

高分子复合材料自增强技术的研究进展

唐大航, 杨 其*, 苏巨桥, 黄亚江, 廖 霞

(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: 自增强高分子材料是一种特殊的多相体系, 其基体相与增强相的化学结构相同但物理性质不同, 因其界面具有良好的相容性与粘结强度而具有较大的应用价值, 同时, 也非常有利于材料的回收利用。本文总结了自增强高分子材料的一系列制备方法, 并将其分为非原位成型法与原位成型法, 具体包括纤维热压法、绷紧纤维过热法、薄膜嵌入热压法、口模拉伸、辊筒拉伸和旋转挤出法等成型方法, 并着重介绍其制备工艺及存在的缺陷。最后对自增强高分子材料的前景进行了展望。

关键词: 自增强; 复合材料; 制备方法; 缺陷

引言

传统高分子复合材料通常是由树脂基与异种材料增强相(玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维或其它填料粒子等)复合而成的材料。由于两相材料不同, 两者之间必然存在界面, 而界面间的粘结强度往往是决定复合材料强度的关键因素。在回收利用该材料时, 分离基体与增强相比较困难, 成本较高, 给工业生产带来较大的经济压力, 因此提高基体与增强相的界面强度, 降低其回收利用难度成为科研工作者们一直追求的目标。自增强即是应用特殊的成型方法改变聚合物的聚集态结构, 实现材料内在增强效应。与传统的高分子复合材料最大的不同在于基体与增强相是化学结构相同但物理形态不同的物质^[1~4]。因此, 与传统高分子复合材料相比, 自增强高分子复合材料的基体与增强相良好的相容性提高了其界面强度, 改善了材料的力学性能(高强度高模量)^[2,3,5], 且回收较容易, 只需升温熔融即为生产原材料, 同时具有质量轻, 优异的比强度、尺寸稳定性、更好的冲击韧性、耐化学腐蚀性以及更低的热膨胀系数等优点。由于上述优势, 自增强高分子复合材料的制备具有其自身的潜力。

自增强或单组分高分子复合材料并不是十分新颖的概念, 早在 30 年前, 英国 Massachusetts 大学的 Capiati 和 Porter 利用熔点不同的聚乙烯(PE)第一次成功制备出这种材料^[1]。自那以后, 很多文献都报道过采用不同的方法利用同质纤维与基体制备自增强高分子复合材料, 研究较多的是 PE 与聚丙烯(PP)等聚烯烃材料。总结前人的工作, 可将应用较多的制备方法分为两种, 即非原位成型法与原位成型法, 二者的区别在于复合材料的增强相是否是成型过程中形成。非原位成型法主要包括热压纤维法^[2,3,46,51]、绷紧纤维过热法^[4]、薄膜嵌入热压法^[5~10]和混合纤维热压法^[20]等, 原位成型法则主要包括旋转挤出法^[21,31~33]、固态挤出^[23~29]、动态保压注射成型法^[34~45]、口模拉伸法^[14~19,53~59]和辊筒拉伸法^[12~14,17~19,49,62]等。

本文将系统地介绍自增强高分子复合材料的制备方法、制备机理、加工工艺等, 最后对这种材料的前景进行了展望。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.03.001

收稿: 2014-07-29; 修回: 2014-10-15;

基金项目: 国家自然科学基金创新群体(51121001); 国家重点实验室专项经费资助;

作者简介: 唐大航(1991—), 男, 四川巴中人, 在读硕士研究生, 主要从事高分子复合材料方面的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: yangqi@scu.edu.cn.

1 自增强高分子复合材料制备方法

1.1 非原位成型法

1.1.1 热压纤维法(Hot compact) 英国利兹大学的 Ward^[2,3] 研究组最早采用热压纤维的方法制备出了自增强高分子复合材料,该研究的最初目的是为了制备出一种增强相与基体相为同一种聚合物的复合材料。因此他们采用纤维束作为原材料,控制热压温度,使温度低于纤维的熔点,使得纤维表面部分熔融而芯部仍然保持取向结构,冷却后熔融部分作为基体相,取向结构成为增强相。研究发现,基体相在取向的纤维表面外延结晶使得界面粘结性能良好,进而保证了复合材料具有较优的强度。这体现在材料断裂是纤维的破碎而不是界面的破坏^[2]。纤维束由于其特殊结构,横向强度很小,当热压温度为 142℃,制品的横向弯曲强度却达到 40MPa。

Ward 等^[2] 利用差示扫描量热法(DSC)分析了以 PE 纤维束为原料采用不同热压温度(134~142℃)所制备的样品,发现热压温度在 135~140℃间变化时,试样的 DSC 曲线均呈现两个熔融峰,较低的熔融峰对应于基体相,而较高的熔融峰则对应于增强相,并且材料的密度与纵向弯曲模量均能达到了峰值,而横向弯曲模量则随着热压温度的升高而增大。这是因为热压温度较低(134~136℃)时,纤维束熔融部分太少,不能使制品被充分压实,纤维之间的缝隙不能被填满,并且纤维熔融部分结晶度较低,导致制品密度与纵向弯曲模量均小于原始纤维束。随着热压温度的升高(138~140℃),纤维之间的缝隙能够被充分充填,制品被进一步压实,其纵向弯曲模量(38GPa)与密度(0.97g/cm³)均达到最大值,但相比于原始纤维束(42GPa,0.975g/cm³)仍略有下降。当热压温度进一步升高(142℃),制品密度与纵向弯曲模量下降较明显,这可能是因为纤维的完全熔融与重结晶。对于原始纤维束,其分子链沿着纤维方向高度取向,其横向弯曲模量必定较小。由于在热压过程中,熔融的纤维更加倾向于垂直纤维轴向取向,因此其横向弯曲模量随着温度的升高而增大。实际应用中,纤维纺织布无疑是最佳的原材料。

最初应用纤维热压法制备自增强高分子复合材料主要是熔融纺丝的 PE 纤维,后来该法也被广泛应用于其它纤维束、带或纺织布,如 PP 纤维带^[49] 或布^[47,48]、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维^[46] 等,图 1 为应用热压纤维法制得的用于汽车底部装置的 PP 自增强材料^[3]。目前,热压纤维法是制备单组分复合材料最主要的商业加工方法。



图 1 用于汽车底部装置的 PP 自增强材料

Figure 1 On vehicle installation of hot compacted PP undertray

热压纤维法尽管已经问世 20 余年,但是其本身仍然存在不足。该法的关键在于温度的选择。由于纤维与基体的化学结构相同,二者之间的熔点差异较小,造成加工温度区间较窄,不合适的加工温度会使纤维取向结构的熔融而引起纤维在整个材料中所占比重较小,对材料的性能造成较大的影响,因此加工温度的选择就显得非常关键,这也给工业生产带来不便。

1.1.2 混合纤维热压法(Hot compact of hybrid fibers) 2006 年,Pegoretti 等^[20] 介绍了一种制备单组

分高分子复合材料新方法,图 2 表示所用到的主要设备^[20]。他们选取两种具有相同化学结构不同物理性能的商业液晶芳香聚酯纤维(Vectran[®]M and Vectran[®]HS)作为加工原料,通过单丝缠绕的方法得到了两种纤维含量分别为 50%的预制品。选取合适的压力与热压温度(Vectran[®]M 的熔点为 276℃, Vectran[®]HS 的熔点为 315℃)使 Vectran[®]M 纤维熔融形成连续的基体相,而 Vectran[®]HS 则保持其纤维结构与机械强度。通过对复合材料的密度、力学性能及横截面的微观形貌的研究,得到最佳的热压温度与压力分别为 275℃与 4.4MPa,其横向拉伸强度与模量分别由 1.3MPa 与 0.5GPa 提高至 3.5MPa 与 1.1GPa。混合纤维热压虽然能够较大程度提高制品的强度与模量,但是该方法对原材料要求较高,使用的原材料大多具有特殊性而表现出较大的局限性。

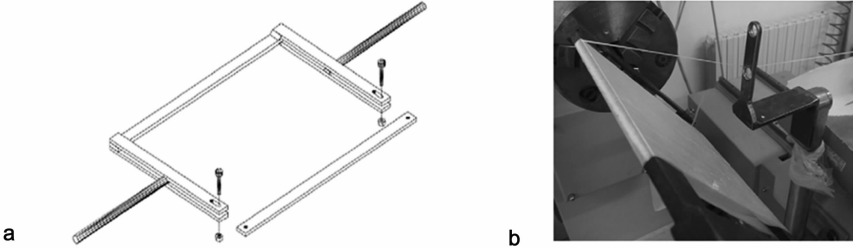


图 2 混合纤维热压法的装置简图
(a)可拆卸的平板框;(b)纤维缠绕装置

Figure 2 Schematic of the manufacturing process of the co-woven perform by hot compact of hybrid fibers
(a) collapsible flat open square frame; (b) filament winding stage

1.1.3 薄膜嵌入热压法(The use of interleaved films for hot compact) 纤维热压法,如前所述,其所用原材料为纤维束、带或纺织布,选择一合适的热压温度,使得纤维表面熔融而芯部仍然保持取向结构。但不管是纤维束或纺织布,纤维之间均有一定的间隙,纤维表面的熔融部分一般都较少(10%~30%)^[3],因此不足以填补纤维之间的间隙,对材料的力学性能造成影响,并且存在加工温度区间窄的缺点。Teishev 等^[5]在纤维热压法的基础上利用薄膜嵌入热压法制备了 PE 自增强复合材料。Teishev 等先将超高分子聚乙烯(UHMWPE)纤维均匀地缠绕在高密度聚乙烯(HDPE)薄膜上,然后再将其放入另外两层 HDPE 片材之间,选择合适的热压温度、压力及保压时间等制备出高性能的 PE 自增强复合材料。HDPE 薄膜的熔融能够较好地弥补纤维间的空隙。结果表明,当热压温度为 135℃,其拉伸强度与模量分别为 800MPa 与 28GPa。研究发现,材料具有高强度与高模量的原因除了对纤维的退火程度较好的控制外,还包括在界面处形成了共结晶(cocrystallization)结构,增大了界面粘结强度。1997 年 Teishev 等^[43]利用乙醇将 UHMWPE 短纤维倒入 HDPE 片材之间,待溶剂挥发后,热压得到制品,其实质与薄膜嵌入热压法相似。薄膜嵌入热压法也是一种间歇式的制备方法。

薄膜嵌入热压法虽然相比纤维热压法扩大了加工温度区间,能较好地填补纤维间的间隙,其实质是控制热压温度使薄膜熔融,这不利于对纤维纺织布的浸润与渗透。而纤维热压法会使纤维表面少量熔融,熔融部分作为基体相,保证了基体与纤维之间良好的浸润性。2007 年, Ward 等^[9,10]为了克服上述缺点,结合了纤维热压法与薄膜嵌入热压法的优点,将 UHMWPE 纤维纺织布置于线性低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜之间,选取热压温度为 136℃,保证薄膜全部熔融的同时,纤维表面能部分熔融,制备了 PE 自增强材料。其剥离载荷由纤维热压法制品的 7.2N/10mm 提高至 11.2N/10mm,杨氏模量变化不大。与传统的纤维热压法制备的复合材料相比,不仅扩大了加工温度区间,而且对于机械性能也有一定的提高,同时克服了传统的薄膜嵌入热压法浸润性差的缺陷,如图 3 所示^[9]。

2006 年,李瑞华等^[62]利用非晶的 PET 片材与 PET 纺织布纤维制得了 PET 自增强复合材料。由于非晶的 PET 片材软化点远小于结晶聚合物的熔点,其大幅度地拓宽了加工温度区间,并且相比于普通 PET 材料,自增强复合材料拉伸过程中并未出现细颈,拉伸强度也从 54MPa 增大至 90MPa。研究表明,

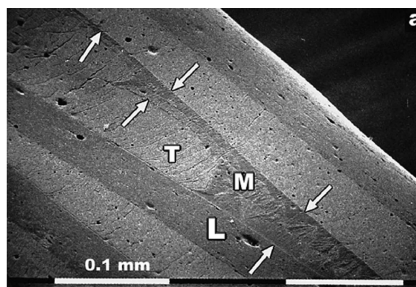


图 3 薄膜嵌入热压法制备的 PP 制品的形貌图

[T]为样品横截面横向,[L]横截面纵向,[M]基体相

Figure 3 the morphology of a compacted PP sample made with an interleaved film;

cross section of the sample showing the original tapes (transverse [T] and longitudinal [L]) and the matrix phase [M].

热压温度、保压时间、升温速率对基体与增强物间的粘结强度具有较大的影响。虽然该法较于传统薄膜嵌入热压法具有更大的加工窗口,然而对于结晶速率较快的聚合物如 PE、PP 等,较大的过冷度并不能得到完全无序的非晶聚合物,故该法具有较大的局限性。

北京理工大学的陈晋南等^[61]利用改进的薄膜嵌入热压法制备了 PP 纤维布含量为 50% 的自增强复合材料。他们先将淬火得到的 PP 片材放入温度为 200℃ 的模具中,热压 10min,熔融的 PP 被迅速转移至温度较低(低于 PP 熔点)的模具中,待 PP 熔体固化以后,将预热至该温度的 PP 纤维纺织布放入 PP 片材之间,热压 10min,脱模得到制品。结果表明,当第二阶段的热压温度为 150℃ 时,材料的强度与普通 PP 制品相比,从 30MPa 提高至 220MPa,且随着该温度的降低,强度呈下降趋势,他们认为这是由于温度降低导致 PP 基体的流动性变差,使基体与增强相间的润湿性变差所引起的。此外,陈晋南等^[63]利用普通注塑成型技术制备了 PP 自增强复合材料。他们将 PP 粒料通过螺杆挤出,注入内部中心放有 PP 纤维纺织布的模腔内,保压、冷却后,脱模得到制品。研究表明,材料的弯曲强度提高了 54.2%,与其它成型方法相比,提高幅度较小,可能是由于基体与增强物间的浸润性较差,界面粘结强度较小。

1.1.4 绷紧纤维过热法(Overheating for constrained fibers) “overheating”^[51]这一概念在制备单组分高分子复合材料已被广泛使用领域。2005 年,Barkoula 等^[50]验证了应用绷紧纤维过热的方法制备 PP 自增强复合材料的可能性。他们分别将 UHMWPE 纤维、PP 纤维、聚己内酰胺(PA6)与 PET 纤维固定在一个铝盘或者铝棒上,限制纤维在加热过程中的形变。研究发现,限制形变的纤维较没限制的熔点均有一定程度的上升,与其它三种相比,PP 纤维的升高幅度最大,达到 26℃,这能较好地解决加工窗口较窄的问题。

由 Gibbs 自由能公式 $T_m = \Delta H / \Delta S$, ΔH 与 ΔS 分别指固体熔融过程中的焓变与熵变,焓是由聚合物分子链之间的相互作用决定的,而熵则取决于分子链的构象。实际上控制结晶速度与结晶温度对熔点的影响非常小,即加工温度较窄。聚合物分子链处于各晶态时存在唯一构象,熔融时会产生巨大的熵变。如果能够限制分子链的运动,即阻止松弛转变的发生,则纤维的熔点会随着 ΔS 的减少而提高,因为分子链运动受限与非受限对纤维的 ΔH 影响不大。这种方法可以将 iPP 纤维熔点从 164℃ 提升至 190℃,从而增大了与其基体的熔点差值,拓宽了加工温度区间。但是此方法具有较大的局限性,因为并不是所有纤维都能通过该法使其熔点得到大幅提高,如 PA6 纤维只提高了 10℃,而 PET 纤维只有 6℃。这是由于对于非极性的聚合物分子链,如 PP,分子链间的相互作用力比较弱,晶区结构对于拉伸变形提供的阻力较小,折叠的分子链在拉伸外力作用下较容易伸展,而 PET、PA 等极性较大的聚合物,分子链间的作用力较大,伸展能力差,故极性聚合物的过热效应不明显。

1.1.5 环糊精载体法(Method of cyclodextrins as the hosts) 美国北卡州立大学的 Tonelli 等^[64~66],报道了一种利用环糊精(cyclodextrins)作为载体制备 PA6 自增强复合材料的方法。环糊精作为一种水溶

性的低聚糖类,由于其结构中心的空穴结构,可作为许多分子的载体,其与寄载分子形成一种非共价键结合的复合物,取向的寄载高分子链被一个个空穴通道限制而彼此孤立,当将环糊精从复合物中小心去除后,寄载的高分子链进入聚合物基体中,其构象显然不同于溶液或熔体中的高分子链。基于此,Tonelli等预先制备了环糊精与 PA6 化学计量比为 1:1 的复合物^[66,67],用去离子水搅拌 2h 除去复合物中的环糊精,得到特殊结构的 coalesced N-6(c-N-6)。将 c-N-6 溶液与 PA6 混合得到 2% 的混合液,除去溶剂得到薄膜,应用制备的该薄膜与 PA6 薄膜热压得到复合材料。DSC 与扫描电镜(SEM)结果表明,该材料具有两相结构,相比于 PA6 薄膜制备的双层材料,其拉伸强度与杨氏模量分别从 41.1MPa 与 758MPa 提高至 42.3MPa 与 861MPa,但是其断裂伸展率却从 250% 下降至 19.6%,表现为明显的脆性断裂。因此,环糊精作为载体虽然能一定程度提高材料的力学性能,达到自增强目的,但由于环糊精的特殊结构,该法对于 PE、PP 等非极性材料具有较大的局限性,有待科研工作者的进一步探索。

1.2 原位成型法

1.2.1 旋转挤出(Rotation Extrusion) 旋转挤出成型法主要是在挤出管材时,依靠成型管材内表面的芯棒旋转形成的周向剪切力场,使管材沿周向取向,从而实现管材周向自增强的方法。早在 1976 年,美国的 Shepherd 等^[21]就已采用旋转挤出技术制备了 HIPS 与 HDPE 管材,结果表明其耐慢速裂纹增长性明显提高,屈服强度也有少许提高。四川大学王琪等^[22,31~33]利用实验室自制的旋转挤出装置制备了 PE 管材料,与其它旋转装置相比,该装置具有旋转速度、温度可控等优点。在口模与芯棒反向旋转挤出过程中,管道内外壁除受到轴向应力作用外,还受到旋转所施加的环向应力,其合力方向不再沿管道轴向而是与其呈一定角度。结果表明,分子链在此合外力作用下,取向方向偏离轴向,SEM 图中发现材料内部形成的 shish-kebab 结构亦发生偏离^[32],如图 4 所示^[32]。并且挤出过程中采用的内外壁双冷技术能够很好地抑制分子链的松弛,促进串晶结构的形成,制品拉伸强度从 24.1MPa 提高至 35MPa,耐慢速裂纹增长性也大幅提高,时间从 27h 提高至 60h^[22]。此外,郭岳^[33]在其博士论文中系统地研究了旋转挤出成型对 HDPE 管结构与性能的影响,为制备综合性能优异的 PE 管提供了新设备、新思路、新技术。

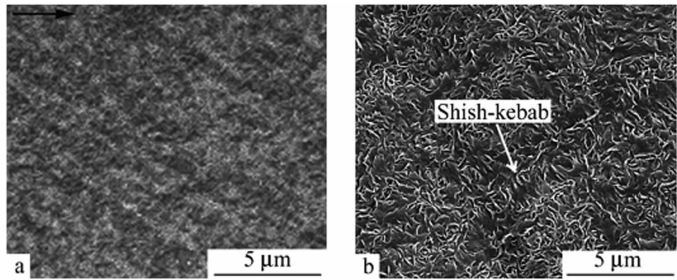


图 4 以 5r/min 的速度旋转挤出的 PE 管电镜图:
(a) 制品外表面;(b) 制品内表面形态,箭头所指为轴向

Figure 4 SEM photos of the etched PE pipe obtained when mandrel and die rotated oppositely at the speed of 5r/min;
(a) At the outer surface; (b) At the inner surface; The direction of arrows showed the axial direction

1.2.2 动态保压注塑成型(Oscillating packing injection molding) 动态保压注塑成型与传统的注塑成型技术的不同之处在于,当熔体通过螺杆注入到模具中后,在熔体冷却过程中,通过活塞运动,给予熔体强大的振动剪切作用,使分子链发生取向,由于这种剪切作用随着熔体冷却才会消失,故取向结构不容易松弛,形成串晶(shish-kebab)或互锁晶体结构,实现材料的增强效应。

四川大学的申开智等^[35,36,38~42]系统地研究了加工过程中加工条件,如温度、保压压力与振动频率等对自增强复合材料性能的影响,分别制备出 HDPE、PP 等性能优异的自增强复合材料。通过选取合适的加工参数,动态保压注塑成型的 HDPE 制品相比于普通注塑制品,杨氏模量与拉伸强度分别从 1.0GPa、23MPa 提高到 3.0GPa 与 76.5MPa^[41]。此外,四川大学的李忠明等^[24,27]利用动态保压注塑成型技术

制备了 UHMWPE 含量为 40% 的 UHMWPE/LMWPE 共混物,其沿熔体流动方向拉伸强度与冲击强度分别为 78.4MPa 与 43.3kJ/m²。相比传统压制成型的 UHMWPE 制品(27.4MPa 与 29.6kJ/m²)提高幅度较大。研究发现,材料的综合性能得到显著提高的根本原因是在成型过程中,材料内部生成了大量的 shish-kebab 与互锁晶体结构。由于其高的耐磨性与人体兼容性,UHMWPE/LMWPE 自增强复合材料成为人造关节材料较好的选择。此外,傅强等^[43~45]在这一领域也做了一系列研究。傅强等^[45]利用动态保压注塑成型研究了聚烯烃制品在加工过程中的形态演变,所得制品表现出明显的多层次结构。动态保压注射成型的实质就是通过增大熔体在流动场作用下的剪切作用,使材料内部产生串晶结构,以实现自增强目的,但是由于其设备的特殊性而距离工业化仍有较大距离。

1.2.3 固态挤出(Solid State Extrusion) 聚合物固态挤出是由金属压力加工演变而来,是在聚合物熔融温度以下进行的一种获取高强度高模量制品的新型加工方法。其挤出原理是聚合物在通过口模时,产生大的形变,使其分子链发生取向,晶粒细化、畸变、重结晶与微纤化而赋予其优异的力学性能。固态挤出主要分为两大类,即静水压与柱塞固态挤出,如图 5^[25]所示。上世纪 60 年代,Pugh 等^[23]研究塑料的室温挤出时发现,PE 在压力为 1780kg/cm² 这一低压下即可挤出。这一发现引起了人们对固态挤出这一特殊成型方法的极大兴趣。70~90 年代,国外关于固态挤出成型具有较多的报道^[24,25]。

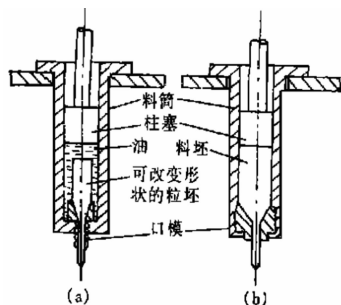


图 5 (a) 静水压挤出,(b)柱塞挤出

Figure 5 (a)Extrusion of hydrostatic pressure, (b) Extrusion of plunger

上世纪 90 年代末,四川大学的黄锐等^[26~29]比较系统地研究了固态挤出过程中可挤物料与加工工艺的选择^[26,27],总结了聚合物的变形及形态演变^[26]、挤出产物的性能表征等^[27]。结果表明,挤出力大小主要受材料种类、挤出温度、挤出速率、口模直径及入口角等因素决定。影响挤出物稳定性主要有滑移-胶结以及挤出破碎,而施加背压、较小入口角可以避免滑移-胶结现象,用橡胶包覆手段则可以避免挤出物的破碎等。在固态挤出过程中,结晶性聚合物的晶体与晶型通常会发生演变,产物多具有扁平或细长的晶粒以及较多分子链位于晶区间,非晶性聚合物的立体规则性得到提高,二元共混体系的结晶性主要受共混物相形态的影响等。固态挤出产物由于其高取向、高模量以及微纤化而具有相比于普通制品更优异的力学性能。毛旭琳等^[30]对超高分子量聚乙烯的固态挤出的研究表明,其拉伸强度与杨氏模量分别由普通熔融挤出制品的 30MPa 与 2GPa 提高至 110MPa 与 85.33MPa。

固态挤出与传统熔融挤出相比,具有挤出产物拉伸强度高、产物多为透明或半透明状、并且由于其较低的加工温度而不需要冷却装置等优点。但是其仍然具有挤出压力大、生产效率低等缺点,因此限制了固态挤出成型的广泛应用。

1.2.4 口模拉伸(Die-drawing) 口模拉伸其本质是一种固相成型方法,是将轴向拉力施加在受热的固相聚合物料坯上,通过一个锥形口模使之拉伸,在通过口模的同时,聚合物高度取向,使材料力学性能大幅度提高,图 6 为口模拉伸过程简图^[55]。1987 年,Ward 等应用实验室自制的口模拉伸装置制备了 PP 自增强高分子复合材料。口模拉伸技术^[53]结合了固相挤出(Solid-state extrusion)与自由拉伸(Free tensile drawing)两种方法的优点。料坯通过加热的锥形口模时,口模出口的拉伸装置给予受热的料坯拉力而使其被拉伸成径。由于口模的特殊锥形结构,料坯离开口模后,其内部不会产生较大的应力。口模

拉伸技术一般被分为了三个阶段,在第一阶段,料坯与口模壁接触而等温流动;第二阶段,料坯已进入口模的锥形区域,但仍保持等温流动;第三阶段,料坯离开口模的部分处于非等温状态,材料开始冷却。当其运动到一定距离,此部分料坯不再发生变形,横截面保持不变。Ward 等^[46]研究了拉伸温度,拉伸速度与料坯的起始面积对 PP 自增强材料的综合性能的影响,结果表明在室温条件下,拉伸率为 23.2 时,获得的杨氏模量最大,达到 20GPa。Ward 等利用口模拉伸技术又相继制备了 PET^[13]、聚甲醛(POM)^[54]、木塑聚合物^[56]等自增强复合材料。

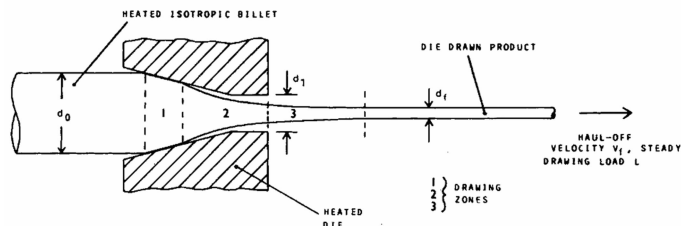


图 6 口模拉伸装置的简略图

Figure 6 Schematic of die-drawing process

英国布拉福德大学的 Coates 等^[56~59]对于口模拉伸技术也进行了比较细致的研究。Coates 等^[46]利用该技术制备了以工程塑料为轴心的钢丝绳,相比传统的以天然纤维为轴心的钢丝绳,其具有更好的尺寸稳定性。Coates^[57]认为口模拉伸技术中,料坯的制备比较具有挑战性。由于热量的传递受限,即使尺寸较适中的聚合物料坯,在其中心地带也会存在一些空洞。但是,在料坯开始变形区域,口模拉伸会给予料坯较大的压应力,从而使得位于料坯中心处的空洞坍塌,并不会对制品的性能产生影响。

口模拉伸技术实现了分子链的高度取向,制得的材料具有高强度、高模量以及优异的阻隔性和抗溶剂性。此外,相比于传统的材料,抗蠕变性也得到较大提高。

1.2.5 辊筒拉伸(Roll-drawing) 辊筒拉伸技术是一种简单而有效的提高聚合物拉伸强度与模量的固相成型方法,其主要特点是采用多级辊设备,图 7 为辊筒拉伸过程简图^[62]。1987 年,加拿大的 Woodhams 等^[60]应用辊筒拉伸技术制备了 PP 自增强高分子复合材料,并研究了拉伸过程中分子链的取向结构。辊筒拉伸技术的本质也是固相变形,结合了 Rolling、Tensile drawing 与 Die drawing 三种技术的优点,该装置中所用的旋转辊的直径均为 20cm,依据旋转速度的不同,将其分为两个部分,即工作辊和牵引辊。预热坯料通过加热的工作辊时(温度略低于样品的熔点),样品获得与辊距相当的厚度;当进入牵引辊时,由于辊的旋转速度突然变大,使得样品被拉伸,较低的辊温能阻止材料形变的松弛,从而得到非常大的形变,使分子链高度取向。Woodhams 等发现制品的拉伸强度达到了理论值的 20%~40%,从 30MPa 提高至 500MPa,模量也从 1.6GPa 提高至 20GPa。Aji 等^[12~14]应用辊筒拉伸技术制备了 HDPE、聚醚醚酮(PEEK)、PET、PA 等自增强复合材料。研究表明,旋转辊间的张力,即牵引辊与工作辊间的速度差对材料的性能有着重要的影响,其能弥补当材料离开旋转辊后,形变松弛所带来的不良影响。拉伸比对材料的性能也有着较大的影响,一般而言,拉伸比越大,材料的强度与模量相应提高,但研究表明其横向强度却随着拉伸比的增大呈下降趋势^[17]。与口模拉伸技术相似,辊筒拉伸也只能单轴增强。

辊筒拉伸技术相比于其它成型方法,拥有相对较高的生产率、拉伸比大与材料的纵向强度显著增大等优点。但是牵引辊与料坯表面较光滑且转速较大,容易引起二者的相对滑移,给材料的性能带来影响^[49]。

2 结语

自增强高分子复合材料由于其良好的界面相容性和粘结强度、可循环性与低密度等优点而一直对科研工作者具有较大的吸引力。传统的成型方法都具有较大的缺陷,如加工温度区间较窄与生产效率低等。

纤维热压法是自增强高分子复合材料主要的商业生产方法,绷紧纤维热压法与薄膜嵌入热压法都是

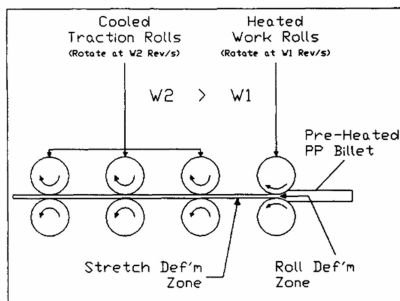


图 7 辊筒拉伸装置的简略图

Figure 7 Schematic of the roll-drawing process

在其基础上而发展起来的,虽然能拓宽加工温度区间,但是基体与增强相间的界面浸润性也受到影响。动态保压注塑成型技术制得的自增强材料内部由于 shishi-kebab 或互锁晶体结构的形成而表现出非常优异的力学性能,但是离工业化仍然有较大的距离。固相挤出、口模拉伸或辊筒拉伸技术虽均能制得高强度高模量的自增强材料,由于其生产效率较低仍难以被广泛应用。近年来,文献相继报道的一些新的制备方法,仍表现出较大的局限性。

因此,基体与增强相间良好的界面相容性与粘结强度为自增强高分子复合材料的制备方法的设计提供了现实指导意义。发展连续生产自增强复合材料的方法与工艺非常迫切,如果能实现用连续生产的加工设备来制备该复合材料,如螺杆挤出机等,将具有显著的工业意义。

参考文献:

- [1] Capiati N J, Porter R S. J Mater Sci, 1975, 10: 1671~1677.
- [2] Hine P J, Ward I M, Olley R H, Bassett D C. J Mater Sci, 1993, 28(2): 316~324.
- [3] Ward I M, Hine P J. Polymer, 2003, 45(2004): 1413~1427.
- [4] Lacroix F V, Loos Lu H, Schulte K. Polymer, 1999, 40 (4): 843~847.
- [5] Teishev A, Incardona S, Migliaresi C, Marom G. J Appl Poly Sci, 1993, 50: 503~512.
- [6] Marais C, Feillard P. Compos Sci Technol, 1992, 45(3): 247~255.
- [7] Houshyar S, Shanks R A, Hodzic A. J Appl Poly Sci, 2005, 96(6): 2260~2272.
- [8] Barany T, Karger-Kocsis J, Czigan T. Polym Advan Technol, 2006, 17(9-10): 818~824.
- [9] Hine P J, Ward I M, Olley R H. Compos Sci Technol, 2008, 68(6): 1413~1421.
- [10] Hine P J, Unwin A P, Ward I M. Polymer, 2011, 52(13): 2891~2898.
- [11] Gibson A G, Ward I M. J Mater Sci, 1980, 15: 979~986.
- [12] Ajji A, Dufour J, Legros N, Dumoulin M M. J Reinf Plast Compos, 1996, 15(7): 652~662.
- [13] Chapleau N, Mohanraj J, Ajji A, Ward I M. Polymer, 2005, 46(6): 1956~1966.
- [14] Chapleau N, Ajji A, Ward I M. Polymer, 2005, 46(6): 1967~1981.
- [15] Połec I, Hine P J, Ward I M, Barton D C. Compos Sci Technol, 2010, 70(1): 45~52.
- [16] Li J X, Lee Y W. J Mater Sci, 1993, 28(23): 6496~6502.
- [17] Ajji A, Dumoulin, Ward I M. Polym Eng Sci, 1997, 37(11): 1801~1808.
- [18] Mohanraj J, Chapleau N, Ajji A, Duckett R A, Ward I M. J Appl Poly Sci, 2003, 88: 1336~1345.
- [19] Ajji A, Dumoulin M M. J Appl Poly Sci, 2006, 88(5): 3391~3399.
- [20] Alessandro P, Andrea Z, Claudio M. Compos Sci Technol, 2006, 66(13): 1970~1979.
- [21] Shepherd G W, Clark H G, Pearsal G W. Polym Eng Sci, 1976, 16(12): 827~830.
- [22] Nie M, Wang Q, Bai S B. Polym Eng Sci, 2010, 50(9): 1743~1750.
- [23] Pugh J. L. I. D., Low A. H. Sheet Metal Ind, 1965, 42: 201.
- [24] Tang H I, Hiltner A, Baer E. Polym Eng Sci, 1987, 27(12): 876~886.
- [25] Takashi Ariyama, Mitsuru Takenaga. Polym Eng Sci, 1991, 31(15): 1101~1107.
- [26] 李鹏,黄锐. 中国塑料, 1999, 13(10): 64~69.

[27] 李鹏,黄锐. 中国塑料,1999, 3(11): 52~57.

[28] 李鹏,黄锐. 中国塑料,1999, 13(12): 43~49.

[29] 李鹏,黄锐. 中国塑料,2000, 14(1): 56~65.

[30] 毛旭琳,薛平,李建平. 工程塑料应用,2008,36(3): 28~31.

[31] 包黎霞,白时兵,王琪. 塑料工业,2009, 37(2):18~21.

[32] 聂 敏,白时兵,王琪. 高分子学报,2011, 11: 1291~1297.

[33] 郭岳. 旋转挤出加工对 HDPE 管结构和性能影响. 成都:四川大学高分子材料国家重点实验室,2010.

[34] Xu L, Chen C, Zhong G J, Lei J, Xu J Z, Hsiao B S, Li Z M. ACS App Mater Inter, 2012, 4(3):1521~1529.

[35] 官青,申开智. 成都科技大学学报,1995, 5:20~26.

[36] 官青,申开智,朱居木,张弓,吉继亮. 高分子学报,1996, 3: 378~381.

[37] Xu L, Huang Y F, Xu J Z, J X, Li Z M. RSC Adv, 2014,4:1512~1520.

[38] Zhang G, Jiang L, Shen K Z, Guan Q. J Mater Sci, 1999, 71:799~804.

[39] 李代叙,周海英,申开智,王静. 塑料工业,2005, 5(33): 12~15.

[40] Zhang G, Fu Q, Shen K Z, Jian L, Wang Y. J Appl Poly Sci, 2002, 86:58~63.

[41] 官青,申开智. 高等学校化学学报,1995, 7(16):1129~1133.

[42] 申开智,李又兵,高雪芹. 中国塑料, 2005, 9(19): 6~12.

[43] 王聪,苏鹃霞,杜荣呢,傅强. 塑料工业,2005, 33:228~231.

[44] 王朝余,王柯,杨静晖,张琴,傅强. 塑料工业,2009,37:26~29.

[45] 杨红,王勇,那兵,曹文,张琴,杜荣呢,傅强. 高分子通报,2007, 3: 209~218.

[46] Rasburn J, Hine P J, Ward I M. J Mater Sci, 1995, 30(3): 615~622.

[47] Hine P J, Ward I M, Teckoe J. J Mater Sci, 1998, 33(11): 4821~4832.

[48] JordanN D, Bassett D C, Olley R H, Hine P J, Ward I M. Polymer, 2003(44):1133~1143.

[49] Loos J, Schimanski T, Hofman J, Peijs P J. Polymer, 2001(44): 3827~3834.

[50] Barkoula N-M, Peijs T, Schimanski T Loos J. Polym Compos, 2005, 26:114~120.

[51] Lacroix F V, Loos Lu H, Schulte K. Polymer, 1999, 40 (4): 843~847.

[52] Stern T, Teishev A, Marom G. Compos Sci Technol, 1997, 57(8):1009~1015.

[53] Taraiya A K, Richardson A, Ward I M. J Appl Poly Sci, 1987, 33(7): 2559~2579.

[54] Taraiya A K, Mirza M S, Barton D C, Ward I M. J Appl Poly Sci, 2003, 88:1268~1278.

[55] Połec, Hine P J, Ward I M, Barton D C. Compos Sci Technol, 2010, 70:45~52.

[56] Taraiya A K, Nugent M, Sweeney J, Coates P D, Ward I M. Plast Rubber Compos, 2000, 29 (1):46~50.

[57] Coates P D, Caton R, Ward I M, Thompson G, P. Sci China Chem, 2013, 56(8):1017~1028.

[58] Sweeney J P, Caton R, Coates P D. J Appl Polym Sci, 2007, 106(2): 1095~1105.

[59] Li Z Q, Zhao X W, Ye L, Coates P D, Caton-Rose F, Michasel M. J Biomater Appl, 2013:1~12.

[60] Tate K R, Perrin A R, Woodhams R T. Polym Eng Sci,1988, 28(19):1264~1269.

[61] Dai P, Zhang W, Pan Y D, Chen J N. Compos Part B, 2011,42: 1144~1150.

[62] Yao D G, Li R H, Nagarajan P. Polym Eng Sci, 2006, 46(9):1223~1230.

[63] Wang J, Mao Q C, Chen J N. J Appl Poly Sci, 2013, 130(3):2176~2183.

[64] Gurarslan A, Tonelli A E. Macromolecules, 2011, 44(10):3856~3861.

[65] Mohan A, Joyner X, Kotek R, Tonelli A E. Macromolecules, 2009, 42(22):8993~8991.

[66] Mohan A, Gurarslan A, Joyner X, Child R, Tonelli A E. Polymer, 2011, 5(4): 1055~1062.

[67] KmettyÁ, Bárány T, József K-K. Prog Polym Sci, 2010, 35: 1288~1310.

Research Progress of Self-Reinforced Technology for Polymer Composite

TANG Da-hang, YANG Qi^{*}, SU Ju-qiao, HUANG Ya-jiang, LIAO Xia

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

Abstract: Self-reinforced polymer composite is a peculiar kind of multi-phases material. Its reinforced phase comprises the same chemical structure but different physical properties as the matrix phase being in a great value of application, owe to the significant excellent compatibility and bonding strength at the interphase of the two phases, while it seems significant beneficial for recycling. In this paper, a few preparation methods containing in-situ and out-situ ways for this material are summarized, including hot compact, overheating of constrained fibers, die-drawing, roll-drawing and other ones in details. And we also focus on summarizing the manufacture process and faults for the composite. At last, an overlook of this material's perspective is made.

Key words: Self-reinforced; Composite; Preparation method; Faults