

含热致液晶性共聚酯的聚砒共混物^{*}

何嘉松 张洪志 袁 强 谢 萍

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室, 北京, 100080)

张 国 耀

(纺织工业部纺织科学研究院测试中心, 北京, 100025)

许 向 青

(化学工业部北京化工研究院, 北京, 100013)

摘 要

将一种含萘环的热致液晶性共聚酯与聚砒树脂熔融共混并挤塑成条。毛细管流变性测试表明, 这一共聚酯降低了共混物的表观粘度, 甚至低于其本身的粘度。共混物受剪切作用形成了各向异性的微纤增强结构, 并具有皮芯结构。在液晶聚合物含量低到2%与0.5%的样条中仍有共聚酯微纤形成。共聚酯微纤提高了聚砒的力学性能, 含20%共聚酯共混物挤塑条的位伸模量为聚砒树脂的二倍半。

关键词 高分子共混物、原位复合材料、热致液晶聚合物

通常, 高分子共混物是由柔性链的聚合物组成, 高分子基复合材料由无机或有机纤维和树脂基体构成。近年来, 出现了一类高分子共混物, 其组份之一是分子链呈刚性棒状的热致液晶聚合物 (TLCP)^[1-8]。这类共混物可用常规的挤塑和注塑等手段进行加工, 而TLCP在共混物熔体中受流动场的作用于树脂基体中就地形成沿流动方向取向、具有增强作用的微纤, 使所得材料具有短纤维增强塑料的结构特征与力学行为。故又称为原位复合材料 (in-situ composite)^[3]。由于TLCP熔体粘度低、具有自增强作用等多种特点, 含TLCP的共混成为高分子材料增强的新途径。

基体树脂与TLCP的流变特性及共混物的加工性, 材料微结构的形成条件, 以及增强结构与力学性能之间的关系等均得深入研究。本文报道含萘环芳香共聚酯与聚砒共混物的流变性、微结构与性能, 重点突出TLCP的成纤特性对微纤增强结构形成的重要性。

实 验 部 分

使用的TLCP是对羟基苯甲酸、萘二酚、对苯二甲酸和聚对苯二甲酸乙二醇酯(投料

^{*} 1992年3月23日收到; 国家自然科学基金资助项目

重量比为 65 : 14 : 14 : 8) 缩聚而成的共聚物, 为方便起见用 LCP 表示. 难以用溶剂溶解以测量其分子量. 用动态力学分析法测出 (升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 在 120°C 处有一玻璃化转变. 用差示扫描量热法也能测到其玻璃化转变, 但在继续升温中测不到其它的热转变. 用偏光显微镜观察到的丝织态条纹表明, 它是一个向列型液晶, 其向列相可以保持到 400°C . 用熔点测试方法测不到典型的熔点. 它在外力作用下, 从 292°C 开始可以熔融流动, 具有 TLCP 典型的剪切变稀的流变性能. 它很难结晶, 从熔体缓慢地冷却并不会结晶, 在室温仍保持其非晶态. 其突出的一点是具有很强的成纤倾向, 从熔体冷却下来后具有像竹子竹丝一样的织构, 并带棕色光泽. 由于它的注塑条在横向上微纤之间粘结很差, 以至有明显的横向脱层胀开, 因此只测到表观密度为 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$. 从毛细管流变仪挤出的圆柱形样条, 直径 0.12mm , 约有 3—4 倍的拉伸, 模量为 $35.2\text{N}/\text{tex}$.

聚砜由上海市合成树脂研究所生产, 以 PSU 表示. LCP 与 PSU 的熔融共混在上海轻机模具厂生产的单螺杆挤塑机 SJ-20Z/25 上进行. 螺杆直径为 20mm , 长径比 $L/D=25/1$. 螺杆转速为 50 转/分, 螺筒温度为 $255-280-295-265^{\circ}\text{C}$. 所有的挤塑样条没有受到任何牵伸, 在室温空气中自然冷却.

在德国 Göttfert Rheograph 2001 毛细管流变仪上测试 LCP、PSU 和共混物的流变性能. 毛细管直径为 1mm , 长径比 10 : 1. 剪切速率范围在 $1.0 \times 10^1 - 3.0 \times 10^3 \text{1/s}$.

挤塑样条的断面形貌用日本 Hitachi S-530 扫描电子显微镜观察. 样条在液氮中冷冻脆断后, 表面喷镀金属.

挤塑样条的力学性能用英国 Instron 1122 拉力试验机测试. 试样的有效长度为 40mm , 拉伸速度为 $50\text{mm}/\text{min}$.

结 果 与 讨 论

1. LCP/PSU 共混物的流变性能

LCP、PSU 和 LCP/PSU 的毛细管流动曲线如图 1 所示. 这些熔体在 10^1 到 10^31/s 的剪切速率范围内都表现出非牛顿流体的流变行为, 表观粘度随剪切速率增大而降低. 当剪切速率从 $1 \times 10^1 \text{1/s}$ 增大到 $1 \times 10^3 \text{1/s}$, LCP 的粘度从 $9 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 降到 $3 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s}$. PSU 粘度下降程度低于 LCP 的. 所有 LCP/PSU 共混物熔体粘度都低于 PSU 的, 而且随 LCP 含量增大, 粘度下降的程度也大, 体现出 LCP 对 PSU 共混物熔体的润滑、降粘作用. 有意思的是 LCP/PSU 5/95 的粘度在切速率低于 $6 \times 10^1 \text{1/s}$ 时甚至低于纯 LCP 的; 而 LCP/PSU 10/90 和 LCP/PSU 20/80 的粘度分别在剪切速低于 $2 \times 10^2 \text{1/s}$ 和 1×10^3

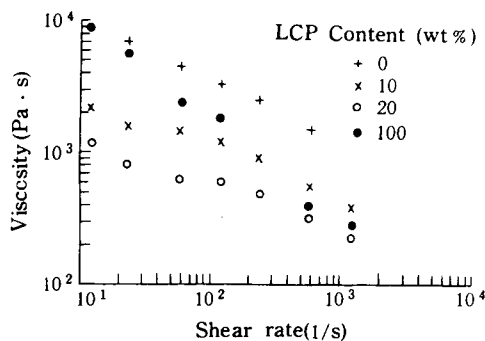


Fig.1 Apparent viscosity of LCP, PSU and their blends as a function of apparent shear rate Measured by a capillary rheometer at 280°C

1/s 时也都低于纯 LCP 的。这表明 LCP 的加入可使共混物熔体在较低剪切速率时的粘度甚至低于 LCP 本身的。而由于 LCP 粘度对高剪切速率更为敏感,所以在高剪切速率时 LCP 的粘度仍是最低的。

通常, TLCP 熔体粘度低于热塑性树脂的, 在高剪切速率时低得更多, 而这两者共混物的熔体粘度介于两者之间^[4]。本文报道的现象与文献 [1] 的相同。我们认为, 由于该文的流变测量在 260 °C 进行, 低于所用 TLCP 的熔点; 而本文中在 280 °C 测量, 也低于 LCP 的熔点。在这两个情况下熔体流动中有柱塞效应, 以致实际的剪切速率高于标称的剪切速率, 出现共混物粘度低于 TLCP 粘度的现象。

共混物熔体流变行为表明, TLCP 的加入能降低体系的加工扭矩、模口压力和注塑压力等 (尤其在高速剪切速率), 改善熔体加工性能。

2. LCP/PSU 挤塑条的微结构

图 2—5 是 LCP/PSU 挤塑条断口的扫描电子显微照片。LCP 含量从 0.5% 到 20% 的样条中, 都形成了各向异性的 LCP 微纤增强结构, 其中以 LCP/PSU 20/80 的特征最明显 (图 2)。在 PSU 基体中均匀分散着许多 LCP 微纤, 直径在 0.3—1.0 μm , 个别的约 1.5 μm , 长径比多在 40 以上。这些微纤相互平行并沿挤出方向排列, 以致断口形貌很象纤维增强塑料的。LCP/PSU 10/90、5/95 和 2/98 的皮层也有同样的微结构, 甚至 LCP/PSU 0.5/99.5 的皮层中也有上述直径与长径比的 LCP 微纤 (图 3)。说明在挤塑的剪切作用下, LCP 于 PSU 熔体中成纤, 最终得到微纤增强结构。

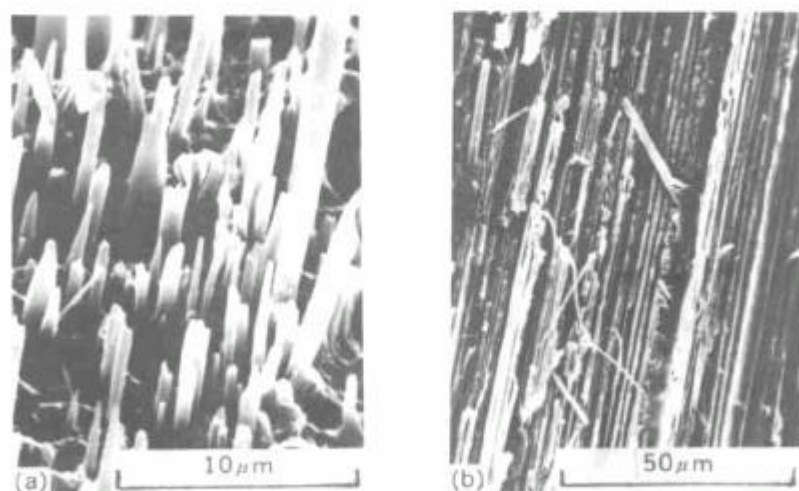


Fig.2 Micrographs of fracture of extruded LCP/PSU 20/80

(a) cross section, (b) lateral section

笔者认为, TLCP 浓度和加工条件固然是影响共混物结构的因素, 但 TLCP 的分子量和成纤性是首要因素。一种 TLCP 易于纺丝成纤, 也就易于在树脂熔体中受剪切流动作用而成纤, 二者是一致的。有研究者认为^[4], 共混物中 TLCP 含量必须高到一定程度 (如 20%), 才能有利于 TLCP 熔体小滴在外力下的变形、成纤。可是本研究中 LCP 含量在低到 2% 和 0.5% 时, 都能在剪切速率不高的挤塑加工中成纤, 足见 TLCP

分子量与成纤性的重要性. 本 LCP 的分子量已高到一定程度, 难以找到溶剂使之溶解; 它具有很强的成纤倾向, 这二点极为重要. 可惜 TLCP 的成纤性至今还是一个难以用数值来描述的特性. 若想用少量的 TLCP 在原位复合材料中产生明显的增强效果, 首先要考虑的是它的分子量与成纤性.

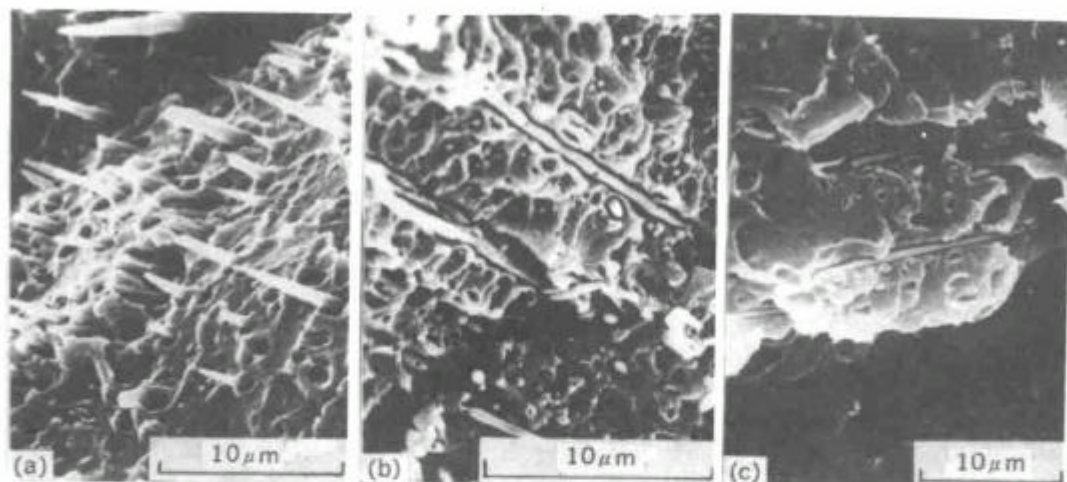


Fig.3 Micrographs of skin section of fracture for LCP/PSU extrudates:
LCP/PSU (a) 10/90; (b) 2/98; (c) 0.5/99.5

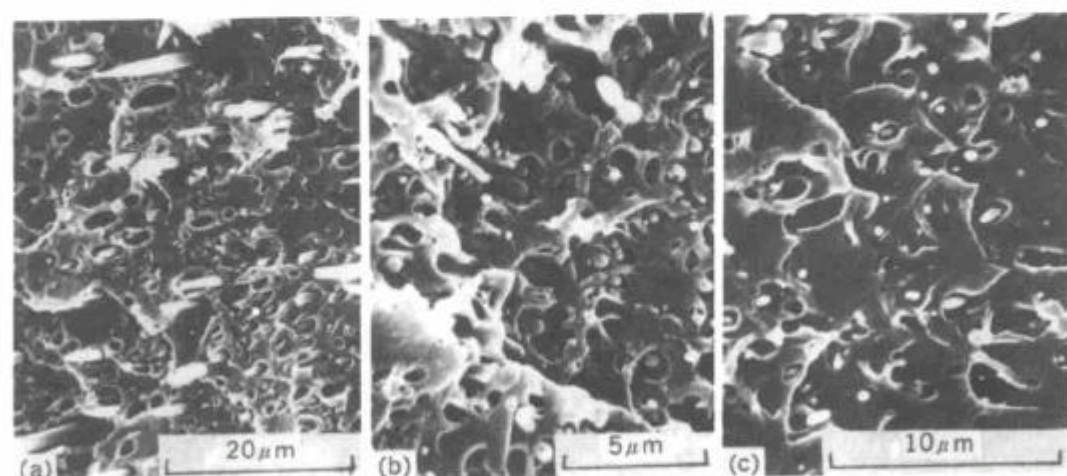


Fig.4 Micrographs of core section of fracture for LCP/PSU extrudates:
LCP/PSU (a) 10/90; (b) 2/98; (c) 0.5/99.5

皮芯结构是原位复合材料的另一结构特征. 对于 LCP/PSU 10/90, 5/95, 2/98 挤塑样条都具有明显的皮芯结构. 在皮层中, 存在含 LCP 微纤的结构. 而在芯部, LCP 以圆球、长椭球和短粗小条状均匀地分散在 PSU 基体中 (图 4), 它们的直径与皮层中的微纤的不相上下. 皮芯结构的形成反映了 LCP 熔体小滴在这二个部位的不同经历.

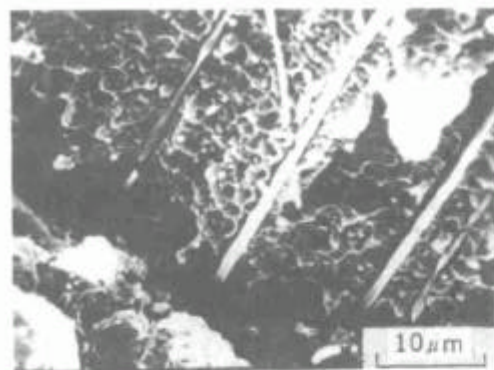


Fig.5 A micrograph of fracture of extruded LCP/PSU 2/98

在皮层的小滴受到的剪切作用大于在中心部位的,产生的形变大,有条件形成长径比大的微纤。再者,芯部比皮层冷却得慢,在熔点以上保留的时间较皮层长,已变形,拉长的小滴或微纤会发生破碎并分段地收缩。图5照片中的小段微纤、椭球和圆球串接一起的形态反映了芯部发生的小滴破碎情况。皮层和芯部不同的变形与破碎条件导致了挤塑条中的皮芯结构。

3. LCP/PSU 挤塑条的力学性能

加入 LCP 使 LCP/PSU 共混物挤塑条的拉伸性能普遍提高(表1)。对拉

伸强度, LCP/PSU 2/98, 5/95 和 10/90 的分别为 78、86、82MPa, 均高于 PSU 的 72MPa。LCP/PSU 2/98、5/95、10/90 和 20/80 的拉伸模量分别为 1.9、2.0、2.2 和 2.8GPa, 明显高于 PSU 的 1.1GPa。断裂伸长率从 PSU 的 21.9% 下降到 LCP/PSU 2/98 的 20.5%, 5/95 的 18.8%, 10/90 的 8.6% 和 20/80 的 5.3%。拉伸强度和模量提高, 而对应的断裂伸长率降低, 这是纤维增强树脂基复合材料的典型情况。原位复合材料也具有这样的力学行为特征。表1的数据已经表明, 仅仅受挤塑加工的剪切流动作用在 PSU 基体中原位形成的 LCP 微纤在共混物中起到了增强剂的作用。只可惜 LCP 数量有限, 尚无法在加工设备上作更为全面的加工工艺优化, 以获取更优异的性能。

Tab.1 Tensile properties of LCP/PSU extrudates

Specimen LCP/PSU	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)
0/100	72	1.1	21.9
2/98	78	1.9	20.5
5/95	86	2.0	18.8
10/90	82	2.2	8.6
20/80	72	2.8	5.3

使用成纤性好的 TLCP 在一定的加工条件下可以在低含量时形成具有增强作用的微纤。从加工决定微结构的角度深入研究, 将有助于认识高分子共混物结构 - 加工 - 性能之间的规律性, 为液晶聚合物在高性能材料上的潜在应用提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] Siegmund, A., Dagan, A., Kenig, S., *Polymer*, 1985, 26, 1325
- [2] Isayev, A. I., Modic, M. J., *Polym. Compos.*, 1987, 8, 158
- [3] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 410

- [4] Blizzard, K. G., Baird, D. G., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 653
- [5] Weiss, R. A., Huh, W., Nicolais, L., High Modulus polymers, Eds. Zachariades, A. E. and Porter, R. S., Marcel Dekker Inc., New York, **1988**, p. 145
- [6] Dutta, D., Fruitwala, H., Kohli, A., Weiss, R. A., *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, 30, 1005
- [7] Limtasiri, T., Isayev, A. I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1991**, 42, 2923
- [8] Beery, D., Kenig, S., Siegmman, A., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 459

BLENDS OF POLYSULFONE WITH A THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

HE Jiasong, ZHANG Hongzhi, YUAN Qiang, XIE Ping

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

ZHANG Guoyao

(Testing Centre of Textile Academy, Ministry of Textile Industry, Beijing, 100025)

XU Xiangqing

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry, Beijing, 100013)

ABSTRACT

A thermotropic liquid crystalline aromatic copolyester containing naphthalene rings (LCP) was blended with polysulfone and extruded. Rheological measurement shows that this LCP decreases blend viscosity to such an extent that the viscosity of blends even lower than that of LCP itself. In blend extrudates, an anisotropic and skin-core structure reinforced by LCP fibrils has been formed by shear flow of extrusion. Copolyester fibrils have been generated in extrudates even at LCP concentrations as low as 2 or 0.5%. LCP fibrils has increased tensile properties of polysulfone. Tensile modulus of extruded strands containing 20% LCP is 2.5 times of polysulfone.

Key words Polymer blend, In-situ composite, Thermotropic liquid crystalline polymer