

新型聚芳醚酮与热致性液晶高聚物共混物流变性能和力学性能的研究*

李 刚 李滨耀 何天白

(中科院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文研究了新型聚芳醚酮与热致性液晶高聚物(PEK-C/LCP)共混物的流变性能及力学性能. 结果表明: 由于 LCP 的加入, PEK-C 的熔体粘度降低; 随着剪切速率的增加, 共混物熔体流动活化能从 223.5KJ/mol 降为 102.2KJ/mol. 共混物的玻璃化转变温度从纯 PEK-C 的 218℃ 降为 199℃; 除模量增加外, 其它力学性能均有所下降. 同时利用 SEM 观察了共混物冲击断面形貌, 未发现 LCP 微纤维生成.

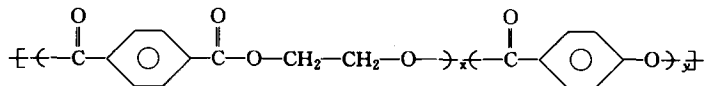
关键词: 新型聚芳醚酮、热致性液晶高聚物、共混物、流变性能

热致性液晶高聚物(LCP)在熔融液态加工时受剪切力作用能生成高度取向的结晶结构, 可用以增强热塑性高聚物^[1]. 目前, 热致性液晶高聚物与其它柔性链高聚物共混已经成为比较活跃的研究领域, 通过共混, 可以有效地提高聚合物的刚性, 降低熔体粘度, 加快结晶速率^[2]. 文献报道的研究成果主要集中于以下几个方面: 1. 相容性, 2. 流变和加工性能, 3. 力学性能和断面形貌分析.

本工作采用意大利 SNIA 公司提供的一种聚酯型 LCP 和应化所生产的新型聚芳醚酮(PEK-C), 用熔融法制成共混物, 其 LCP 重量分数为 10%. 研究了共混物的流变性能, 利用 DSC、SEM 和动态粘弹谱仪对共混物作了初步研究, 同时亦对其力学性能进行了测试.

实 验 部 分

PEK-C 由中国科学院长春应用化学研究所徐州工程塑料厂提供, η_{sp}/c 为 0.70; LCP 由意大利 SNIA 公司提供, 是一种分子量较低的 PET(40)/PHB(60), 结构式为:



将一定比例的 PEK-C 和 LCP 经高速搅拌机搅拌后,用单螺杆挤出机制成共混物. 共混物流变性能测试采用瑞士 Contraves 公司生产的 RM-120 型锥板流变仪,锥板角度为 2° ,直径为 2cm,仪器除需作零点调整外,不需作其它调整,实验过程用计算机自动控制,实验结果由计算机输出. 冲击强度实验和三点弯曲实验样条采用注射成型工艺,拉伸实验和冲击强度实验分别按 GB1040-79、GB1043-79 进行. 动态粘弹谱升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,测试频率为 3.5Hz.

结 果 与 讨 论

1. 共混物的流变性能

PEK-C 是一种综合性能优异的耐高温树脂,熔体粘度较高,熔融指数(MI)较小, η_{sp}/c 为 0.7 温度为 330°C 时 MI 仅为 0.3g/10min 左右. 我们选用的 LCP 介晶相温度范围为 250°C — 400°C ,在此温度范围内熔体粘度较低. PEK-C 与 LCP 共混后,流动性明显提高,如图 1 所示,MI 随着温度的升高而增大,温度为 340°C 时提高到 3.6g/10min,因而可采用注射成型工艺加工.

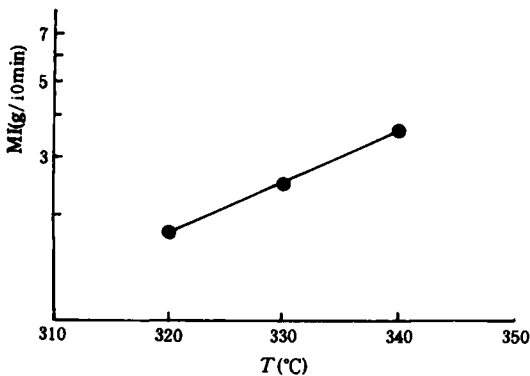


Fig. 1 Melting index-temperature relation of PEK-C/LCP(90/10) blends

图 2 所示为 PEK-C/LCP 共混物在不同温度及剪切速率下的流动行为. 从图中可以看出,随剪切速率($\dot{\gamma}$)的增大,剪切应力(τ)上升,剪切速率较低时,基本呈线性关系, $\dot{\gamma}$ 较高时则发生较大弯曲,表现出假塑性流体的特性. 与之相对应的熔体粘度(η)在 $\dot{\gamma}$ 较低时,偏离牛顿流体程度不大,随着 $\dot{\gamma}$ 的增大,熔体粘度明显下降,呈现剪切变稀的非牛顿流体特性. 另一方面,熔体粘度随温度升高而降低,且随着 $\dot{\gamma}$ 的增加,对温度的依赖性变小. 这是由于熔体流动首先是高分子构象发生变化,沿

流动方向取向的结果,当 $\dot{\gamma}$ 提高时,分子取向更容易. 对于有液晶相存在的共混物,在剪切应力场中,悬浮的液晶颗粒受到切向和法向两种应力的作用,因而会发生旋转和取向^[3],一般而言,分散颗粒的取向随剪切速率的增加而增加,这也是共混物熔体粘度随剪切速率增加而对温度敏感性下降的一个重要原因.

聚合物的熔体粘度与温度的关系一般符合 Arrhenius 方程^[4,5]:

$$\eta = A \exp(E/RT) \quad (1)$$

式中 A 为常数, E 是流动活化能, R 是气体常数, T 是绝对温度,(1)式可改写成:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

流动活化能可在恒切应力下得到,也可在恒定剪切速率下得到^[6]. 如果是在恒切应力下求

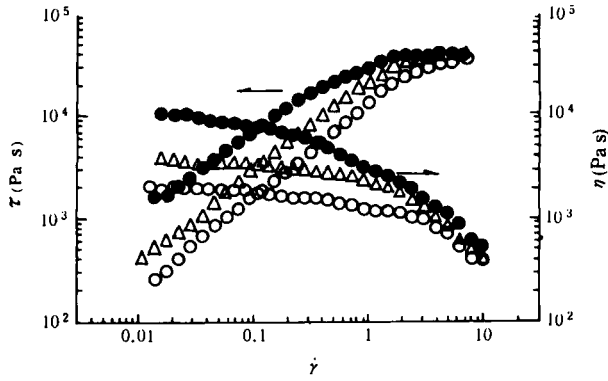


Fig. 2 Flow curves and viscosity curves of PEK-C/LCP(90/10) blends ● 340 °C; △ 330 °C; ○ 320 °C

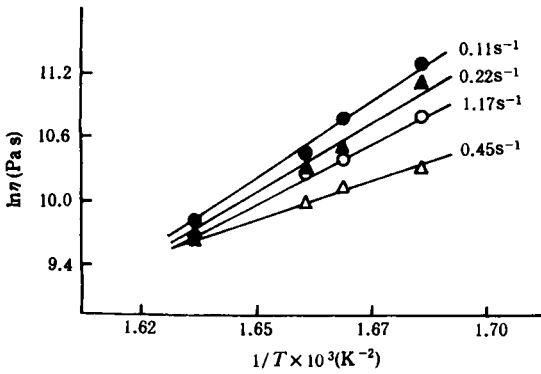


Fig. 3 Relationship between logarithmic apparent melt viscosity and reciprocal temperature curves for PEK-C/LCP blends

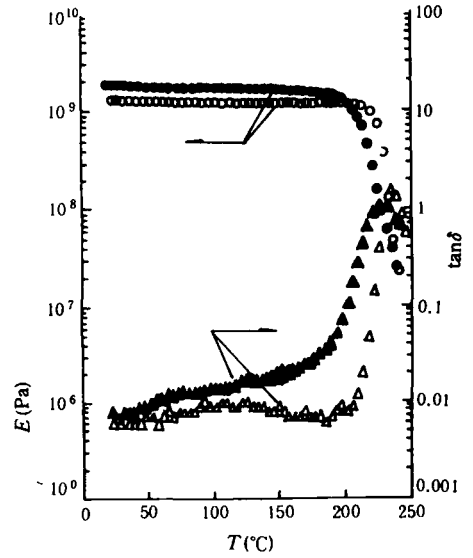


Fig. 4 Dynamic mechanical measurements for PEK-C/LCP(90/10) blends and PEK-C ●▲ PEK-C/LCP; △○ PEK-C

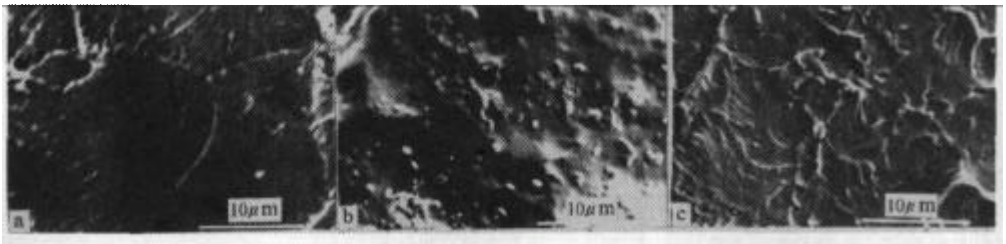


Fig. 5 Fracture surfaces for PEK-C/LCP blends a. PEK-C; b. Etching PEK-C/LCP; c. PEK-C/LCP

得, E 基本是个常数, 如果是在恒剪切速率下求得, E 将随剪切速率的变化而变化. 图3所示为恒剪切速率下 PEK-C/LCP 共混物 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 图, 从直线斜率可求出恒剪切速率下的流动活化能(E), 结果示于表1, 随剪切速率的增加, 流动活化能从223.5KJ/mol 降为102.2KJ/mol, 说明熔体粘度对温度的依赖性变小. 文献报道的一种聚酯型 LCP 也曾发现类似的结果^[4].

Tab. 1 The activation energy for flow process of PEK-C/LCP blends

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	0.11	0.22	0.45	1.17
E (kJ/mol)	223.5	210.2	173.7	102.2

2. 热分析及力学性能

共混物的 DSC 结果表明, PEK-C 的玻璃化转变温度 T_g 由于 LCP 的作用从纯 PEK-C 的218℃降为199℃(图略); 动态粘弹谱仪测得的 PEK-C 的 T_g 由234℃降至225℃(图4), 与 DSC 测得的 PEK-C 的 T_g 降低规律一致, 动态粘弹谱同时也表明: 室温时 PEK-C/LCP 和 PEK-C 的复合模量(E)分别为1.78 GPa 和1.30GPa, 共混物的模量增加是 LCP 与其它聚合物共混体系的显著特点之一^[7].

PEK-C/LCP 共混物的力学性能示于表2, 共混物的模量增加, 断裂伸长率、冲击强度和抗弯强度均有不同程度的下降, 是由于共混物刚性增大的结果, 与文献报道的其它 LCP 共混物体系的结果类似^[1].

Tab. 2 Mechanical properties of PEK-C/LCP blends

PEK-C/LCP	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile modulus (GPa)	Charpy Impact (KJ/m ²)	Flex Strength (MPa)	Flex Modulus (GPa)
100/0	101.4	9.1	1.36	18.3	179.8	3.4
90/10	100.6	7.2	1.85	11.9	150.7	4.0

简支梁冲击破坏后断面的 SEM 照片示于图5. PEK-C 的断裂面可以看到许多裂纹线相交形成的类似球晶的断面形貌(a), 其尺寸为5-15 μ m, DSC 结果亦证实了上述球晶的断面并无晶体存在. 经过蚀刻后共混物断面没发现有 LCP 微纤维生成, 只发现尺寸为1 μ m 左右的球状 LCP 颗粒分散于连续相 PEK-C 中(6), 分布均匀; 形成这样结构的原因除与两物质的熔体粘度有关外, 可能还受加工条件的影响. 试样受力破坏时形成的裂纹线被分散于 PEK-C 中的 LCP 颗粒终止, 使之不能继续扩展, 因而很少发现类似球晶的断面形貌(c), 断面亦无纯 PEK-C 平整.

参 考 文 献

- [1] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 6, 410
- [2] Dutta, D., Fruitwala, H., A., Weiss, A., *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 30(17), 1005
- [3] 鲍续进、徐定宇、叶晓, 北京化工学院学报, 1989, 16(4), 35
- [4] Zhou, Z., Wu, X., Wang, M., *Polym. Eng. Sci.*, 1988, 28(3), 136
- [5] Narasiah, A., Lyngaae-Jorgensen, J., *Rheol. Acta.*, 1980, 19, 94
- [6] 尼尔生 L. E., 著, 聚物流变学, 中译本, 科学出版社, 北京, 1983, p22.
- [7] Siegmann, A., Dagan, A., Kenig, S., *Polymer*, 1985, 26, 1325

THE RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES FOR PEK-C/LCP BLENDS

LI Gang, LI Binyao, HE Tianbai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

Phenolphthalein polyether-ether ketone (PEK-C) containing 10% thermotropic liquid crystalline polymer (LCP) were prepared by melt-blending. Rheological properties of blends were studied using cone plate rheometer, the activation energy for flow process (E) was calculated from the Arrhenius equation, its value was rapidly decreased from 223.5 KJ/mol to 102.2 KJ/mol when the shear rate increases from 0.11 s^{-1} to 1.17 s^{-1} . Glassy transition temperature of PEK-C in the blends lowered from 218°C to 199°C comparing with neat PEK-C. Mechanical properties, except modulus, of PEK-C did not change significantly after blending with LCP. It was shown from results of SEM that the LCP in the blends was present in a discrete phase, and diameter of LCP was about $1 \mu\text{m}$. The droplets of LCP scattered throughout the polymer matrix.

Key words phenolphthalein polyether-ether ketone, Liquid crystalline polymer blends, Rheological Properties.