

原位成纤技术研究进展

董珈豪^{1,2}, 戚远慧^{1,2}, 韦良强², 孙 静², 秦舒浩^{1,2*}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014)

摘要:描述了原位成纤技术的增强机理, 综述了影响原位成纤的主要因素, 指出原位成纤技术现存的问题, 并对原位成纤技术的发展进行了展望。

关键词:原位成纤; 增强机理; 影响因素; 力学性能

中图分类号: TQ325

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0023-04

Research progress on in-situ fibrillation technology

DONG Jia-hao^{1,2}, QI Yuan-hui^{1,2}, WEI Liang-qiang², SUN Jing², QIN Shu-hao^{1,2*}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyan 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 50014, China)

Abstract: The fiber-reinforced mechanism and the main influencing factors of in-situ fibrillation technology are described. The existing problems of in-situ fibrillation technology are also presented. The prospects of in-situ fibrillation technology in the future are also proposed.

Key words: in-situ fibrillation; enhancement mechanism; influencing factors; mechanical properties

“原位成纤复合材料”^[1]的概念是 Kiss 在研究 TLCP/TP 共混物时首次提出的。与传统的玻璃纤维、碳纤维等增强复合材料相比, 原位成纤复合材料的增强纤维不是添加的, 而是分散相在加工过程中受剪切或拉伸作用变形、取向, 原位形成的。其纤维分散比较均匀; 微纤可以诱导基体结晶, 提高机械性能; 对设备磨损较小, 降低能耗, 同时更易于回收。此外一些废旧料也可以成纤, 有利于环保。

原位成纤复合材料最初多为 TLCP/TP 体系, 但 TLCP 单体价格高、合成步骤复杂等缺点限制了该技术的实际应用。一些普通热塑性树脂(如尼龙、PET 等)引起了人们的注意。它们价格便宜, 在特定条件下也能形成微纤, 所以发展迅速, 逐渐形成了 TP/TP 原位复合材料体系^[2]。

1 原位成纤增强机理

聚合物共混物的相形态与组分特性和加工工艺条件等有关。分散相会由于加工方法或工艺参数的差异呈现如球状、棒状、微纤状、共连续相等不同的形态。在熔融加工过程中, 分散相液滴与牛顿流体内悬浮液滴类似, 界面张力使分散相趋向于形成球滴, 而剪切过程中黏性力则使分散相液滴沿流动方向变形。静置时分散相处于球粒形态, 在拉伸和剪

切作用下, 黏性力作用逐渐超过界面张力作用, 分散相液滴就会发生变形, 变成椭球状、棒状等结构, 并沿应力方向取向, 形成微纤。此外, 在外场的类型上, 拉伸流场比剪切流场更有利于成纤过程^[3]。

分散相微纤分散在基体中, 构成增强骨架。当聚合物材料受到外力时, 应力通过界面层由基体相传递给分散相微纤。微纤直径较小, 比表面积大, 分散又比较均匀, 能够将基体所受应力较好地分散和传递出去, 提高了复合材料的机械性能。此外, 分散相纤维可以起到异相成核作用, 诱导基体材料的大分子在分散相微纤上结晶, 进一步形成横穿晶, 这样能够改善材料界面应力分散和传递, 同时提高了材料的使用强度^[4]。

2 原位成纤影响因素

提高复合材料性能的核心是能否形成一定数量的微纤。影响因素主要有 2 个方面: 一是复合材料的自身因素, 主要有共混物两相的相容性、黏度比、组成比等; 二是加工工艺参数, 主要有剪切作用、拉伸作用和加工温度等。下面对主要影响因素进行叙述。

2.1 相容性

从成纤角度看, 两组分相容性差有利于分散相

收稿日期: 2014-08-11; 修回日期: 2014-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51363002)

作者简介: 董珈豪(1991-), 男, 硕士生; 秦舒浩(1975-), 男, 博士, 研究员, 主要从事高分子材料改性研究, 通讯联系人, 0851-8633501, qinshuhao@126.com。

在基体中滑移、变形、形成微纤。相容性太好,无法将两相分开,难以形成微纤。但从机械性能角度看,要求有一定的相容性,若两相不相容,则两相的界面黏合不好,将导致材料形成缺陷,不利于应力的分散和传递。当受外力作用时,缺陷处将造成应力集中,导致材料的机械性能下降。

大多数原位复合材料都属于不相容或者弱相容体系,通常需要改善两相的相容性^[5]。目前,最常见的增容方法是加入第三组分作为增容剂。侯静强等^[6]用 PP-g-MAH 对 PP/PET 原位复合体系增容,加入 PP-g-MAH 后,PP 和 PET 相容性改善。拉伸强度和弯曲强度都有不同程度的提高。徐娜等^[7]用 SEBS-g-MAH 对 PA6/PP 共混物增容,研究发现,SEBS-g-MAH 中含有酸酐基团,能与 PA6 末端的氨基发生化学反应,生成了 PA6-SEBS 接枝共聚物,提高了 PA6 和 PP 界面黏合力,从而增强了共混物的机械性能。可见第三组分的特点是一部分与基体的相容性好,一部分与微纤的相容性好;或者加入的增容剂促使基体与微纤发生化学反应,形成化学键从而增强两相的作用力。

除了加入增容剂外,若分散相与基体熔融共混时发生酯交换反应,也会使材料两相界面作用力提高,相容性改善。苏旺飞等^[8]对 PET/PC 原位共混物进行研究中发现,PET、PC 能够进行酯交换反应,部分 PET 链段和部分 PC 链段相互嵌入,提高了 PET 微纤和 PC 基体相之间的黏结,起到了增容作用。

此外,通过将多种材料协同作用,从而提高复合材料的相容性,这是一种多元共混方法^[9]。徐新宇^[10]就采用了该方法,制备了 PBT/PP/LCP 微纤复合材料。实验结果表明,加入 LCP 后,PBT 与 PP 两相的相容性得到了改善,两相的界面黏结力得到了加强。SEM 观察发现,PBT 微纤的尺寸有所降低。LCP 的引入提高了共混物的拉伸强度和断裂伸长率。

2.2 黏度比

已有研究发现^[11],复合材料中分散相和基体材料之间的黏度比在适当的范围内时有利于分散相形成微纤。一般较小的黏度比 $P(\eta_d/\eta_m < 1)$ 有利于分散相成纤。Yi 等^[12]选择 4 种不同黏度的 iPP 通过狭缝挤出-热拉伸-淬火制备了 PET/iPP 原位成纤共混物,实验表明,低黏度比有利于形成尺寸更小、更均一的分散相液滴,经拉伸后,微纤尺寸也 smaller,分布更均一,共混物的力学性能更好。这是因为

分散相受到基体施加的黏性剪切力而促使其成纤,两组分的黏度比越低,则基体施加的黏性剪切力越大,分散相形变也就越大,微纤的长径比越大。

张玲等^[13]研究了黏度比对 POE 在 PP 基体中微纤形态的影响,考察了 2 种不同黏度的 POE,结果表明, $P < 1$ 时 POE 更容易形成微纤,微纤长径比较大,数量较多;但 $P > 1$ 时 POE 也能形成纤维,但纤维长径比较小、数量较少。这很好地说明了黏度比在 $P > 1$ 的条件下也可以成纤。

2.3 组成比

两相组成比对纤维的尺寸和形状影响很大。低含量的分散相液滴在基体中比较容易分散,但液滴尺寸较小,这导致变形后的尺寸也较小,可能达不到微纤的尺寸。高含量的分散相,相容性不好,容易和基体发生宏观相分离,而且分散相液滴较多,不易分散,容易团聚,形成大尺寸的椭球形、球形颗粒,甚至形成共连续结构。Li 等^[14]以 PPT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)为分散相,CAB 为基体,经双螺杆挤出。PPT 质量分数为 10%、20%、30% 时,PPT 可以成纤,当 PPT 含量为 40% 时,分散相开始结合,但在除去基体后仍可以观察到纤维,但当 PPT 含量为 50% 时,形成了共连续结构,不再有纤维出现。

程奎等^[15]研究 PA66 含量对 PA66 成纤和 HDPE/PA66 原位成纤共混物拉伸强度及模量的影响。结果表明,PA66 含量在 0 ~ 25% 时,微纤数量增多,微纤尺寸受 PA66 含量的影响,PA66 含量 $< 15\%$ 时,纤维尺寸较小, $> 15\%$ 时较大。拉伸强度和模量在 PA66 含量为 15% 时比纯 HDPE 高 45% 和 60%。Li 等^[16]以 PET 为分散相,PE 为基体,通过熔融挤出-热拉伸-淬火制备了微纤共混物,结果表明,和纯 PE 相比,加入 PET 后提高了共混物的拉伸强度,但 PET 含量不同,影响不同。当 PET 含量为 0 ~ 25% 时,PET 含量增加,材料的拉伸强度随之提高,当含量在 25% 以上时,拉伸强度反而有所下降。

以上可以看出,对不同的成纤体系,一般都有最佳组分比,找到最佳组分比有利于在尽量减少对材料其他方面的影响下,增强材料的力学性能,提高材料的综合性能。

2.4 剪切作用

绝大多数聚合物都是假塑性流体,有剪切变稀的特性。螺杆转动对共混物有剪切作用,螺杆转速越大,剪切速率越高,高剪切速率能够促使分子链取向,有利于分散相成纤,而且还能提高共混物的流动性,有利于加工成型。Li 等^[17]研究了 PBT/CAB 原

位微纤共混物在双螺杆强烈的剪切作用下,在不同位置处微纤的形态。实验发现,螺杆转速较低时,随着剪切速率的增加,微纤尺寸更加均匀,平均尺寸增加。但并不是剪切速率越大越好。廖申扬等^[18]在EPS/CAB原位成纤共混物的形态结构研究中发现,螺杆转速过高时,微纤的直径增加,分布出现不均匀。这是由于在过高的转速下,剪切作用太强,促使微球之间相互碰撞、黏结,从而形成直径大的微球,导致了直径分布不均匀。

Shen等^[19]使用多层共挤装置制备PA6/iPP原位成纤复合材料,该装置具有特殊结构的层叠单元(倍增器),可以多次分割和叠合。SEM观察表明,随着倍增器层数的增加,PA6分散相趋向于沿熔体流动方向形成微纤。这是因为聚合物熔体流经倍增器,在分割叠合过程中诱发强大的剪切力。和没有使用倍增器制备的共混物相比,通过9层倍增器制备的共混物的断裂强度和断裂伸长率分别提高了140%和100%以上。Wang等^[20]使用多层共挤装置制备PC/PE原位成纤复合材料,倍增器形成的剪切场极大影响了PC分散相的形态。和没有使用倍增器制备的微纤共混物相比,通过4层倍增器共挤制备的复合材料的芯-皮结构明显减少,微纤直径更加均匀,同时PC和PE的取向度也有了一定程度的提高。

2.5 拉伸作用

在拉伸作用下,能提高分散相和基体间的黏结力,同时促使分散相沿拉伸方向高度取向,形成纤维,从而提高材料的机械性能。Huang等^[21]研究表明,不同的拉伸速率会改变纤维的尺寸和数量。拉伸速率越大,分散相纤维形成的微纤越多。Thangamathesvaran等^[22]以TLCP为分散相,制备了PP基微纤共混物。实验发现,在较低的拉伸速率下,成纤尺寸不均匀;随着拉伸速率的增加,强的拉伸流动和有效的界面作用增强了纤维尺寸的一致。李忠明等^[23]在研究PET/PE原位微纤复合材料中发现,PET含量15%时,随着拉伸比的增加,PET粒子逐渐从球状变成椭球形,再变成棒状,然后形成纤维状,微纤的平均尺寸下降,但最细纤维的尺寸不受影响。

但是拉伸作用不是越大越好,在熔融加工过程中,应当选取合适的拉伸比,节能的同时提高聚合物的增强效率。Jayanarayanan等^[24-25]使用不同的拉伸比(分别为2、5、8、10)制备PP/PET微纤聚合物。SEM观察发现,PET经拉伸作用高度取向形成了微

纤,微纤尺寸随拉伸比的增加而减小。当拉伸比 $\lambda=8$ 时,微纤尺寸最小。拉伸比为5和8的PP/PET原位成纤聚合物的拉伸和冲击性能比较高,拉伸比过大会造成PP/PET微纤共混物的拉伸和冲击性能下降。这是因为拉伸比过大,会造成原微纤的断裂而形成很短小的纤维,不利于增强PP。

2.6 加工温度

加工温度对微纤共混物的黏度影响较大。选择加工温度,既要保证分散相完全融化,还要保证两相的黏度比在合适的范围。一般以分散相聚合物的加工温度为准,温度过高会使共混物各组分发生分解。孙永锋^[26]采用挤出-拉伸工艺制备了HDPE/PA6原位微纤共混物,设定了3种加工温度。结果发现,四段螺筒加工温度为180、220、235、210℃时,挤出物粗细不均,出现未完全融化的细小颗粒;加工温度为180、260、270、220℃时,物料完全融化,但熔体强度低,冷却时间长,易被拉断;加工温度为200、230、250、210℃时,挤出物完全融化,料条透明均匀,物料混合效果好,挤出的料条熔体强度适中,易于拉伸。

在二次成型过程中,微纤已经保存在基体中,成型温度一般在基体和分散相熔点之间,保证成型加工的流动性的同时防止破坏微纤。成型温度应尽量选择较低的温度,减少聚合物在加工过程的热降解,降低能耗。

3 原位成纤技术的问题和展望

虽然原位成纤增强技术已有了很大的发展,但发展还未完善,仍存在一些技术难题,无法大规模工业化应用,比如如何准确控制微纤的形态来提高增强效率;分散相分子链如何尽可能高度取向和成纤等。侯静强等^[27]对分子链取向给出了一个新思路:磁场作用可以促进分散相分子链取向,如何将其和拉伸或剪切流动场协同作用,提高取向效率仍需要进一步研究。

制备原位成纤复合材料对选取的聚合物有2个基本要求:有至少40℃熔点的差异,并且聚合物是热力学不混溶的^[28]。在此前提下,原位成纤复合材料由最初的TLCP/TP体系已经发展到TP/TP体系,可以继续寻找合适的基体和分散相聚合物,继续扩大应用领域,比如用于增强热塑性弹性体等新的体系上。

原位成纤技术主要用于增强机械性能方面,但不仅限于此,多层共挤技术作为原位成纤技术的新方法,加入了多层倍增器提供了强大的剪切力,使分

散相更容易成纤。Sun 等^[29]使用该技术制备 iPP/PA/CB 原位成纤导电复合材料,使用倍增器将渗流阈值降低到 1.5%,电阻率降低到 $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。可以看到原位成纤技术在功能性复合材料的应用潜力。随着原位成纤技术进一步发展,原位成纤技术有更广泛的应用,可以提高复合材料的导电、介电、阻隔、阻燃等性能。

参考文献

- [1] Kiss G. In situ composites: Blends of isotropic polymers and thermotropic liquid crystalline polymers[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(6): 410–423.
- [2] Li Z, Yang M, Feng J, *et al.* Morphology of in situ poly(ethylene terephthalate)/polyethylene microfiber reinforced composite formed via slit-die extrusion and hot-stretching[J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(13): 2185–2197.
- [3] 李忠明. GEP/PO 共混物的原位成纤及其形态、结构与性能[D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [4] 熊传溪, 闻获江. 高分子原位复合材料的研究进展[J]. *材料开发与应用*, 1999, 14(1): 35–38.
- [5] Kozłowski M, La Mantia F P. Study on compatibilization of polypropylene-liquid crystalline polymer blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66(5): 969–980.
- [6] 侯静强, 周晓东, 周雷行, 等. 增容作用对 PET 在 PP 中原位成纤及增强效果的影响[J]. *塑料科技*, 2006, 34(3): 24–27.
- [7] 徐娜, 唐凯, 李军, 等. PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的相容性研究[J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(9): 49–52.
- [8] 苏旺飞, 任曙霞, 黄象安. PET/PC 原位复合纤维的微纤形态和力学性能研究[J]. *合成技术及应用*, 2009, 24(3): 5–8.
- [9] Zhao X, Du X, Liu D, *et al.* Compatibilization of PPO/LCP blends by semi-interpenetrating liquid crystalline polymer networks LCP/PS[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 274(1): 36–41.
- [10] 徐新宇. 含羧基团的液晶聚合物在 PBT/PP 共混体系的增容增强作用[J]. *石油化工高等学校学报*, 2010, 23(2): 1–4.
- [11] Wang D, Sun G. Formation and morphology of cellulose acetate butyrate (CAB)/polyolefin and CAB/polyester in situ microfibrillar and lamellar hybrid blends[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8): 3587–3596.
- [12] Yi X, Xu L, Wang Y, *et al.* Morphology and properties of isotactic polypropylene/poly(ethylene terephthalate) in situ microfibrillar reinforced blends: Influence of viscosity ratio[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(4): 719–730.
- [13] 张玲, 黄锐. 新型热塑性弹性体增韧 PP 的原位成纤[J]. *塑料*, 2000, 29(5): 37–38.
- [14] Li M F, Xiao R, Sun G. Morphology development and size control of poly(trimethylene terephthalate) nanofibers prepared from poly(trimethylene terephthalate)/cellulose acetate butyrate in situ fibrillar composites[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46: 4524–4531.
- [15] 程奎, 沈经纬. HDPE/PA66 原位复合材料的结构与性能[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2007, 39(3): 101–106.
- [16] Li Z, Yang W, Xie B, *et al.* Morphology and tensile strength prediction of in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends fabricated via slit-die extrusion-hot stretching-quenching[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289(4): 349–354.
- [17] Li M, Xiao R, Sun G. Formation and morphology development of PBT nanofibers from PBT/cellulose acetate butyrate immiscible blends[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(5): 835–842.
- [18] 廖申扬, 肖茹. 原位微纤化 EPS/CAB 共混物的形态结构研究[J]. *合成技术及应用*, 2008, 23(3): 25–28.
- [19] Shen J, Wang M, Li J, *et al.* In situ fibrillation of polyamide 6 in isotactic polypropylene occurring in the laminating-multiplying die[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(2): 237–245.
- [20] Wang J, Zhang X, Zhao T, *et al.* Morphologies and properties of polycarbonate/polyethylene in situ microfibrillar composites prepared through multistage stretching extrusion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(7): DOI:10.1002/app40108.
- [21] Huang W, Shen J, Chen X, *et al.* Factors influencing the fiberization and mechanical properties of PP/PA66 in situ composites[J]. *Polymer International*, 2003, 52(7): 1131–1135.
- [22] Thangamathesvaran P M, Hu X, Tam K C, *et al.* In Situ composites: Effect of elongational flow velocity on thermotropic liquid crystalline copolyester fibrillation in thermoplastic/TLCP systems[J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61(7): 941–947.
- [23] 李忠明, 杨鸣波, 卢忠远, 等. 热拉伸比对 PET/PE 原位微纤化复合材料形态和拉伸性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(3): 9–15.
- [24] Jayanarayanan K, Thomas S, Joseph K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(2): 164–175.
- [25] Jayanarayanan K, Jose T, Thomas S, *et al.* Effect of draw ratio on the microstructure, thermal, tensile and dynamic rheological properties of insitu microfibrillar composites[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(6): 1738–1747.
- [26] 孙永锋. HDPE/PA6 原位微纤共混物的制备与性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [27] 侯静强, 周晓东, 王秋峰. 聚合物共混体系原位增强机制的形成与强化[J]. *现代塑料加工应用*, 2006, 18(4): 54–57.
- [28] Fuchs C, Bhattacharyya D, Friedrich K, *et al.* Application of Halpin-Tsai equation to microfibril reinforced polypropylene/poly(ethylene terephthalate) composites[J]. *Composite Interfaces*, 2006, 13(4/5/6): 331–344.
- [29] Sun X, Yu Q, Shen J, *et al.* In situ microfibrillar morphology and properties of polypropylene/polyamide/carbon black composites prepared through multistage stretching extrusion[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(3): 1214–1224. ■