

聚合物微米层共挤成型技术及其应用

朱永彬 刘廷华

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 介绍一种新的聚合物微米层共挤成型技术。首先介绍微米层共挤成型的概念、工艺过程及其工艺条件,并对微米层共挤制品的独特性能进行了详细描述,最后综述了近几年国内外对微米层共挤成型的研究和应用情况,并对其发展前景进行了展望。

关键词 聚合物 微米层 共挤 成型

以往的共挤成型技术绝大部分是将2种或3种不同的聚合物共挤成3~7层的层状复合材料,这些材料每一层的厚度一般都是毫米级或几百微米。但人们发现钢铁的微层化(1~5 μm 的厚度可分为2500层)可大大提高材料的韧性^[1]。所以有人推测如果将层状聚合物每一层的厚度降低到微米级甚至纳米级,得到的制品在性能上是否也有出乎意料的性能变化?答案是肯定的。利用聚合物微米层共挤成型技术就能达到这一目的,它是将两种或多种聚合物共挤形成几十乃至上千交替层的复合材料,挤出层的厚度可以达到微米级甚至纳米级^[2~4]。

由于该技术不仅可以获得普通多层挤出(一般3~7层)无法比拟的阻透性、光学透明性、尺寸稳定性和耐环境应力开裂性等,而且因其复合材料具有很大的比表面积及良好的均匀性,特别是微米层的二维结构,这为研究聚合物两相间的粘结和结晶等基础理论提供了新的模型体系,从而得到工业界的充分重视^[5]。

1 微米层共挤成型技术简介

微米层共挤成型技术最早是由 W. J. Schrenk 和 T. J. R. Alfrey 等^[6,7]提出来的,二单元微米层共挤系统单元布局图如图1所示。该共挤装置是由两台挤出机、两个熔体泵、共挤模头和层倍增器等组成^[8,9]。两台挤出机分别提供两种不同的聚合物熔体;熔体泵(也称计量泵)控制熔体料流的流动均匀性,既起到计量的作用,又能减轻压力波动,从而能形成稳定的平行料流层;共挤模头与普通多层共挤模头类似,主要是使不同的物料在此汇合成初始的平行料流层;层倍增器是微米层共挤的关键部分,当熔体料流通过层倍增器后,层的结构被反复垂直分割、水平展开及重新组合,使层数不断增加,而层厚度不断减小。

为了易于改变层数,层倍增器可以采用积木化设计,图2^[10]是层倍增器的积木化组合,然后将其装进一个能容纳多个层倍增器的管状套筒里,如图3^[10]所示,各个积木式元件由定位销排成一列。图3中的结构采用5层倍增器来产生2049层熔料流。

若共挤模头为2层结构(A-B),层倍增的总层数公式为 $M = K^{N+1}$ (M 为总层数; K 为倍增因子,即采用 K 通道的层倍增器; N 为层倍增阶数)。若共挤模头为3层结构(A-B

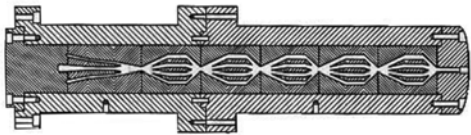
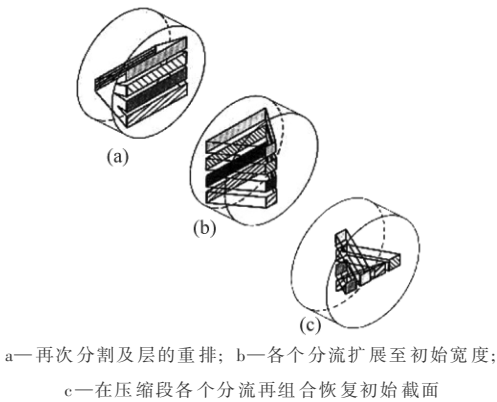
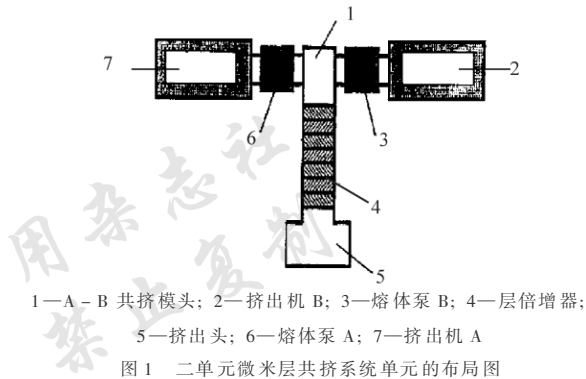


图3 3层共挤模头和层倍增器组合

-A), 则需另外计算层数的公式。据文献[9]报道,现在共挤已实现的总层数为4096层(单层厚度低于100 nm)的纳米层结构。通过控制熔体泵来改变体积流率即可精确地控制组分比例,通过层倍增器的级数还可控制挤出的总层数和层的厚度,从而控制和调节制品的性能。

2 微米层共挤成型工艺

2.1 层的组分均匀性^[10]

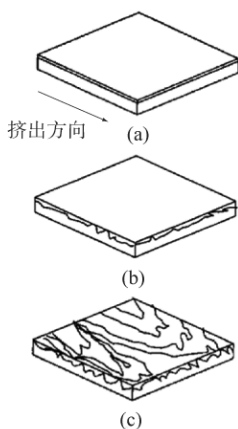
在微米层共挤成型中, 组分的均匀性取决于以下两个方面, 一是各组分在共挤时应保持恒定的相对流动速率; 二是在层产生过程中, 应保持轴向和横向的层均匀性。即第一方面, 与熔体泵的稳定性和共挤模头中各层的体积比率有关; 第二方面, 层的均匀性需要共挤模头和层倍增器的精确设计, 以保证层状流的各部分具有几乎相同的组分。

2.2 层的连续性^[10]

层的连续性为微米层断裂的临界片层厚度, 即当层厚度降低到一定程度后, 连续层将出现断裂而导致层的不连续。对于具有一定体积的共混组分, 平均层的厚度随层数的增加而降低。最小的层厚由体系的流变性能、界面张力和流体动力学所决定。合理的粘度比和各组分较低的界面张力是必要的; 而流线型的平衡流道和在层产生过程中适度的应力也是需要充分保证的。

2.3 层的流动失稳^[11]

在稳定层流的情况下, 口模内的流体界面及最终材料的固态界面都应是光滑和平整的。随着挤出速率的增加, 材料层与层之间的界面将出现波浪状, 层的扭曲变形将非常严重。倘若大振幅横向波纹在口模的多层流体中扩展开来, 速度梯度将推动波峰前移并转化为叠层。对于薄膜产品, 该多重叠层结构将引起界面的跳跃, 从而形成大理石条纹的外观, 其过程如图 4 所示^[12]。微米层共挤过程中熔体流动失稳的原因是多方面的, 其一是由挤出机输出速率的波动或者是单层料流温度场不均匀所引起的; 其二是层与层之间的熔体粘度相差太大造成的, 如果停留足够时间, 低粘度层将迁移到高剪切应力区并包吞高粘度聚合物。目前解决方案是增加层厚度及口模间隙, 降低挤出速率及层与层之间的粘度比。



a—稳定流动; b—失稳开端; c—严重失稳

图 4 不同条件下层间表面形貌示意图

2.4 流变性及其工艺条件^[10]

为保证微米层共挤成型中层连续性要求, 各聚合物组分必须满足一定的流变学特性。由于共挤体系的粘度可以

相差数倍, 如虽聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯(PC/PBT)体系的粘度差异为 3.5~4.5 倍, 但已成功实现了微米层共挤。微米层共挤应对各组分采用单独的塑化温度控制, 这有利于热敏树脂的加工。

在共挤模头汇合时, 各料流可以具有差异很大的熔体温度。层的产生虽然会由于热传递而影响热均匀性, 但单个组分间的受热历史可以有很大差别。对 PC/PBT 的普通共挤, 通常在 PC 的高加工温度下 PBT 会产生降解, 但在微米层共挤工艺中, PBT 可以在比 PC 低的温度下塑化, 然后层的产生和倍增在 PC 的高加工温度下进行。由于 PBT 相的受热历史被降低, 与普通共挤相比, 微米层共挤表现出更好的加工工艺性。

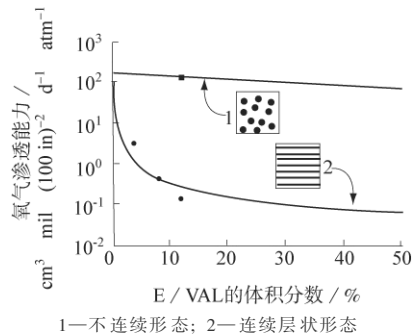
3 微米层共挤的制品特性

与普通共挤相比, 微米层共挤制品具有更好的阻透性、光学透明性、尺寸稳定性和耐环境应力开裂性等。

3.1 阻透性

一般来说, 分子取向和结晶可提高聚合物的阻透性能。由于微米层共挤成型有限的微米层空间能有效地促进聚合物分子链的取向和结晶, 从而易达到提高材料阻透能力的目的^[11, 13, 14]。也有文献^[8, 14]指出, 要实现高的阻透性关键是在气体渗透的垂直方向上形成具有高纵横比的阻透区域, 从而形成大量迂回的分子扩散通道, 以达到阻止分子扩散的目的。微米层共挤材料正是由于其大量迂回的分子扩散通道, 使得其阻透性可明显提高。

对于高密度聚乙烯和(乙烯/乙烯醇)共聚物的共混物[HDPE/(E/VAL)]而言, 有研究表明可具有两种极端形态: ①无规非连续形态; ②连续层状形态。其氧气渗透能力与 E/VAL 的体积分数的关系如图 5^[10]所示。从图 5 看出, 仅用 8% 的 E/VAL 时就可使氧气渗透能力降低 300 倍。



1 mil = 0.001 in = 0.0254 mm; 1 atm = 101 325 Pa

图 5 HDPE/(E/VAL) 共混物的氧气渗透能力与 E/VAL 体积分数的关系

3.2 光学透明性

对于共混物而言, 若要获得具有实用性的光学透明性, 应要求各组分具有非常接近(小数点后第三位)的折射率, 即通常应满足以下条件: 具有球状或柱状形态, 分散相尺寸大于光的波长(0.7 μm)。与普通共混物相比, 微米层共挤成型可降低共混物的光线散射, 从而能明显提高光学透明

性^[15]。如 PC 和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)之间的折射率之差为 0.010,故微米层共挤能使其雾度降低 60% 以上,由此使制品的透明度明显提高。

3.3 尺寸稳定性^[10]

对于要求聚合物共混制品能在各种环境条件下(如一定的温度和湿度)保持尺寸不变化的应用领域,尺寸稳定性是一项重要的质量指标。在层状结构中,普通共混物需添加一定量的硬质组分,以提高尺寸稳定性。如在复合材料中添加增强纤维。而微米层共挤制品则表现出更好的尺寸稳定性。如微米层共挤共混物能仅以少量的滑石粉填充就可达到比一般共混物填充大量滑石粉更低的线胀系数。

3.4 耐环境应力开裂性^[10]

PC 是一种无定形热塑性工程塑料,具有优良的耐热性和优异的韧性,但是其耐环境应力开裂性却很差,这就限制了其应用领域。而商品化的 PC/PBT 共混物具有比 PC 更好的耐环境应力开裂性,但因添加了 PBT($T_g = 57^\circ\text{C}$),共混物的耐热性会明显降低。若 PC/PBT 共混物以微米层共挤成型,则小组分的 PBT 片层存在于片层化共混物形态中,连续的 PBT 片层阻挡了环境中溶剂的扩散,使它以更慢的速度通过片层或以迂回曲折的途径通过形态缺陷处渗透,增加了表观路径长度,故可使制品具有良好的耐环境应力开裂性。

3.5 韧性^[11]

M. Ma 等^[16,17]对 PC/(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)微米层共挤体系的研究表明,当单层厚度从宏观尺度(几十微米)降到微观尺度(几微米)时,材料的韧性提高 10 倍之多,这主要归因于厚度减小所导致的复合材料微观力学变形模式的变化,即在屈服及低应变的破裂过程, SAN 通常表现为形成裂纹;但当层厚度减至微米级时却出现剪切屈服,该 SAN 剪切带的形成起源于 PC 层的协同。

3.6 电性能^[11]

微米层共挤可以促使导电填充体系形成一个有序的各向异性的二维导电结构。如采用镍粉(平均厚度 $1\ \mu\text{m}$, 纵横比 1~20)作为填充层,聚丙烯(PP)为基体进行微米层共挤,其渗透阈值仅为 8%(质量比),比普通填充法(模压共混,阈值 35%)低得多^[4,18]。这是由于微层间的尺寸限制使颗粒的三维空间排列变为二维空间排列,从而提高了镍粉的取向及颗粒与颗粒之间的接触概率,因此电性能得到了提高。

4 微米层共挤的应用研究

微米层共挤除了能够生产具有独特性能的制品外,因其能得到超薄的层结构和层间巨大的比表面积,在许多研究领域也得到了广泛应用。

4.1 高力学性能的渗透膜研制^[8]

微米层共挤除了能制备阻透材料外,也可以制备渗透膜。水溶性聚氧化乙烯(PEOX)具有很强的水蒸气渗透性和吸收能力,因此是一种水蒸气渗透性材料,但它的力学性能很差,因此实用性很差。但通过与填充性聚烯烃共混物(CaCO_3/PE 或 CaCO_3/PP)微米层共挤,则可以在保持其渗

透性的前提下明显改善其力学性能。其原理是, CaCO_3 颗粒在阻透性聚烯烃共混物微米层中形成水蒸气渗透的通道,当填充性聚烯烃共混物微米层的厚度接近 CaCO_3 颗粒尺寸时(一般为 $1\ \mu\text{m}$), CaCO_3 颗粒就会切断连续的聚烯烃微米层,产生水蒸气渗透通道。此外,还可以通过改变层数来改变层厚度,从而控制水蒸气渗透速率,因此也可以通过此工艺生产半渗透性材料。

4.2 微米层结构中界面粘结性研究

不相容聚合物的共混经常表现出表面粗糙、不稳定的相形态及弱界面粘结,从而导致力学性能降低。故人们通常采用增容剂来提高聚合物的相容性。但是普通的熔融共混不能确定界面上有多少增容剂。如果采用三元微米层共挤,增容剂就可以直接以一维共混的形式置于不相容聚合物的界面上,层界面的大比表面积能使增容剂起到更好的增容作用。这也是研究增容共混界面的理想二维空间模型^[11]。如 T. Ebeling 等^[19]通过以连接层引入 PP/PA66 的增容剂马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH),研究了接枝率对 PP/PA66 粘结(剥离强度)的影响。又如 B. Poon 等^[20]通过微米层共挤技术成型的独特层状结构,研究了齐格勒-纳塔催化乙烯基共聚物及均相茂金属催化乙烯共聚物和 PP 的微米层间的剥离强度,发现通过扩散也可以增加两相界面的粘结。

4.3 微米层共挤材料结构与性能研究

P. Ranade Aditya 等^[21]利用微米层共挤技术,首次成功制成微米层发泡结构,进而研究了微米层共挤发泡膜的结构与性能间的关系。研究发现,通过对共挤材料的选择和层结构的控制可以实现独特的力学性能;通过选用最佳型号、最佳量的化学发泡剂,还可以在微米层共挤发泡膜时,增加微米层总层数以明显地减小泡孔的尺寸。

M. Ivan'kova Elena 等^[22]对聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PS/PMMA)进行总层数为 64、152 和 4096 层的微米层共挤,并利用光学显微镜和高压电子显微镜对 PS/PMMA 这两种互不相容的非晶态脆性聚合物的微层带微观力学行为进行了研究。发现,随着层数的增加,层厚度相应减小,将导致密集的长裂纹生成,塑性形变增加,断裂强度和断裂应变明显增加。

4.4 微米层共挤中的结晶性研究

Y. Jin 等^[23]用全同立构 PP/PS 进行微米层共挤,得到千层交替的薄膜,然后用原子力显微镜等分析技术研究了被 PS 层限制的超薄 PP 层的晶体结构。结果发现,随着 PP 厚度减小至纳米级时,PP 的晶体结构将发生较大变化。

T. E. Bernal-Lara 等^[24]对 PE 纳米层的结构和热稳定性进行了研究。希望能通过将可结晶高分子链限制在片状尺寸范围内以影响晶核的生成和生长过程,从而得到新的晶体结构。他们通过 HDPE/PS 微米层共挤形成的成百上千的交替微米层验证了这一猜测。经过热分析发现,随着 HDPE 微米层厚度的减小,结晶度将从 60%降低到 30%,而纳米层加热至熔融态将产生变化,即加热薄膜至 HDPE 熔点以上,

从温度谱图的放热曲线可看出其出现了分级结晶。

4.5 微米层共挤材料界面研究

Ho Kicherl 等^[25]将 PC/PP 和一种环烯烃聚合物通过微米层共挤形成交替层结构,研究了聚合物特性与工艺条件对纳米层界面稳定性的影响。研究发现,界面间高的剪切应力将导致界面的不稳定性,但是可以通过增加层倍增器的温度和降低聚合物挤出速率来降低界面的不稳定性。

Y. F. Liu Richard 等^[26]对共挤出的纳米尺寸聚合物间的相互作用进行了研究。发现当两种不相容的聚合物紧密接触时,局部混合的高分子链可以互相分散而在界面处产生一种“中间相”区域。他们已成功应用微米层共挤技术制造出了全部由“中间相”构成的新型材料,并用聚合物现代分析方法表征了这种“中间相”材料。

5 结语

聚合物微米层共挤成型技术所产生的微米甚至纳米级交替层结构,可赋予材料独特的性能及用途,诸如前面所述的阻透性、光学透明性、尺寸稳定性和耐环境应力开裂性等。正是由于微米层共挤产生超薄层结构的特殊功效,该技术在我国的开发研究。

参 考 文 献

1 Sherby O D, et al. Sci Amer, 1985, 252: 112

2 Im J, et al. High Performance Polymers. Hanser: SAGE, 1991.

3 Pan S J, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1990, 28(7) : 1 105

4 Mueller C, et al. Polym Proc Eng, 1997, 14: 137

5 Baer E, et al. ANTEC2 Soc Plast Eng, 1999, 57(3) : 3 947

6 Schrenk W J, et al. Polym Eng Sci, 1969, 9(6) : 393

7 Alfrey T J R, et al. Polym Eng Sci, 1969, 9(6) : 400

8 Mueller C D, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 816

9 Mueller C D, et al. Polym Eng Sci, 1997, 37(2) : 355

10 刘廷华, 等. 聚合物成型加工新技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.

11 陈红燕. 中国塑料, 2003, 17(7) : 1

12 Schrenk W J, et al. Polym Eng Sci, 1978, 18(8) : 620

13 Sekelik D J, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1999, 37: 847

14 Jarus D, et al. Polymer, 2002, 43: 2401

15 Barger, et al. Tech Conf Soc Plast Eng, 1993, 39: 2 693

16 Ma M, et al. J Mater Sci, 1990, 25(4) : 2 039

17 Gregory B L, et al. J Mater Sci, 1987, 22(2) : 532

18 Nazarenko S, et al. J Mater Sci, 1999, 34: 1 461

19 Ebeling T, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1 461

20 Poon B, et al. ANTEC2 Soc Plast Eng, 2002, 60(2) : 1 849

21 Ranade Aditya P, et al. J Cell Plast, 2004, 40(6) : 497

22 Ivan' kova Elena M, et al. Colloid Polym Sci, 2004, 282(3) : 203

23 Jin Y, et al. J Polym Sci B: Polym Phys, 2004, 42(18) : 3 380

24 Bernal - Lara T E, et al. Polymer, 2005, 46(9) : 3 043

25 Ho Kicherl, et al. Annu Tech Conf ANTEC Conf Proc, Chicago, 2004

26 Liu Richard Y F, et al. Macromol Rapid Commun, 2003, 24(16) : 943

POLYMER MICROLAYER COEXTRUSION TECHNOLOGY AND ITS APPLICATION

Zhu Yongbin, Liu Tinghua

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT A new kind of polymer microlayer coextrusion technology was introduced. The conception, technological process and conditions of the technology were introduced, and the unique properties of coextrusion products were also described detailedly. The research and application status of the technology in recent years was summarized. The developing trend of the technology was expected.

KEYWORDS polymer, microlayer, coextrusion, moulding

欢 迎 查 询 有 关 广 告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位 的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031