

• 研究简报 •

聚醚砜/热致液晶高分子原位复合材料的结构与性能*

王惠民 益小苏 赵高明 韦联生

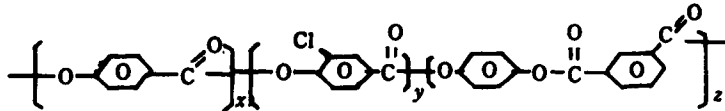
(浙江大学高分子系, 杭州, 邮政编码, 310027)

关键词 热致液晶高分子、原位复合材料、微观结构、力学性能

国际上关于热致液晶高分子(TLCP)原位复合材料的报道始于80年代^[1]. 原位复合增强材料的增强形式不是在树脂加工前实际存在的, 而是在加工过程中形成的. 原位复合的方法是将 TLCP 掺入树脂基体, 使其在特定的流场和应力场作用下, 诱导取向并形成微纤增强相, 从而对基体产生增强作用. 我们先后选用不同牌号的 TLCP 与不同的热塑性工程塑料进行复合, 比较系统地考察了它们的加工工艺、结构与性能的关系^[2,3], 本文则主要报道热致液晶高分子 KU9231 与聚醚砜(PES)原位复合材料的结构与性能.

材料与工艺

TLCP 材料为德国 Bayer 公司生产的挤出粒料, 牌号为 KU9231, Bayer 公司没有公开其化学结构和组成, 微观结构分析表明 KU9231 为向列型液晶高分子^[2], 红外光谱分析结果表明 KU9231 具有下列结构组成:



DSC 分析表明其熔点为 315℃. PES 是吉林大学生产的粉料. TLCP 与 PES 按重量比 1:3 共混. 共混前, 将物料在 120℃ 下干燥 24h 以上. 在有排气装置的 φ35 高温型双螺杆挤出机上共混挤出并造粒. 从进料口到机头六个加热段温度为 290、300、310、330、320℃. 螺杆转速为 90r/min, 真空度为 85 kPa.

共混料经 120℃ 干燥 24 小时以上, 在 CV-7-9 型螺杆式注塑机上注塑标准样条. 注塑压力 8.5MPa, 料筒温度 315℃, 模具温度 80℃, 螺杆转速为 60 r/min.

测试

抗拉: GB1040-79, 抗弯: GB1042-79. 试验机: Shimadzu DCS-2000 型.

试样断面经喷金处理后, 其结构分析在 STEREOSCAN 600 型扫描电镜 (SEM) 上完成.

力学性能与结构形貌

PES/TLCP 原位复合材料的力学性能如表 1, C_v 为离散系数. 可以看出, 在 PES 中加

* 1992年9月25日收到; 国家自然科学基金和“八六三”资助项目

入 25 (wt%) 的 TLCP 后, 力学性能有显著提高. 抗拉强度和模量分别提高到 1.72 倍和 3.04 倍. 按国外学者^[1,4]采用的线性加和法则外推得到的原位复合材料中液晶相对抗拉强度和模量的贡献值 (S_r) 与同样条件下纯 TLCP 注塑件的相比分别提高到 1.69 倍和 1.96 倍, 说明了 TLCP 与 PES 共混后, TLCP 相在外场作用下更易取向, 有效地发挥了 TLCP 潜在的强度和模量.

Tab. 1 Mechanical properties of PES, TLCP and PES/TLCP blend

Material PES/TLCP	Tensile				Flexure			
	Strength (MPa)	C_e (%)	Modulus (GPa)	C_e (%)	Strength (MPa)	C_e (%)	Modulus (GPa)	C_e (%)
100/0	70.2	8.1	2.5	6.7	100.0	6.5	2.3	5.2
75/25	120.2	8.3	7.6	7.8	115.7	7.9	9.8	6.2
0/100	160.0	5.6	17.0	7.7	150.0	5.2	12.0	5.1
S_r	270.8		33.3		162.8		32.3	

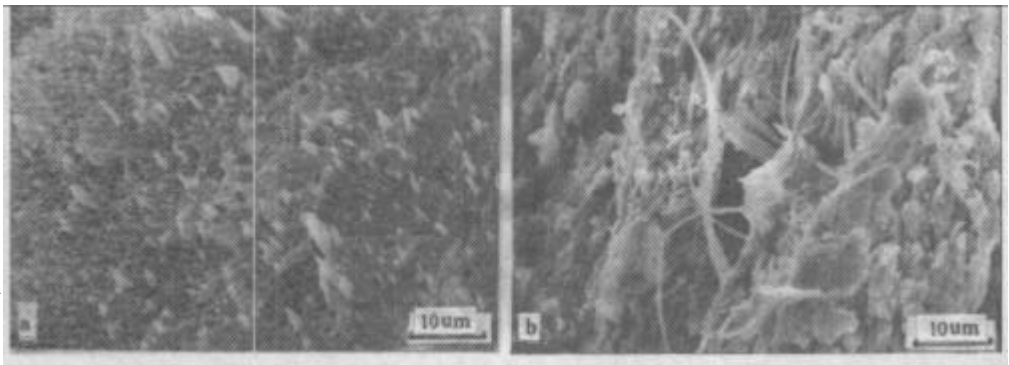


Fig. 1 Microstructure of tensile sample of PES/TLCP in situ composite
(a) core, (b) skin

图1是 PES/TLCP 原位复合材料抗拉试样断面的 SEM 照片. 试样芯部的 TLCP 增强相粗而短或呈“石笋”状, 而皮层呈微纤状, 表现出明显的皮芯结构. 其原因是物料在充模过程中所受剪应力大小分布不均, 在靠近边沿区的剪应力大, 中部较小, 而高剪切应力更有利于 TLCP 取向成纤^[2]. 共混物的增强效果是芯部至皮层所有微纤结构共同作用的结果. 所形成的微纤越多, 微纤长径比越大, 增强效果越好.

图2是抗弯试样的结构形貌, 也存在明显的皮芯结构. 与抗拉试样不同之处在于抗弯试样芯部的 TLCP 相呈球状或椭圆状颗粒. 这是由于抗弯试样的厚度远大于抗拉试样的厚度, 而厚度增加, 芯区增大, 剪切作用减弱, TLCP 不易取向成纤而呈颗粒状, 使增强作用减小而导致抗弯强度提高有限, 但抗弯模量主要受皮层结构的影响而有显著提高.

力学性能预报分析

线性加和法尽管可以说明 TLCP 在原位复合材料中原位成纤增强的效果, 但并不能用来估算或预报原位复合材料的力学性能, 其主要原因是 TLCP 增强相的结构形态受加工方法和工艺参数的控制, TLCP 微纤的平均强度 $\bar{\sigma}_f$ 并不等于纯 TLCP 注塑样的强度

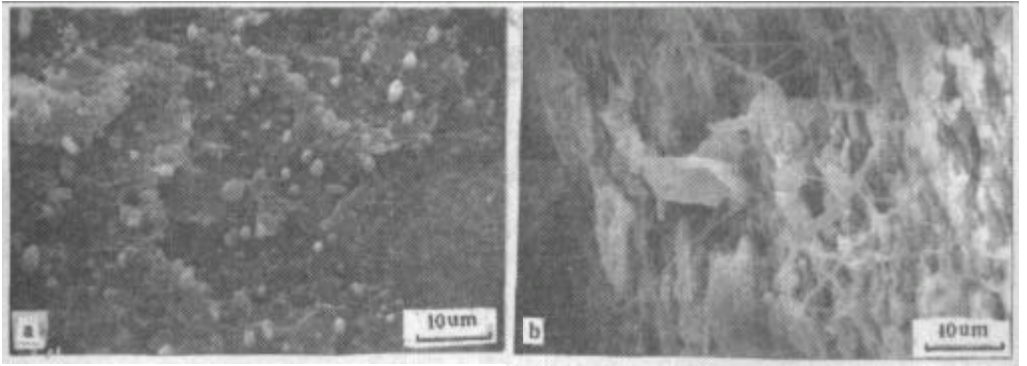


Fig. 2 Microstructure of flexure sample of PES/TLCP in situ composite

(a) core, (b) skin

$\bar{\sigma}_T$, 若假定 $\bar{\sigma}_f = K\sigma_T$, 根据短纤维复合材料的强度估算公式有:

$$\sigma_c = \bar{\sigma}_f V_f + \sigma_m(1 - V_f) = K\sigma_T V_f + \sigma_m(1 - V_f) \quad (1)$$

式中 σ_c 为复合材料的强度. V_f 为 TLCP 的体积含量. σ_m 为复合材料破坏时基体的应力, 可近似地用基体强度代替. K 是与加工工艺参数, 如加工温度 T 和剪切速度 \dot{T} , 有关的量. 它的通式可表示如下:

$$K = f(\dot{T}, T) = A\dot{T}^n e^{\Delta E/RT} \quad (2)$$

式中 ΔE 为流动活化能, R 为气体常数, A 和 n 为材料常数. 对 TLCP/PES 体系 $\Delta E = 74.88 \text{ kJ/mol}$, 若取 $A = 2.1 \times 10^{-6}$, $n = -0.3$, 代入(2)式再代入(1)式得:

$$\sigma_c = 2.1 \times 10^{-6} \dot{T}^{-0.3} e^{\Delta E/RT} \sigma_T V_f + \sigma_m(1 - V_f) \quad (3)$$

在 $\dot{T} = 310 \text{ S}^{-1}$, $T = 315^\circ\text{C}$ 加工, (3)式的计算结果为: 119.96 MPa, 实测值为 120.2 MPa, 相对误差为 0.2%; 在 $\dot{T} = 310 \text{ S}^{-1}$, $T = 325^\circ\text{C}$ 加工, 计算值为 104.71 MPa, 实测值为 109 MPa, 相对误差为 4.1%. 在 $\dot{T} = 1160 \text{ s}^{-1}$, $T = 325^\circ\text{C}$ 加工, 计算值为 87.6 MPa, 实测值为 65.9 MPa, 相对误差为 24.8% 说明原位复合材料的强度在一定的加工范围内是可以估算的. 同时也说明它的强度估算公式还有待于进一步的研究和完善.

参 考 文 献

- [1] Kiss. G., *Poly. Eng. Sci.*, **1987**, 27(6), 410
- [2] 益小苏、韦联生、王惠民, 材料科学进展, **1992**, (3), 256
- [3] 王惠民、益小苏, 玻璃钢/复合材料, **1993**, (1), 1
- [4] MEHTA, A., ISAYEV, A. I., *Poly. Eng. Sci.*, **1991**, (13), 954

STRUCTURE AND PROPERTIES OF IN SITU COMPOSITE OF PES/TLCP

WANG Huimin, YI Xiaosu, ZHAO Gaoming, WEL Liansheng

(Department of Polymers, Zhejiang University, Hangzhou, Post Code, 310027)

ABSTRACT

The relationship between the microstructure developed during injection molding of a PES/TLCP blend and its properties was investigated. The resulting injection molded structure had a distinct skin-core morphology, where TLCP fibres composed the skin layer and spherical and ellipsoidal particles or "stalomite" ones comprised the core section. The blend exhibits excellent mechanical properties due to in situ formed fibers of the disperse TLCP phase in PES matrix. The blend tensile strength reduces with increasing the melt temperature and the shear rate.

Key words Thermotropic liquid crystalline polymer, In situ composite, Microstructure, Mechanical properties