

全芳香族热致液晶聚合物与热塑性 树脂聚砵的原位复合材料*

杨宏丽** 吴叙勤 李世瑶

(华东理工大学高分子材料系 上海 200237)

摘 要 用自制的四种全芳香族热致液晶聚合物 BP-LCP、BPM-LCP、BPA-LCP、BPS-LCP 与热塑性树脂聚砵(PSF)熔融共混,制备了一系列原位复合材料.研究了所得材料的微观形态、热性能、力学性能等,结果显示:四种液晶聚合物中,BP-LCP、BPS-LCP 在所用加工条件下可在 PSF 中取向成纤,而且这两种共混物断面上存在皮-核效应;BPM-LCP 和 BPA-LCP 未成纤,均以球状存在于 PSF 中.这四种液晶聚合物与 PSF 的相容性较差,各共混物的 T_g 均分别接近于二纯组分的 T_g 值,SEM 照片上明显的相界面也能说明以上问题.液晶聚合物对 PSF 有增强作用,但增强效果不很显著,这可能是二者相容性较差所致.

关键词 液晶聚合物,聚砵,原位复合材料,熔融共混,增强

热致液晶聚合物(TLCP)是 70 年代后期发展起来的热塑性高强度高模量工程塑料,具有许多优异性能,尤其是其熔体在拉伸场中极易取向成纤,有明显的自增强效果,这种特性使其可作为一种增强剂.将 TLCP 与热塑性树脂共混时,在适当的加工条件下,TLCP 可原位就地形成纤状结构,冷却后保留在基体中,从而增强基体树脂,这种共混材料被称为原位复合材料(In-situ composites)^[1].

与一般宏观纤维增强材料相比,原位复合材料有许多优越之处:增强剂热致液晶聚合物本身也是热塑性的,制备原位复合材料不需要特殊设备,常用热塑性塑料加工机械如挤出机、注射机等即可加工;另外,液晶聚合物熔体具有极低的粘度,加入基体树脂中,减少了对设备的磨损和能耗.因而在短短几年时间里,有关原位复合材料的报道已不胜枚举^[2-7].我国也有一些研究机构涉及这一领域,取得了一些初步成果^[8,9].

前文^[10,11]报道了四种全芳香族热致液晶聚合物的制备及性能,这些液晶聚合物是对苯二甲酸(TPA)、间苯二甲酸(MPA)、对羟基苯甲酸(PHB)以及一种双酚类单体的四元共聚物(单体的摩尔比为 PHB/双酚单体/TPA/MPA=30/10/7/3),其结构的差别在于双酚类单体的不同.双酚单体用 4,4'-二羟基联苯(BP)的液晶聚合物以 BP-LCP 表示;用 4,4'-二羟基二苯甲烷(BPM)的液晶聚合物以 BPM-LCP 表示;其它两种液晶聚合物分别使用双酚 A(BPA)和 4,4'-二羟基二苯砵(BPS)为双酚单体,分别用符号 BPA-LCP 和 BPS-LCP 表示.本文用这四种液晶聚合物与热塑性树脂聚砵共混,制得了一系列原位复合

* 1994-12-16 收稿;1995-05-26 修稿;国家自然科学基金资助项目;

** 联系人现地址:北京理工大学化工系高分子教研室 北京 100081

材料,研究了这些材料的各种性能.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 原料 聚砜, $\eta_{sp}=0.7$, $\overline{M}_n=42000$, 上海曙光化工厂;四种全芳香族热致液晶聚合物 BP-LCP、BPM-LCP、BPA-LCP、BPS-LCP, 自制.

1.1.2 仪器 HBI System 40 型转矩流变仪(德国);Stereoscan 250MK 3 型扫描电镜(SEM)(英国);Dupont-912 型 DSC, N_2 气保护;岛津 AG-2000A 型电子万能实验机(日本).

1.2 试样的制备

先将一定配比干燥好的聚砜(PSF)、液晶聚合物(LCP)用 HBI System 40 型转矩流变仪系统中的 Rheomix 610 型混合机共混均匀,粉碎后再用单螺杆挤出机挤出成条.原料配比及加工条件见表(表 1)

Table 1 Processing conditions

Materials	Weight ratio	Mixing temperature (℃)	Extruded pressure (kg/cm ²)	Extruded temperature range(℃)
BP-LCP/PSF	25/75	350	6.3	340, 350, 350, 350
BPM-LCP/PSF	25/75	310	6.3	300, 310, 310, 310
BPA-LCP/PSF	25/75	320	6.3	310, 320, 320, 320
BPS-LCP/PSF	25/75	320	6.3	310, 320, 320, 320

1.3 测试方法

1.3.1 微观形态 将上述挤出条在液氮中折断,经喷金处理,然后在 SEM 下观察并拍照.

1.3.2 热性能 粒状共混物在 DSC 上测试, N_2 气保护,升温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

1.3.3 力学性能 用所得挤出条在电子万能实验机上进行测试,拉伸速度 $5\text{mm}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 材料的微观形态

25% LCP/PSF 共混物断面的 SEM 形态如图(图 1),图中示出:BP-LCP/PSF 和 BPS-LCP/PSF 中 LCP 形成了微纤状结构,而 BPM-LCP/PSF、BPA-LCP/PSF 中 LCP 未成纤.有微纤的共混物断面上纤维只分布在皮层,核芯部分的 LCP 仍以球状存在,即存在皮-核效应.以 BP-LCP/PSF 为例,从其断面的芯层照片(图 2)中可以看到 BP-LCP 以球状或椭球状分布在 PSF 中;比较其皮层图片(图 1a),皮层的 BP-LCP 是一些取向很好的,表面光滑的微纤,微纤直径为 $2\mu\text{m}$ 左右.

四种液晶聚合物相比, BP-LCP 成纤性最好,这是由其分子结构决定的. BP-LCP 是对苯二甲酸、间苯二甲酸、对羟基苯甲酸、4,4'-二羟基联苯的共聚物,其分子链中

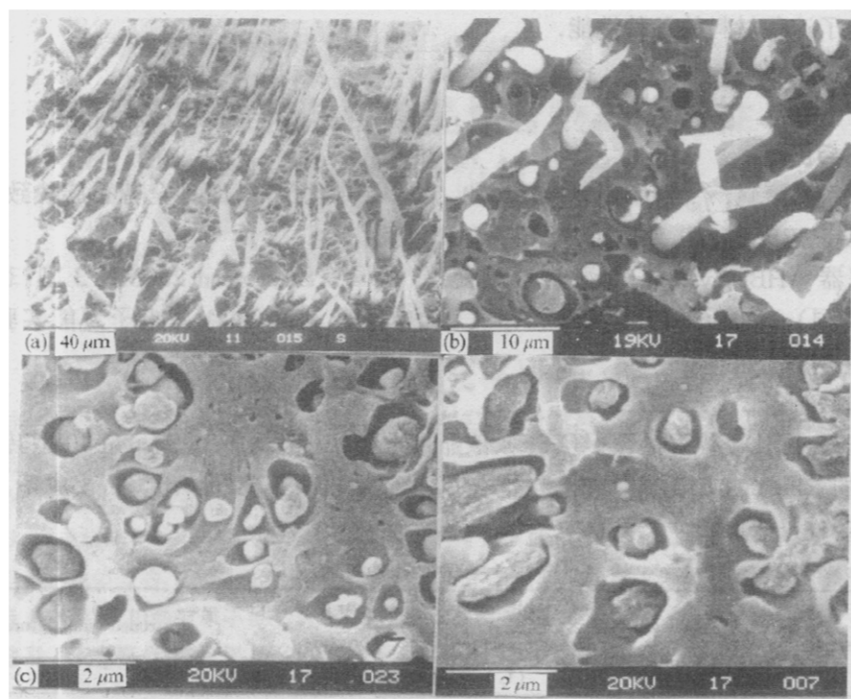


Fig. 1 SEM Micrographs of In-situ Composites(skin)

(a)BP-LCP/PSF; (b)BPS-LCP/PSF; (c)BPM-LCP/PSF; (d)BPA-LCP-PSF

不存在柔性基元,分子链刚性很大,在剪切或拉伸力作用下非常容易取向.其它三种 LCP 中都引入了柔性基团,使得取向性变差. BPM-LCP 中引入了一 CH_2 —, BPA-LCP 分子中引入了一 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ —, BPS-LCP 分子中引入了一 SO_2 —基团.这三种 LCP 相比, BPS-LCP 取向性较好,在本实验条件下也可形成微纤(图 1b).当然 LCP 能否成纤还与加工条件有关,如果加工条件适当,其它三种 LCP 也都能形成纤状结构.

皮-核效应的形成是因为在挤出口断面上,中心处和管壁处物料所受剪切力不同,管壁处受力最大,管中心处受力最小.所以靠近管壁处(皮层)的 LCP 受力变形大,形成微纤,而芯层受力小, LCP 呈球形或轻度取向的椭圆形.

Table 2 T_g values of polymers from DSC curves

Materials	T_g (°C)	
PSF	/	192.1
BP-LCP	117.3	/
BPM-LCP	118.7	/
BPA-LCP	131.2	/
BPS-LCP	169.9	/
BP-LCP/PSF	/	187.1
BPM-LCP/PSF	117.4	186.3
BPA-LCP/PSF	/	184.4
BPS-LCP/PSF	168.4	/

2.2 材料的热性能

从 DSC 曲线上可读得各液晶聚合物、聚砜及其共混物的玻璃化转变温度 T_g 值如下表(表 2):

需要说明的是,纯液晶聚合物的 T_g 值不是很明显,尤其是 BP-LCP.共混物中 LCP 含量少,所以共混物中 LCP 的 T_g 值更不易分辨(BPS-LCP 体系例外).

表中数据说明,原位复合材料具有两个分别接近于纯组分的 T_g 值,而且比纯组分的 T_g 值小;增强剂 LCP 的 T_g 值变化幅度不大,只有 1°C

左右,而基体 PSF 的 T_g 值最大可减小 8°C (BPA-LCP/PSF 体系). 可见基体 PSF 与 LCP 间存在一定的相互作用,但作用力较小,即两相间相容性较差,SEM 照片也能说明这一问题,LCP 与 PSF 相间存在明显空隙(图 1),LCP 相表面光滑,断面上的孔洞是制样时 LCP 相被拔出所致,显示 PSF 与 LCP 相互作用力很小.

从表中还可看出,前三种共混物具有明显的基体 PSF 的 T_g 值,而 BPS-LCP/PSF 体系却有个 LCP 相 T_g 值,基体的 T_g 值不明显,这可能是由于 BPS-LCP 和 PSF 分子中都有 4,4'-二羟基二苯砜结构单元,提高了两相间作用力所致. 据此,可得出四种原位复合材料中两相间相互作用力大小顺序为:

BP-LCP/PSF < BPM-LCP/PSF < BPA-LCP/PSF < BPS-LCP/PSF

2.3 材料的力学性能

试样在电子万能实验机上做了拉伸实验,结果列入下表(表 3):

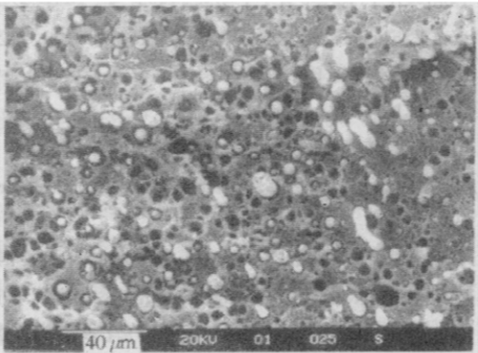


Fig. 2 SEM Micrograph of BP-LCP/PSF blend (core)

Table 3 Mechanical properties of in-situ composites

Materials	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elongation (%)
PSF	73.8	1010.0	12.1
BP-LCP/PSF	86.2	1245.2	8.9
BPM-LCP/PSF	76.0	1198.2	14.2
BPA-LCP/PSF	70.5	1171.3	10.1
BPS-LCP/PSF	77.0	1275.0	5.9

由上表可以看出,加入 25% LCP,体系的拉伸强度和模量均有提高,断裂伸长减小 (BPM-LCP/PSF 体系除外). 四种 LCP 相比, BP-LCP 的增强作用最显著,使基体的强度提高 16.8%,模量提高 23.3%;BPA-LCP 的增强效果最差,加入 25% BPA-LCP,体系模量提高 16%,但强度反而有所下降,这是由于该体系中 BPA-LCP 未形成微纤结构,加上 BPA-LCP 分子结构中有庞大的柔性基团— $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ —,致使 BPA-LCP 不易取向成纤,其本身的力学性能也变得不如其它三种 LCP. BP-LCP、BPA-LCP 在 PSF 中形成了微纤结构,所以二者增强效果最好,而 BPM-LCP、BPA-LCP 均未成纤,因此增强作用不显著. BPS-LCP 使体系模量提高最多,达 26.2%,可能是由于其与 PSF 间相互作用力最大所致.

以上结果表明,提高原位复合材料力学性能的关键是:增强剂 LCP 必须形成微纤结构,而且微纤的长径比越大,增强效果越好;增强剂与基体树脂间要有一定的相互作用力.

REFERENCES

- 1 Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(6):410~423
- 2 Sharma S K, Tendolkar A, Misra A *Molec Cryst Liq Cryst*, 1988, 157:597~614
- 3 Limtasiri T, Isayev A I. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(11):2923~2932
- 4 Ane Z, Eugenia M, Juan J P, et al. *Polymer*, 1991, 32(4):682~689
- 5 Skovby M H B, Kops J, Weiss R A. *Polym Eng Sci*, 1991, 32(13):954~980
- 6 Blizzard K G, Federici C, Federico O, et al. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(22):1442~1453
- 7 Paleos C M. *Polymer*, 1992, 33(19):4047~4051
- 8 He J, Zhang H, Bu W. Abstracts of the Fourth International Conference on Composite Interfaces, Cleveland, USA, May, 1992
- 9 Yi X(益小苏). *Bulletin of Materials(材料导报)*, 1992, 3:39~41
- 10 Yang Hongli(杨宏丽), Chen Jianding(陈建定), Wu Xuqin(吴叙勤), et al. *Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报)*, 1994, 2:173~176
- 11 Yang Hongli(杨宏丽), Chen Jianding(陈建定), Wu Xuqin(吴叙勤), et al. See Li Sh. Development of Composite Materials-The Eighth National Conference on Composite Materials(复合材料进展——第八届全国复合材料会议文集), Nanjing: Aviation Industry Press, 1994, 187~190

IN-SITU COMPOSITES OF WHOLLY AROMATIC THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS WITH THERMOPLASTIC POLYSULFONE

YANG Hongli, WU Xuqin, LI Shijin

(Department of Polymer Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A series of in-situ composites were obtained by melt blending a thermoplastic resin polysulfone(PSF) and four kinds of whollyaromatic thermotropic liquid crystalline polymers which composed of terephthalic acid(TPA), m-phthalic acid(MPA), p-hydroxybenzoic acid(PHB) and a bisphenol monomer. There are four kinds of bisphenol monomers: 4, 4'-dihydroxy-bisphenyl(BP), 4, 4'-dihydroxybisphenyl methane(BPM), bisphenol A (BPA), 4, 4'-dihydroxy-bisphenylsulfone (BPS), corresponding liquid crystalline polymers (LCP) were represented by BP-LCP, BPM-LCP, BPA-LCP, BPS-LCP respectively. The morphology, thermal property and mechanical properties of these in-situ composites were studied. The results showed that BP-LCP and BPS-LCP could form fibrous structure in PSF resin, and skin-core effect appeared on their fracture surface. BPM-LCP and BPA-LCP only had spherical shape. The compatibility of these liquid crystalline polymers(LCPs) and PSF was poor. The mechanical properties of PSF were improved by adding these LCPs, especially by adding BP-LCP.

Key words Liquid crystalline polymer, Polysulfone, In-situ composites, Melt blending, Reinforce