

热致液晶聚合物分散相的形态及其与 树脂连续相之间的相互作用*

何嘉松 张洪志 卜文胜

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室, 北京, 100080)

摘 要

用动态力学谱仪和扫描电子显微镜测试观察了六个含热致液晶聚合物 (TLCP) 共混体系中的相间相互作用与微结构. 组份损耗峰向内或大或小的移动表明在这些共混物中存在着强弱不同的相间相互作用. 在各个共混物中所含 TLCP 分散相的形态有圆球状、椭球状、条状和微纤状的. 结果表明, 在含 TLCP 的不相容聚合物共混体系中, 相间相互作用与微纤形成之间没有直接的相关性.

关键词 高分子共混物, 相间相互作用, 热致液晶聚合物

以热致液晶聚合物 (TLCP) 的微纤作为增强剂的原位复合材料 (in-situ composite) 在近年内得到较广泛的研究^[1-3]. 其中大部分工作集中在不同共混体系的流变性能、微结构、力学性能、结晶行为和热稳定性等, 只有少量研究工作提到了 TLCP 与基体聚合物的相间相互作用对增强结构的影响^[4-7].

在已有的文献报道中, TLCP 在基体中能形成微纤的共混体系绝大部分是不相容体系. 可以说, 原位复合材料就是不相容的多相聚合物体系. 要使 TLCP 组份在材料中产生良好的增强效果, 既要 TLCP 在基体中形成直径小、长径比大的微纤, 又要 TLCP 微纤与基体间有强的界面相互作用. 但是这二点在这一体系中是相互矛盾的因素, TLCP 与基体树脂之间好的相容性可能会影响多相的增强结构的形成, 二者难以兼得. Zhuang 等人^[5]曾对 PHB-PET 不同比例的芳香共聚酯液晶聚合物与热塑性树脂聚苯乙烯 (PS)、聚碳酸酯 (PC) 和聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的共混体系进行了研究. PHB-PET 与 PS 不相容, 与 PC 部分相容, 与 PET 完全相容. PHB-PET 在 PS 与 PC 基体中形成了椭球或长的微纤; 受熔融纺丝的作用它最容易在 PS 中形成很细的微纤. 而 PHB-PET 在 PET 中分散很细, 没有明显的微结构. Baird^[4] 也认为两相相容性会影响分散相的尺寸, 进而影响分散相在基体中的形变. 因此, 有必要对原位复合材料中组份之间的相互作用及其对材料形态结构产生的影响加以研究.

本文用熔融共混与挤塑制备试样, 用扫描电子显微镜观察它们的微结构, 用扭摆

* 1992 年 5 月 4 日收到; 国家自然科学基金资助项目

测试共混体系中的相间相互作用,以加深认识相间相互作用与结构形成之间的联系。

实 验 部 分

1. 材料

本研究中使用的 TLCP 均为实验室合成的。TLCP1 是对羟基苯甲酸 (PHB) 与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的共聚酯 (PHB-PET 60/40), $[\eta]$ 为 0.281 dl/g, 重均分子量为 3050, 它在 190 °C 以上可以熔融流动, 在正交偏振光下显示液晶的织态结构^[8]。

TLCP2 是对羟基苯甲酸、萘二酚、对苯二甲酸和对苯二甲酸乙二酯的共聚物, 它在外力作用下从 292 °C 开始可以熔融流动, 其向列相可以保持到 400 °C, 带棕色光泽, 并有很强的成纤倾向^[9]。

TLCP3 是对羟基苯甲酸、氯代对苯二酚、间苯二酚、对苯二甲酸的共聚酯, 无明显熔点, 在正交偏振光下呈现典型的液晶丝织态结构, 有浅褐色光泽, 在 250—380 °C 处于液晶态^[10]。

乙基纤维素 (EC) 是上海试剂一厂白鹤分厂生产的, 在 207 °C 发生熔融流动, 在正交偏振光下显出发亮条纹^[11]。

聚丙烯 (PP) 是南京石化公司生产的 F401 聚丙烯, 马来酸酐接枝聚丙烯 (g-PP) 是通过单螺杆挤塑机接枝而得的, 马来酸酐接枝含量为 0.4%。聚砜 (PSU) 是上海合成树脂研究所生产的, 聚醚砜 (PES) 是吉林大学生产的, 聚碳酸酯 (PC) 是上海中联化工厂产品, 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 是北京市化工研究院产品。

2. 共混

所有的熔融共混均在上海轻机模具厂制造的单螺杆挤塑机 SJ-20Z/25 上进行, 螺杆直径为 20 mm, 长径比 $L/D = 25/1$, 熔融共混的工艺参数如下:

体 系	螺筒温度 (°C)	螺杆转速 (转 / 分)
TLCP1/PP	175—200—210—185	50
EC/PP	165—185—210—185	90
TLCP2/PSU	255—280—295—265	50
TLCP3/PES	290—330—340—320	50
TLCP3/PBT	220—260—270—250	60
TLCP3/PC	240—245—250—240	60
	240—260—270—260	
	260—280—300—280	
	280—300—320—300	

每个共混样品的加工温度最高段均高于该共混样品中 TLCP 进入液晶态的温度。

TLCP1/PP, EC/PP 共混物的注塑样条在宁波塑料机械总厂制造的 SZ-160/80NB 注塑机上注塑成型, 料筒温度为 205 °C, 注塑压力为 13.5 MPa。

3. 测试

用中国科学院科学仪器厂制造的多功能内耗仪 (其原理为一倒扭摆) 测试试样的动态力学性能, 试样的熔体流动方向平行于扭摆轴线, 测试频率为 1 Hz, 强迫振动方式。

试样在液氮中冷冻脆断, 表面喷金后, 用日本 HITACHI S-530 扫描电子显微镜观察断口形貌。

用美国 Perkin-Elmer 公司的 DELTA DSC-7 示差扫描量热仪对基体为结晶性聚合物的共混试样作等速降温扫描, 降温速率 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

结 果 与 讨 论

1. 相间相互作用

由 TLCP 与热塑性树脂共混物形成的原位复合材料在结构与性能的特征上更象短纤维增强的高分子复合材料。用扭摆法测得的动态力学谱反映的是 TLCP 微纤或是其它形状的微区与基体树脂间的相间相互作用, 亦称界面相互作用 (interphasial interaction)。

图 1 是 TLCP2/PSU 10/90 (组分的重量百分比, 下同) 的挤塑样条的动态力学谱图。在共混物中, 基体 PSU 的主转变损耗峰位于 $168.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 比纯 PSU 的 $174.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低 $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

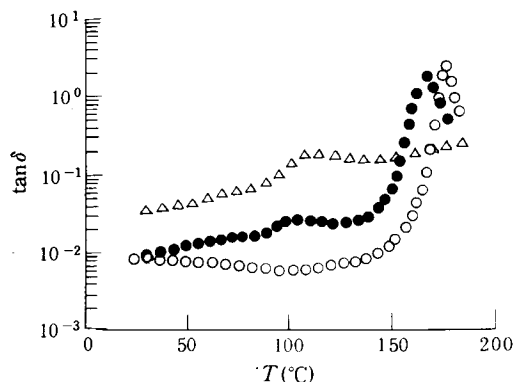


Fig.1 DMA spectra of TLCP2/PSU blends, measured at 1.0 Hz with a heating rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

○ PSU ● TLCP2/PSU 10/90 △ TLCP 2

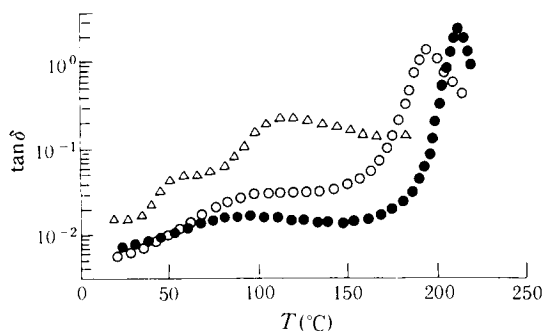


Fig.2 DMA spectra of TLCP3/PES blends, measured at 1.0 Hz with a heating rate of $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

● PESES ○ TLCP3/PES 10/90 △ TLCP 3

图 2 是 TLCP3/PES 10/90 的挤塑样条的谱图。共混物样条中 PES 的损耗峰在 $192.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。TLCP3 的存在使 PES 损耗峰从 $211.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 往 TLCP3 的损耗峰方向移动了 $19.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这表明 TLCP3 分散相与 PES 基体之间有较强的相间相互作用。

图 3 是 TLCP1/PP 10/90 注塑样条的谱图。纯 PP 的损耗峰在 $-2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 纯 TLCP1 的在 55.0 和 $86.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而在共混样条中, TLCP1 的损耗峰不明显, PP 的向高温方向移动, 移到 $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

图 4 是 TLCP3/PBT 10/90 挤塑样条的谱图。纯 PBT 的主转变峰在 $54.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 纯 TLCP3 的在 51.5 和 $120.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在共混物样条中, TLCP3 在 $120.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的峰没有移动,

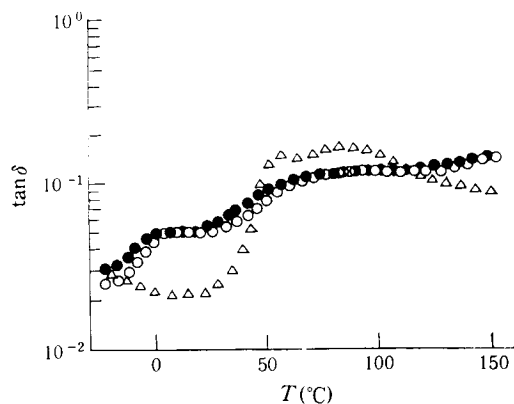


Fig. 3 DMA spectra of TLCP 1/PP blends, measured at 1.0 Hz with a heating rate of 3 °C/min

● PP ○ TLCP 1/PP 10/90 △ TLCP 1

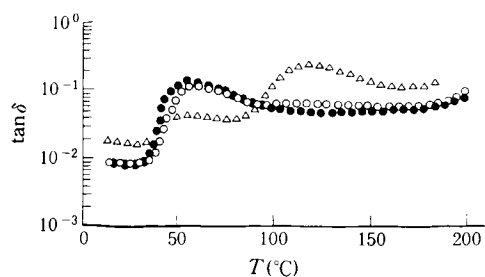


Fig. 4 DMA spectra of TLCP 3/PBT blends, measured at 1.0 Hz with a heating rate of 2 °C/min

● PBT ○ TLCP 3/PBT 10/90 △ TLCP 3

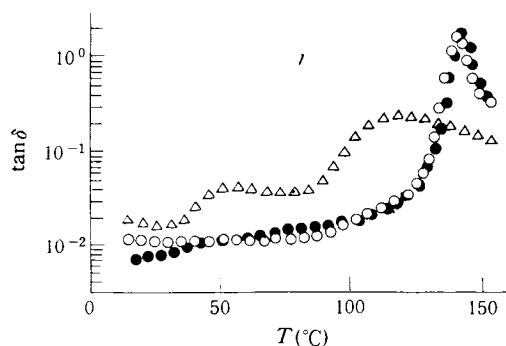


Fig. 5 DMA spectra of TLCP 3/PC blends, measured at 1.0 Hz with a heating rate of 2 °C/min

● PC ○ TLCP 3/PC 10/90 △ TLCP 3

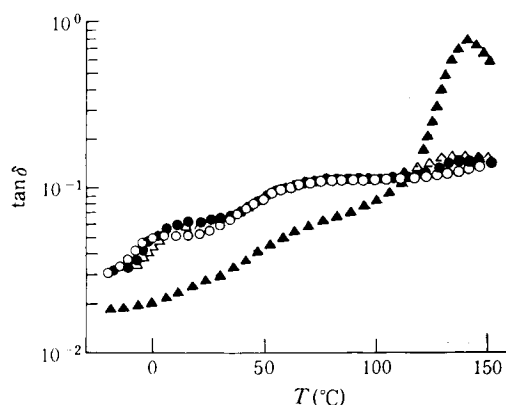


Fig. 6 DMA spectra of EC/PP blends, measured at 1.0 Hz with a heating rate of 3 °C/min

▲ EC △ EC/g-PP/PP 10/9/81
● EC/PP 10/90 ○ PP

在 51.5 °C 的峰为 PBT 的峰所掩盖, 而 PBT 的峰移到 59.0 °C, 移动了 5.0 °C。

图 5 是 TLCP 3/PC 10/90 挤塑样条的谱图。共混样条中 PC 的主转变峰在 141.0 °C, 比纯 PC 的 142.5 °C 向 TLCP 3 的 120.0 °C 峰仅仅移动了 1.5 °C, 说明 TLCP 3 与 PC 不相容。

图 6 是 EC/PP 10/90 注塑样条的动态力学谱图。纯 PP 的主转变温度为 -2.0 °C, 纯 EC 的为 138.0 °C, 两峰相距 140.0 °C。在共混样条中, PP 和 EC 的主转变峰分别

在 11.5 和 133.2 $^{\circ}\text{C}$, 相距 121.7 $^{\circ}\text{C}$, 即两峰内移了 18.3 $^{\circ}\text{C}$ 。这表明 EC 与 PP 两相间作用较强。在 EC/PP 中加入界面相容剂 g-PP 后, PP 相的主转变峰进一步向高温方向移动, 而 EC 的向低温方向移动, 分别在 12.7 $^{\circ}\text{C}$ 和 130.0 $^{\circ}\text{C}$ 。这样又内移了 4.4 $^{\circ}\text{C}$, 表明 g-PP 加强了 EC 与 PP 两相间的相互作用。

用 DSC 对含结晶性聚合物 PP 和 PBT 的三个共混样品作等速降温扫描, 得到表 1 数据。从结晶峰值温度 T_c 和结晶热焓值 ΔH_c 可看出, TLCP 1 和 EC 对 PP, TLCP 3 对 PBT 的结晶有成核作用, 使 PP 和 PBT 的 T_c 往高温端移动了 2.5—5.0 $^{\circ}\text{C}$ 不等。而对 PP、PBT 的结晶度均没有影响。因此, 共混物中组份损耗峰的移动与基体聚合物的结晶情况无关。

Tab.1 DSC results of TLCP 1/PP, EC/PP and TLCP 3/PBT blends (Cooling rate -20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Specimen	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g-matrix)
PP	102.5	-96.6
TLCP 1/PP 10/90	107.5	-96.2
EC/PP 10/90	106.3	-96.6
EC/g PP/PP 10/9/81	105.0	-96.5
PBT	173.9	-50.2
TLCP 3/PBT	176.8	-50.0

上述动态力学数据反映了在六个共混体系中分散相与连续相之间不同程度的相间相互作用。

2. 形态结构

用 SEM 观察上述共混物挤塑、注塑样条断口的微结构和形态, 得到图 7—10 的照片。图 7 是 TLCP 2/PSU 10/90 和 TLCP 3/PES 10/90 挤塑样条的断口形貌。其中均有直径 0.5—1.0 μm , 长径比大于 40 的 TLCP 微纤。图 8 是 TLCP 1/PP 10/90 挤塑和注塑样条断口的 SEM 照片, TLCP 1 在样条中均形成直径 3—5 μm , 长径比大

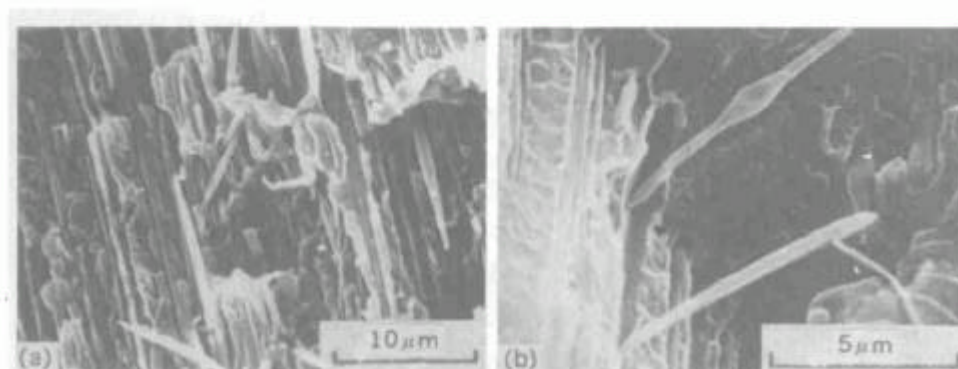


Fig.7 SEM micrographs of fracture surface of (a) TLCP 2/PSU 10/90 and (b) TLCP 3/PES 10/90 extrudates

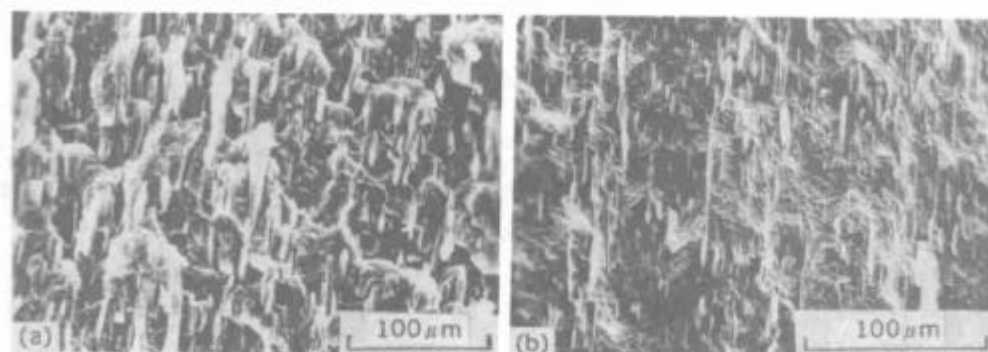


Fig.8 SEM micrographs of fracture surface of TLCP 1/PP 10/90 blends.
(a) extrudate. (b) injection molded bar

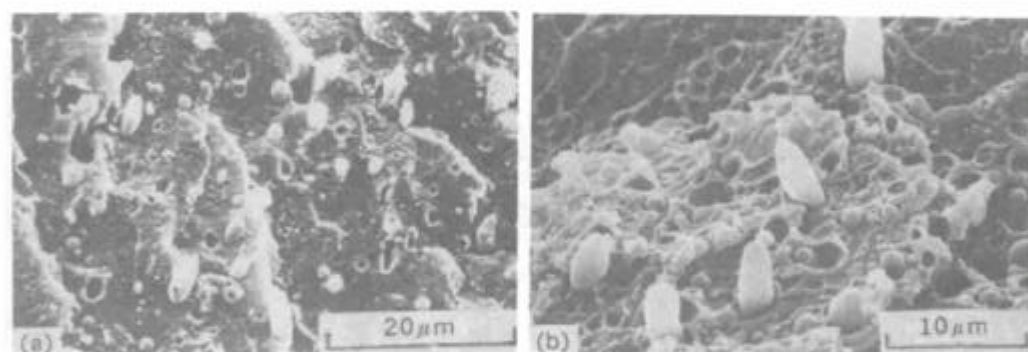


Fig.9 SEM micrographs of fracture surface of (a) TLCP 3/PBT 10/90 and
(b) TLCP 3/PC 10/90 extrudates

于 20 的微纤。与这二个图相比，在图 9 看到的是 TLCP 3 在 PBT 和 PC 中只形成直径在 1—3 μm ，长径比小于 10 的椭球或拉长的小条，没有形成微纤。

在挤塑样条中 EC 相为椭球与拉长的小条，图 10 是 EC/PP 10/90 和 EC/gPP/PP 10/9/81 挤塑和注塑样条断口皮层的 SEM 照片，直径 3—5 μm 。在注塑样条中，EC 相呈微纤状。在 EC/PP 0/90 中 EC 微纤的直径为 2—3 μm ，长径比大于 40；在 EC/gPP/PP 10/9/81 中 EC 微纤直径为 1—2 μm ，长径比也大于 40。

将上述动态力学数据和 SEM 观察的微结构汇集成表 2 后可以看到，在原位复合材料这一含液晶聚合物的不相容共混体系中，相间相互作用强的，也能形成含微纤的增强结构，如 TLCP 3/PES、EC/PP 与 EC/gPP/PP 的注塑样条；而相互作用弱的，也可能形成微纤增强结构，如 TLCP 2/PSU，也可能只得到略有形变的分散相，如 TLCP 3/PC。而在 EC/PP 中加入 gPP 改善了相互作用，又并未影响 EC 的成纤。因此，相间相互作用的强弱同液晶聚合物在连续相中成纤与否没有直接的相关性。这样

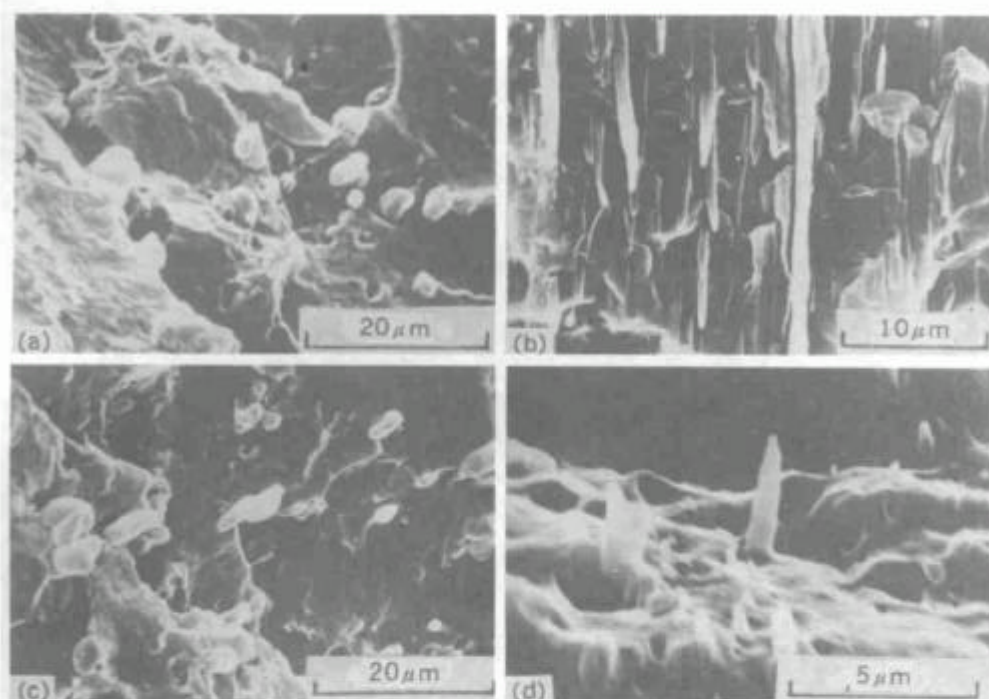


Fig.10 SEM micrographs of fracture surface of EC/PP 10/90 and EC/g-PP/PP 10/9/81 blends.

(a) EC/PP 10/90 extrudate. (b) EC/PP 10/90 injection molded bar. (c) EC/g-PP/PP 10/9/81 extrudate. (d) EC/g-PP/PP 10/9/81 injection molded bar

Tab.2 Microstructure and interphasial interaction of polyblends containing thermotropic liquid crystallines polymers

Specimen	Dispersed phase		Inward shift of loss peaks (°C)
	Diameter (μm)	L/D ratio	
TLCP 2/PSU 10/90 Extruded	0.5—1	>40	6.5
TLCP 3/PES 10/90 Extruded	0.5—1	>40	19.0
TLCP 1/PP 10/90 Extruded	3—5	>20	
Injection molded	3—5	>20	4.5
TLCP 3/PBT 10/90 Extruded	1—3	<10	5.0
TLCP 3/PC 10/90 Extruded	1—2	<10	1.5
EC/PP 10/90 Extruded	3—5	<10	
Injection molded	2—3	>40	18.3
EC/gPP/PP 10/9/81 Extruded	3—5	<10	
Injection molded	1—2	>40	22.7

就可以一方面改善不相容组分间的相容性, 另一方面从加工条件的选择来促进液晶聚合物微纤的形成, 以期充分发挥刚性棒状的液晶聚合物分子对基体树脂的增强作用。

参 考 文 献

- [1] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 410
- [2] Isayev, A. I., Modic, M. J., *Polym. compos.*, **1987**, 8, 158
- [3] Dutta, D., Fruitwala, H., Kohli, A., Weiss, R. A., *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, 30, 1005
- [4] Baird, D. G., Ramanathan, R., in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 6, *Multiphase Macromolecular Systems*, Ed. by Culbertson, B. M., Plenum Press, New York **1989**, p.73
- [5] Zhuang, P., Kyu, T., White, J. L., *Polym. Eng. Sci.*, **1988**, 28, 1095
- [6] Joseph, E. G., Wilkes, G. L., Baird, D. G., in *Polymer Liquid Crystals*, Ed. Blumstein, A., Plenum Press, New York, **1984**, p.197
- [7] Mehta, A., Isayev, A. I., *Polym. Eng. Sci.*, **1991**, 31, 963
- [8] 何嘉松、张洪志、袁 强、李 革, *高分子学报*, **1992**, (5), 598
- [9] 何嘉松、张洪志、袁 强、谢 萍、张国耀、许向青, *自然科学进展—国家重点实验室通讯*, **1993**, 3 (3), 214
- [10] He, J., Bu, W., Zhang, H., Xie, P., Xu, X., *Intern. Polymer Processing*, **1993**, 8 (2), 129
- [11] He, J., Zhang, H., Xie, P., Guo, M., *Chinese Journal of Polymer Science*, **1993**, 11 (3), 279

MORPHOLOGY OF THE DISPERSED THERMOTROPIC LCP PHASE AND ITS INTERPHASIAL INTERACTION WITH THE CONTINUOUS RESIN PHASE

HE Jiasong, ZHANG Hongzhi, BU Wensheng

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

ABSTRACT

The correlation between the interphasial interaction and microstructure in six polyblend systems containing thermotropic liquid crystalline polymers (TLCP) has been investigated by means of dynamic mechanical spectrometry and scanning electron microscopy. The large or small inward shift of loss peaks of ingredients shows strong or weak interphasial interaction existing in these blends. The TLCP dispersion phase in corresponding samples has its morphology from spheric, through ellipsoidal and elongated, to fibrillar. These results indicate that no direct correlation exists between the interphasial interaction and fibril formation in incompatible polyblends containing TLCP.

Key words Polymer blends, Interphasial interaction, Thermotropic liquid crystalline polymers