

· 研究简报 ·

热致液晶聚合物的可纺性与其在基体树脂中的成纤*

何嘉松 张洪志

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 热致液晶聚合物, 熔融可纺性, 高分子共混物, 原位复合, 亚微米增强

用热致液晶聚合物 (TLCP) 对热塑性树脂产生亚微米级增强作用的前提是 TLCP 在树脂熔体中形成直径小 ($\sim 10^{-1} \mu\text{m}$) 长径比大的微纤。TLCP 微纤结构的形成取决于一系列条件, 它们是 TLCP 与基体树脂的相容性, TLCP 与基体在加工条件下的粘度比, 流动方式和剪切速率, TLCP 含量, 界面张力以及 TLCP 自身特性等。除 TLCP 自身特性外, 上述其它因素与 TLCP 在基体中微纤结构的研究已有一定数量的报道^[1-4]。而 TLCP 自身特性与其在基体中微观结构的研究几无讨论^[5]。由于 TLCP 的特性包括很多方面, 如 TLCP 分子构型与构象、分子量与分子量分布、熔体粘度与熔体强度等。这些因素综合影响 TLCP 在基体中的微区结构。很难以其中某一性质直接与 TLCP 在基体中的成纤建立联系。为此, 本文在实验室规模对 TLCP 熔融可纺性进行表征, 通过 TLCP 的可纺性把 TLCP 自身特性与 TLCP 在基体中微纤的形成联系起来。

材料: 本文使用六种热致液晶聚合物分别为: TLCP1 是法国 RHONE POULENC 公司生产的 RHODESTER C. L. 芳香共聚酯。TLCP2 是对羟基苯甲酸(PHB)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共聚酯, 它们的摩尔比为 80/20。在重量比 1:1 的苯酚和 1.1.2.2-四氯乙烷稀溶液中用乌氏粘度计测得其极限粘数 $[\eta] = 0.84 \text{ dl/g}$ 。TLCP3 同 TLCP2 结构, 但其 $[\eta] = 0.67 \text{ dl/g}$ 。TLCP4 是全芳香共聚酯, 在本实验室合成。单体组分的摩尔比为: 对羟基苯甲酸/氯代对苯二酚/间苯二酚/对苯二甲酸 50/12.5/12.5/25, 其软化点为 260°C , 在 $260-340^\circ\text{C}$ 范围内在压力下可流动, 且在偏光下呈向列型液晶织态结构。TLCP5 是成都有机硅研究中心生产的 PHB/PET 的共聚酯, 摩尔酚比 $\text{PHB} > 70\%$, $\text{PET} < 30\%$, 300°C 可以流动, 并在偏光显微镜下呈液晶织态结构, 350°C 进入各向同性状态。TLCP6 是上海试剂一厂白鹤分厂生产的乙基纤维素, 在 207°C 熔融时在偏光显微镜下呈白色亮条纹, 具有一定的热致液晶性。与上述 TLCP 配合使用的基体聚合物有, PES: 吉林大学生产的聚醚砜, 以 N, N-二甲基甲酰胺溶液为良溶剂测得其极限粘数 $[\eta] = 0.38 \text{ dl/g}$ 。PC: 上海中联化工厂生产的聚碳酸酯, $M_w = 26000 \pm 1000$ 。

纺丝: 在 CS-194 微型挤出机(模口直径 3.175mm)上对上述六种 TLCP 进行熔融纺丝, 固定螺杆转速, 调节缠绕速度, 以得到直径小, 分布窄的 TLCP 连续纤维为目的, 确定各自最佳的纺丝温度(在下文中称 TLCP 的特征工艺温度)如表 1。

熔融共混加工: 所有熔融加工的聚合物在加工前都是在真空干燥箱内 100°C 干燥

* 1994-12-06 收稿

8h. TLCP 与基体聚合物共混都是按 10/90 重量比进行的。共混挤出是在 CS-194 上进行, 注塑样品是在 CS-183 小型注塑机上制备的, 其加工温度都与共混物所含 TLCP 的特征工艺温度一致。

测试与分析: 所有的 TLCP 及与其匹配的基体聚合物在 TLCP 的特征工艺温度下进行了毛细管流变测试, 所用流变仪为德国产 Goettfert Rheograph 2001 毛细管流变仪, 毛细管长径比为 30mm/1mm。样条的断口形貌是用 HITACHI S-450 扫描电子显微镜观察的。注塑样品在液氮温度下脆断, 然后镀金供观察用。对挤出样条用溶剂抽提掉

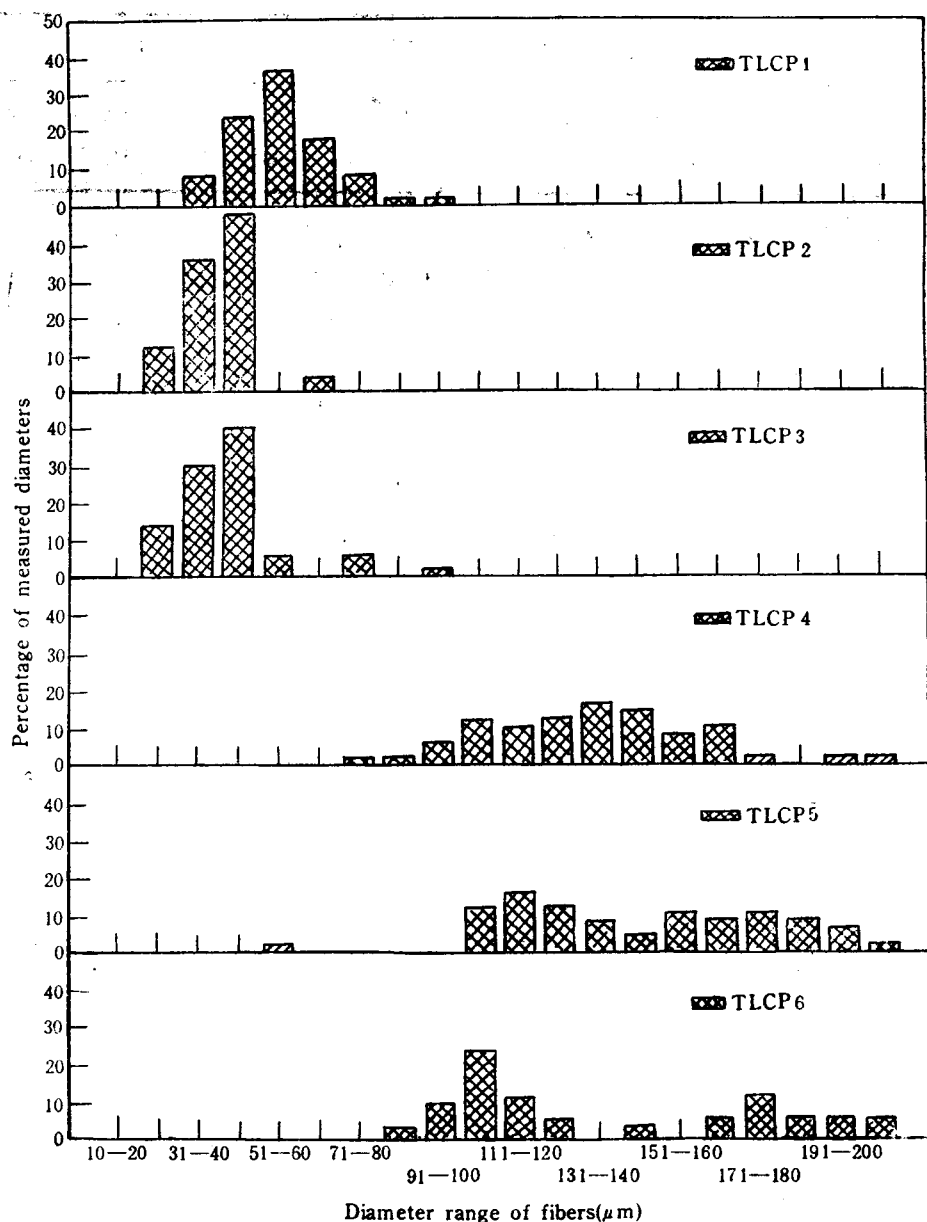


Fig. 1 Diameter distribution of TLCP fibers

基体聚合物,然后将不溶于该溶剂的 TLCP 分散相置于 SEM 样品台上,待溶剂完全挥发后镀金。用 Quantimet 520 图像分析仪,对这些 TLCP 颗粒进行长径比的统计。

TLCP 的可纺性: 六种 TLCP 在最佳工艺温度下纺成的纤维直径分布及其平均直径如图 1,表 1 所示。根据其直径分布宽窄和其平均直径的大小,可将上述六种 TLCP 分成两组。可纺性较好的一组有 TLCP1、TLCP2 和 TLCP3,可纺性较差的一组有 TLCP4、TLCP5 和 TLCP6。

Tab. 1 The optimized spinning temperature of TLCPs and the average diameter of their fibers

Sample	TLCP1	TLCP2	TLCP3	TLCP4	TLCP5	TLCP6
$T(^{\circ}\text{C})$	280—350	300	300	310	330	220
Average diameter (μm)	56	42	43	128	134	133

TLCP 在树脂熔体中的成纤性: TLCP/基体粘度比是影响 TLCP 在树脂熔体中的成纤性的重要影响因素之一。为了在相似的 TLCP/基体粘度比条件下比较 TLCP 可纺性对其在共混物中微观结构的影响,我们分别在各 TLCP 最佳纺丝温度下对每种 TLCP 和几种高聚物进行了毛细管流变仪的测试,通过选配得到了以下五个共混体系,其 TLCP/基体粘度比在加工剪切速率范围内处于 0.1—0.01: TLCP1/PES(300 $^{\circ}\text{C}$)、TLCP2/PES(300 $^{\circ}\text{C}$)、TLCP3/PC(300 $^{\circ}\text{C}$)、TLCP4/PES(310 $^{\circ}\text{C}$) 和 TLCP5/PES(330 $^{\circ}\text{C}$) 从上述五个共混体系在各自特征温度下注塑样条的断口扫描电镜照片可以看出,可纺性好的 TLCP1、TLCP2、TLCP3 在其各自基体中形成了直径较小约 0.1—0.5 μm , 有一定长径比的微纤,而可纺性较差的 TLCP4、TLCP5,多以小球或扁球形状分散于基体中,还有少量的呈粗棒状,直径 > 1 μm 。以上结果说明可纺性较好的 TLCP 容易在基体中形成直径小、长径比大的微纤。

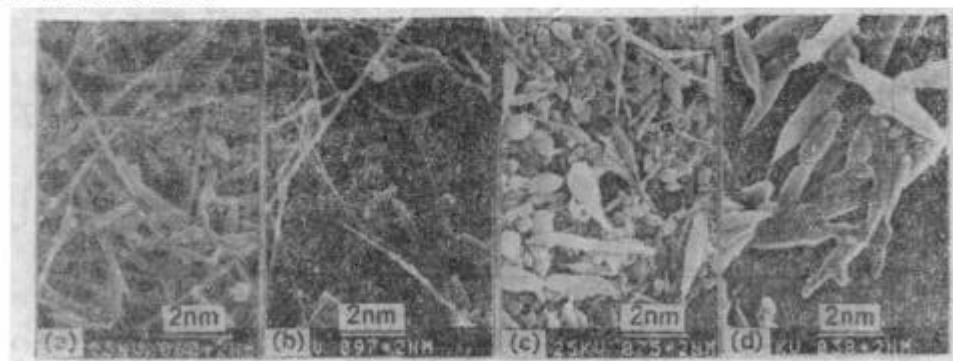


Fig. 2 SEM micrographs of the dispersed TLCP phase extracted from extrudates of samples
(a) TLCP1/PES (300 $^{\circ}\text{C}$); (b) TLCP2/PES (300 $^{\circ}\text{C}$);
(c) TLCP4/PES (310 $^{\circ}\text{C}$); (d) TLCP5/PES (330 $^{\circ}\text{C}$)

图 2 是从 TLCP1/PES (300 $^{\circ}\text{C}$)、TLCP2/PES (300 $^{\circ}\text{C}$)、TLCP4/PES (310 $^{\circ}\text{C}$) 和 TLCP5/PES(330 $^{\circ}\text{C}$) 共混挤出样品分离出来的 TLCP 分散相的形态。可以看到,可纺性好的 TLCP1、TLCP2 在基体中都形成了直径小、长径比大的针状 TLCP 微纤,而可

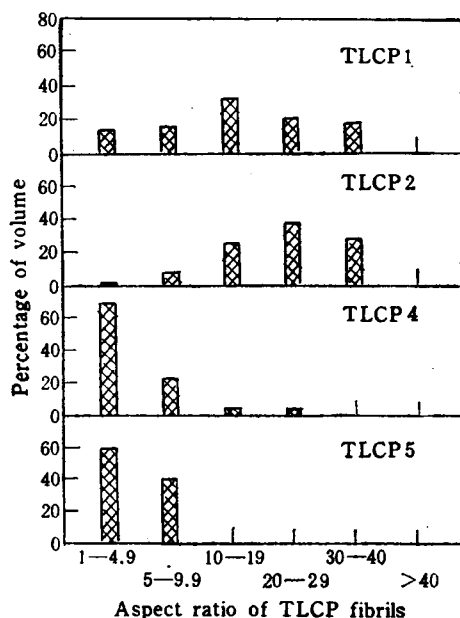


Fig. 3 The aspect ratio distribution of TLCP fibrils extracted from extrudates

纺性差的 TLCP4、TLCP5 却均以球、椭球、粗棒形态存在。用计算机图像分析仪进行定量分析,得到图 3 的结果。TLCP1、TLCP2 有 > 60% 体积分数形成长径比大于 10 的微纤,有 > 20% 的体积分数的 TLCP 形成了长径比大于 30 的微纤;而 TLCP4、TLCP5 有 90% 的 TLCP 分散相长径比小于 10,而大部分长径比小于 5。这说明 TLCP 的可纺性好坏直接影响其在基体中微纤形成。

综上所述,可以认为,热致液晶聚合物在空气中的熔融可纺性与其在树脂熔体中的微观形态有对应关系,可纺性好的 TLCP,在基体中容易形成长径比大、直径小的 TLCP 微纤,反之则不易形成 TLCP 微纤结构。由此,可以把 TLCP 的可纺性作为实现 TLCP 亚微米增强的先决条件。

参 考 文 献

- [1] Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 410
- [2] Isayev A I, Modic M. *Polym Compos*, 1987, 8: 158
- [3] Dutta D, Frutwala H, Kohli A, *et al.* *Polym Eng Sci*, 1990, 30:1005
- [4] He J, Bu W. *Polymer*, 1994, 35 (23): 5061
- [5] 何嘉松,张洪志,袁强等. 高分子学报,1994,(3): 342

SPINNABILITY OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS AND THEIR FIBRILLATION IN MATRIX RESINS

HE Jiasong, ZHANG Hongzhi

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

Abstract Based on the diameter and the diameter distribution of fibers, spun in their optimized spinning temperature ranges, six TLCPs were classified into two groups with good and poor spinnability, respectively. Under the same conditions TLCPs with good spinnability generate fibrils of smaller diameters, narrower diameter distributions and larger intrinsic aspect ratios in blend extrudates. This correlation between the TLCP spinnability in air medium and TLCP fibrillation in resin melt could be taken as a prerequisite condition for the achievement of sub-micron reinforcing with TLCP fibrils.

Key words Thermotropic liquid crystalline polymer, Spinnability, Polyblend, *In-situ* composites, Sub-micron reinforcing