结构,不能形成有增强作用的微纤,失去原位复合的意义。Isayev 等在研究聚醚醚酮/液晶原位复合体系中发现当液晶聚合物含量高于25%时才能成纤^[25], Baird 等相似的体系也得到相近的结论^[9,27]。因此,要达到原位成纤的目的,分散相浓度也是一个重要因素,过大或过小都会影响纤维的形成^[28,29,30]。

7 相容性

原位复合体系中一般基体与分散相都是不相容的,这种不相容性有利于纤维的原位形成。因为此时组分间界面作用较弱,不利于分子间的互容,减少了两组分子间的缠结,有利于分散相在熔体中滑移、取向^[31]。但组分间的不相容性对复合材料的机械性能和使用性能都是极

为不利的。不相容性所导致的弱的界面粘结使得界面不能有效传递应力,反而会形成材料内部的缺陷,导致材料的强度下降,同时在使用中界面易剥离^[32]。因此成纤与使用这两方面对组分间相容性的要求是互相矛盾的。目前较普遍的解决方法是加入与连续相和分散相都有较好相容性的第三组分作为增容剂,在保证分散相成纤的同时,也增强基体与纤维间的相互作用,提高复合材料的力学性能^[33,35],或者利用两相界面的化学反应(如酯交换反应)来加强界面粘结^[36,37]。He 等用离聚物增容热塑性基体/液晶原位复合体系,得到良好的增容效果^[38,39]。

液晶高分子具有刚性分子链,很容易在流动场中定向成纤,并且不易松弛,即使在熔融态也能在较长时间内保持住纤维形态,因此以其作成纤材料的原位复合体系得到广泛研究^[1,40]。价格昂贵,商品化产品少,使其应用受到一定限制。如果以普通的热塑性树脂作为成纤材料,虽然由于其分子链较柔软,定向效果不如液晶高分子,同时纤维易松弛,不易得到成型制品,但其可变形程度更大,可以形成长径比很大的纤维。如果选用一种熔点高于基体的分散组分,在剪切和拉伸作用下使其成纤,然后淬冷,使纤维保持住其形态,再在基体与纤维两者之间的熔点成型,这样就能得到成本比用液晶高分子的体系低得多的原位复合材料。研究中发现由此得到的材料,韧性得到较大的提高,因此有望成为一种新的增韧方法,在理论和应用上都有较高价值。

8 参考文献

- 1 Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27: 410
- 2 Durcova O, Grof I, Hurt V. Acta Polymeric, 1983, 34: 410
- 3 Grof I, Durcova O, Marcincin A. Acta Polymeric, 1989, 40: 340
- 4 Min K, White J L, et al. Polym Eng Sci, 1984, 24: 1327
- 5 Rumscheidt F D, Mason S G. J Coll Inter Sci, 1961, 16: 238
- 6 Nielsen L E. Polymer Rheology. Marcel Dekker Ind, 1977
- 7 Siegmann A, et al. Polymer, 1985, 26: 1325

- 8 Paul D R, Newsman S. Polymer Blends. vol. 1. New York: Academic Press Inc, 1964
- 9 Bretas R E S, Collias D, Baird D G. Polym Eng Sci, 1994, 34:1492
- 10 黎学东, 陈鸣才, 黄玉惠等 待发表
- 11 Tsebrenko M V, Rezanova N M. Polymer, 1980, 20:1023
- 12 Mehta A, Isayev A I. Polym Eng Sci, 1991, 31:971
- 13 Heino M T, Hietaoja P T, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 51:259
- 14 Plate N A, Kulichikhin V G, Valroze R. Pure & Appl Chem, 1991, 63:925
- 15 He J S, Bu W S, Zhang H Z. Polym Eng Sci, 1995, 35:1695
- 16 何嘉松, 张洪志, 袁强等 高分子学报, 1994, 3:342
- 17 Seppala J V, Heino M T, Kapanen C. J Appl Polym Sci, 1992, 44:1051
- 18 何嘉松, 张洪志, 袁强等 高分子学报, 1992, (5):598
- 19 张宏放, 陈柬, 薛小芙等 应用化学, 1993, 10(6):1061
- 20 王尚尔, 郑京桥, 张宏放等 工程塑料应用, 1995, 23(1):48
- 21 Valeaza A, La Mantia F P, Paci M, et al. Int Polym Proc, 1991, 6(3):247
- 22 黎学东, 陈鸣才, 黄玉惠等 待发表
- 23 Isayev A I, Subramanian P R. Polym Eng Sci, 1992, 32:85
- 24 Lin Q H, Yee A F. Polymer, 1994, 35:3463
- 25 Crevecoeur G, Groeninckx G. Polym Eng Sci, 1990, 30:532
- 26 Beery D, Kening S, Siegmman. Polym Eng Sci, 1996, 36:229
- 27 Blizard K G, Baird D G. Polym Eng Sci, 1987, 27:684
- 28 何嘉松, 卜文胜 自然科学进展-国家重点实验室通讯, 1994, 4:757
- 29 Qin Y, et al. Polymer, 1993, 34:119
- 30 He J S, Bu W S. Polymer, 1994, 35:5061
- 31 Zhuang P, Kyu T, White J L. Polym Eng Sci, 1988, 28:1095
- 32 Baird D G, Datta A. PCT Int Appl WO, 92 18568
- 33 Lee W C, Dibenedetto A T. Polymer, 1993, 34:685
- 34 Bowtevin B, Khamllchi M, et al. Polym Bull, 1995, 34:117
- 35 Yoon H, Feng Y, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1994, 32:1485
- 36 Choi G K, Kim S H, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 5:561
- 37 Tsebrenko M V, Yudin A V, et al. Polymer, 1976, 17:831
- 38 Dutta D, Weiss R A, He J S. Polymer, 1996, 37:429
- 39 He J S, Liu J. in: 36th IUPAC Interational Symposium on Macromolecules. Seoul: 1996. 384
- 40 He J S, Zhang H. Polymer, 1996, 37:969

In-situ Fibrillation in the Polymer Blends

Li Xuedong, Chen Mingcai, Huang Yuhui, Cong Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Summary The studies on in-situ composite in recent years are reviewed in this paper. The fiber-forming mechanism is discussed concisely. It is presented in the paper that how the fibrillation influences the rheology property, mechanical properties, morphology, morphology distribution, crystallization and melting behavior.

Key words In-situ composite, Fibrillation, Polymer blends

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》为16开本, 季刊, 自1998年起增至96页。邮发代号: 10-109; 定价: 7元/期, 全年4期, 共计28元。每季末出版, 欢迎到各地邮局订阅。