

单聚合物复合材料制备研究进展

赵增华 陈晋南

(北京理工大学化工与环境学院,北京 100081)

摘要 简要介绍了生物降解高分子材料及其分类,综述了聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯类等不同单聚合物复合材料的制备研究进展和制备过程中存在的问题。指出了高性能单聚合物复合材料制备方法研究的核心问题和方向。

关键词 单聚合物复合材料 制备 聚烯烃 聚酰胺 聚酯类

聚合物复合材料通常是由聚合物基体、增强材料(如纤维)等组成的多相固体材料^[1],基体与纤维之间存在界面,界面性能对复合材料的性能起着重要的作用。基体和纤维的粘接性能直接影响着界面性能,界面性能又影响应力传递,这种影响贯穿纤维与基体的细观状态和宏观力学性质^[2]。由于增强热塑性树脂基复合材料的基体本身缺乏可反应的活性官能团,很难与纤维发生良好的化学键结合,因此界面问题一直制约着其发展。如何获得坚固、稳定的界面是聚合物复合材料的经典问题。此外,复合材料大量使用导致了复合材料废弃物的增加^[3]。随着自然资源的日益枯竭和环境的严重污染,全球能源回收和再利用意识不断提高,材料设计必须考虑聚合物回收再利用。在设计可回收材料时,基本原则是在体系中选择尽可能少的组分。一般的复合材料往往由两种或两种以上不同组分组成,这严重限制了聚合物复合材料的回收再利用。研究界面性能良好且易回收的复合材料受到了关注。1975年,N.J. Capiati等^[4]首次制备了聚乙烯(PE)纤维增强PE复合材料,即基体和增强相为同种聚合物的复合材料,称为单聚合物复合材料(SPC)。

SPC的制备与研究一直随着新型聚合物和高性能合成纤维的发展而发展。随着新型聚合物不断被开发利用,制备的SPC种类也越来越多。主要种类包括聚烯烃类、聚酰胺(PA)类、聚酯类等。理论上讲,只要能够纺丝制成纤维的聚合物,都能够用于制备SPC。由于不同纤维的结晶度、强度、熔点等物理力学性能参数不同,SPC的制备工艺方法和应用也不同。SPC制备的关键问题是其增强相与基体熔融温度之差。增强相的熔融温度比基体越高,SPC的制备加工温度范围(温度窗口)就越宽,从而使SPC的制备加工变得较为容易。笔者现将不同SPC的制备研究进展和制备过程中存在的问题作一介绍。

1 聚烯烃类

1.1 PE

PE是应用最广泛的一种通用塑料,根据相对分子质量不同,分为多个品种。PE结晶和形态结构简单,具有良好的力学性能、化学稳定性和加工性能。

N.J. Capiati等^[4]以高密度聚乙烯(HDPE)7050为基体,HDPE 7026为增强纤维制备了SPC。基体和纤维材料的

选择是基于二者之间的熔融温度差尽可能大,基体的熔融粘度低的原则。HDPE 7050和HDPE 7026的平均相对分子质量分别为52 500、128 000,熔融温度分别为131.1、140.1℃。在毛细管流变仪中将HDPE 7050加热至190℃熔融,熔体降温至139℃恒温10 min,在24.3 MPa压力下,通过毛细管下端的细管插入HDPE 7026纤维,稳定5 min后冷却。熔体冷却速率为1℃/min,由于基体在冷却结晶过程中体积会缩小,所以在毛细管活塞上加30~40 kg的砝码,冷却到100℃时去掉砝码。用极性显微镜观察材料界面结构,测量材料的力学性能。结果表明,制备的SPC界面强度为17 MPa,高于玻璃纤维(GF)增强PE基复合材料(<6.9 MPa)。N.J. Capiati的研究证明了SPC制备的可行性和其具有较好界面性质的特点。但是这种方法在当时没有引起足够的关注。

P.J. Hine等^[5]直接热压PE纤维制备了SPC。以熔融纺织生产的高模量PE纤维为原料,将PE纤维定向排列在金属模具内,放入热压装置中,预热浸润压力为0.7 MPa,10 min后加压到21 MPa,保持10 s后离模冷却。结果表明,室温下长时间高压所得SPC的横切强度很小。热压温度为100℃时,SPC横切强度才有所改善,但材料颜色为不透明的白色。当热压温度逐渐接近纤维熔融温度时,产品由白色变为透明,140℃以后SPC的弯曲弹性模量明显降低。力学性能测试表明,在138℃下热压而成的SPC综合性能最好。

M.A. Kabeel等^[6]进一步研究了由PE纤维制备的SPC的表面熔融情况和结晶结构。结果表明,在138℃下热压,PE纤维表面有9%熔融填充到纤维的空隙中,纤维形成六边形截面,界面性能良好。

A. Teishev等^[7]制备了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维单向增强HDPE基SPC薄片,测得UHMWPE纤维的熔融温度为150℃,HDPE基体熔融温度为130℃。基体和纤维的化学相似性使得界面具有良好的粘合性。SPC的热力学分析表明,纤维在加热成型过程中没有发生松弛现象,这可能是由于制备过程中压力的施加产生横向的约束作用。SPC的拉伸强度和拉伸弹性模量与报道的其它PE纤维增强复合材料接近,实验未观察到纤维和基体界面产生横晶。

F. V. Lacroix 等^[8]首次采用溶液浸渍法制备了 UHMWPE 纤维增强低密度聚乙烯 (LDPE) 基 SPC, 比较了浸渍时间对结晶度的影响。浸渍溶液是 LDPE 质量分数为 5% 的二甲苯溶液, 在 70℃ 的溶液中浸渍 UHMWPE 纤维, 保持不同时间后过滤除去溶液, 50℃ 下干燥浸渍后的纤维。通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析确定得到了理想的预浸料, 发现基体的厚度与浸渍溶液的浓度和浸渍时间成正比。分别在 120、130、140℃ 下压制成单向排列的预浸料片材, 力学性能测试结果表明, SPC 的压缩强度为 36 MPa, 受温度影响不大; 130℃ 成型的 SPC 拉伸应力最大, 大于 1 GPa; 120℃ 成型的 SPC 的拉伸弹性模量为 35 GPa, 140℃ 时只有 20 GPa, 随加工温度升高, 拉伸弹性模量明显下降。可以通过提高基体强度的方法来提高 SPC 的压缩强度和拉伸弹性模量, 例如可选用强度较高的 HDPE 作为基体。与熔融浸渍法相比, 溶液浸渍法不要求基体熔融粘度低。

E. Devaux 等^[9]制备了 UHMWPE 纤维增强 LDPE 基 SPC, UHMWPE 纤维由溶胶纺丝法制备, 结晶度可达到 90%。热分析表明, UHMWPE 纤维在 135℃ 以下性能稳定, 基体 LDPE 熔融温度为 108℃。纤维植入基体温度应尽可能高, 以使基体熔融粘度低、流动性好, 故温度设置为 130℃。采用 $K_2Cr_2O_7$ 、 H_2O 、 H_2SO_4 质量比为 4.4 7.1 88.5 的溶液处理纤维表面, 增加了纤维表面活化能和粗糙度, 增强纤维的浸润性。与 GF 增强 PE 基复合材料材料 (界面应力为 1.5 MPa) 相比, UHMWPE 纤维增强 LDPE 基 SPC 的界面应力为 3.5 MPa, 这说明 UHMPE 纤维和 LDPE 之间发生了明显的物理化学作用, 二者间有很好的化学兼容性^[10]。

O. I. Puente 等^[11]用不同纺丝法制得的高模量 PE 纤维织布为增强相, 比较了热压法制备的 4 种 SPC 的性能。在金属模具内, 将 PE 纤维织布加热加压至 2.8 MPa, 恒温稳压 10 min, 冷却到 90℃ 脱模。分析了 SPC 的微硬度与宏观力学性能之间的关系。研究结果表明, 纤维的模量越高, SPC 微型压痕的各向异性较高, 瞬时横向弹性恢复越低。其中 Dyneema 薄片的力学性能在 4 种材料中最低, SPC 的微型压痕的各向异性也最低。

PE 基 SPC 制备方法研究相对较多的原因是 PE 材料品种多、产量大、应用广泛。不同相对分子质量的 PE 之间的熔融温度差较大, 使得制备 SPC 的温度窗口较大, SPC 的制备更加容易实现。大量 PE 基 SPC 制备方法的开发及其机理研究为其它 SPC 的制备奠定了基础。

1.2 PP

聚丙烯 (PP) 是一类半结晶型聚合物, 具有较高的耐冲击性。根据 PP 分子链的微观结构和结晶度的不同, 可分为等规 PP (i-PP), 无规 PP 和间规 PP。在 PP 基 SPC 研究中广泛采用 i-PP 作增强相。

Li Huihui 等^[12]以相对分子质量为 437 900、熔体流动速率为 2.5 g/(10 min) 的 i-PP 为原料制备了 PP 纤维, 纤维的拉伸温度是 200 ~ 240℃, 冷拉伸温度是 110℃, 拉伸倍数

为 6。将 PP 基体薄膜加热到 200℃, 恒温 10 min, 移至预热板, 分别在 138、160、168、173、178℃ 下放入纤维, 迅速移至已加热到 138℃ 的载盘上, 恒温冷却 6 h 制得 SPC。通过光学显微镜照片分析了基体与增强纤维间界面的晶体结构^[13]。研究结果表明, 由于不同温度下形成的晶体类型不同, 纤维的熔融介入温度和结晶温度都影响界面结晶结构。在基体与纤维的界面上, 强烈的异向成核触发了 i-PP 产生横晶, 这主要是由于超分子诱导效应, 而不是纤维介入的剪切应力。在 105 ~ 137℃ 的结晶温度下, 主要为 β 型晶体。随着温度的增加, 出现 α 型晶体, 在 141℃ 时横晶层为纯 α 型晶体。

Sun X 等^[14-15]进一步比较不同相对分子质量 i-PP 纤维在 SPC 中的结晶发现, 高相对分子质量的 i-PP 纤维不完全熔融诱导形成 β 型横晶层, 随着相对分子质量的降低, 会形成 β 型和 α 型混合的横晶层, 相对分子质量更低时诱导形成 α 型横晶层。这说明高取向分子链的松弛度是控制形成 β 型横晶层的主要因素。

P. J. Hine 等^[16]通过薄膜层压法制备了 SPC。将 15 μ m 厚的单层 PP 夹在 PP 织布中间, 在金属模内加热至 175 ~ 195℃ 热压成型, 压力为 4.9 MPa, 稳定 5 min。单层 PP 在纤维表面熔融, 形成基体相。然后通过循环水迅速冷却到 90℃, 纤维表面熔融的部分相互粘合重结晶后成为 SPC 的基体, 未熔融的纤维部分成为 SPC 的增强相。该方法的优点是纤维和基体之间有良好的相容性, 达到很好的浸润和渗透效果, 在纤维表面形成了均匀的基体相。但是, 与其它方法相比, 对温度的控制要求比较严格。

2 PA 类

N. M. Barkoula 等^[17]从纤维纺丝入手, 以球状 PA6 微粒为原料制备纤维, 再以此为增强相制备了 PA 基 SPC。PA6 微粒在 150℃ 下干燥 24 h 后, 在 250℃ 的过热条件下用自制的熔融纺丝设备纺丝。纺丝毛细管直径为 1.5 mm, 长 8 mm。在玻璃化转变温度和熔融温度之间, 控制固态拉伸过程的温度, 以获得最大的拉伸倍数。由于在过热条件下增加了分子链的取向性, 制得的 PA6 纤维的熔融温度比常规方法提高了 10℃, 从而扩大了 SPC 制备工艺的温度窗口。

3 聚酯类

J. L. Gilbert 等^[18-19]制备了高强度和高韧性的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 纤维, 介绍了 PMMA 基 SPC 的制备方法。将 PMMA 纤维植入 PMMA 基体中, 然后对单向连续纤维增强的 SPC 进行了拉伸、三点弯曲、断裂韧度和抗弯曲疲劳试验, 并与商业化的 PMMA 基片进行了比较。结果表明, SPC 的拉伸强度、拉伸弹性模量和拉伸破坏应变均优于 PMMA 基片。拉伸破坏应变是 PMMA 基片的 3 倍。该材料可应用于医疗和牙齿修补领域。

P. J. Hine 等^[20]用热压法制备了聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 基 SPC。在金属盘模具上, 单向缠绕后再垂直缠绕 PEN 纤维, 保证缠绕的对称性。纤维叠片中心用热电偶监控温度变化。在热压装置金属盘间放置缠绕好的纤维, 在

268 ~276℃、2.4 MPa 下热压,恒温稳压 2 min,研究了温度对 SPC 性能的影响。结果表明,271℃下制备的 SPC 性能较好,拉伸弹性模量可达到(9.6 ±0.5) GPa,拉伸强度为(207 ±17) MPa,均高于相同方法制备的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基 SPC。

Yao Donggang 等^[21]采用热压法制备了 PET 基 SPC。在两层无定形 PET 基体薄片中间夹一层 PET 纤维织布,在压力为 0.7 MPa、温度为 180℃和不同热压时间条件下制备了 SPC。热压时间为 90 s 时,制备的 SPC 拉伸强度达到 90 MPa,比未增强 PET 基片高 50 MPa。层间断裂实验和拉伸实验结果表明,其最佳热压时间为 10 s。采用该方法时热压温度只需要满足使无定形 PET 软化变形即可,然后通过压力使软化的无定形 PET 与 PET 纤维织布粘结在一起,扩大了制备 SPC 的温度窗口。

Li Ruihua 等^[22]基于 PLA 结晶慢的特点,研究了 PLA 基 SPC 的制备方法。作为慢结晶类聚合物,随着制备条件不同,PLA 可形成从无定形到高结晶度的不同形态。以无定形 PLA 为基体,结晶 PLA 纤维为增强相,模压制备了 SPC。在两层 0.1 mm 厚的无定形 PLA 基体中间夹一层 0.3 mm 厚的 PLA 纤维织布,将排列好的基体和纤维织布放在液压机的热压盘上热压。为了便于脱模,在每侧热压盘上放置 0.07 mm 厚的聚四氟乙烯。热压盘间还配有隔板装置,以保证 SPC 模压厚度。研究了不同工艺参数对 SPC 性能的影响,结果表明,模压温度为 140℃、压力为 1.5 MPa、保持压力恒温 50 s,然后用冰水迅速淬火条件下制备的 SPC 性能较好。纤维质量分数为 25%时,SPC 的拉伸弹性模量为 3.7 GPa,高于无纤维 PLA 薄片(2.5 GPa)。

4 展望

SPC 的研究至今已有 30 多年。大量研究表明,SPC 基体与增强纤维之间具有较好的界面相容性和较强的界面粘结,并具有优越的回收再利用性。研究 SPC 制备方法的核心问题是如何扩大增强相与基体之间的熔融温度或软化温度差,从而扩大制备 SPC 的温度窗口。采取淬火的方法能在小范围控制加工温度,但在熔融温度附近聚合物淬火会大大降低其拉伸弹性模量。早期制备的 SPC 基体和增强相虽然是同种聚合物,但化学结构却不同^[23-25],这样可以扩大基体和增强纤维之间熔融温度差的范围。这种方法虽然扩大了 SPC 的温度窗口,但是基体与增强纤维间不同的分子链结构和长度影响了界面的粘合性和相容性。扩大 SPC 的温度窗口主要有两个途径,一是在加温的同时施加适当的压力,使基体和纤维在低于软化点时就能粘在一起。另一种途径是改善纤维的加工方法。由于聚合物结晶的特点,纺丝工艺不同,可以形成不同的晶体结构,制备结晶度高、取向好

的纤维,从而提高纤维的熔融温度,扩大 SPC 的温度窗口。

SPC 制备方法的研究已经涉及到聚烃类、聚酯类等多种 SPC,但研究尚停留在实验室阶段。SPC 的制备一般要求基体材料浸润性良好,需要严格控制加工温度,这限制了大尺寸 SPC 的发展,没有实现大规模工业生产,国内关于 SPC 的研究更是鲜见报道。由于 SPC 的良好界面性能和优越的回收再利用性,采用高性能聚合物制备 SPC 的研究将得到更快发展。

参考文献

- [1] 冯小明,等. 复合材料[M]. 重庆:重庆大学出版社,2007.
- [2] 郭明波,等. 材料导报,2005,19(2):60-62.
- [3] 田立娜,硅谷,2009(2):107-109.
- [4] Capiati N J, et al. J Mater Sci, 1975, 10(10):1671-1677.
- [5] Hine P J, et al. J Mater Sci, 1993, 28(2):316-324.
- [6] Kabeel M A, et al. J Mater Sci, 1994, 29(18):4694-4699.
- [7] Teishev A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(3):503-512.
- [8] Lacroix F V, et al. Composites, 1998, 29(A):371-376.
- [9] Devaux E, et al. Composites Science Technology, 1999, 59(3):459-466.
- [10] Devaux E, et al. Composites Science Technology, 1999, 59(6):879-882.
- [11] Puente O I, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(2):1659-1663.
- [12] Li Huihui, et al. Macromolecules, 2003, 27(3):2802-2807.
- [13] Li Huihui, et al. Polymer, 2004, 45(23):8059-8065.
- [14] Sun X, et al. Macromolecules, 2006, 39(3):1087-1092.
- [15] Sun X, et al. Macromolecules, 2006, 39(25):8720-8726.
- [16] Hine P J, et al. Composites Science and Technology, 2008, 68(6):1413-1421.
- [17] Barkoula N M, et al. Polymer Composites, 2005, 26(1):114-120.
- [18] Gilbert J L, et al. Orthopedic implant with self-reinforced mantle and methods of making and use: US, 5507814[P]. 1996-04-16.
- [19] Gilbert J L, et al. Biomaterials, 1995, 16(14):1043-1055.
- [20] Hine P J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(2):796-802.
- [21] Yao Donggang, et al. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(9):1223-1230.
- [22] Li Ruihua, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(5):2909-2916.
- [23] Mead W T, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(11):3249-3265.
- [24] Mosleh M, et al. Composites: Part A, 1998, 29(5/6):611-617.
- [25] Deng M, et al. Biomaterials, 1997, 18(9):645-655.

RESEARCH DEVELOPMENT OF SINGLE POLYMER COMPOSITE PREPARATION

Zhao Zenghua, Chen Jinnan

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT The research development of preparation and the problem of preparing process of single polymer composites, such as PE, PP, PA and polyester were reviewed. The core of problem and development direction of preparation high performance polymer single composites were pointed out.

KEYWORDS single polymer composite, preparation, polyolefin, polyamide, polyester

全面彰显塑料附加值的新型塑料添加剂

近来,树脂价格居高不下而且供应紧张,添加剂在塑料加工的作用更加彰显。添加剂不仅赋予通用树脂新的性能,而且有利于加工商大幅提高产品附加值。使用添加剂可以帮助加工商开发高附加值产品,同时也会给加工商带来更大的经济回报和更稳定的客户关系。

目前,正在开发的添加剂用于降低生产成本和提供替代品。例如使用增透剂制备的透明聚丙烯,现在已经成为聚对苯二甲酸乙二酯的替代品,可用于生产容器瓶。为了提高产品附加值,添加剂生产商正从事新产品开发,而且重点放在了开发低用量和提高产品加工速度方面,这将有助于下游用户降低生产成本。这些新开发的添加剂都是针对不同工业领域的需求研制开发的。

(1) 木塑复合材料

添加剂可防止木塑复合材料出现霉菌、真菌、白蚁和其他问题。木塑复合材料的抗微生物性能也极为重要。微生物可以吃掉塑料外部的木材,使得木塑复合材料只剩下泡沫板。位于美国新泽西州 Wayne 的国际特种制品公司 (ISP) 向市场投放了多种用于处理木塑复合材料的添加剂,以延长木塑制品的寿命,并增加防护功能。该公司提供的具有保护木材的工业杀虫剂,可用于制备甲板、屋顶、窗户、门框、围栏、篱笆、公园设施和露天家具的木塑复合材料。汽巴 (Ciba) 特种化学工业公司也提供系列产品用于防止木塑复合材料中霉菌和微生物的生长。但该产品很难区分木塑复合材料地板中化学污染和真菌污染。

(2) 汽车零部件

福特汽车公司材料研究与先进工程部 Bauer 表示,汽车内部零部件用添加剂的发展目标是 3 年内将担保成本降低到最低,10 年内使汽车用户满意度达到 90%,15 年内确保重要功能不失效。

用作导电添加剂的多壁碳纳米管不仅用于工程热塑性塑料,而且更多地用于热固性弹性体来制备汽车染料系统的 O 形圈。包括燃料箱和发动机在内的汽车燃料系统对于多壁碳纳米管的需求越来越多。

(3) 医疗设备

GE 健康护理技术公司战略技术部主任表示,添加剂在医疗设备中的应用日渐普遍。利用添加剂可以提高药物注射设备的耐液体性能,在不丧失材料性能的前提下提高可多次使用部件的抗辐射性能、耐环氧乙烷性能和高压消毒性能,并且还可提高医疗设备的生物相容性、耐化学药品腐蚀性,从而满足严格限制医疗设备中有毒物质含量的法律规定。新型添加剂还可提高大型核磁共振系统、体层扫描仪和

X 射线仪器等经常暴露在紫外线或射线中设备的色彩稳定性和尺寸稳定性,尤其需要指出的是使用热固性塑料制备的大型医疗设备也可使用添加剂来提高其各项性能。

(4) 电子部件

超细(直径为 8 ~11 μm) 的不锈钢纤维越来越多地用于塑料中,作为碳纤维的替代品来提高抗静电性能。由于具有导电性能,并且在塑料中所需的添加质量分数更低,甚不锈钢纤维对塑料的力学性能、抗冲击性能和收缩性能的影响比碳纤维更小。

(慧聪网)

节能减排促进投资商目光转向新型塑料门窗

随着我国节能减排工作的深入开展,具有良好保温隔热和密封性能的新型塑料门窗日渐成为投资商比较关注的门窗品种。2009 年我国开始实施新的《外商投资产业指导目录》。新《目录》把可替代钢材、木材和其它材料的多个塑料建材项目列为外商投资鼓励类项目。根据行业专家分析,节能性能突出的塑料建材将成为产业投资的热点。按照国家“十一五”规划,未来 5 年内,我国建筑节能要实现节约 1.01 亿 t 标准煤的目标,节能建筑总面积将超过 21.6 亿 m^2 ,其中新建建筑 16 亿 m^2 、改造现有建筑 5.6 亿 m^2 。这些建筑对节能材料和技术的市场容量可达数万亿元,这将为节能环保型塑料建材的发展提供巨大的市场空间。

在诸多塑料建材品种中,塑料门窗由于产业基础好、市场前景广而备受投资商的青睐。塑料型材经过多年的发展,目前已成为塑料建材中技术最成熟、应用状况最好的塑料建材品种之一。在东北三省和内蒙古等地,40% 以上的新建住宅都使用了塑料门窗,青岛和大连新建住宅中塑料门窗的应用量则达到 80% 以上。而根据“十一五”规划,我国建设行业的发展仍将推动塑料型材的广泛应用与快速发展,巨大的市场潜力将为塑料门窗型材行业发展吸引更多的投资。塑料门窗具有保温、隔音和防潮等特性,再加上原料来源比较丰富,可替代传统的木材、钢材等建筑材料,近年来在建筑市场中得到广泛应用。我国节能减排工作的深入开展有利于具有良好的保温隔热和密封性能的新型塑料门窗提升市场占有率。

(中聚网)

PVC 树脂聚合新工艺省时

河南焦作吴华宇航公司自主研发的缩短 SG3 型 PVC 树脂聚合反应时间新技术日前通过河南省科技厅组织的成果鉴定。SG3 型 PVC 树脂生产存在聚合反应温度低、周期长的问题,与 5 型 PVC 树脂相比,每釜生产时间增加 60 min。吴华宇航组织技术人员对缩短 SG3 型 PVC 树脂聚合反应时间进行技术攻关,并于 2009 年 9 月份进行了批量生产,各项质量指标全部合格,单釜反应时间可缩短 40min。(慧聪网)