

· 研究简报 ·

酞侧基聚芳醚砜 / 对苯二甲酸乙二酯—对羟基苯 甲酸嵌段共聚物共混物的研究*

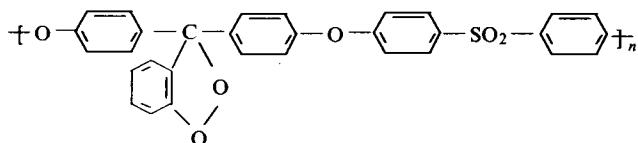
李 刚 殷敬华 李滨耀

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

关键词 酞侧基聚芳醚砜、热致性液晶高聚物、原位复合材料、对苯二甲酸乙二酯—对羟基苯甲酸嵌段共聚物

将热塑性树脂与热致性液晶高聚物共混制备原位复合材料是当前比较活跃的研究领域之一, 其主要原因是液晶高聚物(LCP)可以改善热塑性树脂的加工性能, 增加其强度、模量等力学性能^[1-4].

酞侧基聚芳醚砜(PES-C)是长春应用化学研究所开发的新型高性能工程塑料^[5], 用酞酐与二氯二苯砜在溶液中一步缩合生成, 其结构式为:



在同类聚合物中 PES-C 的 T_g 较高, 约为 244 °C, 拉伸强度高达 100 MPa, 具有广泛的应用前景. 但该材料的熔体粘度较高, 加工温度范围较窄, 因此对其进行成型加工比较困难. PES-C 的另一个缺点是材料比较脆, 无缺口简支梁冲击强度仅为 21 KJ/m², 作为高性能工程塑料使用, 尚须改进其脆性. 为了改善 PES-C 的加工性能及其脆性, 同时保持 PES-C 原有的高强度、高模量的优点, 本工作选用商品化的液晶高聚物与 PES-C 共混, 并研究了该共混体系的流变行为, 物理机械性能及其形态结构特征.

PES-C 树脂为中科院长春应用化学研究所徐州工程塑料厂产品, 在氯仿溶液中比浓粘度 η_{sp}/c 为 0.45 dl/g. 液晶高聚物(LCP)为法国 Chone Pouleue 化学公司产品, 商品牌号为 Rhodester, 为对苯二甲酸乙二酯—对羟基苯甲酸嵌段共聚物, 其介晶相温度为 301—419 °C.

机械共混设备采用南京橡塑机械厂的 SHJ 30 双螺杆挤出机. 力学性能测试样条采用注射成型工艺制备. 流变性能测试采用瑞士产 Contraves CP 400 型锥板流变仪. 形态观察使用 JXA-840 扫描电子显微镜.

图 1 为 PES-C 及 PES-C/LCP 共混物的流动曲线和粘度曲线. 如图 1 所示, 随着剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 从 10⁻²S⁻¹ 升到 10S⁻¹, PES-C 及其共混物的剪切应力 (τ) 上升, 表

* 1993 年 3 月 23 日收到

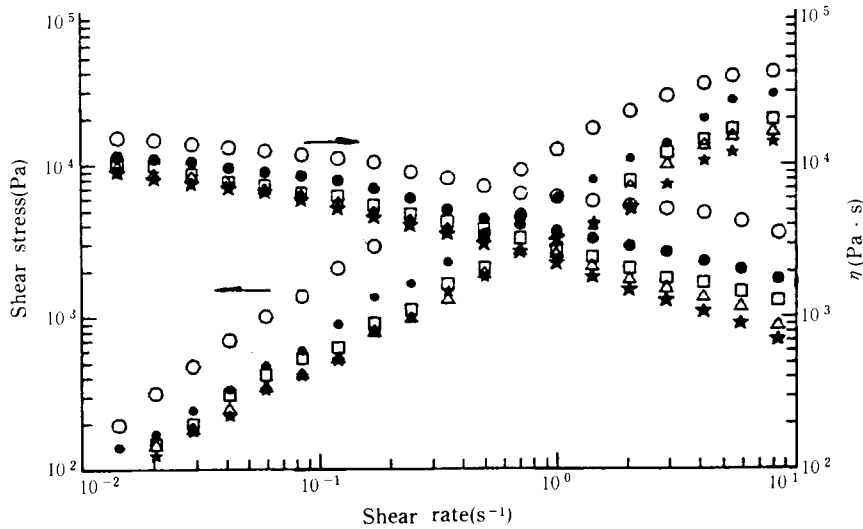


Fig.1 Flow curves and viscosity curves for PES-C/LCP blends
(○) PES-C/LCP=100/0, (●) 97.5/2.5, (□) 95/5, (△) 90/10, (★) 75/25

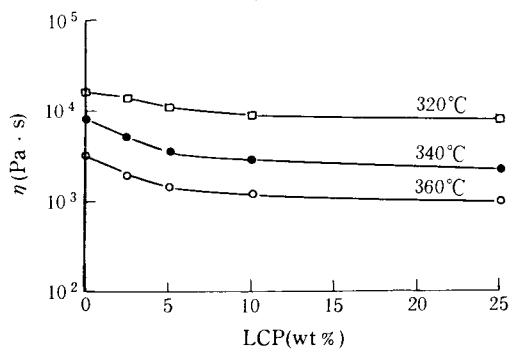


Fig.2 Viscosity vs LCP content at different temperature
at shear rate of 1 S^{-1}

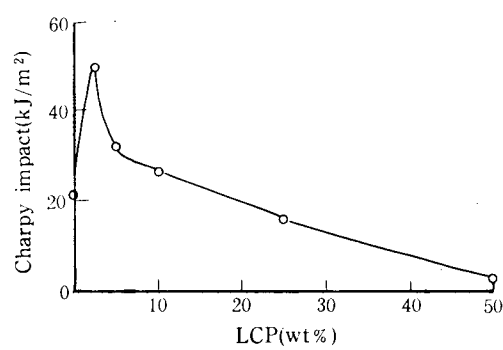


Fig.3 Charpy impact for PES-C/LCP blends

现出假塑性流体的特点, 熔体粘度 (η) 则随 $\dot{\gamma}$ 的升高而降低, 呈现剪切变稀的非牛顿流体的流动特性. 在相同 $\dot{\gamma}$ 时, 随 LCP 含量的增加, 共混物熔体粘度急剧下降. 例如: 在相同温度时 LCP 含量为 2.5% 的共混物的熔体粘度约为纯 PES-C 的熔体粘度的 1/2 或更小. 随着剪切速率的增大, 共混体系的熔体粘度下降的幅度更大. LCP 含量对共混物熔体粘度的影响示于图 2, 当 LCP 含量小于 10% 时, 对共混物熔体粘度的影响十分显著; 继续增加 LCP 含量, 共混物的熔体粘度不再明显下降.

以上结果表明: LCP 对 PES-C 有强烈的增塑作用, 降低了 PES-C 的熔体粘度, 从而使其加工性能得到改善. 类似结果在其它含有 LCP 的共混体系中也有报道^[6,7]. 共混体系熔体粘度降低的原因之一是 LCP 的熔体粘度较低, 在共混物中起增塑剂作用; 其二是 LCP 在伸展流动中易于取向, 取向后的 LCP 微区相互间移动, 在聚合物熔体中起润滑作用. 使共混物的熔体粘度下降.

图3为PES-C/LCP共混物的简支梁冲击强度与共混物组成的关系。当LCP含量为2.5%时,共混物的无缺口冲击强度上升为 50 KJ/m^2 ,与纯PES-C相比(21 KJ/m^2)提高了一倍半。这表明很少量LCP极大改善了PES-C的脆性,继续增加LCP含量,冲击强度反而下降;当LCP含量占5%以上时,对PES-C的脆性已无改善。在PET/LCP, PEEK/LCP共混体系中也观察到脆性改善的结果^[6,9],但只有LCP含量较高时(>50%)冲击强度才随之提高。在本体系中LCP对PES-C的增韧机理解释如下:图4为PES-C/LCP共混物冲击试验样条的断面形态。当LCP含量低于5%时,LCP以微粒的形式镶嵌在连续相PES-C中,无明显的界面和相间间隙出现。当受到外来应力作用时,LCP微粒能分散和吸收能量,终止或延缓银纹增长,阻止银纹发展成裂缝使材料遭到破坏。此时LCP微粒的作用与增韧塑料的橡胶微粒或其它刚性粒子所起的作用相似。随着共混体系中LCP含量的增加,LCP粒径增大,并以棒状或纤维状的形式分散在PES-C基体中,粒子周围出现了明显的孔洞,这表明两相界面处的粘结性很差,宏观表现为共混物的冲击强度与纯PES-C相比反而下降。

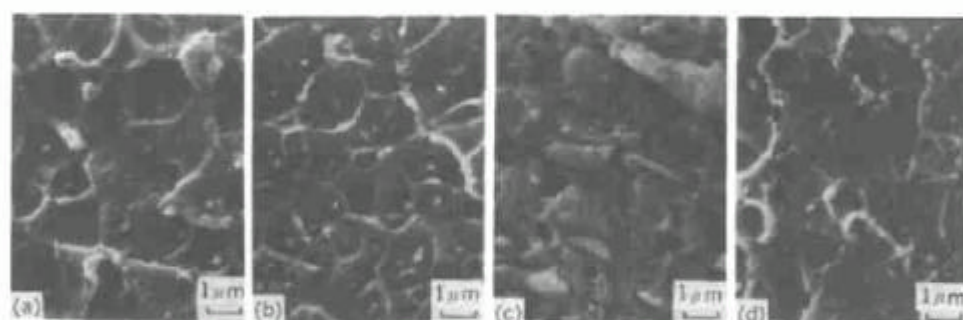


Fig.4 SEM micrographs of PES-C/LCP injection moulded specimens for impact test. X10000

a. LCP = 2.5%; b. LCP = 5.0%; c. LCP = 10%; d. LCP = 25%

PES-C/LCP共混物的其它力学性能列于表1。当共混物中LCP含量较低时,与纯PES-C相比,共混物的拉伸强度,弯曲强度均增大,LCP对PES-C有增强作用。拉伸强度的最大值出现在LCP含量为2—5%范围内。当LCP的含量超过5%时,共混物的拉伸强度则低于纯PES-C,LCP不再有增强作用。弯曲强度随组成变化的规律与上述结果类似。以上实验现象可从图5所示的拉伸样条断面的形态特征得到解释。

Tab.1 Mechanical properties of PES-C/LCP blends

PES-C/LCP (wt)	Tensile strength (MPa)	Young modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)
100/0	99.9	1.60	10.4	151.9	2.79
97.5/2.5	105.4	1.79	9.6	158.1	2.86
95/5	102.7	1.86	8.2	156.3	3.03
90/10	94.8	1.82	6.4	155.9	3.11
75/25	83.3	2.00	4.4	152.0	3.72
50/50	78.9	2.69	3.3	135.0	4.84

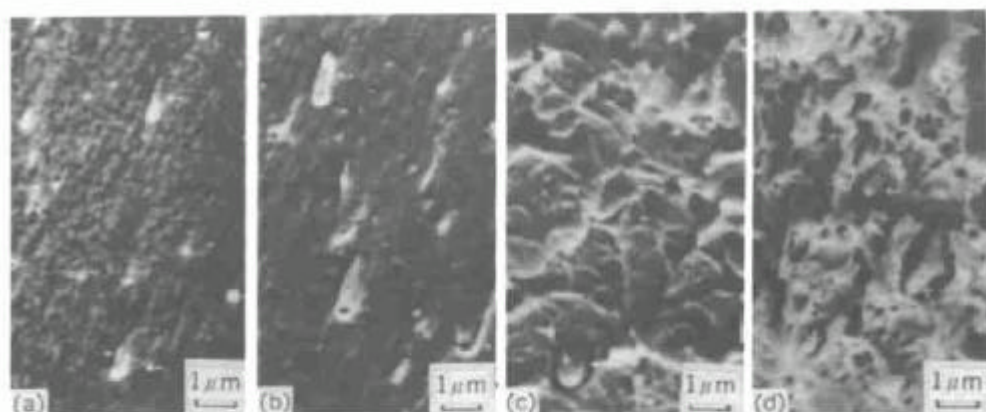


Fig.5 SEM micrographs of fracture of specimens for tensile tests $\times 8000$

a. LCP = 2.5%; b. LCP = 5.0%; c. LCP = 10%; d. LCP = 25%

如图 5 所示, 共混物中 LCP 含量较低时 ($\leq 5\%$) LCP 以球形式包埋在 PES-C 基体中, 粒子的直径在 $1\mu\text{m}$ 左右, 粒子周围与基体间无明显的间隙, 表明 LCP 与 PES-C 两相间面处有一定的粘结性, 故材料的力学性能有所改善. 随着组成中 LCP 含量的增加, LCP 以椭圆或纤维状存在, 周围出现间隙和空洞, 并且留有 LCP 纤维拔出后留下的孔洞, 说明 LCP 与 PES-C 两相的粘结性较差, 宏观表现为共混物的力学性能下降.

在整个共混组成范围内, 共混物的抗张模量和弯曲模量均大于纯 PES-C. 这是因为 LCP 为刚性分子链, 模量较高, 类似于用无机填充料填充树脂的情况. 填充树脂的拉伸强度有时虽然有所下降, 但模量一般都有不同程度的提高, 从表 1 中也可看到, 共混物的断裂伸长率随 LCP 含量的增加而下降, 这也可从两相界面的粘结性随 LCP 含量的增加而下降, 这也可从两相界面的粘结性随 LCP 含量的增加而下降得到解释.

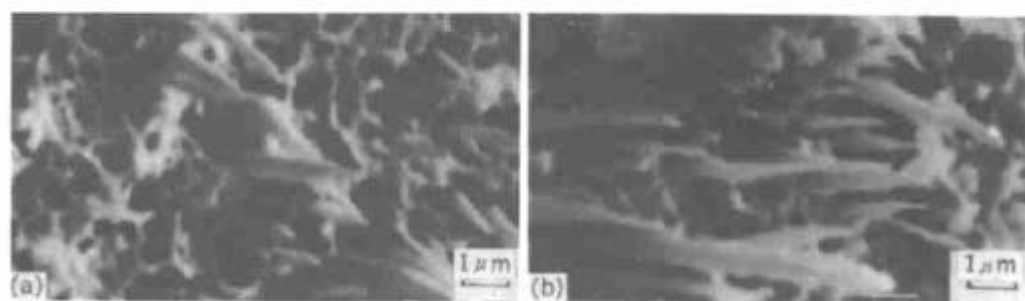


Fig.6 SEM micrographs of PES-C/LCP extruded strands after stretching $\times 10000$

a. LCP = 10.0%; b. LCP = 25.0%

一般来说, 若纤维增强复合材料要获得优良的力学性能通常须满足两个条件: 一是提高纤维长径比, 二是纤维与基体树脂之间要有一定的粘结力. 本工作发现高含量 LCP 共混物挤出样条中确有很多 LCP 纤维生成 (图 6), 但共混物的力学性能并未得到改善, 这主要

是由于两相间的粘结力较差所致. 为进一步提高 PES-C/LCP 原位复合材料的力学性能, 要解决的关键问题是增加 PES-C 和 LCP 的粘结性能, 这方面的工作正在深入进行之中.

参 考 文 献

- [1] Malik, T. M., Carreau, P. J., Champleau, N., *Polym. Eng. Sci.*, **1989**, 29, 600
- [2] Skovby, M. H. B., Kops, J., Weiss, R. A., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 964
- [3] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 410
- [4] Mehta, a., Isayev, A. I., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 963
- [5] 刘克静、张海春、陈天禄, 中国专利, No. 85101721, 5
- [6] La Mantia, M. P., k Valenza, A., Paci, M., Maganini, P. L., *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, 30, 7
- [7] Siegmann, A., Dagan, A., Kenig, S., *Polymer*, **1985**, 26, 1325
- [8] Silverstein, M. S., Hiltner, A., Baer, E., *J. Appl. Polym.*, **1991**, 43, 157
- [9] Mehta, A. Isayev, A. I., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 971

STUDY ON THE BLENDS OF PHENOLPHTHALEIN POLYETHERSULFONE AND THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLING POLYMER

LI Gang, YIN Jinghua, LI Binyao

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

The blends of phenolphthalein Polyethersulfone (PES-C) and a thermotropic liquid crystalline polymer (LCP) were prepared using melting mixing method. Rheological and mechanical properties of the blends were investigated. It was shown that addition of LCP in PES-C resulted in marked reduction of melt viscosity and improved processibility. The Charpy impact strength of the blend containing 2.5% LCP increased about 2.5 times comparing with pure PES-C. The tensile strength, Young's modulus, flexural strength and flexural modulus of the PES-C/LCP blends were also improved on some extent. The morphology of these blends were also observed by SEM, and the relationship between the mechanical properties and the morphology of blends were discussed.

Key words Phenolphthalein polyethersulfone, Thermotropic liquid crystalline polymer, In situ composite