

PP/活性PA66复合材料的 原位成纤及其形态、结构与性能

程龄贺 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

PP/ 活性 PA66 复合材料的 原位成纤及其形态、结构与性能

程龄贺 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

原位成纤制备高性能复合材料是新材料发展规划重点之一,该方法利用在加工过程中分散相形成高强度、高模量的微纤分散于基体中,使性能提高。本书系统研究了为形成强界面结合的部分相容体系,首先研制出特殊结构的反应性增容剂(SCRC),再将SCRC与PA66反应性共混,制备出SCRC以大相畴不均匀分布、对PP有潜在相容性的称之为活性的PA66(a-PA66),最后将a-PA66与PP热机械共混,在a-PA66成纤过程中,SCRC在能及熵效应驱动下向PP中迁移,部分SCRC受化学键链接限制自组装于界面区,即后期增容,制备出具有强界面结合适度柔性界面、微纤异形化,刚性韧性皆优的PP/a-PA66原位成纤复合材料。并分别对SCRC、a-PA66和PP/a-PA66原位成纤复合材料的结构和性能进行了研究。

本书可供材料科学与工程等专业领域的科研人员参考,也可作为相关专业研究生的学习用书。

图书在版编目(CIP)数据

PP/活性PA66复合材料的原位成纤及其形态、结构与性能 / 程龄贺著. — 北京:中国水利水电出版社, 2015.8

ISBN 978-7-5170-3633-3

I. ①P… II. ①程… III. ①原位—成纤高聚物—研究 IV. ①TQ340.42

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第206415号

书 名	PP/活性 PA66 复合材料的原位成纤及其形态、结构与性能
作 者	程龄贺 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京京华虎彩印刷有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 6印张 142千字
版 次	2015年8月第1版 2015年8月第1次印刷
定 价	22.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

用易成纤的尼龙 66 (nylon 66, PA66) 与聚丙烯 (Polypropylene, PP) 原位成纤复合, 既能发挥增韧 PP 的优势, 又可以避免宏观纤维的不足, 是 PP 高性能化研究领域中具有潜在优势的先进技术。但从文献报道来看, PP/PA66 原位成纤复合材料的综合力学性能没有达到预期结果。分析其主要原因在于: 或 PA66 微纤不能异形化, 或 PA66 微纤与基体 PP 界面结合弱, 或 PA66 微纤与基体 PP 界面呈硬结合, 或 PA66 未形成长径比大的微纤, 总体上讲在于没形成能呈现综合优良力学性能的形态结构。

本书借鉴树脂/宏观纤维复合材料高性能化所具有的结构特征, 如强结合的适度柔性界面、纤维异形化等结构因素, 基于 PP/PA66 原位成纤复合材料中 PA66 微纤是成型加工中“就地”形成及 PP 和 PA66 相容性很差这两个特点, 总结前人的工作, 形成了如下研究思路:

为了使制备出的 PP/PA66 原位成纤复合材料具有以下结构特征: PA66 既能形成微纤、微纤又异形化、微纤与基体 PP 又有强界面结合, 需要研制一种既带有适量能与 PA66 反应的官能团又和 PP 有好的相容性的特殊结构的反应性增容剂 (reactive compatibilizer of special construction, SCRC)。为了避免增容剂在 PA66 形成微纤前就发挥增容作用 (前期增容), 即增容剂对 PA66 的“乳化”阻碍 PA66 形成微纤, 设计先将增容剂与 PA66 热机械熔融反应性共混, 而增容剂以较大的相畴不均匀地分散在 PA66 中。这样就制备出呈现高界面能、小构象熵的对 PP 具有潜在相容性的 PA66, 称之为活性 PA66 (active-PA66, a-PA66)。然后再将 a-PA66 与 PP 热机械熔融共混制备原位成纤复合材料, 在 a-PA66 形成微纤的过程中, 与 PP 相容性好的增容剂受能效应和熵效应的驱动, 必然自发地由 a-PA66 中向基体 PP 中扩散、迁移, 其中部分增容剂受与 PA66 有化学键连接的制约, 就自组装于 PA66 微纤与基体 PP 界面区, 形成强的界面结合。又由于增容剂在 a-PA66 中是以较大的相畴不均匀地分散, 自然是不均匀地向“外”扩散、迁移, 就导致 PA66 微纤异形化,

将此工艺称为 PP 基体和 PA66 微纤之间的“后期增容”技术。

如果增容剂与 PP 具有相同的模量，PA66 微纤与基体 PP 将形成“硬界面”结合，从而不利于 PP/a-PA66 原位成纤复合材料成型加工时界面收缩应力的“转化”，甚至还会导致界面区 PP 应力开裂。那么，研制出的增容剂的模量应稍低于 PP 的且构成特殊的形态结构，这样既有利于形成 PA66 微纤与 PP 基体间强结合适度柔性的界面，又有利于扩散、迁移进入 PP 中的部分增容剂的增韧作用。

基于上述思想，以 PP、一定量的乙丙弹性体和丁苯弹性体、一定量的含有环氧官能团的反应性单体和助反应单体为主要原料，通过反应性混配技术研制出了 SCRC；将 SCRC 与 PA66 热机械反应性共混，制备出 a-PA66；然后再将 PP 与 a-PA66 热机械熔融共混-热拉伸-冷却-切粒，制备出了 PP/a-PA66 原位成纤复合材料。

对以下内容进行了研究：

(1) SCRC 和 a-PA66 的组成与化学结构、形态结构及熔体流动性。

(2) PP/a-PA66 原位成纤复合材料的形态结构、力学性能、熔融及结晶行为、非等温结晶动力学、流变行为。

(3) 结构与性能的对比如下：

1) PP/a-PA66 原位成纤复合材料。

2) 不添加增容剂的 PP/PA66 原位成纤复合材料。

3) 采取 SCRC 与 PA66、PP 直接热机械熔融共混制备的 PP/PA66/SCRC 原位成纤复合材料。

得到如下主要结果与结论：

(1) 所研制的 SCRC 是由适度少量的两种单体的均聚和/或共聚物，接枝有两种单体的 PP 和/或弹性体的接枝共聚物，通过两种单体的聚合桥连接的 PP 和/或弹性体的交联共聚物及较多量的未反应的 PP、未反应的弹性体组成；SCRC 的相态结构为：PP 为连续相，弹性体为分散相，分散相呈包埋了一定量 PP 的胞状结构，类似于接枝共聚共混法制备的 ABS 的形态结构。SCRC 结晶细化。

(2) 制备出的 a-PA66 中，形成了 2.9% 左右的 PA66-g-(PP 和/或弹性体) 的接枝共聚物，SCRC 以较大的相畴不均匀地分散于 PA66 中。

(3) PP/a-PA66 原位成纤复合材料中，PA66 形成了直径不均匀、表面有凸瘤状物和凹坑的异形微纤，构筑成了强结合适度柔性界面的结构特征。而 PP/PA66 中 PA66 微纤直径均匀、表面平滑，呈现相互作用弱硬结合的界面结构特征，PP/PA66/SCRC 中 PA66 成纤效果很差。

(4) 优化配方的 PP/a-PA66 原位成纤复合材料呈现出综合优良的力学性

能, 悬臂梁缺口冲击强度 (notched izod impact strength, NIIS)、弯曲弹性模量 (flexural modulus, FM)、拉伸屈服应力 (tensile yield stress, TYS) 分别是原料 PP 的 1.49 倍、1.16 倍、0.99 倍。而 PP/PA66 的 NIIS、FM、TYS 分别是原料 PP 的 0.83 倍、1.25 倍、0.77 倍。PP/PA66/SCRC 的 NIIS、FM、TYS 分别是原料 PP 的 0.80 倍、1.02 倍、0.93 倍。

(5) 在一定的结晶条件下, PP/a-PA66 中 PP 基体沿微纤表面形成了明显的横晶, 而在 PP/PA66、PP/PA66/SCRC 中没有观察到横晶形态。与 PP/PA66、PP/PA66/SCRC 相比, PP/a-PA66 中 PA66 微纤及 SCRC 对 PP 基体有很好的异相成核作用, 能明显提高结晶温度、增大结晶速率、减少结晶时间。PP 的熔点无明显变化。随着降温速率的增加, 每一种材料的结晶温度均向低温方向移动, 并且结晶峰变宽。在采用莫志深法处理 PP、PP/a-PA66、PP/PA66、PP/PA66/SCRC 的非等温结晶动力学时, 优化配方的 PP/a-PA66 的 $F(T)$ 值最小, a 值最大, 说明其结晶能力最强。

(6) 在所研究的剪切流动条件下, PP、PP/a-PA66、PP/PA66、PP/PA66/SCRC 的熔体均呈现假塑性流体的流变行为。在剪切速率大于等于 806s^{-1} 时, 优化配方的 PP/a-PA66 熔体的非牛顿指数 n 最小。按照方程 $\eta_a = \alpha + \beta T$ 以 η_a 对 T 作图, 直观、真实地反映了 PP、原位成纤复合材料熔体的表观黏度 η_a 与温度 T 及剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系。

在本书的研究过程中, 得到了众多人士的帮助和支持。本书首先凝聚了作者的博士生导师郑州大学王经武教授的大量心血, 在此向他致以深切的谢意和崇高的敬意。研究期间, 作者还得到了郑州大学的曹少魁教授、曹艳霞副教授、王万杰副教授等前辈的指点和帮助, 在此表示由衷的感谢! 最后, 向所有关心和帮助我的朋友, 表示诚挚的感谢!

感谢河南省教育厅科学技术重点研究项目 (编号: 14A430040) 和华北水利水电大学高层次人才启动项目等对本书研究及出版的资助!

由于材料的结构和性能受多方面因素的影响, 再加上作者的理论水平、专业素养和操作能力的制约, 本书中结构框架、研究方法、文字表达等方面难免存在问题, 敬请各位同行专家和读者本着关心和爱护的态度, 予以批评指正。

程龄贺

2015年7月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 原位成纤复合材料的研究背景	1
1.2 原位成纤复合材料的研究现状	2
1.3 接枝共聚物型增容剂的原料选择及制备方法	12
1.4 本书的研究思想和主要研究内容	14
第 2 章 特殊结构的反应性增容剂 (SCRC) 的制备和表征	17
2.1 概述	17
2.2 原材料与仪器设备	17
2.3 SCRC 的制备	18
2.4 SCRC 的表征	18
2.5 本章小结	20
第 3 章 特殊结构的反应性增容剂 (SCRC) 的组成、结构与性能	21
3.1 概述	21
3.2 SCRC 的组成及化学结构	21
3.3 SCRC 的相态结构	28
3.4 SCRC 的结晶形态	30
3.5 SCRC 的熔体流动性	31
3.6 本章小结	33
第 4 章 PP/a-PA66 原位成纤复合材料的制备与表征	34
4.1 概述	34
4.2 原材料与仪器设备	34
4.3 a-PA66 的制备	35
4.4 a-PA66 的表征	36
4.5 原位成纤复合材料的制备	36

4.6	原位成纤复合材料的表征	37
4.7	本章小结	38
第5章	PP/活性 PA66 原位成纤复合材料的组成、结构与力学性能	40
5.1	概述	40
5.2	活性 PA66 的组成及形态结构	40
5.3	a-PA66 的 MFR	42
5.4	PP/a-PA66 原位成纤复合材料中微纤的化学结构	44
5.5	PP/a-PA66 原位成纤复合材料的微纤形态	44
5.6	PP/a-PA66 原位成纤复合材料的断面形态	48
5.7	PP/a-PA66 原位成纤复合材料的力学性能	52
5.8	本章小结	57
第6章	PP/活性 PA66 原位成纤复合材料的结晶特性与结晶结构	58
6.1	概述	58
6.2	PP/a-PA66 原位成纤复合材料的结晶形态	58
6.3	PP/a-PA66 原位成纤复合材料熔体的熔融及结晶行为	62
6.4	PP/a-PA66 原位成纤复合材料的非等温结晶动力学	66
6.5	本章小结	69
第7章	PP/活性 PA66 原位成纤复合材料的流变行为	70
7.1	概述	70
7.2	PP/活性 PA66 原位成纤复合材料的 MFR	70
7.3	PP/活性 PA66 原位成纤复合材料的熔体流动曲线	73
7.4	PP/活性 PA66 原位成纤复合材料的非牛顿指数	74
7.5	表观黏度与温度以及剪切速率的关系	75
7.6	本章小结	80
	参考文献	81

第 1 章

绪 论

1.1 原位成纤复合材料的研究背景

塑料在应对能源需求增加及人口增长等全球挑战问题中发挥着至关重要的作用，2015年前全球塑料市场将以 5% 的年均速度继续增长^[1]。据弗若斯特沙利文 (Frost & Sullivan) 咨询公司预测，中国工程塑料市场的年平均增长率将达到 10.2%，2015 年达 380 万 t，未来 5 年国内需求年均增速约 11%。这源自于：一方面，国内市场需求依旧表现强劲，特别是汽车行业的快速扩张带动了对工程塑料的需求也大幅增加，约占市场总消费量 10%，这一比例与发达国家的 42% 相比仍处于较低水平，市场发展潜力巨大^[2]。另一方面，随着工程塑料性能的不断提升，应用领域亦将得以持续拓宽。与市场需求增速相比，我国工程塑料产能增长更为迅速，但是仍然无法完全满足国内需求，再加上国内工程塑料行业缺乏先进的生产技术，产品多以中低端为主，市场竞争力不强，自给率不到 60%，国内市场仍有较大缺口^[3]。国家制定的《战略性新兴产业发展“十二五”规划》中七大战略性新兴产业之一的新材料产业将成为国民经济的先导产业，研究开发新型工程塑料仍然是“十二五”期间材料科学和产业发展最活跃的领域。

聚丙烯 (polypropylene, PP) 具有良好的物理和化学性能，如密度低、耐化学腐蚀、易成型加工、热变形温度较高等。再加上 PP 来源丰富、价格较低，因此在耐用和半耐用消费品市场，如汽车、家用电器等方面有着广泛应用，并一直保持强劲的增长势头^[4]。但是，国内生产的 PP 多数存在低温易脆裂以及冲击强度低等不足。对 PP 进行增韧改性使其作为工程塑料使用主要有三种途径：

(1) 弹性体或弹性体与韧性好模量低的树脂并用增韧。这种方法虽然韧性提高幅度很大，但是刚性 (弯曲弹性模量、拉伸屈服应力) 衰减很严重，作为工程塑料使用，以牺牲刚性来提高韧性是不可取的。

(2) 刚性粒子增韧。这种方法虽然刚性可以保持或者有所提高，但是韧性提高幅度小。

(3) 纤维或片状填料与 PP 复合。这种方法可以保持刚性并且可以适度提高韧性，但是也存在一定的局限性如：①纤维需要预先纺制；②玻纤等对设备磨损严重；③回收利用中玻纤磨损使制品的性能急剧下降。

用易成纤的聚合物与 PP 原位成纤复合，既能发挥纤维增韧 PP 的优势，又可以避免宏观纤维的不足，是 PP 高性能化研究领域中具有潜在优势的先进技术。

1.2 原位成纤复合材料的研究现状

1.2.1 原位成纤复合材料的命名

原位成纤是指复合材料中的纤维并不是预先纺制的，而是在挤出、注塑等加工过程中“就地”形成，即分散相在连续相中由于受到剪切、拉伸作用而发生形变、聚结，形成微纤。其直径介于分子复合材料中分子增强体和宏观纤维之间，一般为微米级，分布在 $10\mu\text{m}$ 左右，因此称之为微纤。得到的材料称为原位成纤复合材料（in-situ microfibrillar composites, iMFCs）。

尼龙 66（Polyamide 66, PA66）是尼龙中的主要品种，具有高的刚性、分子链柔顺性及易成纤等优良性能，被用来制备 PP 基原位成纤复合材料。

1.2.2 原位成纤复合材料的制备方法

PP/PA66 原位成纤复合材料中 PP 和 PA66 的熔点相差约 100°C ，其中高熔点 PA66 和低熔点 PP 分别形成分散相微纤和连续相基体。其加工工艺主要有以下两种。

(1) “熔融挤出-热拉伸-淬冷”。

首先将 PP 和 PA66 在高于 PA66 熔点的加工温度条件下进行熔融共混，趁未固化前对挤出熔体进行快速热拉伸，使得高熔点 PA66 形成微纤，并淬冷将形成的微纤保持在基体 PP 中，如图 1.1 所示。

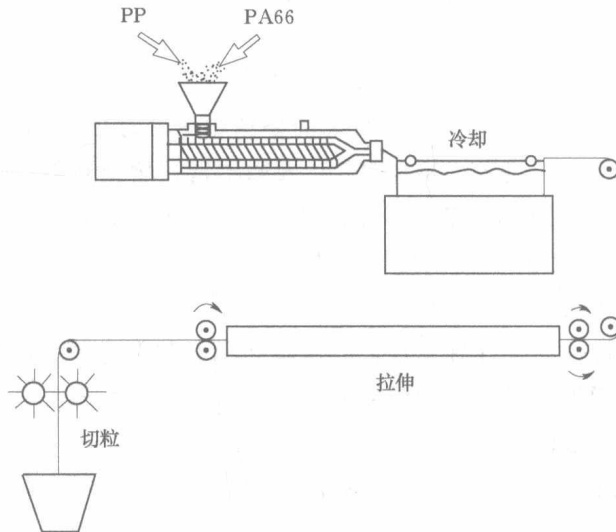


图 1.1 用“熔融挤出-热拉伸-淬冷”法制备 PP/PA66 原位成纤复合材料示意图

(2) “稍低于 PA66 熔点下熔融挤出”。

首先将 PP 和 PA66 在稍低于 PA66 熔点（仍在熔程范围内）的加工温度下熔融共混挤出，使 PA66 组分形成变形程度较大的长条状，如图 1.2 所示。然后将复合材料在相同的温度下注塑成型，使长条状的 PA66 进一步变形形成微纤。

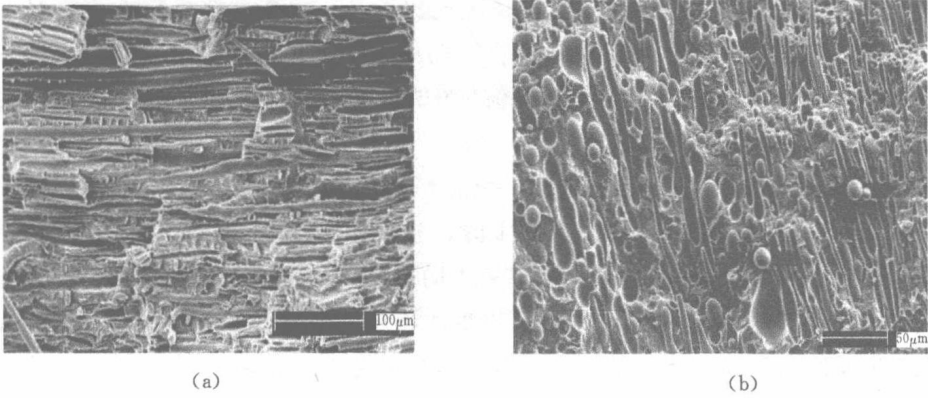


图 1.2 用“稍低于 PA66 熔点下熔融挤出”法制备 PP/PA66 原位成纤复合材料（加工温度：260℃）
 (a) 注塑成型试样；(b) 挤出粒子

第二种加工工艺中 PA66 微纤的形成对加工温度、螺杆转速等有较高的要求，条件苛刻，操作复杂，效率较低。第一种加工工艺步骤简单且易于控制，最有利于大规模的工业化生产。但成型温度应设定在基体与微纤的加工温度之间，以保证微纤形态不被破坏。

1.2.3 原位成纤复合材料的微纤形成机理

PA66 能够原位形成微纤的实质是在拉伸过程中，一方面 PA66 分散相粒子发生较大的变形，并且将此变形保持下来；二是变形过程中微纤之间凝聚成长径比较大的微纤^[5]。它的理论基础是初始为球状的悬浮液滴分散在牛顿流体中发生变形的研究。

(1) 牛顿流体中悬浮液滴的变形。

Taylor^[6]对初始形状为球形的悬浮液滴分散在牛顿流体中的变形情况做了开创性的研究工作。研究表明，在低剪切速率、稳定剪切流动和平板双曲线扩展流动条件下，液滴的变形以及变形后的形状依赖于两个参数：毛细作用数 C_a 和黏度比 λ ，分别用式 (1.1) 和式 (1.2) 表示。

$$C_a = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (1.1)$$

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1.2)$$

式中 η_m ——基体的黏度；
 η_d ——分散相的黏度；
 $\dot{\gamma}$ ——剪切速率；
 R ——粒子的初始直径；
 σ ——表面张力。

他的研究还发现当流体变形产生的界面剪切力大于界面张力时，悬浮液滴开始变形^[7]。但此理论的不足是当界面张力和黏性力作用相当时并不适用。

Cox^[8]对 Taylor 的理论进行了完善并提出了适用于任意黏度比的一阶理论，此理论可用于计算有时间依赖性的剪切流动场中液滴变形。

Taylor 和 Cox 的理论分析局限于液滴变形较小的情况。但是在原位成纤复合材料的

加工过程中，低黏度比和大毛细作用数的情况比比皆是，而在这些条件下更容易形成长径比较大的微纤。

因此 Huneault^[9]等又提出悬浮液滴在流体中的破裂和变形其实是由归一化的毛细作用数 C_a^* 决定，用式 (1.3) 表示：

$$C_a^* = C_a / C_{crit} \quad (1.3)$$

其中 C_{crit} 是 C_a 的临界值，当 $C_a^* < 0.1$ 时，液滴不会发生变形；当 $0.1 < C_a^* < 1$ 时，液滴可以发生变形但不会破裂；当 $1 < C_a^* < 4$ 时，液滴可以发生变形且在一定条件下破裂；而 $C_a^* > 4$ 时，液滴发生变形，并且可以形成稳定的纤维状。

尽管这些理论以牛顿流体为基础，且没有考虑到悬浮液滴的聚结作用，但是对于聚合物熔体中分散相在基体树脂中破裂和变形还是适用的，因此黏度比、界面张力、剪切应力以及流动场仍是控制分散相粒子破裂和变形的决定参数。

(2) PA66 分散相粒子的滴-液转变。

1) 流动场的形式。与牛顿流体相近，PP/PA66 共混物的熔体在静止时 PA66 分散相会以较低能态的球形粒子分布在基体 PP 中，当进入到拉伸或者剪切场后，粒子首先变为椭球状，再进一步变形形成微纤。公认的是拉伸流动场比剪切流动场更加有效，这也被许多聚合物共混物中分散相粒子的滴-纤转变研究所证实^[10-14]。

2) 分散相粒子的聚结作用。在没增容剂加入时，当聚合物共混物进入到拉伸或剪切场之后，伸长的椭球形 PA66 颗粒变长、变细，在基体流动中无规则的运动，相互碰撞聚结，形成了长径比较大的微纤；而当增容剂直接与 PP、PA66 熔融共混时，最初为了加强分散相的分散过程，增容剂就会像乳化剂一样在分散相粒子上包覆极薄的一层，以稳定已有的分散状态，因此也就阻止了颗粒之间的相互接触。即使再受到拉伸或剪切作用，分散相也难以形成长径比较大的微纤^[15]，如图 1.3 所示。分散相颗粒的聚结作用对微纤形成的

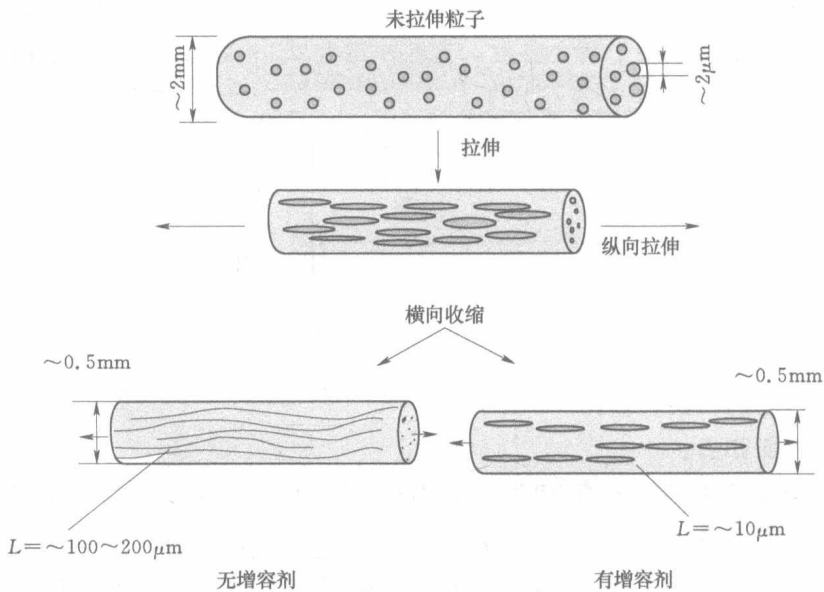


图 1.3 PA66 颗粒形成微纤的过程示意图 (变形的椭球形颗粒通过聚结作用形成微纤)

影响在其他原位成纤复合材料体系中也得到了证实^[16]。

3) 毛细作用不稳定。对于在流场中的聚合物粒子来说, 其破裂与聚结是一个动力学过程, 存在破裂时间。J. Zoldan^[17]等在研究 PP/PA66 原位成纤复合材料时, 利用毛细管不稳定机理来分析微纤的形成: 当 $t_{\text{breakup}} < t_{\text{residence}}$ (变形粒子的破裂时间) $< t_{\text{residence}}$ (变形粒子的停留时间) 时, 无法形成微纤; 当 $t_{\text{breakup}} > t_{\text{residence}}$ 时, 才能形成微纤。而 t_{breakup} 与分散相含量、分散相颗粒大小、剪切速率有密切关系, $t_{\text{residence}}$ 与剪切速率有密切关系。

正是由于 PA66 分子链长且易于缠结, 再加上其独特的黏弹性, 在熔融共混过程中, 若采取适当的工艺条件, 分散相粒子一旦发生了变形, 就不会像小分子那样容易破裂, 进而相互聚结形成长径比非常大的微纤。

1.2.4 原位成纤复合材料的结构与性能

(1) PP/PA66 体系。

Shen Jingwei^[15]等研究了分散相含量对 PP/PA66 原位成纤复合材料形态结构和力学性能的影响。结果表明, 当 PA66 质量分数为 15% 时, 原位形成的微纤直径细小分布均匀, 如图 1.4 所示。受到 PA66 分散相对基体增强效应和两相弱界面缺陷的综合影响, 拉伸强度以分散相含量为 15% 为界先增大后减小, 但是基体和微纤间的界面非常清晰, 仍然是弱界面结合 [图 1.5 (a)]。微纤相互缠结形成的网络结构 [图 1.5 (b)、(c)] 以及数量的增多是导致悬臂梁缺口冲击强度不断增大的原因。这些都表明原位形成的 PA66 微纤对 PP/PA66 复合材料起到了增强增韧的作用。

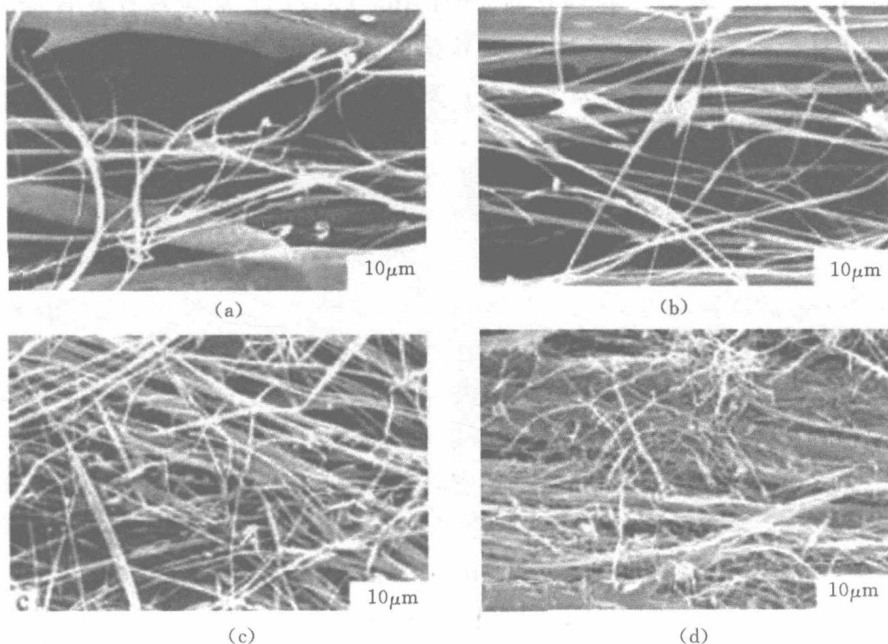


图 1.4 不同 PA66 含量制备的 PP/PA66 原位成纤复合材料 (二甲苯刻蚀 PP) 的 SEM 照片

(a) 95/5; (b) 90/10; (c) 85/15; (d) 80/20

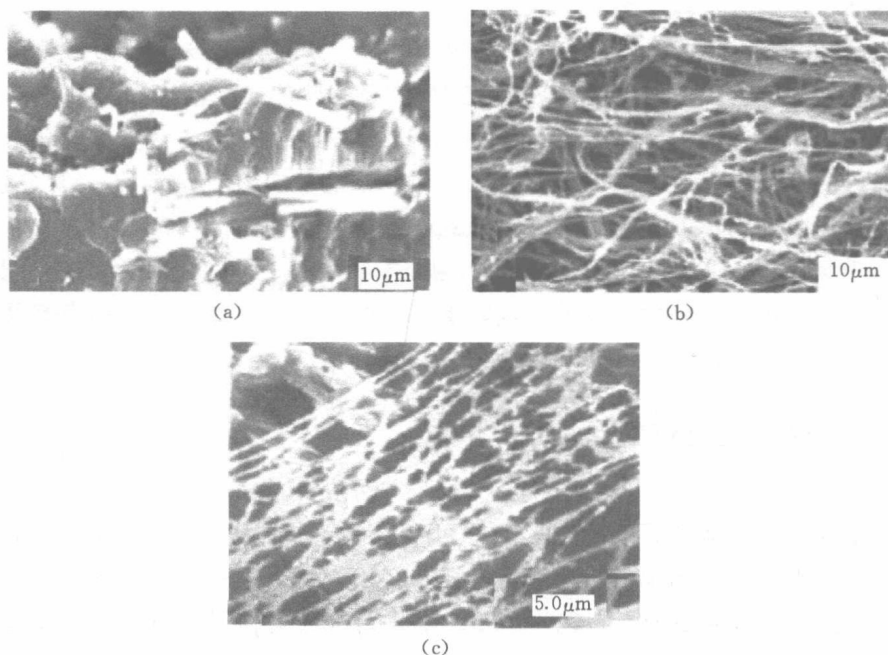


图 1.5 PP/PA66 原位成纤复合材料试样断面的 SEM 照片
 (a) 脆断面 (PP/PA66=85/15); (b) 拉伸断面 (PP/PA66=85/15, 二甲苯刻蚀);
 (c) 冲击断面 (PP/PA66=80/20, 二甲苯刻蚀)

Huang Wenyi 等^[18]研究了拉伸比对 PP/PA66 (85/15) 原位成纤复合材料中 PA66 成纤性和力学性能的影响。结果表明, 提高拉伸比有利于 PA66 成纤, 能显著提高复合材料的综合力学性能。在拉伸比为 6.6 时, 复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和悬臂梁缺口冲击强度分别是原料 PP 的 1.10 倍、1.33 倍和 1.51 倍。这主要归因于直径细小且分布均匀的 PA66 微纤本身的高轴向强度和模量以及微纤与基体弱黏结界面上缝隙的减小。

Huang Wenyi^[19]还研究了增容剂 PP-g-MAH 含量对 PP/PA66 (85/15) 原位成纤复合材料中 PA66 成纤性和力学性能的影响。加入 PP-g-MAH 后, 复合材料中出现许多未成纤的 PA66 颗粒, 而且颗粒/微纤数的比例随 PP-g-MAH 含量增大而增大, 纤维的长度则随之缩短, 如图 1.6 所示。说明 PP-g-MAH 加入不利于 PA66 成纤, 导致悬臂梁缺口冲击强度下降, 但能改善界面结合而使拉伸强度提高。

J. Zoldan 等人^[17]在稍低于 PA66 熔点 (熔程范围之内) 的温度下用双螺杆挤出机熔融共混-挤出, 制备了 PP/PA66 原位成纤复合材料。同样在此温度下进行注塑成型。结果表明, 由于挤出时温度低于 PA66 熔点, PA66 分散相以弹性的固体 (微晶形式) 分散于黏性的 PP 基体中, 在口模有限的剪切和拉伸场中发生了变形取向, 在注塑过程中进一步变形形成表面非常光滑的微纤 (图 1.7), 其机理可用毛细管不稳定理论解释。PP 基体和 PA66 分散相之间的界面非常清晰, 且拔出的微纤表面平滑, 头部无明显变形 (图 1.8)。表明 PP 和 PA66 之间的界面结合非常弱。在加工温度为 260℃ 时, PP/PA66 (70/30) 的综合力学性能最优, 拉伸模量为 2.31GPa, 断裂伸长率为 6%, 拉伸断裂强度为 36MPa,

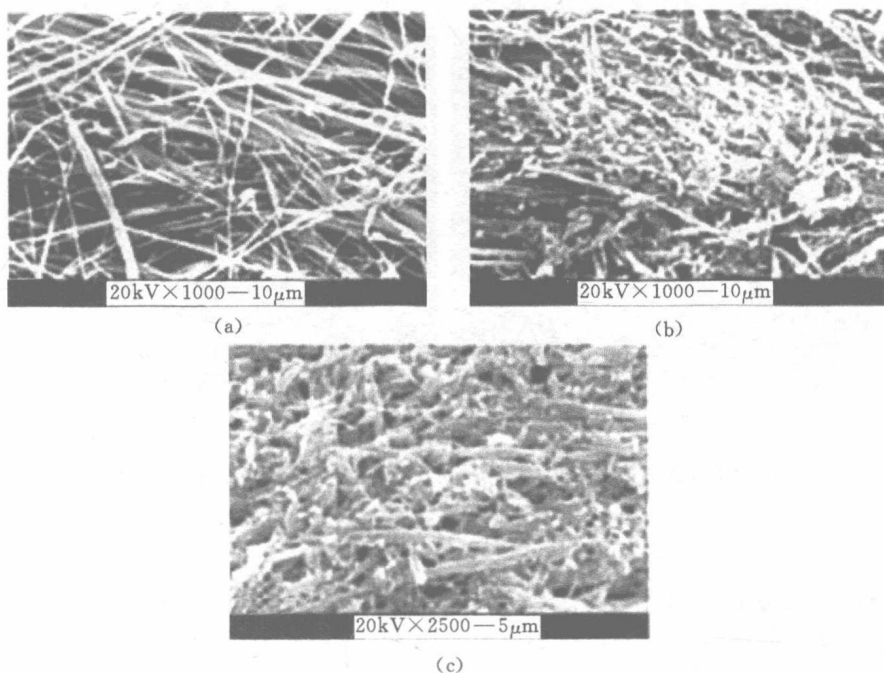


图 1.6 不同 PP-g-MAH 含量的 PP/PA66/PP-g-MAH 原位成纤复合材料中微纤的 SEM 照片
(a) 0; (b) 2%; (c) 6%

接近 50% 的短玻纤增强 PP 的力学性能。而力学性能的提高归因于复合材料在注塑成型时，进一步成纤的 PA66 在降温时形成了沿应力方向高度有序取向的晶体。与 PA66 熔体降温时形成的晶体相比，此类晶体具有更高的熔融温度。

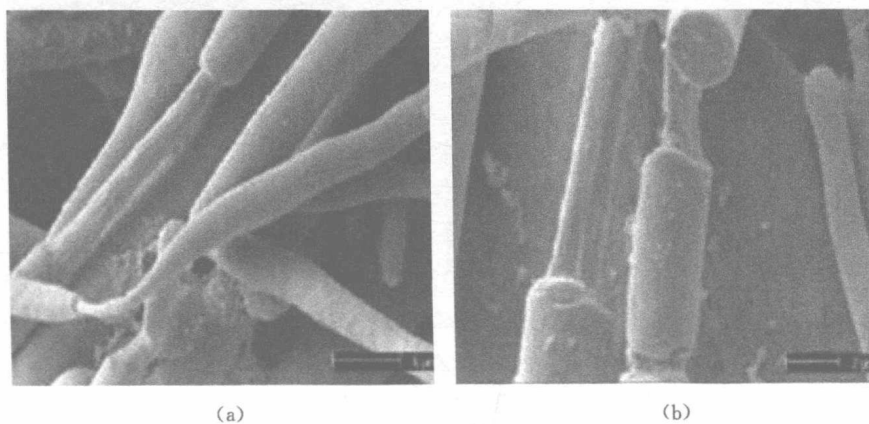


图 1.7 PP/PA66 (70/30) 微纤形态的 SEM 照片
(挤出温度为 260°C、螺杆转速为 30r/min)
(a) 皮层; (b) 芯层

J. Zoldan^[20-22] 等人还采用“稍低于 PA66 熔点的温度下熔融挤出”的方法，在复合材料中添加炭黑 (CB) 制备 PP/PA66/CB 导电原位成纤复合材料。并对比了两种不同的工

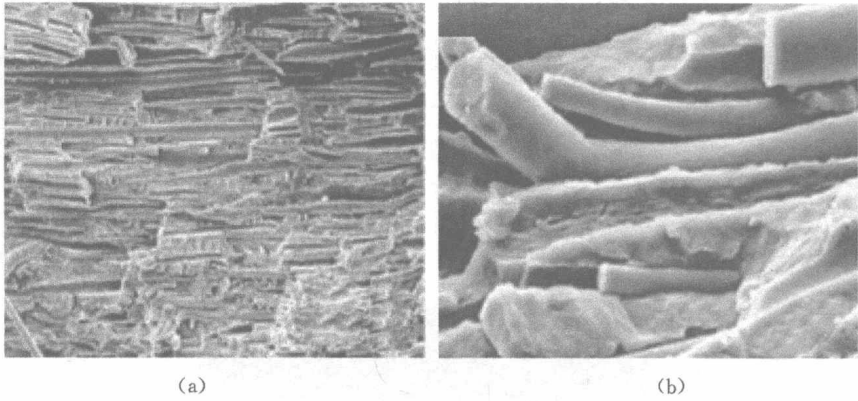


图 1.8 PP/PA66 (70/30) 断面形态的 SEM 照片 (挤出温度为 260 °C、螺杆转速为 30r/min)

(a) 注塑成型试样; (b) 挤出粒子

艺条件对原位成纤复合材料形态结构以及导电性能的影响。结果表明，与 PP、CB、PA66 稍低于 PA66 熔点的温度下熔融挤出制备的导电复合材料相比，先将 PP 和 CB 熔融挤出，然后在注塑成型阶段加入 PA66，可以使 CB 分布在 PA66 微纤的表面。这样一方面，促进了 PP 和 PA66 之间的界面结合，提高了应力传递效率；另一方面，制备的导电材料具有各向异性，其中沿着 PA66 微纤的方向具有导电性，而垂直于 PA66 微纤的方向却是绝缘的。但是从图 1.9 可以看出，PP 基体和 PA66 微纤之间的界面仍然空化，仍为弱界面结合。

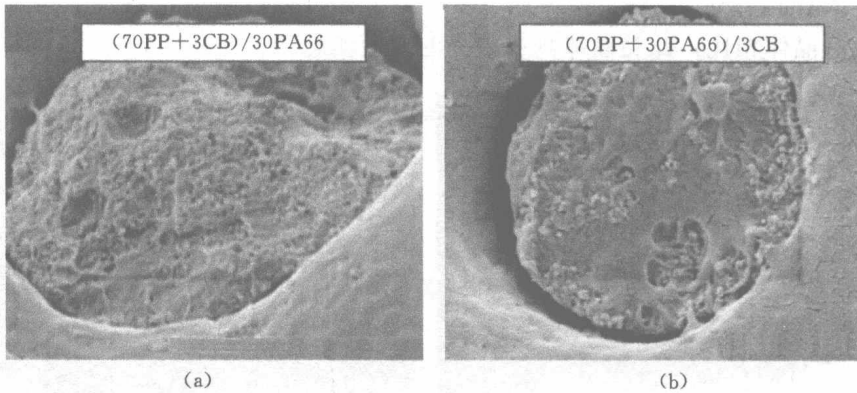


图 1.9 PP/PA66/炭黑试样断面形态的 SEM 照片

(a) PP、炭黑、PA66 同时熔融挤出; (b) 先将 PP 和炭黑熔融挤出，然后在注塑成型阶段加入 PA66

表 1.1、表 1.2 分别是 PP/PA66 原位成纤复合材料、直接将 PP、PA66、增容剂熔融共混制备的原位成纤复合材料，与相应的 PP/PA66 简单共混材料的力学性能的对比结果。从表中可以看出，无论是力学性能的绝对值还是与原料 PP 相比提高的倍数，PP/PA66 原位成纤复合材料的都要明显优于 PP/PA66 简单共混材料的。

表 1.1 PP/PA66 原位成纤复合材料与 PP/PA66 简单共混材料力学性能的对比如

作者	PP 型号	PP/PA66	缺口冲击强度 /(kJ/m ²)	拉伸强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa
沈经纬 ^[15]	F401	85/15	6.8	34.10	
Deng Jianping ^[23]	10EK	80/20	5.85	19.09	
张良均 ^[24]	F401	75/25	2.29	25.43	
A. Sacchi ^[25]	T30S	70/30	2.5		2.10

表 1.2 加入增容剂原位成纤材料与简单共混材料力学性能的对比如

作者	PP/PA66/增容剂	增容剂	缺口冲击强度 /(kJ/m ²)	拉伸强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa
沈经纬 ^[18]	85/15/4	PP-g-MAH	5.2	38.6	
Deng Jianping ^[23]	79/20/1	PP-g-(GMA-co-AMS)	6.68	21.44	
张良均 ^[24]	75/25/10	PP-g-MAH	2.23	37.89	
A. Sacchi ^[25]	67.5/30/2.5	PP-g-MAH	3.2		2.44

(2) 其他体系。

Shen Jiabin^[26]等采用分层叠加装置 (laminating - multiplying elements, LMEs) 制备 PP/PA6 原位成纤复合材料, 并研究了 LMEs 数量对原位成纤复合材料形态结构和力学性能的影响。具体制备工艺为: 将 PP 和 PA6 在双螺杆挤出机上熔融共混, 当共混物通过分层叠加装置时, 熔体首先被分割为左右两部分, 然后被叠加为上下两层, 最后合并的两层从口模挤出。这种方法以较大的剪切场代替了拉伸场。结果表明, 使用 9 个 LMEs 制备的原位成纤复合材料的拉伸强度和拉伸断裂伸长率比不加 LMEs 制备的分别提高了 140% 和 100%。作者将其归因于随着分层叠加装置数目的增多, PA6 逐渐形成长径比较大的微纤, 如图 1.10 所示。

Li Xuedong^[27,28]等将 PP 和 PA6 在单螺杆挤出机上熔融共混挤出-热拉伸-水冷-造粒制备 PP/PA6 原位成纤复合材料, 然后将复合材料在双辊热炼机上混炼成片, 在平板硫化机上模压成型。结果表明, 得到的 PP/PA6 (70/30) 中微纤表面光滑 (图 1.11), 两相之间的界面很清晰, 拔出的微纤仍保持平整的表面形态, 界面明显空化 (图 1.12)。得到的复合材料的拉伸强度为 20.0MPa, 简支梁缺口冲击强度为 5.5kJ/m², 分别是原料 PP 的 61% 和 2.23 倍。作者认为在这种微纤化的不相容体系中, 弱界面结合造成应力传递效率非常低, 因而拉伸强度会下降。微纤的存在一方面能引发银纹, 并及时终止银纹防止其发展成为破坏性的裂纹, 另一方面能提高裂纹增长能, 最终使复合材料的冲击强度提高^[29]。

I. Pesneau 等^[30]用“熔融挤出-热拉伸-淬冷”的方法制备了 PP/PA6/PP-g-MAH 原位成纤复合材料, 研究了 PP-g-MAH 的含量对复合材料形态结构和力学性能的影响。结果表明, 与普通 PP/PA6/PP-g-MAH 共混物相比, 原位成纤复合材料中 PP-g-MAH 的增容效果并不明显。随着 PP-g-MAH 含量的增加, 微纤的直径减小, 长径比增加 (此时假定微纤的长度不变)。复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度只略有增加。作者将其归因于 PA6 与 PP-g-MAH 的化学反应只能发生在制备复合材料阶段, 而 PP/