第9卷第4期　　复合材料学报　　Vol.9 No.4
1992年10月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　October 1992

原位复合材料

——热致液晶聚合物微纤增强热塑性树脂

何嘉松　卜文胜

(中国科学院化学研究所　工程塑料国家重点实验室，北京100080)

摘要　用热致液晶聚合物微纤增强热塑性树脂制备原位复合材料是增强热塑性树脂的一个新途径。本文从材料组成、形态结构、性能、加工、成本等方面对这一复合材料的研究现状作了综述，并与纤维增强塑料的诸方面加以对比，以展示这种增强新途径的优势、潜力和前景。

关键词　原位复合材料，热致液晶聚合物，热塑性树脂，聚合物共混物

树脂基复合材料按基体树脂性质可分为热固性和热塑性两大类。热固性树脂有不饱和聚酯、环氧树脂、双马来酰亚胺和聚酰亚胺等。与热固性树脂相比较，热塑性树脂有不少优点，它们的成型工艺简单、制造加工成本低、韧性高、耐溶剂、不易损伤、易储存、质量易于控制。尽管目前树脂基复合材料仍然以热固性树脂为主，但具有高强度、高模量且耐高温的热塑性树脂，如：聚醚醚酮（PEEK）、聚砜（PSU）、聚醚砜（PES）、聚苯硫醚（PPS）作为复合材料基体的应用已有显著增长[1,2]，有些品种已商品化，将会取代热固性树脂的某些应用。

目前，热塑性树脂基复合材料所用的增强剂主要是碳纤维、玻璃纤维、芳纶(Kevlar)等无机和有机的宏观纤维。其中，短切玻璃纤维由于价格低、增强效果好而占主导地位。但是这些宏观纤维的使用也给材料加工与成型带来不少问题。诸如：纤维的加入增大了聚合物熔体的粘度，使材料难以加工，而若提高加工温度来降低粘度的话，不但使加工能耗增大，又会导致树脂的降解，影响制品的性能；纤维的摩擦大大增加了加工设备的磨耗，而磨蚀下来的金属碎屑又会进而污染制品，削弱制品的某些性能；纤维在加工中的破断致使增强纤维的长径比有一个宽的分布，这会削弱纤维的实际增强效果。

近几年来，出现了一种新的增强途径，为热塑性树脂基复合材料的加工与应用带来新的前景。这就是将热致液晶聚合物与热塑性树脂熔融加工，制备由热致液晶聚合物（thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP）的微纤作增强剂的原位复合材料（in-situ composite)[3-21]。

原位复合材料是指这样一类共混材料：它们的增强形式不是在树脂加工前就实际存在的，而是在加工过程中原位就地形成的。这一概念来源于原位结晶(in-situ crystallization)

本文1991年11月19日收到，国家自然科学基金资助项目

和原位聚合（in-situ polymerization）。1987年美国Celanese公司的Kiss[4]首先将“原位复合材料”这一术语用于描述由热致液晶聚合物微纤增强的热塑性树脂共混物。在这儿，用来起增强作用的增强剂本身也是热塑性的，而且是一种非常特殊的热塑性——热致液晶性的聚合物。它在与各向同性的热塑性树脂熔融共混加工时，在树脂基体中就地形成各向异性的微纤以起增强作用。由于热致液晶聚合物本身的特性以及随之带来的在材料加工和性能等方面的诸多优点，使原位复合材料的研究与开发受到国际上许多公司、大学和研究院所的重视，发表的与未发表的工作日趋增多，发展势头渐猛。本文将从原位复合材料的组成、加工、形态、性能，以及亟待解决的问题来展示这种新增强途径的前景，供研究、开发和组织等各方面参考。

1 原材料

1.1 增强剂

作为原位复合材料增强剂的热致液晶聚合物是近些年发展起来的一种具有超高强度和超高模量的高分子材料。这种材料主要是由刚性棒状分子组成的全芳香共聚酯和聚酯酰胺。它们有适当的柔曲性，便于熔融加工。它们的刚性分子在拉伸流动场中易于取向、成纤，以致具有高度的各向异性。由于刚性分子有较长的松弛时间，在熔体冷却时这种各向异性结构易被固定下来，从而在择优取向方向上具有一系列优异性能[22-29]。

1984年10月美国的Dartco公司推出第一个工业级LCP Xydar。此后，LCP的工业化发展十分迅速，到目前为止已经有了数种液晶聚合物商品。表1列出了几种热致液晶聚合物商品的主要性能。作为比较，同时列上了其它几种高性能工程塑料的性能[30,31]。可以看出，液晶聚合物具有很高的强度和模量。此外，液晶聚合物还具有突出的耐热性、耐化学腐蚀性、优良的成型加工性、极小的热膨胀系数和很高的尺寸稳定性[22]。特别是它们的熔体

表1 热致液晶聚合物与高性能树脂的性能比较[22,24,28,31]

材料(商品名)	制造厂家	成型温度 (°C)	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 (GPa)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	断裂伸长率 (%)
LCP(Xydar)	Dartco	360-400	116	9.6	131	11.1	4.9
LCP(VectraA950)	Celanese	290-300	206	9.8	152	8.8	3.0
LCP(LC-2000)	ユニチカ	240	108		123	8.3	4.5
LCP(X-7G)	Eastman	260	232			12.5	29
LCP(EPE树脂)	三菱化成	240-300	167		145	11.4	8.6
PPS(Ryton)	Phillips	～340	76	3.4	141	4.2	3
PSF(Udel)	Amoco	～300	72	2.5	110	2.8	50-100
PES(Victrex)	ICI	～300	86		130	2.6	40-80
PEEK(Victrex)	ICI	～400	100	1.0		3.5	150
PEI(Ultem)	GE	～340	105	3.0	145	3.3	60

注：LCP—液晶聚合物，PPS—聚苯硫醚，PSF—聚砜，PES—聚醚砜，PEEK—聚醚醚酮，PEI—聚醚酰亚胺

粘度对剪切速率十分敏感，在较高的剪切速率下熔体粘度已降得很低，流动性好。这些特性在与热塑性树脂共混制造原位复合材料时都能充分体现出来，它不但起着增强剂的作用，而且还起着加工助剂的作用。

到目前为止，几乎所有的热致液晶聚合物商品都已被用来进行原位复合材料的研究。特别是以对羟基苯甲酸和对羟基萘酸为主要成份的Vectra[4,6,14,15,18]和LCP-2000[5,6]，及以对羟基苯甲酸改性聚对苯二甲酸乙二酯为主的X-7G[13,17,21]等，由于性能好，成型加工温度低而在原位复合材料中得到广泛应用。加工温度不太高而能与基体树脂加工条件匹配是制备原位复合材料用液晶聚合物的先决条件。为此，人们正在继续寻求熔点低而性能高的液晶聚合物配方，以满足原位复合材料的需要。

1.2 基体

几乎所有的热塑性树脂都可用来作为基体制备原位复合材料。已经研究的范围从通用塑料聚丙烯[32]、聚苯乙烯[7,17,19]、聚氯乙烯[33]，到工程塑料聚碳酸酯[6,13,15,17]、聚对苯二甲酸乙二酯[5,16,17]、聚对苯甲酸丁二酯[4,21]、聚酰胺[4,14]以及特种工程塑料和高性能树脂聚苯醚[18]、聚醚砜[4,12]、聚苯硫醚[34]、聚砜[35]、聚醚酰亚胺[4]和聚醚醚酮[4]等。

由于热致液晶聚合物和基体树脂二者的加工温度必须相匹配，而目前商品液晶聚合物的加工温度仍比较高，因此大多数的研究仍限于工程塑料和特种工程塑料。但这些基体树脂本身价格亦较高，性能也较好。所以今后的方向将是寻找适合于同价格低廉、性能较差的通用塑料搭配的热致液晶聚合物，从而获得低成本、高性能的原位复合材料。

2 形态与结构

热致液晶聚合物与热塑性树脂熔融共混加工时，受拉伸剪切流动场的作用在基体树脂的熔体中形成微纤状的微区及其集合体。如果整个共混物熔体以足够快的冷却速率冷下来，那么以这些微纤形成的增强结构也就被固定下来。虽然原位复合材料中的增强剂只是在熔融加工中就地形成的热致液晶聚合物微纤，但从复合材料断口形态的扫描电子显微照片看，材料的形态结构与纤维增强塑料的没有什么不同。难怪Kiss把这些液晶聚合物微纤称为“可以熔融的玻璃纤维”[4]。

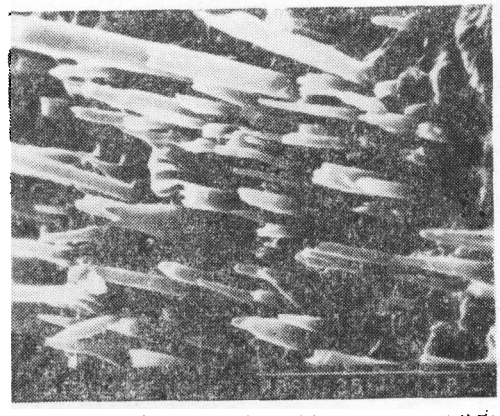

图1 原位复合材料的断面形态。用20%芳香共聚酯增强的聚砜共混物挤出条[35]

图1是含萘环结构的芳香共聚酯液晶聚合物与聚砜树脂熔融共混后，仅仅在低剪切速率下挤出后形成的结构的电子显微照片[35]。其中的芳香共聚酯微纤沿挤出方向取向很好，在基体树脂聚砜中均匀分散。微纤的长径比大于40，足以产生增强作用。值得注意的是，这些微纤的直径为0.5～1.0μm，而增强塑料用的玻璃纤维直径一般在10μm上下。可以想象，原位复

合材料可以从这种更小直径的增强剂上得到更明显的增强效果。

3 性能

原位复合材料中用液晶聚合物微纤作增强剂的目的之一是要充分利用热致液晶聚合物在力学性能方面的一系列长处，使基体树脂的性能大为提高。已有的研究结果表明，在基体树脂中加入热致液晶聚合物，经过适当的加工使后者在前者中形成微纤，可以大大提高材料的主要力学性能，如：拉伸强度与模量，弯曲强度与模量。而材料的断裂伸长与冲击强度有所下降。从表2所列数据可以看到，加入30%的液晶聚合物芳香共聚酯或聚酯酰胺，使聚醚砜、聚芳酯、聚碳酸酯的拉伸强度提高到原树脂的2～3倍，模量提高到2～3倍。复合后的材料弯曲强度和模量均有不同程度的提高；幅度在50～160%。若与用30%的玻璃纤维增强的这些树脂材料相比，则两种增强方式的效果各有高低。需要提醒的是，由于热致液晶聚合物在热塑性树脂基体中的成纤规律尚不很清楚，因此用其微纤增强树脂的工艺技术远未成熟。如果原位复合材料的制造工艺达到用玻璃纤维增强塑料的工艺水平，则原位复合材料的性能定能更好。

表2 原位复合材料与纤维复合材料的力学性能[4,31]（含LCP与GF均为30%）

材 料	拉伸强度(MPa)	拉伸模量(GPa)	断裂伸长(%)	弯曲强度(MPa)	弯曲模量(GPa)
PES	63.6	2.50	122	101.9	2.58
PES/LCP A	125.5	4.99	3.8	125.1	4.11
PES/LCP B	172.4	8.82	2.6	157.2	6.78
GR PES	140	1.24	3	190	8.4
PAR	71.0	1.52	155	67.2	1.76
PAR/LCP A	102	4.27	5.3	100.6	3.32
PAR/LCP B	51.7	3.28	2.0	90.3	2.94
GR PAR	135		2.5	136	5.8
PC	66.9	2.32	100	93.1	2.47
PC/LCP A	121	5.72	3.40	132	4.54
PC/LCP B	154	6.55	4.2	136	5.60
GR PC	125-145	7.6-8.6	4-3	155-195	6.6-80

注：PES—聚醚砜，PAR—聚芳酯，PC—聚碳酸酯，LCP A—LCP聚酯，LCP B—LCP聚酯酰胺，GR—玻璃纤维增强

从复合材料的冲击强度看，含10%玻璃纤维的聚碳酸酯的强度只及纯树脂的十二分之一。而含5%液晶聚合物的聚碳酸酯复合材料的强度仅仅下降了33%（表3）。

由于液晶聚合物具有极小的线膨胀系数和很高的尺寸稳定性，它的加入使原位复合材料的尺寸稳定性有很大提高。仅仅5%的液晶聚合物可以使聚对苯二甲酸丁二酯的收缩指数，$\ln[L(0)/L(t)]$，从0.75下降到0.1以下[21]，表明后者的尺寸稳定性大为提高。若在聚酰

表3　聚碳酸酯复合材料的冲击强度[6]

材　　料	冲击强度(缺口)(J/m)
聚碳酸酯(PC)	805.4
LCP/PC 5/95	538.7
LCP-2000(LCP)	656.0
GR PC(10%GF)	64.0
GR PC(30%GF)	106.7

亚胺中加入30%的热致液晶聚合物（Vectra A950），则材料的热膨胀系数将下降到1 ppm/℃[36]。

4　加工

由于作为增强剂的热致液晶聚合物本身就是热塑性的，它的微纤只是在加工过程中形成，因此原位复合材料的加工实际上是对两种热塑性树脂组成的聚合物共混物的加工。它所采用的加工方法与通常加工热塑性树脂及其共混物、合金的方法相同，对加工设备的要求也相同。也就是说，可以直接使用单螺杆或双螺杆挤塑机进行共混造粒，再用注塑机注塑成型；也可以将液晶聚合物与基体树脂干混后直接进入注塑机。

热致液晶聚合物在液晶态熔体流动时，分子间很少缠结，分子间摩擦力小，分子易于自发取向。当它与热塑性树脂共混加工时，使体系的加工粘度大为降低，熔体流动性大为提高。这样也就减小了对设备的磨耗，因而实际上对加工设备的要求是降低了。图2是我们实验室对芳香共聚酯与聚砜共混体系得到的毛细管流变数据。可以看到，共混物的粘度是聚砜的1/2—1/3。甚至在剪切速率低于100 1/s时，含10%共聚酯的粘度低于纯共聚酯的；低于1000 1/s时，含20%的低于纯共聚酯的。若从挤出机扭矩等加工工艺参数来看（表4），则热致液晶聚合物所产生的效果更令人惊讶。可以预料，这对改善那些T_g高、熔体粘度大的高性能树脂的加工性，降低机械磨损和能量消耗具有多么重要的意义。

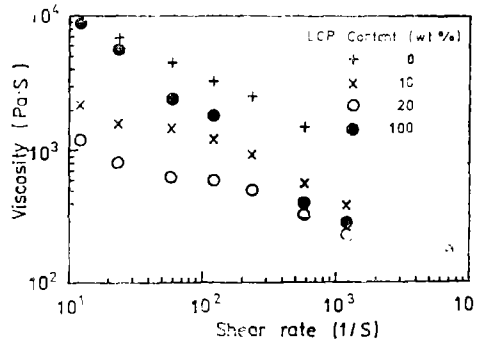

图2　芳香共聚酯(LCP)、聚砜及它们共混物的流变性能[37]

原位复合材料的加工与热塑性树脂共混物的加工也不尽相同。它们的不同之处在于加工工艺参数的选择。众所周知，对于高分子共混物加工的关键问题是如何通过加工来控制制品的形态结构，以获得预期的性能。对于原位复合材料来说，液晶聚合物与热塑性树脂于加工温度下的粘度比、加工温度、挤出速率、注塑压力等参数决定着增强结构的形成与尺寸；而制品的形状、尺寸与制品的冷却速率等则决定着增强结构的保持。目前，加工工艺技术不成

表4 液晶聚合物对聚合物加工工艺参数的影响[4]

材 料	Brabender 挤出机扭矩(m.kg)	挤出机熔体压力 (MPa)	注射压力 (MPa)	温 度 (°C)
PES	7.0-9.0	5.5	110	350
PES/LCP聚酯	2.5-3.5	2.1	55	350
Nylon	7.0-9.0	7.6	55	300
Nylon/LCP聚酯	0.3-0.4	6.9	55	300
Ardel	1.1	4.5		300
Ardel/LCP聚酯	0.5	<0.7		300
Aclon	6.5	8.6		300
Aclon/LCP聚酯	1.5	<0.7		300

熟正是在于尚未完全清楚这些加工参数产生影响的规律。因此，对这一新增强途径的应用基础研究现在主要围绕着热致液晶聚合物在热塑性树脂基体中的分散，具有大长径比的液晶聚合物微纤的形成，以及液晶聚合物优异性能在复合材料中的充分发挥，以期对加工工艺条件的选择与控制，两组份之间界面作用的设计与控制提供学术指导。

5 成本

综上所述，我们可以列出如表 5 那样的比较表，看看原位复合材料与玻璃纤维增强塑料的优缺点。到目前为止，原位复合材料的缺点之一是材料性能略低于纤维增强塑料。但是如前讨论的，这方面还大有改进的余地，实际上不会是一个缺点。其缺点之二是目前热致液晶聚合物的成本高，价格贵。然而，在当前这个科技发达的时代，有哪一种新材料、新技术、新产品在刚问世时就有能被人接受的价格呢？目前国际上已经有相当规模的液晶聚合物生产能力。1985年世界总产量为1300吨，预计1995年将达11300吨[22]。现在液晶聚合物主要用于电子工业，需求量小，市场也小。而一旦热致液晶聚合物能作为高分子结构材料的增强剂，以及广泛地用作为加工助剂，需求大、市场大、产量大，那么它的成本和价格就会随之下降，由此带来的利益将不会仅局限于原位复合材料。作者认为，这正是原位复合材料与热致液晶聚合物应用的潜力。虽然我国现在几乎没有液晶聚合物商品，但上述潜力与国际动向在催促我们从一开始就要跟上国际上对原位复合材料研究与开发这一新领域的前进步伐。

表5 TLCP微纤增强复合材料与玻璃纤维增强复合材料的比较

	TLCP微纤增强复合材料	玻璃纤维增强复合材料
原料成本	较 高	较 低
主要性能	与玻璃纤维增强者比有高有低	较 好
设备磨耗	小	较 大
能量消耗	小	大
对环境污染	小	大

参 考 文 献

1 Vu-Khanh T. Polymer Comp. 1987, 8(6): 363
2 吴人洁. 全国高分子学术论文报告会预印集. 成都, 1989, 10
3 Dutta D, Fruitwala H, Kohli A, Weiss R A. Polym Eng Sci. 1990, 30: 1005
4 Kiss G. Polym Eng Sci. 1987, 27: 410
5 Ko C U, Wilkes G L. J Appl Polym Sci. 1989, 37: 3063
6 Isavev A I, Modic M. Polym Comp. 1987, 8: 158
7 Blizard K G, Baird D G. Polym Eng Sci. 1987, 27: 653
8 Weiss R A, Huh W, Nicolais L. Polym Eng Sci. 1987, 27: 684
9 Laivins G V. Macromolecules.1989, 22: 3974
10 谢萍, 何嘉松. 高分子通报. 1988, (2): 21
11 Bhattacharya S K, Tendolkar A, Misra A. Mol Cryst Liq Cryst. 1987, 153: 501
12 James S G, Donald A M. Mol Cryst Liq Cryst. 1987, 153: 491
13 Nobile M R, Amendola E, Nicolais L. Polym Eng Sci. 1989, 29: 244
14 Siegmann A, Dagan A, Kenig S. Polymer. 1985, 26: 1325
15 Malik T M, Carreau P J, Chaplean N. Polym Eng Sci. 1989, 29: 600
16 Brostow W, Dziemianowicz T S. Romanski J, Werber W. Polym Eng Sci. 1988.28: 785
17 Zhuang P, Kyu T, White J L. Polym Eng Sci.1988, 28: 1095
18 Limtasizi T, Isayev A I. J Appl Polym Sci. 1991, 42:2923
19 Crevecoeur G, Groenickx G. Polym Eng Sci. 1990, 30: 532
20 Blizard K G, Federici C, Federico O, Chapuy L L. Polym Eng Sci. 1990, 30: 1442
21 Zaldua A, Munoz E, Pena J J, Santamria A. Polymer. 1991, 32: 682
22 黄嘉. 塑料工业. 1988, (2): 4
23 张鸿志. 塑料. 1987, (1): 19
24 プラスチックス. 1986, 37(3): 89
25 工业材料(日). 1989, 37(9): 30
26 工业材料(日). 1990, 38(6): 109
27 高分子加工(日). 1986, 35(11): 13
28 Jackson W J, Kuhfuss H F. J Polym Sci, Polym Chem Ed. 1976, 14: 2043
29 ポリマーダイジエスト. 1987, 39(1): 69
30 张振英. 工程塑料应用. 1990, (3): 56
31 区英鸿等. 塑料手册. 兵器工业出版社
32 何嘉松, 张洪志, 谢萍, 郭铭志. 高分子物理讨论会预印集. 1991: 151
33 Lee B L. Polym Eng Sci. 1988, 28: 1191
34 Ramanathan R, Blizard K, Baird D. SPE ANTEC Tech Papers. 1988, 34: 1123
35 袁强, 何嘉松, 谢萍, 张国耀. 高分子物理学术论文报告会预印集. 南京, 1990, 11
36 NIKKEI New Materials. 1990, (88)
37 何嘉松, 张洪志, 袁强, 谢萍, 张国耀, 许向青. The Second Pacific Polymer Conference. Otsu, Japan, November 1991

IN-SITU COMPOSITES—THERMOPLASTICS REINFORCED BY FIBRILS OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

He Jiasong Bu Wensheng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Thermoplastics reinforced by fibrils of thermotropic liquid crystalline polymers, so-called in-situ composites, have shown a new approach to reinforcing thermoplastics. Recent research works on in-situ composites are reviewed on the aspects of material ingredients, microstructure and morphology, performances, processing and cost. A comparison of in-situ composites with fiber-reinforced thermoplastics has been conducted, which indicates the advantage, potential and prosperous future of this new approach.

Key words in-situ composites, thermotropic liquid crystalline polymers, thermoplastics, polymer blends

（上接第52页）

之间就会发生剥离，接着至全体破坏。无表面处理的碳纤维的胶接力小，所以与有表面处理的相比CFRP的压缩强度低。以T300为例，有、无表面处理CFRP的压缩强度分别为1600 MPa和1300 MPa。当纤维的压缩强度及胶接强度都足够大时，由于由树脂支持的纤维的微小屈曲、树脂的屈曲或者复合材料整体的屈曲而破坏，并且支持剪切强度的是树脂的剪切弹性模量。有试验表明，T300的CFRP压缩强度与树脂的拉伸模量有相对应的关系，而树脂的拉伸模量又与剪切模量相互关联，所以CFRP的压缩强度依赖于树脂的剪切弹性模量。

由此可知，FRP的压缩强度是与纤维、树脂及界面各方面都有关系的综合现象。然而硼纤维复合材料的压缩强度很大，有一种看法认为其原因在于硼纤维轴向与直角方针的弹性模量之比（各向异性）比较小，与中间相沥青系碳纤维及“Kevlar”49相比为1/50，与PAN系碳纤维相比也只有1/5左右。另一种观点认为，形态因素也值得考虑：硼纤维的直径为100 μm，与碳纤维的5～8μm相比非常之粗，在制作复合材料阶段不易发生纤维屈曲或偏角，故能得到高强度。

这里对最近用的材料再进行一下比模量和比强度的比较，各种纤维的FRP的性能特点是：弹性模量高的是中间相沥青系碳纤维；拉伸强度高的是PAN系高强型（HT）及中弹高强型（IM）碳纤维；压缩强度高的是硼纤维；玻璃纤维的模量低，氧化铝纤维的拉伸强度低，“Kevlar”则是压缩强度低。需要在设计和使用中发挥每种材料的长处，弥补它的不足，可以说，将各种增强材料混用的混杂（Hybrid）复合材料的意义正在于此。

（下转第68页）