第11卷 第2期 复合材料学报 Vol.11 No.2
1994年 6月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA June 1994

高分子原位复合材料的力学行为

益小苏 韦联生 王惠民

(浙江大学高分子系，杭州 310027)

摘 要 本文研究了两种热致液晶高聚物（TLCP）及与聚碳酸酯（PC）和聚醚砜（PES）原位复合材料的拉伸与弯曲性能。TLCP在基体中形成微纤增强相，使材料的性能成倍提高。增强效果依赖于工艺条件如料温、剪切速率、粘度等，它们强烈地影响原位复合材料的刚度和强度。傅里叶红外光谱结果表明，TLCP与基体非完全相容，界面结合不佳，导致弯曲强度提高不明显。

关键词 热致液晶高分子，聚碳酸酯，聚醚砜，原位复合，力学性能

1 引 言

所谓原位复合是指材料的增强相生成在材料的形成过程之中。这种复合方式是随热致液晶高分子（TLCP）材料的出现而产生的。当把分散相的TLCP作为一个组分加入到另一种高聚物基体后，在熔体应变流动的作用下，复合体系中的液晶发生流动变形，形成大分子微纤，并组成刚性的取向微区，产生增强效果。因为这种增强结构的显微尺度，其比表面积及堆积密度可能成数量级地高于传统的短切纤维增强材料，因而显示出诱人的前景。其次，这种由TLCP构成的增强结构产生于成型加工之中，又能在后加工或者深度加工中保持下来，况且增强相与基体相同属热塑性高分子材料，因而其加工问题，回收问题，增韧问题等，都成为当前国内外的研究热点[1—3]。

2 材料与试验方法

2.1 原材料

试验用基体原材料聚碳酸酯（PC）为杭州塑料一厂的挤出粒料，平均分子量约等于38,000。聚醚砜（PES）为吉林大学的粉料。这两种基料标准试样的力学性能见表1。试验用热致液晶高分子材料为德国Bayer公司生产的粒料[4]，其自由扭振热机械曲线见图1。其中KU9221呈高模高强性质，而KU9231呈现较高的耐温性。它们的力学性能亦见表1，其化学结构不详。

本文1992年9月12日收到，国家自然科学基金和“八六三”资助项目

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 基础材料的力学性能（生产厂提供）

	抗拉 (*tensile*)			抗弯 (*bending*)	
	E_f(GPa)	σ_b(MPa)	ε_b(%)	E_f(GPa)	σ_b(MPa)
PC	2.2	55	100	2.0	80
PES	2.5	70	120	2.3	100
KU9221	20	200	1.2	10	180
KU9231	17	160	1.1	12	150

2.2 制备工艺

本工作采用两种制备路线，一种在单螺杆挤出机上备料，挤出机长径比为25:1，带屏障混合头；另一种用排气式双螺杆挤出机备料，$L/D=23$，6段加热。工作以第二种路线为主。

两组份材料PC/KU9221和PES/KU9231分别按重量比80:20和75:25混和，在120℃干燥24小时以上。共混时将物料装入挤出机料斗中，盖上盖子，打开红外灯边干燥边挤出，以防物料重新吸潮。挤出物经水冷后切粒。双螺杆挤出机的混合备料主要工艺参数参见表2。

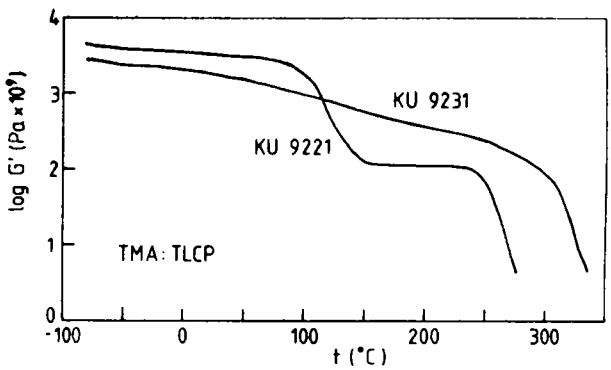

图1 热致液晶高分子材料的储能模量与温度的关系曲线

表2 挤出料工艺参数（温度℃）

	1区	2区	3区	4区	5区	6区	转速(rpm)
PC/TLCP	255±15	282±3	292±3	310±10	310±10	300±3	55
PES/TLCP	259±3	285±5	290±3	302±3	316±3	314±3	55

2.3 测试与分析

傅里叶红外光谱（FTIR）：用KBr压片法制样。

流变实验：转矩流变化HAAKER SYSTEM40。

力学性能测试：万能材料试验机Shimadzu DCS-2000，拉伸速度50mm/min，抗弯压头速度1mm/min。试样制备按国标GB1040-79和GB1042-79。

显微硬度分析：HVA-10A型小负荷维氏硬度计。将弯曲试样的横截面用抛光机磨平，沿宽度取四个点测试显微硬度在皮芯方向的变化。对PC/KU9221试样作用的载荷$P=1000$g，对PES/KU9231载荷$P=1500$g，时间30s。测试时，根据金刚石压头压力试样所留下的压痕面积计算硬度，公式为$H_v=2\times9.8P\times\sin(a/2)/d^2$，式中：

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

P负荷（kg），a金刚石角锥相对两面的夹角，本实验$a=136$度，d压痕两对角线长度的平均值。

3 结果与讨论

纯液晶树脂KU9221挤出片材表现出强烈的各向异性（图2），其复数剪切模量在流向及其垂直方向相差近4个数量级，其衰减值相差近3倍。随测试温度升高，这种差异逐渐减小。在第一次转变之后的约200℃附近，模量仍相差15倍，在300℃附近，各向异性消失。（感谢中科院化学所提供本试验的测试手段Perkin-Elmer DMA 7 series）

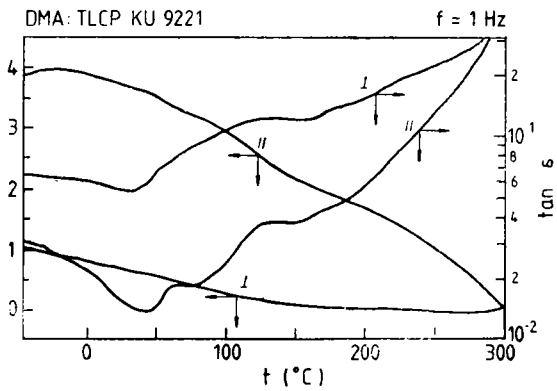

图2 TLCP挤出片材沿流向平行和垂直流向的储能模量及力学损耗谱

所有经过TLCP原位增强的二元复合注塑试样都呈现出脆性材料的力学特征，其应力-应变曲线见图3，图4，试样在最大应力处断裂，断口基本光滑。

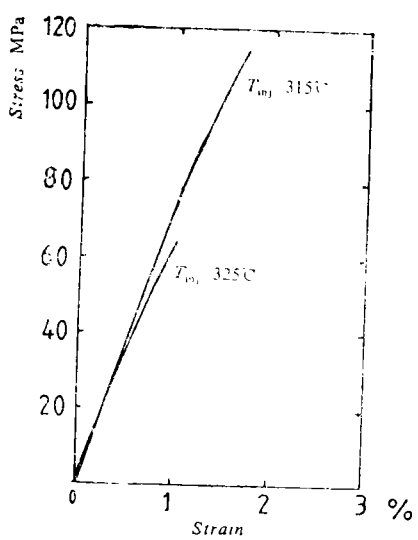

图3 KU9231/PES注塑样的拉伸应力应变曲线

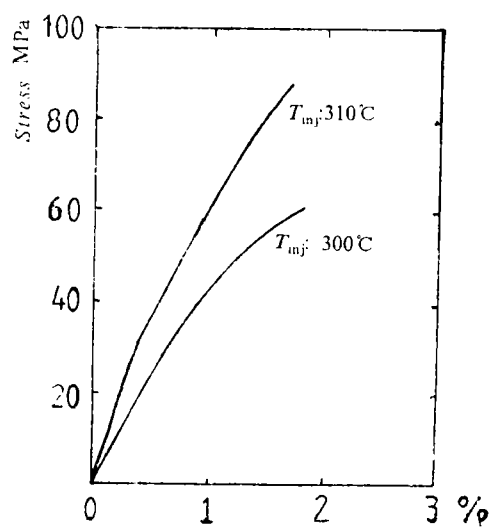

图4 KU9221/PC注塑样的拉伸应力-应变曲线

TLCP相的作用首先是提高了复合体系的刚度（见图5及图6）。不论是拉伸弹性模量还是抗弯模量，均数倍高于基体材料的模量（比较表1），其中PC体系在310℃条件下的注塑试样尤其明显。因为TLCP的加入而产生的强度增强效果虽然存在，但与PC或PES的基料性能相比却不太明显。在试样刚度和强度增加的同时，试样的断裂伸长大幅度减少。在断裂处的应力-应变曲线的斜率，本文定义为次级模量E_s，也不同程度地小于初始模量E_i。图中还

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

同时给出了试样注塑温度T_{inj}和注塑速度V_{inj}对力学性能的影响。两个试验材料的体系仅仅10℃的注塑温度变化，就导致了材料刚性、强度和韧性发生较大幅度的波动，反映了工艺条件对原位增强效果强烈的控制作用。

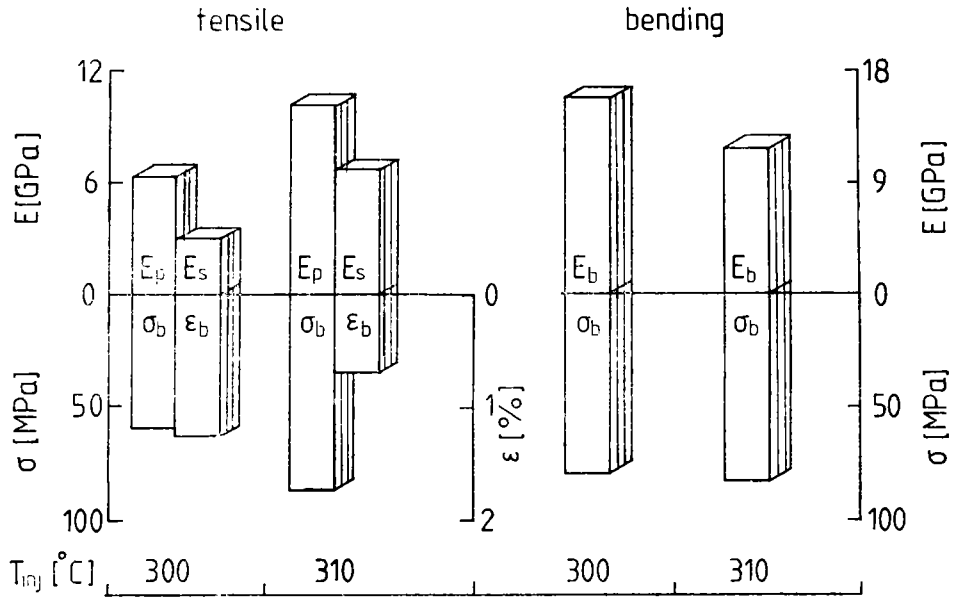

图5 TLCP/PC复合注塑试样的初始和次级模量E_p，E_s，抗弯模量E_b，强度σ_b，断裂伸长ε_b与注塑温度的关系

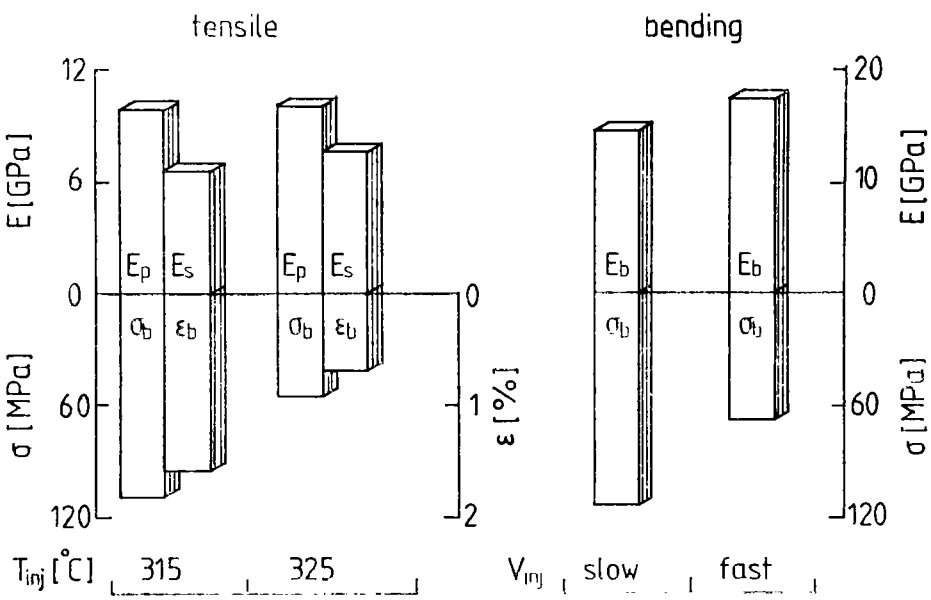

图6 TLCP/PES复合注塑试样的初始和次级模量E_p，E_s，抗弯模量E_b，强度σ_b，断裂伸长ε_b与注塑温度的关系

将按线性加和法则计算的TLCP相在与PC复合体系中的抗拉模量值及强度值与纯液晶KU9221挤出片材的性能相比较[5]，其绝对值之间呈现如下关系：300℃料温注塑复合试样

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的抗拉强度与纯树脂挤出片材中心部位沿流向（增强方向）的试样的强度相近。这说明，当料温为300℃时 不能造成原位复合体系中的TLCP相产生高度取向，而仅仅是TLCP相的颗粒长径比发生变化，刚度增强因此较小，抗弯强度甚至减弱；但在310℃的料温条件下，TLCP相能够高度一致取向，导致较大的刚度增加。PES复合体系的情况亦类似，较慢的注塑或较高的料温均导致抗弯强度低于PES基体的性能。

以上讨论的力学性能变化生动地说明，既然复合增强是“原位”产生的，“原位”的工艺参数就成为控制制品力学性能的最关键的参数。原位复合过程中的温度或剪切速度控制着复合体系的粘度，并通过流动和粘度控制液晶相的成纤过程。这一点也已被我们关于形貌方面的工作所证实[6]。

那么为什么TLCP增强相不能显著增加复合体系的强度，有时甚至造成强度下降呢？其原因在于TLCP相与基体之间比较弱的界面结合力以及TLCP相的颗粒形态，对于试验用的4种原材料及两种复合材料分别进行傅里叶红外光谱分析，并从两种复合体系的红外谱线上分别减去各自的纯TLCP的谱线，得到复合体系中PC和PES的红外谱线。将这两条谱线与PC和PES原材料的谱线对比，见图7，发现几乎不出现新的红外透过峰。这表明在PC与PES基体相与TLPC相的界面上，没有出现化学结合。它们的界面基本上是不相容的。在小应力小应变的情况下，由于TLCP纤维尺度直径约几个μm，长度可达mm[6]，它的比粘附表面积相当大，因此即便是很弱的界面粘附力，也能产生较大的刚度增强效果。但在大应力大应变的情况下，这种界面结合的弱点就暴露出来，导致强度增值不大，而断裂应变急剧减小。

由于流动条件和粘度控制着制品的取向结构，因而所有纯液晶材料试样均各向异

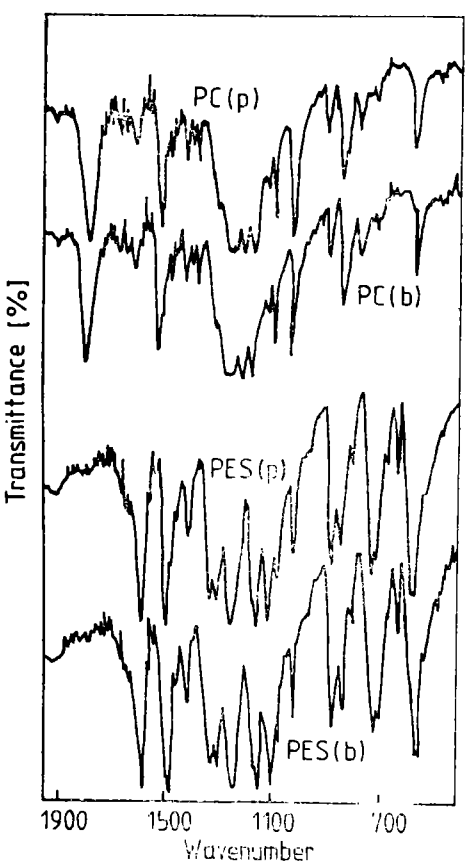

图7　PC和PES的原料（P）红外透过谱与其在复合体系中（b）的红外透过谱比较

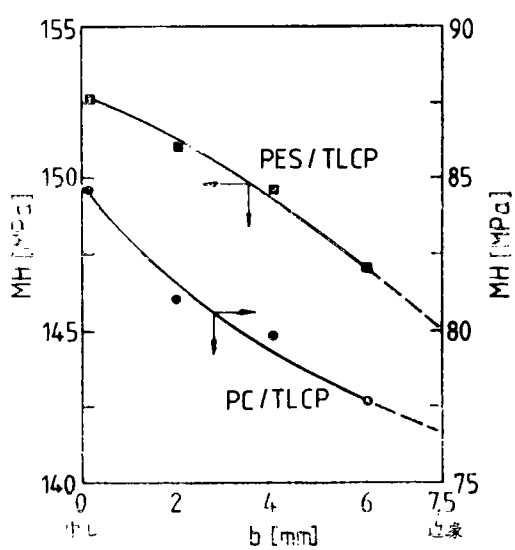

图8　复合体系注塑试样横截面的显微硬度分布

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

性，且皮芯结构十分突出。经与热塑性树脂原位复合，各向异性与皮芯结构有所抑制，但依然存在。测定截面积为$L\times B=15\times 10mm\times mm$的抗弯试样沿$L$方向的硬度分布，结果见图8。试样中心区域的硬度大于边缘地区。可以认为，试样充模时熔体的“涌泉”运动，使中心线附近的熔体沿注射方向取向，因而呈现高硬度和高刚度（图8）。图中，除存在着两个复合体系不同的硬度绝对值之外，它们的硬度分布规律基本一致。这可以解释为，在熔体运动前峰，“涌泉”形成垂直于注射方向的转向运动，并使熔体逆注射方向粘附在模具壁上。这种近乎180°的转向运动破坏了取向增强效果，造成了测试到的硬度沿截面的不均匀分布。

4 结论与提出的新问题

a）本工作初步研究了热致液晶高分子材料与聚碳酸酯以及与聚醚砜的原位复合问题，发现将混合物料注塑制样时，已能造成试样的原位增强效果，但增强的效果强烈地依赖于原位复合的工艺条件。一些敏感的工艺参数如料温、剪切速率、粘度等，将强烈地影响制品的刚度和强度。因此，研究原位复合的基础是研究TLCP复合体系的流变学以及受流变控制的形貌学。

b）物料的流变除了受制于流变性质外，还受制于口模设计、流道设计、制品的形状尺寸设计等，使原位复合材料的设计和原位复合材料制品的设计成为一体。广泛地讲，所有以晶体凝聚态结构来控制材料性能的增强方式，包括自增强[7]和原位增强等，都存在这一特点。

c）原位复合材料中不均匀的取向结构分布，扩展了人们在制品力学设计和形状尺寸设计方面的自由度，可以利用各向异性更有效地利用材料，但也增加了制品设计和模具设计工作的难度。基于以上原因，迅速开展高分子材料的计算机辅助工程（CAE）就成为一项非常迫切的任务。

d）本文关于原位复合试样增强性质的研究借助了注塑工艺，但注塑用的粒料却又是从螺杆挤出生产获得的，定量甚至定性地确定混合挤出造粒以及注塑工艺各自对原位复合效果和增强效果的影响，几乎是不可能的事，还需要大量的进一步研究工作。

参 考 文 献

1 Mehta Atul, Isayev A I. Polym Eng Sci, 1991; 31(13):9711
2 Sun T et al. ANTEC, 1991; 933-940
3 王惠民，益小苏，赵高明. 中国第一届材料研讨会论文集 D, 1992, 12, 广州
4 Bangert H. Kunststoffe, 1989; 79(12):1327-33
5 益小苏. 现代塑料加工应用, 1989; 4(1):1-7
6 益小苏. 韦联生，王惠民. 材料科学进展, 1992; 3(6):258-260
7 益小苏. 化工进展, 1990; 5(50):16-21

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

MECHANICAL BEHAVIOR OF IN-SITU COMPOSITE POLYMERS

Yi Xiaosu, Wei Liansheng, Wang Huimin

(Dept. of Polymers, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Abstract Tensile and bending properties of blends of two thermotropic liquid crystalline polymers with a polycarbonate and a polyethersulfone have been investigated, respectively. The injection molded test bars of these blends exhibite great stiffness due to in-situ formed fibers of the disperse TLCP phase in matrix during the melt blending and mold filling, and the moduli of the TLCP fibers in the matrix which in the experiment were obtained are substantially higher than those presently known from polymer literature. The processing conditions such as melt temperature and injection speed have a striking influence upon the mechanical properties. Because of immiscibility between TLCP's and matrix polymers, measured by FTIR, there is only weak adhesion between these components, so that the strengths of the blends was found to be similar to that of the unblended matrixes, and a reinforcement was not always observed. The injection molded bars show also great hardness in the cross section, but there is a non-uniform distribution.

Key words thermotropic liquid crystalline polymer, polycarbonate, polyethersulfone, in-situ composite, mechanical properties

迎接创立40周年的日本FRP协会

10月4～6日举办39th FRP CON-EX等纪念活动

为推进“创立40周年纪念活动”，日本增强塑料协会于去年夏天组成总人数多达64名的“纪念事业委员会　9月召开第1次干部会，内定了记念活动的骨架　预定有以下四项：

1. 39th FRP CON-EX'94的实施

时间：1994年10月4～6日　　**地点**：TRC（东京流通中心）

主题：DRAMATIC 40—FRP就在身边　　**赞助**：有关学会和协会

后援：通产省、建设省、中小企业厅、工业技术院

2. 纪念出版活动

①出版发行“**FRP构造设计便览**”　　②出版发行“**FRP 40年的历程**”

3. 纪念表彰活动

对个人、法人和多年在勤事务局职员表彰

4. 40周年纪念晚会

“**创立40周年纪念事业委员会干部会**”构成：

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net