

# 超声波辐照对聚合物及其复合材料性能的影响

李长青 李永哲 董怀斌

(装甲兵工程学院装备维修与再制造工程系,北京 100072)

**文 摘** 综述了超声辐照对聚合物及其复合材料在超细添加材料分散、力学性能、理化性能以及组织结构等方面的影响规律及其相应的作用机理,提出了超声波辐照工艺与其他工艺复合等的发展趋势和应用前景。

**关键词** 超声辐照,聚合物,复合材料

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.01.001

## Effect of Ultrasonic Irradiation on Properties of Polymer and Their Composites

LI Changqing LI Yongzhe DONG Huaibin

(Department of Equipment Maintenance and Remanufacture Engineering, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

**Abstract** This article reviews the influence of ultrasonic irradiation on polymers and their composites at the aspect of ultra-fine material dispersion, mechanical properties, physical and chemical properties and microstructure respectively. Developing direction of ultrasonic irradiation technology, including the processing of composite combined with other advanced technology, were put forwarded.

**Key words** Ultrasonic radiation, Polymer, Composite material

### 0 引言

自 19 世纪末到 20 世纪初,在物理学上发现了压电效应与反压电效应之后,人们解决了利用电子技术产生超声波的办法,从此迅速揭开了发展与推广超声技术的历史篇章。超声空化效应可产生局部高温、高压,强烈的冲击波和微射流,使超声波同时兼具强烈的分散、粉碎、活化等多重作用<sup>[1]</sup>。超声辐照技术主要是利用超声在液体中引起气泡破裂,同时产生高温、高压及局部作用引起树脂与纤维浸润性能的变化。超声辐照诱发水体产生空化泡并历经振动、生长、崩溃闭合的动力学过程。空化气泡溃灭的极短过程中,其内部及其周围极小空间范围内产生极端高温和高压。最大压力可达 50.6625 MPa,最高温度可达  $5.0 \times 10^3$  K 以上,在极端的温度和压力条件下能产生一系列复杂反应<sup>[2]</sup>。

超声辐照引发的极端物理、化学环境为制备高性能以及特殊性能的新型材料提供了一条重要途径。本文阐述了超声波辐照工艺对聚合物及其复合材料

中超细颗粒的分散性能、聚合物及其复合材料力学及物理化学等方面性能的影响,旨在为超声辐照的进一步推广应用提供参考依据。

### 1 超声波辐照对超细材料分散性能的影响

影响纳米材料等超细材料在树脂中应用的重要因素是超细材料的分散性能。由于纳米材料等超细材料具有极高的比表面积和表面活性,因此极易发生团聚,从而失去应有的作用效果,甚至造成树脂材料性能的下降<sup>[3]</sup>。超声波辐照是改善以纳米尺度材料为代表的超细材料在树脂中分散性能的重要方法。

在聚酰亚胺/碳纳米管复合材料体系中,应用超声波辐照方法进行分散处理<sup>[4-5]</sup>。对比研究发现,没有使用超声波辐照处理的聚酰亚胺/碳纳米管复合材料,固化后复合膜的表面粗糙,存在很多大颗粒,表明复合材料中的碳纳米管存在较严重的团聚现象;而采用超声辐照处理后,碳纳米管在树脂中的分散状况得到明显改善,固化后复合膜的质量也显著提高。超声波分散同样可以提高纳米颗粒材料的分散性能。在

原位聚合纳米 TiO<sub>2</sub>/聚酯复合材料中<sup>[6]</sup>,对 TiO<sub>2</sub>预分散液采用了超声辐照处理,制成的涂膜中纳米粒子分散性显著改善,对紫外线的屏蔽率也具有明显的效果,可达到 50%~90%。同样,采用大功率超声设备将纳米 TiO<sub>2</sub>粒子分散到环氧树脂(EP)中制得复合材料,通过间歇震荡的处理方法,也可以获得分散良好的纳米分散树脂体系<sup>[7]</sup>。

能量对超声波辐照处理的超细材料分散效果有显著影响。如图 1 所示,在多壁碳纳米管(MWCNTs)/环

氧树脂体系的超声波辐照处理中<sup>[8]</sup>,采用高能量超声波对 MWCNTs 的分散效果和效率要明显好于采用低能量超声波,说明超声波的能量越高,分散效果越好。超声波辐照处理时间同样对碳纳米管在环氧树脂中的分散效果有重要影响<sup>[9]</sup>。在一定范围内,随着处理时间的增加,碳纳米管的分散性能有所提升。但是,超声波能量和处理时间的增加不是无限制的,过大的能量和过长的处理时间则可能导致准一维线性碳纳米管的断裂,从而可能导致材料的性能较严重的下降。

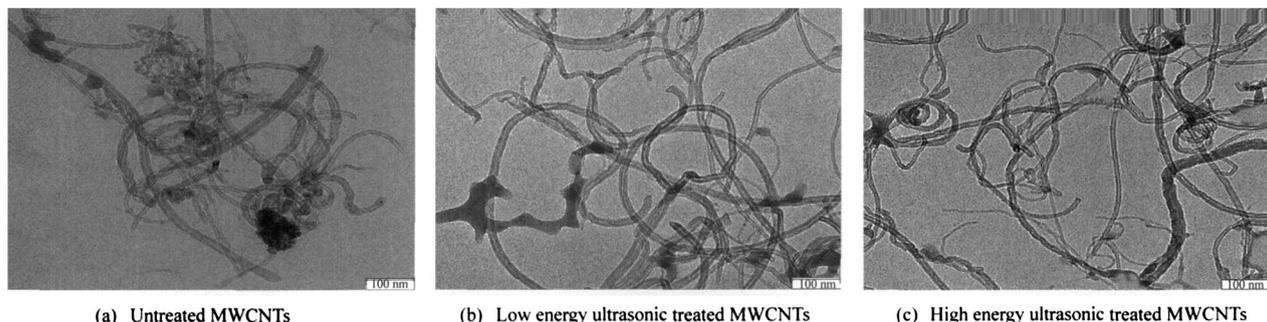


图 1 不同处理条件下 MWCNTs 的透射电镜照片<sup>[8]</sup>  
Fig.1 TEM photos of MWCNTs with different treating condition

多种方法可以用来表征超细材料在聚合物中的分散性能。其中,动态光散射(DLS)法可以很好地表征纳米尺度材料在聚合物中的分散状态<sup>[10]</sup>。该方法通过研究散射光在某一固定位置上的光强随时间的变化来获取混杂在其中的纳米或超细颗粒粒径,不需要对样品进行复杂的预处理,测试时间短,对样品无损伤。采用该方法研究了纳米 SiO<sub>2</sub>粒子粒径及其分布在超声分散作用下随时间的变化规律<sup>[11]</sup>,主要结果见表 1。可见,随超声分散时间的增加,SiO<sub>2</sub>粒径显著减小,在分散 20 min 后基本不再发生变化,其分散度变化趋势与粒径相同。

高压作用在纳米粒子表面,降低了表面能,改善了纳米粒子与聚合物的界面相容性,并且拆散粒子之间的粘结,从而改善分散性<sup>[12]</sup>。对于一维的碳纳米管而言,超声波的能量通过流体介质传播,能够使吸附在一起的碳纳米管剧烈震动,造成团聚体的松散,从而减轻多壁碳纳米管团聚的程度<sup>[13]</sup>。

## 2 超声波辐照对聚合物力学性能的影响

改善聚合物材料的力学性能是在体系中添加纳米材料等增强材料的主要目的之一。超声波空化效应所产生的瞬时高温和高压能够改善树脂与无机材料的界面相容性,降低树脂体系的黏度和无机材料的表面能,进而改善有机-无机复合材料的性能。

采用频率 325 Hz、时间 90 min 的超声波辐照处理后,聚酰亚胺/碳纳米管膜的力学和导电性能明显优于单纯的聚酰亚胺膜<sup>[4]</sup>。多壁碳纳米管增强的环氧树脂体系中,当超声波辐照时间大约为 5 min 时,树脂固化物的拉伸、弯曲和拉剪强度分别提升了 37%、167%、86%,处理时间过长则会降低其力学性能<sup>[14]</sup>。采用超声波辐照对纳米 TiO<sub>2</sub>/EP 复合体系进行处理后,固化物的弯曲和压缩强度最多分别提升了约 30%<sup>[7]</sup>。采用超声辐照处理后纳米 SiO<sub>2</sub>/脲醛树脂压制的胶合板胶接性能大幅提高<sup>[15]</sup>,合适的处理时间是获得良好效果的前提。

超声波传递过程的实质是能量的传播。一方面,纳米颗粒/聚合物体系吸收部分声波能量转化为热能,造成体系温度升高,黏度降低,有利于超细颗粒的分散;另一方面,超声波空化效应产生的瞬时高温和

对于树脂基复合材料而言,采用超声波辐照方法,同样可以有效提升层间剪切强度等力学性能。采用超声波辐照方法对芳纶纤维/环氧树脂复合材料进

表 1 超声波辐照 SiO<sub>2</sub>粒子的粒径和分散性<sup>[11]</sup>

Tab.1 Mean diameter and polydispersity index of SiO<sub>2</sub> under ultrasonic irradiation

time/min	mean diameter/nm	polydispersity index
5	91819	01404
10	45611	01297
15	18713	0135
20	7214	01271
25	7818	01246

行处理,结果见表 2<sup>[16]</sup>。

表 2 芳纶/环氧复合材料的层间剪切强度<sup>[16]</sup>

Tab.2 ILSS of aramid fiber/epoxy composites

swing/ $\mu\text{m}$	ILSS/MPa	dispersion coefficient/%
0	40.7	7
30	45.8	5
50	39.6	7

可见,复合材料的层间剪切强度随着超声波振幅的增加,呈现出先增加后降低的变化趋势。

在 RTM 成型过程中采用超声波辐照技术进行处理<sup>[17]</sup>,设定超声波功率为 300 W,当脱粘面积为 50% 时复合材料的界面脱粘力  $F_{50}$  达到 10.2 mN,层间剪切强度达到 55 MPa,分别较未经超声波处理的试样高出 36% 和 11%。断口分析也表明,经过超声处理后,树脂较好地粘附在纤维表面,较少出现拔出现象,说明树脂/纤维界面粘接性能得到有效提升。

将超声波辐照应用于聚芳基乙炔树脂(PAA) 基复合材料的 RTM 成型工艺中,研究了超声处理对平板 CF/PAA 复合材料力学与烧蚀性能的影响<sup>[18]</sup>,力学性能结果见图 2。超声处理后,拉伸强度提高超过 20%,弯曲强度提高也超过 15%。

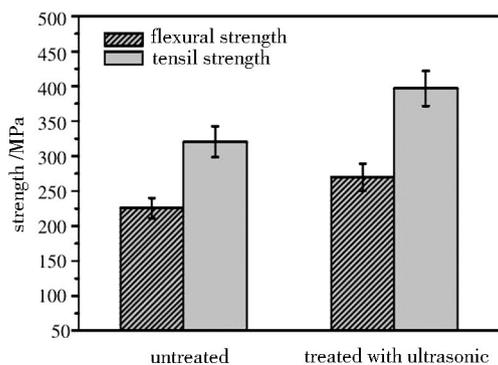


图 2 超声波辐照对 CF/PAA 复合材料力学性能的影响<sup>[18]</sup>

Fig.2 Influence of ultrasonic irradiation on mechanical properties of CF/PAA composite

超声波辐照工艺对聚合物及其复合材料力学性能的增强机理大致可以归结为三点:首先,超声波在液态聚合物中的震荡,可以使聚合物组织和成分分布更加均匀,减少组织中某种成分的富集或贫乏,提高复合材料的整体性能<sup>[19]</sup>;其次,超声波在纤维表面产生物理或化学变化,提升表面活性,改善树脂和纤维界面的不均匀状态和浸润性能,从而改善树脂基复合材料的力学性能<sup>[20]</sup>;最后,超声波辐照产生的超声空化效应可消除树脂中以及树脂内部及其与增强纤维界面的气泡,使其更加易于排出,进而增加树脂宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 1 期

与增强纤维的实际接触面积,改善复合材料的界面性能。相关研究也表明,聚合物及其复合材料的力学性能依赖于超声波辐照作用的强度。超声波处理时间过长、功率过大则通常会导致力学性能的下降。因此,针对不同的聚合物及其复合材料体系,对超声波辐照工艺参数进行优化是十分重要的。

### 3 超声波辐照对理化性能的影响

超声波辐照对聚合物的理化性能影响最大的是体系的黏度。超声波处理后,聚合物溶液的黏度显著降低,反映出明显的声流变特性。超声波的作用功率越高,对聚合物溶液黏度降低的作用越大<sup>[21]</sup>。纳米  $\text{TiO}_2$  粒子分散到 EP 体系中,超声波辐照处理导致体系温度升高,黏度降低<sup>[7]</sup>。碳纳米管增强的 EP 体系中,随着超声波作用时间的增加,树脂体系的黏度呈现降低趋势。同一种树脂材料,温度越高,超声波辐照对黏度的影响越大<sup>[14]</sup>。随着超声波辐照功率的增加,EP 体系的黏度逐渐降低。如图 3 所示,当功率达到 300 W 时,黏度为  $0.37 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,比未处理时降低 33%<sup>[22]</sup>。

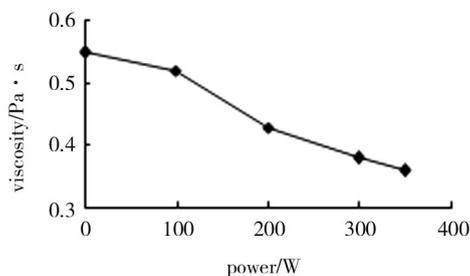


图 3 树脂体系黏度与超声波功率的关系<sup>[22]</sup>

Fig.3 Relationship between resin viscosity and ultrasonic power

超声波可以有效降低聚烯烃弹性体(POE)、HDPE/丁基橡胶体系等聚合物熔体挤出时的流动阻力和挤出口模压力<sup>[23-24]</sup>。在超声波作用下,相同的剪切速率时 PP/POE 共混体系的熔体表现黏度随超声功率的增加而减小,呈现明显的非牛顿流体行为,且剪切速率越低,黏度下降越大。同时,挤出物的结晶度增加,结构缺陷变小,力学性能有所提升。

超声波辐照的化学降解作用会引起高分子主链的断裂,是聚合物黏度降低的重要原因。采用超声波辐照技术降解水中的三氯乙烯(TCE)<sup>[25]</sup>,结果表明,增加超声波的输出功率可以明显提高 TCE 的降解率。利用低频超声波对模拟间苯二酚废水进行处理,间苯二酚本身性质以及超声声强对间苯二酚的超声降解影响都比较大,初始浓度为  $200 \text{ mg/L}$  的间苯二酚反应液经强度  $0.4 \text{ W/cm}^2$  的超声波辐照 4 h 后,降解率为 48.6%<sup>[26]</sup>。

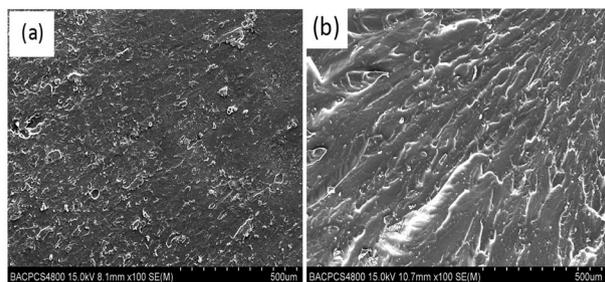
其他性能方面,采用超声波辐照处理后,聚酰亚

胺/碳纳米管复合材料的导电性能有所提高<sup>[4]</sup>。采用超声辐照的方法对碳纳米管、乙醇溶液、环氧树脂三种成分的混合液体进行处理,辐照时间为1 h,在恒定温度80℃下机械搅拌,固化成型后,碳纳米管增强环氧树脂复合材料中的导电粒子体积分数的临界值减小到0.104%<sup>[5]</sup>。

#### 4 超声波辐照对材料组织结构的影响

首先,经过超声波辐照处理后的聚合物组织更加均匀,特别是作为增强相的纳米颗粒和一维纳米材料,在固化成型后的树脂中分布更加均匀,作用效果更好。例如,超声辐照对PP/EPDM共混物挤出过程及二次加工中微相结构的影响结果表明,超声振动使PP/EPDM共混物的内部结构变得更加均匀,说明超声辐照使两相间形成了良好的界面结构和牢固的界面作用<sup>[27]</sup>。

图4为超声波辐照处理前后碳纳米管增强环氧树脂固化物断口的显微结构照片<sup>[14]</sup>。可见,未经超声处理的树脂断口相对光整,未出现明显的银纹现象,凸凹起伏小,呈现较典型脆性断裂特征。超声辐照处理5 min后,环氧树脂固化物的断口表面的粗糙度显著增加,断裂条纹变得清晰。



(a) 未处理 (b) 超声辐照处理

图4 碳纳米管增强环氧树脂断口的显微结构<sup>[14]</sup>

Fig.4 Microstructure of carbon nanotubes reinforced epoxy resin

其次,超声波辐照有效改善了复合材料中无机纤维和树脂材料之间的界面结合性能。通过显微分析可以发现,超声波辐照处理后的有机-无机界面粘接紧密,气泡、夹杂物等缺陷显著减少,超声波辐照技术可以进一步去除界面处的空气夹杂物,并使纤维表面浸胶均匀,进而改善树脂沿界面分布的不均匀状态以降低缺陷程度,提高复合材料的性能。例如,在RTM成型过程中采用超声技术,增加了树脂对纤维增强体的浸润性,使树脂中的空气和成型过程中产生的气泡易于排出,组织缺陷有效减少<sup>[17]</sup>。

#### 5 结语

为了更好地发挥超声辐照技术作用,需要重点解决下述问题。

(1)如何进一步优化超声辐照的工艺,针对不同

共混体系,试验出超声时间和超声功率的最优组合,提高共混体系的综合性能。

(2)如何从微观层面观察超声空化效果的作用过程和能量传递过程,从能量传递的角度,计算出纳米粒子吸收能量的大小并观察超声作用过程中微观形貌的变化。

(3)如何进一步开发多种技术与超声辐照共同作用,例如微波技术、等离子技术,提高超声辐照的综合性能、扩展超声辐照的应用范围。

#### 参考文献

- [1] 邱桂花,陈英红,夏和生. 超声辐照制备聚苯胺/碳纳米管复合微管[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2006, 38(3): 105-110.
- [2] MASON J, LORIMER P. Ultrasound: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry[M]. Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1981: 242-270.
- [3] 刘竞超,张华林,李小兵. 粒子分散对环氧树脂/纳米SiO<sub>2</sub>材料性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(1): 30-33.
- [4] 罗冬冬,马春龙,闭其达,等. 超声分散法制备聚酰亚胺/碳纳米管复合材料[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2009, 28(2): 27-30.
- [5] SANDIER J, SHAFFER M, PRASSE T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties[J]. Polymer, 1999(40): 5967-5971.
- [6] 洪范,俞昊,董卫卫,等. 超声分散原位聚合法制备纳米TiO<sub>2</sub>/聚酯复合材料[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2009, 35(5): 493-499.
- [7] 潘蕾,吴文明,蔡雷,等. 超声辅助分散制备纳米TiO<sub>2</sub>/环氧复合材料[J]. 热固性树脂, 2008, 23(4): 33-36.
- [8] 孟珍珍,顾救单,李教,等. 高能量超声波改性MWCNTs/环氧树脂特性分析[J]. 复合材料学报, 2010, 27(4): 64-69.
- [9] 王建强,丁玉梅,马昆,等. 碳纳米管在环氧树脂中无溶剂超声分散[J]. 塑料, 2013, 42(6): 5-8.
- [10] 王何蕾,高原,张涛等. 动态光散射法测定纳米材料粒度的比对试验[J]. 中国测试, 2011, 37(6): 17-20.
- [11] 郭生伟,王琪,赵越. 超声辐照乳液聚合制备聚丙烯酸正丁酯空心微球[J]. 高分子学报, 2009(9): 891-895.
- [12] LIU Li, SHAO Lu, HUANG Yudong. Effect of ultrasound on epoxy resin system and interface property[C]. The 13<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, Beijing, 2001.
- [13] 王裕超,丁桂甫,吴惠著,等. 超声振荡辅助制备铜基碳纳米管复合电镀层工艺[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 29-34.
- [14] 李永哲,李长青,宋巍. 超声辐照对碳纳米管增强环氧树脂黏度和力学性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 73-76.
- [15] 杨杜娣,林巧佳,刘景宏. 超声波在纳米SiO<sub>2</sub>与脲醛树脂共混中的应用[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2004, 33(4): 538-541.

(下转第15页)

固化的三维有限元分析[J]. 北京航空航天大学学报, 2013 (11): 1464-1469.

[21] 王俊敏, 郑志镇, 陈荣创, 等. 树脂基复合材料固化过程固化度场和温度场的均匀性优化[J]. 工程塑料应用, 2015, 41(4): 55-61.

[22] GUTOWSKI T G, MORIGAKI T, CAIZ. The consolidation of laminate composites[J]. Journal of Composite Materials, 1987, 21(2): 172-188.

[23] GUTOWSKI T G, CAI Z, BAUER S, et al. Consolidation experiments for laminate composites[J]. Journal of Composite Materials, 1987, 21(7): 650-669.

[24] SHIN D D, HAHN H T. Compaction of thick composites: simulation and experiment[J]. Polymer Composites, 2004, 25(1): 49-59.

[25] SMITH G D, POURSAITIP A. A comparison of two resin flow models for laminate processing[J]. Journal of Composite Materials, 1993, 27(17): 1695-1711.

[26] MA X, LI Y, GU Y, et al. Numerical simulation of prepreg resin impregnation effect in vacuum-assisted resin infusion/prepreg co-curing process[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(24): 2265-2273.

[27] HUANG Q, REN M, CHEN H. Resin flow of an advanced grid-stiffened composite structure in the co-curing process[J]. Applied Composite Materials, 2013, 20(3): 303-314.

[28] GANAPATHI A S, JOSHI S C, CHEN Z. Flow-com-

pacted deformations coupled with thermo-chemically induced distortions in manufacturing of thick unidirectional carbon fiber reinforced plastics composites[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(24): 3325-3343.

[29] LI M, TUCKER C L. Modeling and simulation of two-dimensional consolidation for thermoset matrix composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002, 33(6): 877-892.

[30] 李辰砂, 张博明, 王殿富, 等. 用数值模型研究复合材料固化过程规律[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 92-99.

[31] 李艳霞, 李敏, 张佐光, 等. L形复合材料层板热压工艺压实变形过程的数值模拟[J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 78-83.

[32] 元振毅, 王永军, 张跃, 等. 基于材料性能时变特性的复合材料固化过程多场耦合数值模拟[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 167-175.

[33] 罗刚堂, 李敏, 顾轶卓, 等. 共胶接 T型加筋壁板模具设计及成型工艺研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2012(5): 58-64.

[34] 白海明, 湛利华, 李树健, 等. 基于热固性树脂基复合材料帽型加筋结构制造的硅橡胶芯模预制调型孔理论建模与实验验证[J]. 复合材料学报, 2016, 33(1): 107-115.

[35] 蒲永伟, 湛利华. 航空先进复合材料帽型加筋构件制造关键技术探究[J]. 航空制造技术, 2015(4): 78-81.



(上接第4页)

[16] 刘丽, 张志谦, 黄玉栋. 超声作用对芳纶/环氧浸润行为的影响[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(1): 69-73.

[17] 秦伟, 张志谦, 黄玉东, 等. 超声处理对 RTM 成型复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 31-34.

[18] KOSHIO A, YUDASAKA M, ZHANG M, et al. A simple way to chemically react single-wall carbon nanotubes with organic materials using ultrasonication[J]. Nano Letts., 2001, 1(7): 361-365.

[19] HE Peng, GAO Yong. Surface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber/polycarbonate composites[J]. Composites, 2006, Part A (37): 1270-1275.

[20] 王常斌, 魏淑惠, 刘洋, 等. 超声波对聚合物溶液流变性的改变[J]. 大庆石油学院学报, 2003, 27(4): 18-20.

[21] 秦伟, 吴晓宏, 王福平, 等. 超声处理对 RTM 工艺成型浸润性的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(11): 1443-1445.

[22] 谢婷婷, 吴宏, 郭少云. 超声挤出 POE 的加工流变行为[J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25(2): 50-52, 61.

[23] 吴照勇, 张晓锋, 李惠林. 超声辐照作用下 PP/POE 共混体系结构与性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 100-103.

[24] 张卫华, 全夔, 张卓勇. 超声辐照降解水中三氯乙烯主要影响因素[J]. 大连理工大学学报, 2008, 48(1): 39-42.

[25] 徐宁, 王凤翔, 吕效平. 低频超声辐照降解间苯二酚水溶液的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(9): 69-72.

[26] 陈英姿, 李惠林. 超声辐照对 PP/EPDM 共混物在加工过程中微相结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(4): 160-163.

[27] 姜再兴, 黄玉东, 刘丽. 超声处理对碳纤维/聚芳基乙炔复合材料力学性能与烧蚀性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(4): 583-589.