

· 研究简报 ·

粘度比对刚性链高分子与柔性链高分子 共混物微结构的影响*

何嘉松 卜文胜 张洪志

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

许向青

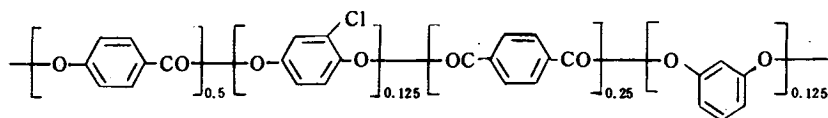
(化工部北京化工研究院, 北京, 100013)

关键词 高分子共混物、热致液晶聚合物、聚合物加工

影响柔性链高分子与刚性链高分子共混物中微结构形成的一个方面是熔体的加工条件. Taylor^[1] 以及 Bentley^[2] 的研究表明, 分散相与连续相的粘度比 η_d/η_m 远小于 1 时, 分散相可以发生很大的形变并保持为细长条; 而 η_d/η_m 大于 1 时, 分散相很难发生形变, 最终以球状颗粒存在. 在用刚性链高分子 (如热致液晶聚合物, TLCP) 与柔性链高分子共混时, 分散相的形态除受到加工诸参数的影响外, 还与 TLCP 的分子结构, 分子量, 成纤性, 浓度等有关. 已有的研究工作受“加工窗口”的限制, 只能在 20—30 °C 的温度范围内对同一 TLCP 与两种基体树脂的共混物加以研究. 在更宽的温度范围内进行研究时, 不得不使用两种 TLCP, 于是得出微结构形成的规律不尽一致^[3-7].

本研究使用本实验室合成的一种 TLCP, 分别与四种基体树脂共混, 在从 270—360 °C 的温度范围内, 探究组分粘度比对共混物微结构的影响.

加工与测试: 所用 TLCP 为本室合成的一种全芳香共聚酯^[8], 它在 250—380 °C 处于液晶态, 其结构如下:



用做基体的聚合物分别为: 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT, 北京市化工研究院), 聚碳酸酯 (PC, 上海中联化工厂), 聚醚砜 (PES, 吉林大学), 聚砜 (PSU, 上海曙光化工厂).

将 TLCP 以 10% 的重量百分比分别与 PBT、PC、PES、PSU 熔融共混. 共混、挤塑在单螺杆挤塑机上进行, 共混温度如表 1 所列. 螺杆转速为 55 rpm. 挤出条未经任何拉伸, 在液氮中冷冻脆断, 断口喷金后用 Hitachi S-530 扫描电子显微镜观察. 各聚合物及共混物的流变性能用德国 Göttfert Rheograph 2001 型毛细管流变仪测试.

流变性能: 在 TLCP、PBT、PC、PES、PSU 相应的加工温度下, 测试了它们及其共混物的毛细管流变性能, 得到它们的熔体粘度随剪切速率的变化规律. 这五种聚合物均表现出非牛顿流体的流变行为, 而 TLCP 的剪切变稀现象尤为明显. 除在 270 °C 时 PBT 的粘度小于 TLCP, 另三种基体树脂在测试温度时的粘度都大于 TLCP 的. 表

* 1993 年 10 月 16 日收到; 国家自然科学基金资助项目

Tab.1 Extruding temperatures of blends

System	TLCP/PBT	TLCP/PC	TLCP/PES	TLCP/PSU
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	220-260-270-250	240-260-270-260		
		255-280-300-280	280-290-300-300	
		280-300-320-300	280-300-320-300	280-300-320-310
			290-325-340-320	300-320-340-325
				310-340-360-340

2 中列出了在 57.6S^{-1} 剪切速率下 TLCP 与各基体的粘度比。

形态分析: 图 1-3 给出了部分在不同温度挤塑下的各个共混物样条用扫描电镜观察到的边缘部分的形态。在 270°C 挤塑的 TLCP/PBT 中 (图 1a), TLCP 基本呈球状颗粒, 少数较大的有一定形变。而在 TLCP/PC 中 (图 1b), TLCP 分散相发生较大的伸长形变, 形成直径 $1-2\mu\text{m}$ 的小条。

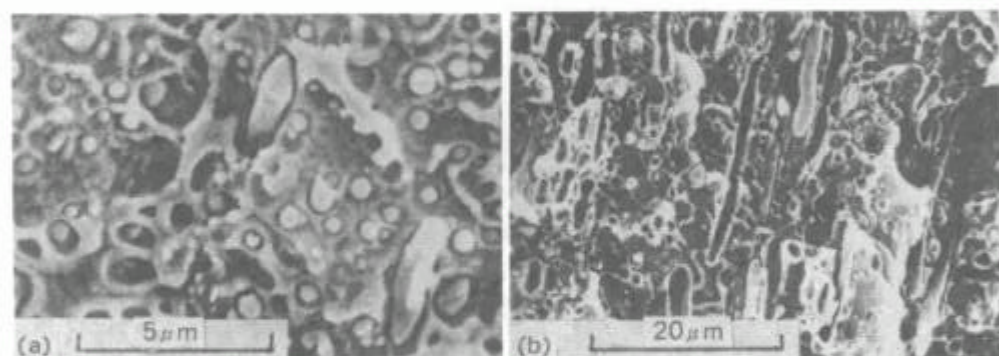


Fig.1 SEM micrographs of 10% LCP blends extruded at 270°C : (a) LCP/PBT, (b) LCP/PC

在 320°C 挤塑的 TLCP/PC 中, TLCP 为大小不一的球状颗粒 (图 2a), 而在 TLCP/PES 和 TLCP/PSU 中, TLCP 都形成了直径很小, 沿流动方向很好取向的微纤, 从拔出基体的部分看, 微纤有较大长径比 (图 2b, c), 能在 340°C 与 TLCP 共混挤塑的只有 PES 和 PSU, 同在 320°C 时一样, TLCP 在两种基体中均形成了直径为 $0.5\mu\text{m}$, 平均长径比约 30 的长微纤, 它们粗细均匀并沿流动方向高度取向 (图 3)。

由于使用同一种 TLCP, 同样 TLCP 浓度及同样的挤出速率, 因此, 上述分散相形成的变化显然是由于组分粘度与粘度比的改变而带来的。将各粘度比下共混物的形态也列在表 2 中 (300°C 、 360°C 时共混物形态照片没有给出)。可以看到, TLCP 分散相形态强烈地依赖于粘度比 η_d/η_m , 对于 TLCP 成纤好的 TLCP/PES 和 TLCP/PSU 共混体系, η_d/η_m 在加工温度下均小于 0.01。同时, 共混物基体的粘度对分散相的形变也有一定影响, 对 270°C TLCP/PC 体系, 其粘度比达 0.32, TLCP 未形成细而长的微纤, 但由于 PC 较高的粘度, TLCP 仍发生较大形变而部分形成长条状。

可见, 与在柔性链高分子/柔性链高分子的共混物情形一样, 要使 TLCP 分散相形成成长而细的微纤, 仍需它与连续相远小于 1 的粘度比 η_d/η_m , 这可以用下面机理来解释。

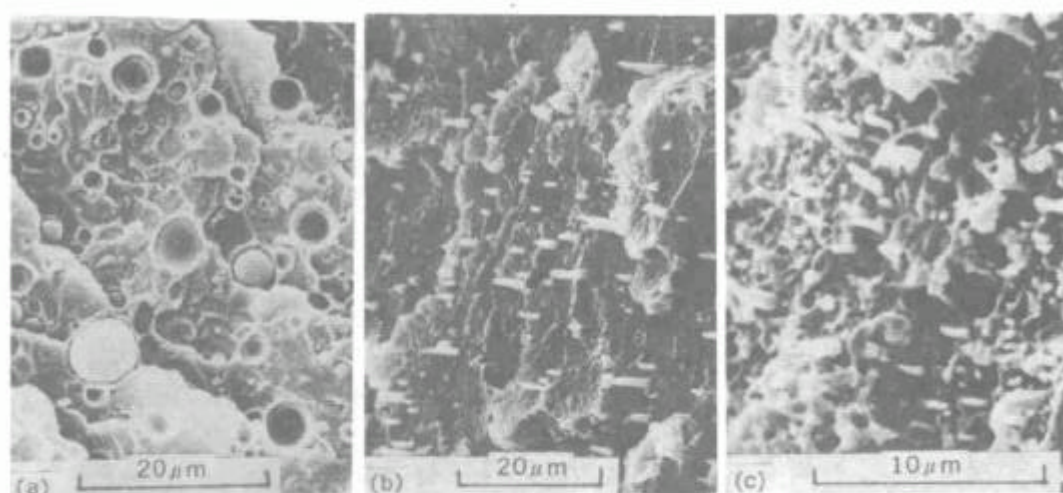


Fig.2 SEM micrographs of 10% LCP blends extruded at 320 °C:

(a) LCP/PC, (b) LCP/PES, (c) LCP/PSU

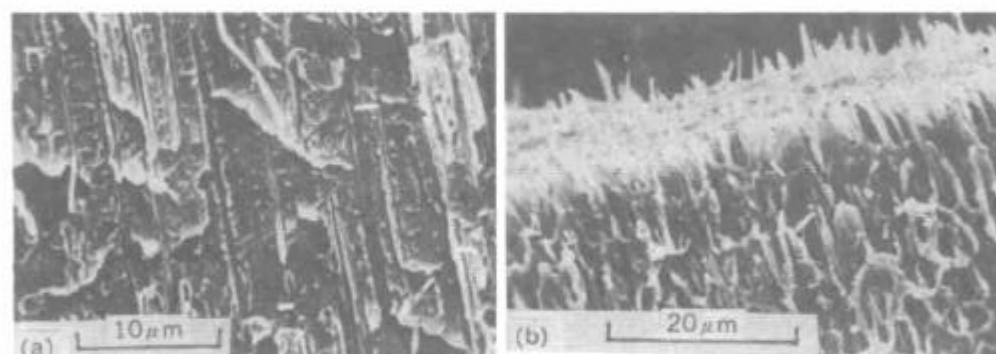


Fig.3 SEM micrographs of 10% LCP blends extruded at 340 °C:

(a) LCP/PES, (b) LCP/PSU

Tab.2 Morphology of dispersed LCP phase related to viscosity ratios (number in parenthesis) of LCP to matrices (at a shear rate of 57.6 1/s)

Matrix	Extrusion temperature (°C)				
	270	300	320	340	360
PBT	Spheres (6.9)				
PC	Deformed spheres (0.32)	Spheres (0.16)	Spheres (0.13)		
PES		Fibrils (0.0095)	Fibrils (0.0075)	Fibrils (0.0058)	
PSU			Fibrils (0.0096)	Fibrils (0.0041)	Fibrils (<0.0041)

根据 TLCP 的多微区模型理论^[9], TLCP 是由无数内部高度取向而彼此取向轴不同, 总体无取向的微区 (domain) 堆集而成的. 由于 TLCP 微区较大的刚性, 要将这些不同取向的小微区并成单一取向的微区仍需较大的外部应力, 在共混体系中即连续相施加的粘性力. η_d/η_m 越小, 由连续相施加到分散相上的粘性力就越大, TLCP 内众多的小微区就越容易合并成高度取向的大的微区, 从而形成高度取向的微纤.

参 考 文 献

- [1] Taylor, G. I., *Proc. Roy. Soc.*, **1934**, A146, 501
- [2] Bently, J., Leal, L. G., *J. Fluid. Mech.*, **1986**, 167, 24
- [3] Isayev, A. I., Modic, M., *Polym. Compos.*, **1987**, 8, 158
- [4] Nobile, M. R., Amendola, E., Nicolais, L., Aciermo, D., Carfagan, C., *Polym. Eng. Sci.*, **1989**, 29, 244
- [5] Kohli, A., Chung, N., Weiss, R. A., *Polym. Eng. Sci.*, **1989**, 29, 573
- [6] Blizzard, K. G., Baird, D. G., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 653
- [7] Beery, D., Kenig, S., Siegmman, A., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 451
- [8] He, J., Bu, W., Zhang, H., Xie, P., Xu, X., *Int. Polym. Proc.*, **1993**, 8, 129
- [9] Onogi, S., Asada, T., in *Rheology*, Vol.1, p.127, Plenum Press, New York, **1981**

DEPENDENCE OF MICROSTRUCTURE ON THE VISCOSITY RATIO IN THE RIGID-AND FLEXIBLE-CHAIN POLYMER BLENDS

HE Jiasong, BU Wensheng, ZHANG Hongzhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

XU Xiangqing

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

ABSTRACT

A thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) was blended with four thermoplastic resins, poly (butylene terephthalate) (PBT), polycarbonate (PC), polyethersulfone (PES) and polysulfone (PSU), in their respective "processing windows" in a wide temperature range from 270 to 360 °C. It is shown that the microstructure formation of their blends depends strongly on the viscosity ratio of the dispersed TLCP phase to the continuous resin phase. Viscosity ratios far below unity resulted in TLCP fibrillation in flexible-chain polymers. The diameter of TLCP fibrils can be as small as 0.3 μm and the aspect ratio as large as 30.

Key words Polymer blends, Thermotropic liquid crystalline polymer, Polymer processing