

TLCP/GF/PP 复合材料中纤维的主承载 与微纤的作用*

张洪志 何嘉松 张宝庆 周 宜

(中国科学院化学研究所分子科学中心工程塑料国家重点实验室)

摘 要 本文对热致液晶聚合物 (TLCP)/ 玻璃纤维 (GF)/ 聚丙烯 (PP) 原位混杂复合材料的形态结构、破坏过程、力学性能进行了研究. 显微镜的观察结果表明, TLCP 的加入使得加工过程中玻纤的破断减弱. TLCP/GF/PP 原位混杂复合材料中 GF 的平均长度是 GF/PP 复合材料的 2.36 倍, 这使其主承载作用更显著. 使用带拉伸实验台的扫描电镜观察到了 TLCP 微纤或微球对微裂纹扩展的阻滞及延缓作用. TLCP/GF/PP(5/15/85) 样品拉伸强度及断裂伸长率分别比 GF/PP(15/85) 样品提高了 22.6% 和 321%. PP-g-MAH 的加入使得原位混杂复合材料的拉伸强度进一步得到提高.

关键词 热致液晶聚合物 玻璃纤维 原位混杂复合材料 微裂纹

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2002)06-0629-06

MAIN LOAD-BEARING ROLE OF FIBERS AND MICROCRACK-BLOCKING ROLE OF TLCP FIBRILS IN TLCP/GF/PP *IN-SITU* HYBRID COMPOSITES

ZHANG Hongzhi HE Jiasong ZHANG Baoqing ZHOU Yi

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

* Supported by Natural Science Foundation of China 59673022 and 50073027. Manuscript received Dec 14, 2001; in revised form Aug 20, 2002.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62613251

E-mail:hejs@sklep.icas.ac.cn

ABSTRACT The morphology, structure, fracture behavior and mechanical properties of TLCP/GF/PP *in-situ* hybrid composites were investigated. The addition of TLCP minimized the breakage of glass fibers during melt processing. Statistical results of solvent extracted samples indicated that the average length of GF in TLCP/GF/PP *in-situ* hybrid composite is 2.36 times of that in GF/PP composite, resulting in more significant main load-bearing role. The fracture process observed by SEM with a dynamic tensile stage showed that the dispersed phase of TLCP could delay and block the propagation of microcracks. The tensile strength and elongation at breakage of TLCP/GF/PP5/15/85 were 22.6% and 321%, respectively, higher than that of GF/PP15/85. The tensile strength of *in-situ* hybrid composite was improved further when using PP-g-MAH as the coupling agent and compatibilizer.

KEY WORDS thermotropic liquid crystalline polymer(TLCP), glass fiber(GF), *in-situ* hybrid composite, microcrack

* 国家自然科学基金资助项目 59673022 和 50073027.

2001 年 12 月 14 日收到初稿; 2001 年 8 月 20 日收到修改稿.

本文联系人: 何嘉松, 北京市 100080, 中科院化学所工程塑料国家重点实验室

足够添加量的增强剂可以增强热塑性树脂,常用的增强剂有玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)、合成纤维、植物纤维或片层填料等。但是,高含量增强剂给复合材料的加工带来一系列问题,如熔体加工粘度增大、能耗增大、甚至影响制品的加工成型。针对短纤维增强材料的弱点, Kiss 等提出用热致液晶聚合物(TLCP)增强热塑性基体树脂,即在 TLCP 与热塑性基体树脂熔融的共混过程中 TLCP 原位取向成纤,得到 TLCP 微纤增强的原位复合材料^[1~3]。由于原位复合材料中的增强微纤在加工过程中处于熔融状态,而且 TLCP 熔体具有剪切变稀的加工流变特性,使原位复合材料具有优异的加工流变特性。但是,在原位复合材料中 TLCP 微纤的形成受加工条件等多种因素的影响,使原位复合材料中 TLCP 微纤的增强效果还受到一定程度的影响。综合短纤维增强塑料及原位复合材料制备技术,提出了利用直径为微米量级的宏观短纤维和直径为亚微米量级的 TLCP 微纤混杂增强热塑性基体树脂的原位混杂增强技术^[4~9],制得的原位混杂复合材料不但具有原位复合材料优异的加工性能,而且具有比纤维增强材料更好的力学性能。对于使用两种增强剂在材料中产生的混杂协同作用已经有了一些研究^[10~12]。同时使用玻纤(宏观增强剂)和热致液晶聚合物(微观增强剂)来增强基体的研究尚不多^[13]。本文研究 TLCP/GF/PP 原位混杂复合材料中纤维的主承载与微纤对微裂纹的阻断作用。

1 实 验 方 法

基体聚合物是聚丙烯(PP)粒料,其熔融温度为 160 °C,熔体流动指数为 1.5 g/10min。热致液晶聚合物(TLCP)是对羟基苯甲酸、2,6-二羟基萘甲酸、对苯二甲酸、对苯二酚(摩尔比为 52:28:10:10)的无规共聚酯。玻璃纤维(GF)无碱纱的单丝直径为 13 μm ,其表面用 1% KH-550 和硅烷偶联剂共同处理,使用前将其剪成 5~8 mm 长的短切纤维。马来酸酐接枝的聚丙烯(PP-g-MAH)由本实验室制备。

将所有的原料在熔融共混前在真空烘箱中干燥 12 h 以上。将干燥后的共混组份在加料容器内物理混合均匀后,在 CS-194 共混挤出机上熔融共混并挤出。挤出机模口与转子的温度均为 230 °C,转子转速为 60 r/min。组分配比为 GF/PP(15/85), TLCP/GF/PP(5/15/85), GF/PP/PP-g-MAH(15/80/5), TLCP/GF/PP/PP-g-MAH(20/15/82.5/2.5 和 5/15/80/5)。用切粒机将挤出条切粒,再在 CS-183 Minimax 上制成哑铃状小样条,拉伸截面为圆形,长度为 8 mm,直径为 2 mm。注塑温度为 230 °C,注塑周期为 120 s。

将样条放置于液氮中至少 20 min,然后使其在垂直于流动方向脆断,在日立 S-530 型扫描电子显微镜下观察其断面形貌。将造好的粒料(截面为圆形)沿半径从外到内的 1/3 处切下为皮层,以内为芯部,分别放入锥形瓶内。用邻二甲苯在回流温度下将样条中的基体树脂溶解掉,然后进行分离,取出不溶物置于载玻片上用偏光显微镜观察 GF 长径比。将棍状的样品条用金相砂纸磨平,在样条表面造一缺口,在带拉伸台的日立 S-570 型扫描电镜下观察样品弯曲过程中裂纹的发生与发展过程。对扫描电子显微镜或偏光显微镜照片中宏观纤维的尺寸进行统计,以计算宏观纤维的长度及其分布。用 Instron1122 型拉伸仪测试 CS-183 小样条的性能,拉伸速度为 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 TLCP/GF/PP 原位混杂复合材料的微观形貌

在图 1 中可以看到两种增强剂, 直径约 $10\ \mu\text{m}$ 的玻璃纤维与基体的界面粘结较差; TLCP 分散相的直径分布为 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$, 与 GF 相比直径分布较宽。

在图 2 中, 直径 $10\ \mu\text{m}$ 、表面光滑的是玻璃纤维, 直径 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 的是 TLCP 分散相。在皮层, TLCP 分散相多以微纤形态存在; 在芯部, TLCP 以球形或椭球形状存在。

图 3 表明, 在 GF/PP 体系中加入 TLCP 后, GF 长度的分布峰向大的方向移动。对于纤维增强材料, 只有达到纤维的临界长度后才能传递应力, 起增强作用。长度低于临界值的纤维只起填料作用。纤维的临界长度为^[14,15] $L_c = \frac{d_f \times \sigma_{f_{\max}}}{2\tau_m}$, 其中 d_f 为纤维直径, $\sigma_{f_{\max}}$ 为纤维最大拉伸强度, τ_m 为纤维与基体树脂间的剪切强度。当纤维的长度 L 小于 L_c 时, 短纤维单向增强材料的拉伸强度 σ 为^[14,15] $\sigma =$

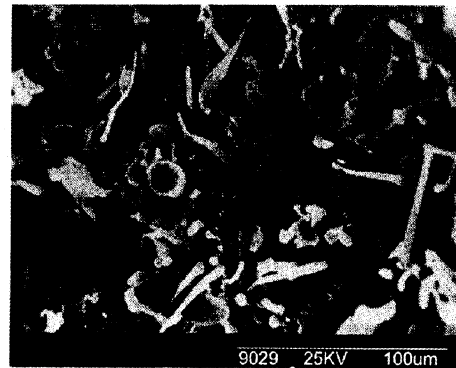


图 1 PP 原位混杂复合材料的脆断断口的 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrograph of fracture surface of TLCP/GF/PP(5/15/85) composite

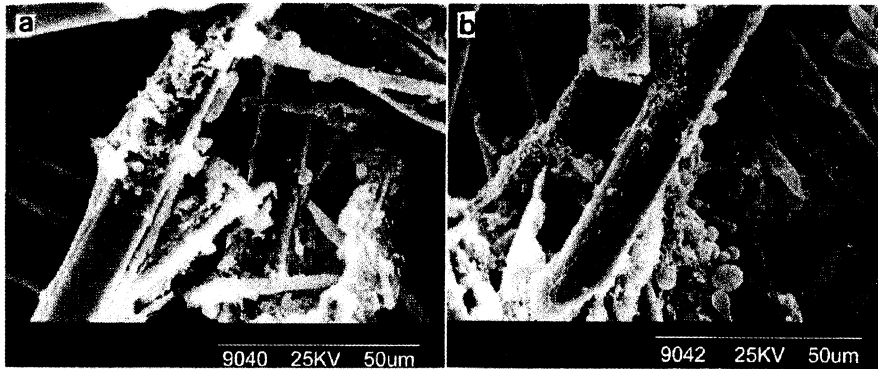


图 2 皮层 (a) 和芯部 (b) 抽提后 TLCP/GF/PP(5/15/85) 体系的 SEM 显微照片

Fig.2 SEM micrographs of TLCP/GF/PP (5/15/85) composite in which skin (a) and core (b) were extracted

$\frac{\tau_m L}{d_f} V_f + V_m \sigma_m$, 其中 V_f 为纤维在增强材料中所占体积, V_m 为基体树脂在增强材料中所占体积, σ_m 为基体树脂的拉伸强度。当纤维长度 L 大于 L_c 时, 增强材料的拉伸强度为 $\sigma = V_f(1 - \frac{L_c}{L}) \sigma_{f_{\max}} + V_m \sigma_m^*$, 其中 σ_m^* 为基体树脂应变等于纤维断裂应变时的拉伸强度。可见, 在纤维种类、直径和加入量一定的前提下, 纤维的 L 越大, 增强材料的拉伸强度越高。TLCP/GF/PP(5/15/85)

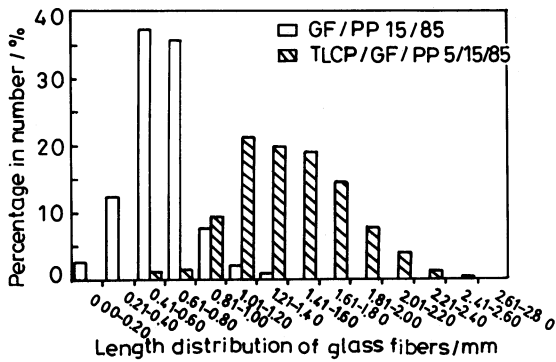


图 3 PP 基体抽提掉后 GF/PP 和 TLCP/GF/PP 体系中玻璃纤维长度的分布

Fig.3 Length distribution for glass fibers in GF/PP and TLCP/GF/PP systems after matrix was extracted

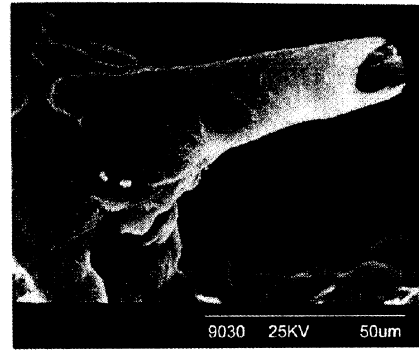


图 4 GF/PP/PP-g-MAH(15/82.5/2.5) 体系注塑样条断口的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrograph of fracture surface of GF/PP/PP-g-MAH(15/82.5/2.5) composite

原位混杂体系中玻璃纤维的平均长度是 GF/PP(15/85) 纤维增强体系的 2.36 倍, 说明 TLCP 与纤维原位混杂增强复合材料时, TLCP 的加入有助于提高纤维作为主承载增强剂的增强效果, 改善材料总体力学性能. 在 PP 基体中有 GF 拔出后留下的空洞 (图 1), 说明 GF 与 PP 基体的界面粘结较差. 在 PP 体系中加入马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH) 界面改性剂可以改善 GF 与 PP 的界面粘结. 加入 PP-g-MAH 后, GF 与 PP 的界面粘结得到明显改善 (图 4).

2.2 TLCP/GF/PP 原位混杂复合材料微观断裂行为

在图 5 中, 从 (a) 到 (d) 显示样品在弯曲时裂纹由小到大的发展过程. 照片的上下方向是样品的注塑流动方向, 预置缺口在左侧, 载头加在预置缺口水平方向的右方. 随加载头向左移动, 裂纹向纵深发展. 当裂纹尖端遇到纤维时, 裂纹向前发展的速度降低并开始沿纤维的取向方向交错发展, 当纤维被拔出或破断后裂纹继续向前发展. 宏观裂纹发展的过程表明, 增强纤维对裂纹的发展有明显的阻滞, 并引导裂纹沿纤维取向方向呈锯齿状发展, 起到了延缓裂纹发展的作用. 对于含 PP-g-MAH 的 TLCP/GF/PP/PP-g-MAH(20/15/82.5/2.5) 体系, 在裂纹发展过程中纤维的拔出明显少于 TLCP/GF/PP(10/15/85) 体系, 纤维在断口被拉断的数量也较多, 说明 PP-g-MAH 改善了 GF 与 PP 的界面粘结.

图 6 是大裂纹右上方区域的显微照片, 其中直径 $1.5 \mu\text{m}$ 的是 TLCP 分散相, 微裂纹的尺寸大约为 $11.5 \mu\text{m}$. 两个 TLCP 分散相的断面分别在图 6a 中左侧从上至下第 2 和第 3 微裂纹的前方 (B 点和 A 点). 对样品加载后, 最上面的裂纹一直往前发展. 第 2 条微裂纹基本没有变化. 当第 3 微裂纹扩展至 TLCP 分散相 A 点处时, 微裂纹前沿改变方向, 沿 TLCP 分散相界面扩展, 接着再从分散相 A 点的另一部位 (A 点的右上角) 向右扩展, 表明微裂纹的扩展受到 TLCP 分散相的阻滞. 随着样品的继续加载, 微裂纹在此改变方向继续扩展. 图 6(a) 中第 4 条微裂纹的扩展枝化比第 3 条要快, 一条微裂纹停留在 B 点上. 这表明, TLCP 分散相具有阻滞及延缓微裂纹扩展的作用.

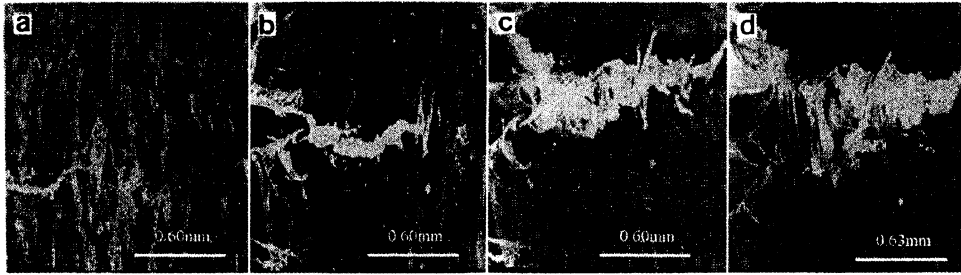


图 5 在动态拉伸过程中 TLCP/GF/PP(10/15/85) 体系注塑样条的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of TLCP/GF/PP(10/15/85) injected samples in dynamic tensile process

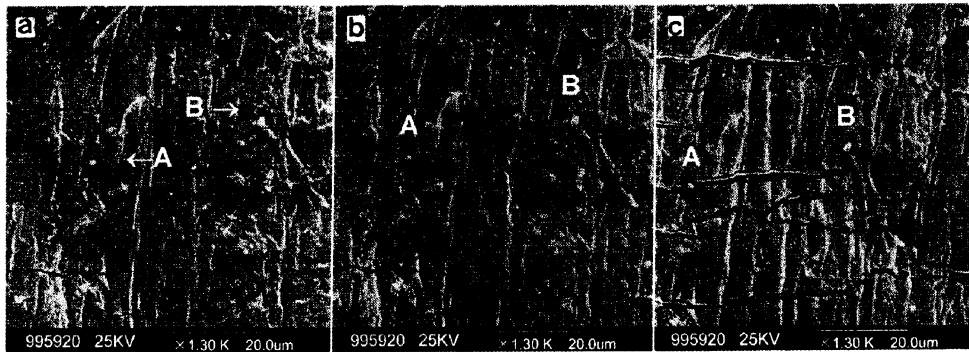


图 6 在动态拉伸过程中 TLCP/GF/PP/PP-g-MAH(20/15/82.5/2.5) 体系注塑样条的 SEM 照片

Fig.6 SEM micrographs of TLCP/GF/PP/PP-g-MAH(20/15/82.5/2.5) injected samples in dynamic tensile process(position: right side of big crack)

2.3 TLCP/GF/PP 原位混杂复合材料的力学性能

从表 1 可以看出, GF 可提高 PP 的力学性能, 采用 TLCP 与 GF 混杂增强 PP 时, 使体系的力学性能进一步提高. TLCP 的加入降低了 GF 的折断率, 提高了 GF 在流动方向上的取

表 1 TLCP/GF/PP 原位混杂复合材料的拉伸力学性能

Table 1 Tensile mechanical properties of PP and composites containing GF and/or TLCP, PP-g-MAH

Sample	tensile strength /MPa	tensile modulus /MPa	elongation at break/%
PP	28	210	469
GF/PP 15/85	31±3	450±9	29±6
TLCP/GF/PP 5/15/85	38±1	600±7	122±43
GF/PP/PP-g-MAH 15/80/5	44±2	560±4	62±23
TLCP/GF/PP/PP-g-MAH 5/15/80/5	47±2	530±5	42±7

向,从而提高了 GF 的增强效果.而 TLCP 本身是高模量高强度的材料,其微纤的增强作用对材料力学性能也有贡献.加之, TLCP 微纤及微球能够阻滞微裂纹的扩展,提高了材料的断裂伸长率.当体系引入第三组份 PP-g-MAH 后,改善了材料的界面粘结,使纤维增强的特征更为明显.

3 结 论

对于 GF 与 TLCP 微纤混杂增强的原位混杂复合材料, TLCP 的加入使 GF 在加工过程中的折断率降低, TLCP 微纤对裂纹的扩展有阻滞及延缓作用. TLCP/GF/PP5/15/85 的拉伸强度及断裂伸长率分别比 GF/PP15/85 提高了 15.8% 和 321%. 将马来酸酐接枝聚丙烯加入混杂增强体系,改善了 GF 与 PP 基体的界面粘结,进一步提高了体系的拉伸强度.

参 考 文 献

- 1 G.Kiss, *In-situ* composites: blends of isotropic polymers and thermotropic liquid-crystalline polymers, *Polym.Eng.Sci.*, **27**, 410(1987)
- 2 A.I.Isayev, M.Modic, Self-reinforced melt processible polymer composites: extrusion, compression, and injection molding, *Polym.Compos.*, **8**, 158(1987)
- 3 D.G.Baird, M.A.Mcleod, Liquid crystalline polymer blends, in *Polymer Blends Vol.2: Performance*, Edited by D.R.Paul, C.B.Bucknall, (New York, John Wiley & Sons, Inc., 2000) p.429
- 4 He J, Zhang H, Wang Y, *In-situ* hybrid composites containing reinforcements at two orders of magnitude, *Polymer*, **38**, 4279(1997)
- 5 He J, Wang Y, Zhang H, *In-situ* hybrid composites of thermoplastic poly(ether ether ketone), poly(ether sulfone) and polycarbonate, *Composites Science and Technology*, **60**, 1919(2000)
- 6 He J(何嘉松), Zhang H(张洪志), Wang Y(王育立), *In-situ* hybrid reinforced thermoplastic composites (原位混杂增强热塑性复合材料), *Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报)*, **14**(Suppl.), 113(2000)
- 7 He J(何嘉松), Zhang H(张洪志), A composite material containing carbon fiber and liquid crystalline polymer (一种含碳纤维和液晶聚合物的复合材料), *China Patent(中国发明专利)*, ZL 96104860.3(2000)
- 8 He J(何嘉松), Wang Y(王育立), A composite material of poly(ether ether ketone) modified with thermotropic liquid crystalline polymers (一种用热致液晶聚合物改性的聚醚醚酮复合材料), *China Patent(中国发明专利)*, ZL 97111710.1(2001)
- 9 He J(何嘉松), Wang Y(王育立), A hybrid composite material containing glass fiber and thermotropic liquid crystalline polymer fibrils(一种含玻璃纤维和热致液晶聚合物微纤的混杂复合材料), *China Patent(中国发明专利)*, ZL 97100522.2(2001)
- 10 S.Y.Fu, B.Lauke, E.Mader, C.Y.Yue, X.Hu, Tensile properties of short-glass-fiber-and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites, *Composites Part A*, **31**, 1117(2000)
- 11 S.Y.Fu, B.Lauke, E.Mader, C.Y.Yue, X.Hu, Y.W.Mai, Hybrid effects on tensile properties of hybrid short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites, *Journal of materials science*, **36**, 1243(2001)
- 12 S.Y.Fu, Y.W.Mai, B.Lauke, C.Y.Yue, Synergistic effect on the fracture of hybrid short glass fiber and short carbon fiber reinforced polypropylene composites, *Materials Science and Engineering A*, **323**, 326(2002)
- 13 C.S.Own, D.Seader, N.A.D'souza, W.Brostow, Cowoven polypropylene/glass composites with polypropylene + polymer liquid crystal interlayers: dynamic mechanical and thermal analysis, *polymer composites*, **19**, 107(1998)
- 14 Vencent, J.F.Agassant, A study of glass fiber orientation in flows of polymer composites, in *Pro. IUPAC Inter.Symp. Interrelations Between Processing Structure and Properties of Polymeric Materials*, p.241, Athens, Greece(1982)
- 15 Oliver Roetting and Georg Hinrichsen, Blends of thermotropic liquid crystalline and thermoplastic polymers: a short review, *Advances in Polymer Technology*, **13**, 57(1994)