

微纳多层功能复合材料的制备新技术

王 明 郭少云

(四川大学高分子材料研究所,高分子材料与工程国家重点实验室,成都 610065)

摘要 介绍了微纳多层共挤出技术是通过简单地对高分子熔体进行分割-变流-合并过程来增加层数的技术。说明通过微纳多层共挤出技术制得的微纳交替多层复合材料在结构上不同于传统加工方法制得的复合材料,其力学性能、阻隔性能、导电性能、光学性能具有独特的优点。指出微纳多层共挤出技术还可用于开发新型的中间相材料;这种交替多层结构形态为界面张力、粘接、结晶、扩散等理论研究提供了一个很好的模型。

关键词 微纳多层 共挤出 力学性能 阻隔性能 导电性能 光学性能 扩散 复合材料

高分子功能材料是近年来国内外研究的热门课题。开发高分子功能材料的思路很明确,就是要抓住材料结构与性能之间的直接联系。开发途径一般有两种:一种是通过化学途径使高分子材料分子链带上某种特有功能的基团或链段;另一种是通过物理途径使高分子材料具有一种或多种功能。高分子材料复合加工是一种很好的开发功能材料的物理途径。两种不同的高分子材料在不同的加工条件下会得到不同的相结构(如图1所示),而相结构与复合材料的性能有直接的关系。具有交替多层结构的复合材料具有独特的力学性能、光学性能、阻隔性能、导电性能等。为了制备这类结构的材料,便产生了微纳多层共挤出新技术^[1-5]。

流动并向水平扩张(此时流体的厚度不断变小而宽度不断扩大),而另一部分熔体向下流动并向水平扩张;最后两股熔体在分层单元出口处重新合并。通过这个过程,在总厚度保持不变的情况下,层数得到了成倍增加。 n 个分层单元可以得到 $2^{(n+1)}$ 层的多层复合材料。

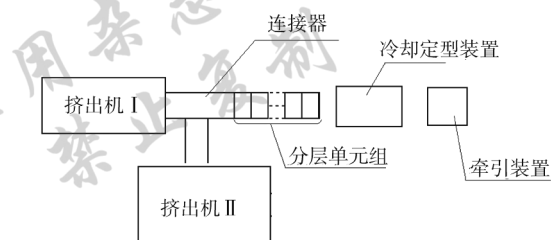


图2 微纳多层共挤出系统结构示意图

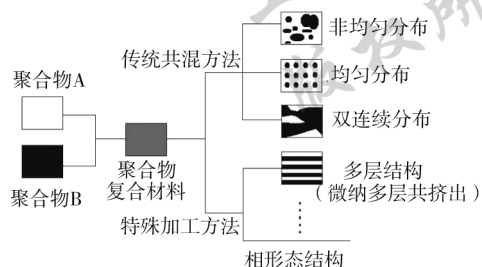


图1 不同加工条件得到的不同相结构

1 微纳多层共挤出技术简介

图2示出本实验室自主开发的微纳多层共挤出系统,主要有两台挤出机,以及连接器、分层单元、水冷却装置、牵引装置等部分组成。两种不同的高分子熔体分别从两台挤出机挤出,经过不同的流道在连接器出口处合并成一股两层的熔体,然后进入分层单元,由分层单元成倍地增加熔体的层数,最后在牵引装置的作用下,多层复合材料经过冷却装置被牵引出分层单元。用此类共挤出系统可以很容易地得到具有几十层到几千层的薄膜和薄片,并且可以通过控制分层单元数来控制层的数量和厚度(在保持总厚度不变的情况下,层数的增加将使层厚减小),并可通过控制喂料比来改变不同组分层的厚度比。

分层单元的工作原理类似于W. J. Schrenk等^[1-5]所设计的分层口模(如图3所示),高分子熔体进入分层单元时首先在垂直于流动方向上被分成两部分;然后一部分熔体向上

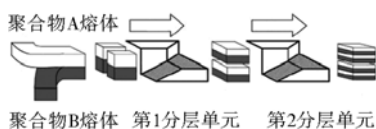


图3 分层单元工作原理

2 交替多层复合材料的发展前景

交替多层复合材料的优势在于能充分地把两种高分子材料的性能体现出来,并产生协同效应,得到性能更加优越的材料,因此具有广阔的应用前景。以下分别从力学性能、阻隔性能、光学性能、导电性能、界面扩散、受限结晶等方面来介绍交替多层复合材料的发展前景。

2.1 力学性能

W. J. Schrenk等^[1]在研究聚碳酸酯(PC)和(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)交替多层复合材料的力学性能时发现,高伸长率层可能起到阻止脆性层横向裂纹发展,使脆性层出现韧性屈服现象,整个复合材料将具有韧性断裂行为,并具有较高的伸长率(如图4所示)。随后,E. Baer等^[3, 6-10]对此种材料的机理做了进一步研究,发现产生这种协同效应的原因是银纹和剪切带的相互作用。

如图5所示,在较小应变下,首先在SAN层发生不可逆

变形而形成银纹(图 5b), 随着应变的进一步增大, 银纹引发了 PC 剪切带的形成, 使得在银纹顶端的应力得到扩散(图 5c), 能量被消耗, 并且银纹和剪切带的相互作用程度与层间的粘接程度^[6]、层数或层厚^[7-8]、各层厚度比^[9-10]相关。

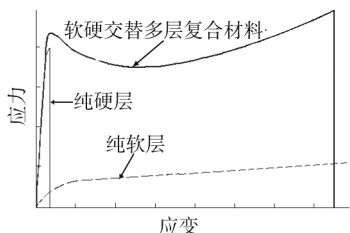
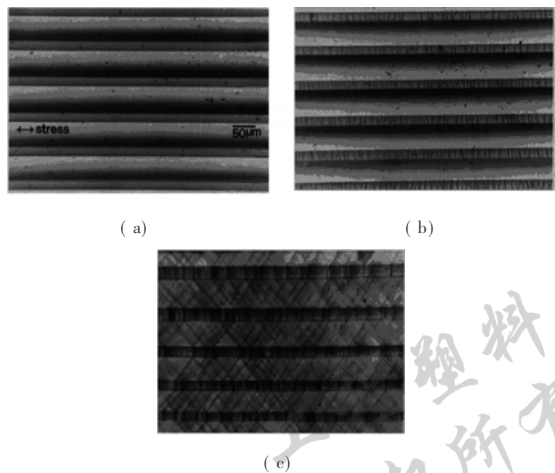


图 4 软、硬层交替多层复合材料的微层增强示意图



a—应变小; b—应变介于 a、c 之间; c—应变大
图 5 PC/SAN 交替多层复合材料

2.2 阻隔性能

通过增加气体或液体扩散路径可以提高聚合物基复合材料的阻隔性(如图 6 所示)^[11], 这就是著名的 Neilsen 模型。根据 Neilsen 的思想, 微纳多层共挤出技术可以制备高阻隔性复合材料。该技术的主要优势在于可以把阻隔性好的组分以连续片层或高长径比的不连续片层形式分布于另一种组分中, 以提高另一种组分的阻隔性。阻水性好而阻油性差的聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)等的加工性优于阻水性差但阻油性好的聚酰胺(PA)和聚酯等, 通过该技术可以得到加工性能好且阻水性、阻油性好的复合材料。

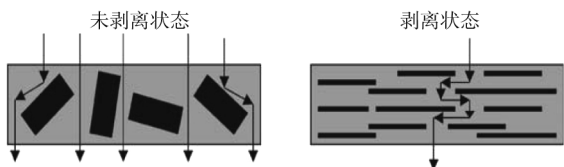
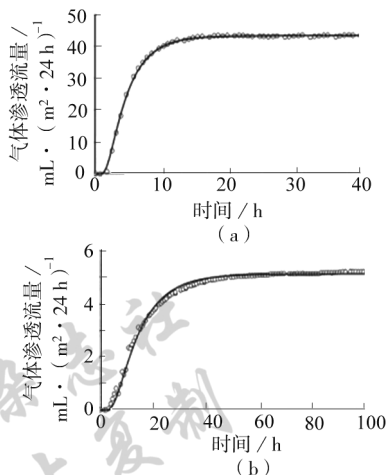


图 6 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料中的曲折路径

W. J. Schrenk 等^[1]提出了低分子化合物在交替多层复合材料中的渗透扩散模型, 其总渗透率 P 与各层材料的渗透率构成以下关系: $1/P = L_1/P_1 + L_2/P_2 + \dots + L_n/P_n$, 其中 L_1 、 L_2

$\dots L_n$ 表示各层厚度, P_1 、 $P_2 \dots P_n$ 表示各层的渗透率。

D. Jarus 等^[12-13]采用微纳多层共挤出技术制备了 PP/PA66 交替多层复合材料, 然后用这种材料进行注射成型, 控制注塑温度在两相熔融温度之间, 制备了高阻隔性复合材料。该复合材料的 PP 基体中含有高体积分数、高长径比的 PA66 片层粒子, 与普通熔融共混的材料相比具有更好的气体阻隔性, 如图 7 所示。



a—普通熔融共混材料; b—33 层交替多层复合材料
图 7 PP/PA66 (75/25) 复合材料的气体透过量

2.3 光学性能

两种具有不同折射率的透明聚合物通过微纳多层共挤出技术得到的交替多层复合材料展现出特殊的光学性能^[1-2]。如图 8 所示, 当一束光射入材料的表面和界面时, 会发生折射和反射(组分的折射率相差越大, 其界面反射越强), 不同界面的反射光存在光程差, 它们会发生干涉现象, 使得某些波长的反射光得到加强。例如在可见光范围内发生干涉加强现象时, 这种复合材料在外观上表现出独特的色彩。被加强的反射光波长可以通过理论计算得到, 第一级反射加强波长为 $\lambda_1 = 2 \times (n_1 d_1 + n_2 d_2)$, 第二级 λ_2 、第三级 λ_3 $\dots$ 第 M 级 λ_M 分别为 λ_1 的 $1/2$ 、 $1/3 \dots 1/M$ (其中 n 为折射率, d 为厚度); 并且可以通过控制两组分的光程(nd)来控制二级以上反射加强波的强度。所以通过改变层的厚度可以获得不同波长的加强反射光。

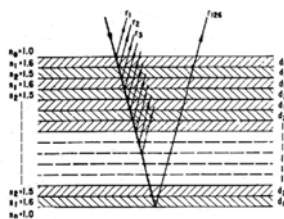


图 8 由两种不同折射率的透明聚合物构成的交替多层复合材料薄膜的光反射

M. Sandrock 等^[14-15]制备了一种应力诱导光学性能变化的复合材料。该复合材料是由(乙烯/辛烯)共聚物(EO)与 PC 组成的 1024 层交替复合材料。其中 EO 为弹性体相, 在

应力作用下这种交替多层复合材料的折射率会发生变化(如图9所示)。交替多层复合材料的折射率 n 与应力之间的关系可用式(1)表达:

$$n \approx (n_0 - n_2 x \sigma / E) / (1 - x \sigma / E) \quad (1)$$

式中: n_0 ——未加载荷时的复合材料的折射率;

σ ——作用载荷;

E, n_2, x ——分别为 EO 的模量、折射率和在应力作用下的厚度。

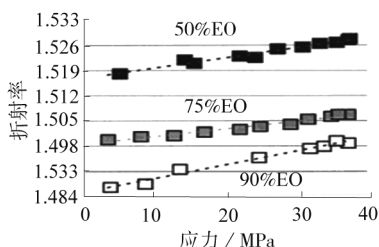


图9 EO的含量、应力对PC/EO交替多层复合材料折射率的影响

近年来, R. Tangirala 等^[16]制备了一种新型的光反射交替1024层复合材料。这种材料是通过将具有光反应活性的物质[如反式肉桂酸酯(CA)或反式肉桂酸甲酯(MA)]和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基体进行微纳多层共挤得到的。在特定波长、特定强度的光照射下, CA或MA发生加合反应导致所在相的折射率减小, 这样使光照射区域与未照射区域出现不同的光学性质, 而这种不同的光学性质在光刻胶领域和光信息储存领域有很大的意义。

2.4 导电性能

聚合物/导电粒子复合材料具有许多独特的物理性质, 如逾渗现象、电阻正温度系数(PTC)和负温度系数(NTC)效应等。采用传统的共混填充导电粒子的方法很难降低逾渗阈值。目前很多学者提出了一些切实可行的方法来降低逾渗阈值, 如在加工过程中施加外在磁场, 使导电粒子在一定方向上排列获得导电网络通道; 在加工过程中利用导电粒子和半结晶聚合物的相分离来聚集导电粒子等。而利用微纳多层共挤出技术制备交替多层复合材料来降低逾渗阈值是一种值得期待的方法。此外, 这种导电材料具有异向导电性能, 具有很大的开发价值。

S. Nazarenko 等^[17]研究了以铜片或镍片颗粒填充PP交替多层复合材料的导电性能, 发现这种导电材料的电导率与

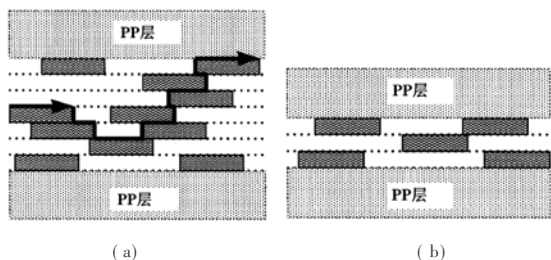


图10 厚、薄交替多层复合材料薄膜中导电粒子的分布

层的厚度和粒子取向有关, 如图10所示。当层的厚度较厚时, 容易形成导电通道; 然而当层厚与导电粒子的尺寸相当时, 导电通道很难形成, 见图11。另外, 导电粒子在微纳多层共挤过程中更容易取向, 会使体系的电导率降低。

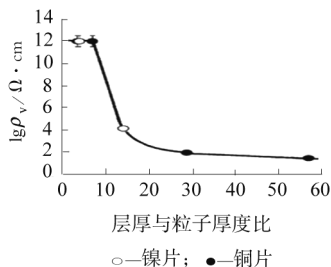


图11 体积电阻率与层厚粒子厚度比的关系

G. Pollock 等^[18-21]研究了PC与聚酯、PE等相容性聚合物之间的扩散问题, 并利用扩散制备了高导电性的聚合物导电材料。如图12所示, 当LLDPE/HDPE微层复合材料被加热到熔融状态(200℃)时, 与较高支化度的HDPE相比, LLDPE的链段具有更强的活动性, 使层边界向更慢扩散链的方向移动, 导致LLDPE层减薄及HDPE层增厚。这样, 向LLDPE中加入一种不阻碍熔融态高分子扩散的粒子, 使相应层减薄, 导致粒子浓度富集。如图13、图14所示, 在LLDPE层中填充镍粒子的LLDPE/LDPE交替多层复合材料, 经在熔融状态下高分子链的扩散富集, 其体积电阻率减小。

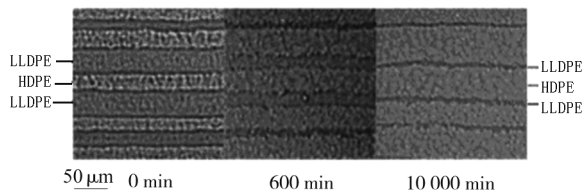


图12 微层在200℃下经不同时间后的微观结构

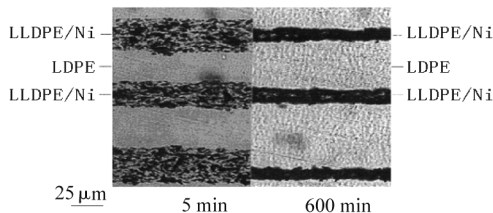
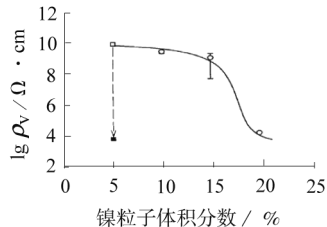


图13 200℃下经不同时间后LDPE与LLDPE/Ni交替多层复合材料的微观结构



—模压成型; —交替多层复合材料在200℃退火5 min;
—交替多层复合材料在200℃退火600 min

图14 Ni粒子体积分数对LLDPE/Ni/LDPE体积电阻率的影响

2.5 新型的中间相材料

当两种聚合物进行复合时, 不管体系是否相容都存在一定程度的扩散, 导致界面不清晰, 这种局部的分子混合会产生具有一定厚度(一般厚约 10 nm)的中间相(如图 15 所示)。近年来, R. Y. F. Liu 等^[5, 22-24]制备了一类完全不同于两相组分的中间相材料。其主要思路是在保持总厚度不变的前提下, 通过增加层数使层的厚度小于 10 nm 以获得中间相材料。如图 16 所示, 随着层数的增加(层厚减小至 10 nm 以下), 两种不相容聚合物(PC 和 PMMA)的玻璃化转变峰由很明显的两个转变为一个; 并用原子力显微镜观察平均层厚分别为 100、25、10 nm 时复合材料的形貌, 发现平均层厚为 10 nm 时很难区分出界面, 变为一种性质较为均匀的材料, 说明此时两相组分转变为另一相组分(如图 17 所示)。这种新的中间相材料与两相材料相比具有不同的性质, 可以用一般的聚合物分析方法来表征。

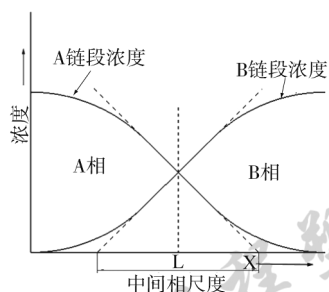


图 15 A、B 链段在中间相区域的浓度

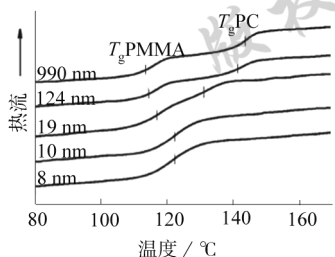
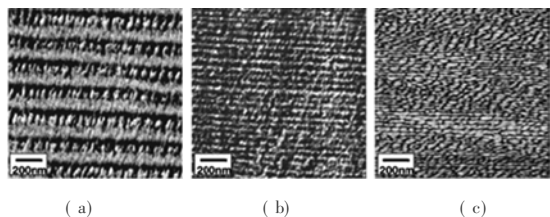


图 16 PC/PMMA 交替多层复合材料薄膜的玻璃化转变温度



a—100 nm; b—25 nm; c—10 nm

图 17 不同平均层厚的 PC/PMMA 交替多层复合材料的微观形貌

3 结语

多层交替复合材料在力学性能、光学性能、阻隔性能、导电性能等方面具有独特的优点, 因此利用微纳多层共挤出技术在开发高性能、特殊功能的聚合物基复合材料方面具有较大优势。此外, 这种材料给人们提供了一个很好地研究高分子材料结构与性能的模式, 如研究两种高分子间的相容性^[6, 25]、界面扩散^[18-20]、受限结晶^[26-28]等。因此在高分子

科学研究和生产实践应用中, 微纳多层共挤出技术将会得到更大的重视。

参考文献

- [1] Schrenk W J, et al. Polymer blends [M]. New York: Academic, 1978: 129 - 164.
- [2] Alfrey T J, et al. Science, 1980, 208 (4446): 813 - 818.
- [3] Baer E, et al. Science, 1987, 235 (4792): 1015 - 1022.
- [4] Chad D, et al. Polymer Engineering and Science, 1997, 37 (2): 355 - 362.
- [5] Liu R Y F, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 24 (16): 943 - 948.
- [6] Kerns J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77 (7): 1545 - 1557.
- [7] Shin E, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47 (2): 245 - 267.
- [8] Ma M, et al. Journal of Materials Science, 1990, 25 (4): 2039 - 2046.
- [9] Haderski D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52 (2): 121 - 133.
- [10] Sung K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52 (2): 147 - 162.
- [11] Sinha Ray S, et al. Progress in Polymer Science, 2003, 28: 1539 - 1641.
- [12] Janus D, et al. Polymer, 2002, 43 (8): 2401 - 2408.
- [13] Jarus D, et al. Polymer Engineering and Science, 2001, 41 (12): 2162 - 2171.
- [14] Sandrock M, et al. Applied Physics Letters, 2004, 84 (18): 3621 - 3623.
- [15] Sandrock M, et al. Postconference Digest, 2003, 88: 299 - 300.
- [16] Tangirala R, et al. Advanced Functional Materials, 2004, 14 (6): 595 - 604.
- [17] Nazarenko S, et al. Journal of Materials Science, 1999, 34 (7): 1461 - 1470.
- [18] Pollock G, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52 (2): 163 - 176.
- [19] Schuman T, et al. Macromolecules, 1998, 31 (14): 4551 - 4561.
- [20] Schuman T, et al. Polymer, 1999, 40 (26): 7373 - 7385.
- [21] Nazarenko S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73 (14): 2877 - 2885.
- [22] Liu R Y F, et al. Macromolecules, 2005, 38 (26): 10721 - 10727.
- [23] Liu R Y F, et al. Macromolecules, 2005, 38 (11): 4819 - 4827.
- [24] Liu R Y F, et al. Macromolecules, 2004, 37 (18): 6972 - 6979.
- [25] Ronesi V, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89 (1): 153 - 162.
- [26] Pan S J, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1990, 28 (7): 1105 - 1119.
- [27] Bernal L T E, et al. Polymer, 2005, 46 (9): 3043 - 3055.
- [28] Jin Y, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2004, 42 (18): 3380 - 3396.

STRATIFIED FUNCTIONAL COMPOSITES WITH MICROMETER-OR NANOMETER-SCALE THICKNESS PREPARED BY A NEW PROCESSING TECHNOLOGY

Wang Ming, Guo Shaoyun

(Polymer Research Institute of Sichuan University, The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The number of layers was increased through slicing-flow changing-combining polymer melts by micro-or nano-layer coextrusion, and the micro-or nano-layer alternative structure was designed. The properties of the composites with micro-or nano-layer alternative structure were different from the conventional processing products, such as mechanical property, barrier property, conductivity, optical property etc. Micro-or nano-layer coextrusion could also be used to develop the interphase materials. Moreover, a wonderful model, which was used for the research on interface tension, adhesion, crystallization, diffusion etc, was supplied by the alternative multilayer structure.

KEYWORDS micro-or nano-layer, co-extrusion, mechanical property, barrier, conductivity, optical property, diffusion, composite

欢迎订阅 2009 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2009 年定价 12 元/期, 全年 144 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2009 年定价 12 元/期, 全年 72 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2008 年底共 36 卷 230 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2008 年底共 17 卷 65 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993, 1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
合计	201		900(优惠)	1000(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
合计	71		400(优惠)	450(优惠)