

·研究简报·

热致液晶聚合物对短玻璃纤维 增强聚丙烯加工性、结构与性能的改善*

何嘉松 张洪志 李 革

(中国科学院化学研究所,工程塑料国家重点实验室,北京,邮政编码: 100080)

许 向 青

(化学工业部北京化工研究院,北京,邮政编码: 100013)

关键词 热致液晶聚合物、纤维增强塑料、复合材料

短切玻璃纤维增强的热塑性复合材料具有加工简便,生产周期短,可以反复加工等优点,因此得到了广泛应用。但短切玻璃纤维会给加工成型带来困难,主要在于纤维对加工设备的磨损,以及由于纤维的加入增大了熔体的粘度等^[1]。如果提高加工温度来降低粘度又会导致高聚物降解。几年前 Kiss 和 Isayev 提出用热致液晶聚合物(TLCP)的刚性棒状分子链作增强剂与被增强基体熔融共混,在加工中 TLCP 原位形成增强纤维,形成原位复合材料^[2-4]。原位复合材料中由于 TLCP 的流变性质,使其共混物的加工粘度降低,所以原位复合材料的加工性大大优于宏观纤维增强的热塑性复合材料。为了将宏观纤维的增强效果与 TLCP 对材料加工性的改善作用同时发挥出来,本工作尝试对于玻璃纤维(GF)聚丙烯(PP)共混复合体系,用热致液晶聚合物(TLCP)来改善共混体系的流变特性、结晶行为、结构及性能。

材料:采用的热致液晶聚合物是对羟基苯甲酸(PHB)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的共聚酯 PHB/PET(60/40),190℃ 可以熔融,熔融后在偏光显微镜下呈液晶的织态结构,以下简称 TLCP。基体是聚丙烯 PP1330,玻璃纤维(GF)增强的样品有两种:一种是 GF/PP(10/90),另一种是 GF/PP(30/70),GF 的长度 < 4mm,表面用双马来酰亚胺处理过。

熔融共混: TLCP 与 PP 及 GF/PP 熔融共混是在上海轻机模具厂生产的单螺杆挤塑机 SJ-20Z/25 上进行的。螺杆直径为 20mm,长径比 $L/D = 25/1$,螺杆转速为 50 转/分,加工温度为 175(I)、200(II)、210(III)、185℃(机头)。所有挤出样条挤出时未受任何拉伸,在室温空气中自然冷却;所有共混样品的加工历史相同。

分析测试:热分析是在美国 PE 公司的 DSC-DELTA7 上对 PP、TLCP 及 GF/PP 共混样品,分别在 230℃ 恒温 3 分钟,然后以 $-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 作等速降温扫描。在德国 GÖT-FERT RHEOGRAPH2001 毛细管流变仪上测试 TLCP、GF/PP、PP 和其共混物的流变性能,毛细管长径比 10mm/1mm,测试温度是 210℃,剪切速率范围 $1.0 \times 10^1 - 1.0 \times$

* 1992 年 3 月 10 日收到;国家自然科学基金资助项目

10^3 1/s。共混物挤出样条在液氮温度下脆断,用日本产 HITACHI S-530 扫描电子显微镜观察断面形貌。用英国产 Instron1122 拉力试验机对共混挤出样条的拉伸力学性能进行测试,试样有效长度 20mm。

流变性能

210℃测得的 PP,GF/PP 及其与 TLCP 共混样品的流变曲线如图 1 所示。所测全部样品在 10^1 — 10^3 1/s 的剪切速率范围内都表现出非牛顿流体的流变行为,它们的表观粘度随剪切速率增大而降低。GF/PP 体系样品中都添加有加工助剂,因此 GF/PP(10/90)样品的表观粘度在测试剪切速率范围内与 PP1330 基体大致相同或略低,而 GF/PP(30/70)样品中由于 GF 含量较高,所以 GF/PP(30/70)样品的表观粘度在测试范围内比 PP1330 基体高许多。当在百份的 GF/PP(10/90)和 GF/PP(30/70)的样品中分别添加 5 份的 TLCP 时,其样品 TLCP/GF/PP(5/10/90)、TLCP/GF/PP(5/30/70)的表观粘度在所测剪切速率范围内都比未添加 TLCP 前降低,说明 TLCP 不但可以降低其与柔性链聚合物共混体系的粘度,而且对纤维增强的热塑性复合材料体系也有改善加工性的作用。

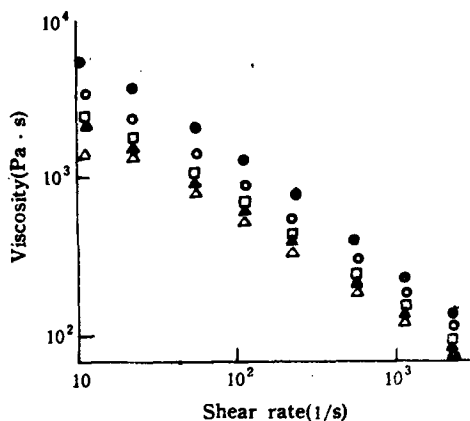


Fig. 1 Shear viscosity of PP, GF/PP and TLCP/GF/PP blends at 210℃ as a function of shear rate. (□) PP, (●) GF/PP(30/70), (○) TLCP/GF/PP(5/30/70), (▲) GF/PP(10/90), (△) TLCP/GF/PP(5/10/90)

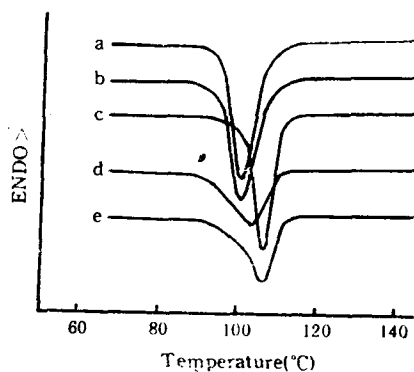


Fig. 2 Cooling crystallization curves at $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 230°C . (a) PP, (b) GF/PP(10/90), (c) TLCP/GF/PP(5/10/90), (d) GF/PP(30/70), (e) TLCP/GF/PP(5/30/70)

结晶行为

PP 及其共混物的 DSC 等速降温曲线如图 2 所示。PP、GF/PP(10/90) 和 GF/PP(30/70) 样品的结晶峰值温度分别为 100.9°C 、 101.0°C 和 103.3°C 。当添加了 TLCP 后, TLCP/GF/PP(5/10/90) 和 TLCP/GF/PP(5/30/70) 样品的结晶峰值温度为 106.6°C 和 106.0°C , 分别比未添加 TLCP 前提高了 5.6°C 和 2.7°C 。说明 TLCP 的加入减小了 PP 结晶所需的过冷度, 能够促进 PP 的结晶。已有研究表明, TLCP 对 PP 的结晶有异相成核作用^[5]。作者认为在 TLCP/GF/PP 共混体系中, TLCP 同样对 PP 的结晶有异相成核作用。

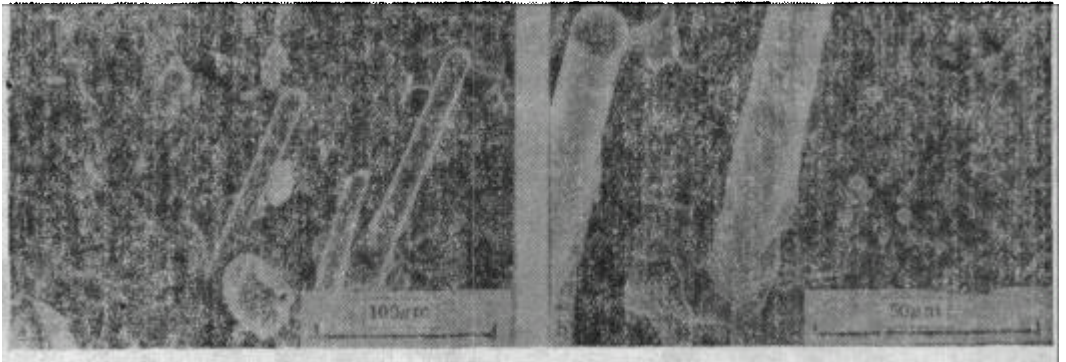


Fig. 3 SEM micrographs of skin (a) and core (b) sections of the fractured surfaces of TLCP/GF/PP(5/10/90) extrudate

形态结构

通过扫描电子显微镜对 TLCP/GF/PP(5/10/90) 挤出样条断口的观察可以看出, TLCP 与基体 PP 是不相容的, TLCP 相均匀地分散在 PP 基体中。图 3(a) 是 TLCP/GF/PP(5/10/90) 挤出样条断口皮层的显微结构。照片中直径 $10\mu\text{m}$ 左右的纤维是玻璃纤维, 拔出的 GF 表面粘连有基体 PP, 说明 GF 与基体 PP 界面粘接紧密; 照片中直径在 $2\mu\text{m}$ 左右的微纤是 TLCP 在加工中受剪切流动和拉伸流动作用原位形成的 TLCP 微纤。由于 TLCP 微纤直径小于宏观纤维, 与基体接触的比表面积大, 而且其与基体界面粘接较好, 所以 TLCP 在 GF/PP 共混体系中同在原位复合材料体系中一样能起增强作用。图 3(b) 是 TLCP/GF/PP(5/10/90) 挤出样条芯部的断口形貌。TLCP 在 PP 基体中呈直径 $2\mu\text{m}$ 左右的球状或椭球状。这种结构的成因主要是由于挤出样条在加工时芯部剪切速率低, TLCP 在加工中的形变小于皮层; 再由于挤出后芯部降温速率低于皮层, 已形成纤维状的 TLCP 微纤有较长的时间破裂、回缩。故此在共混挤出样条芯部 TLCP 的取向度低于皮层的。这种在皮层和芯部 TLCP 取向程度存在差异的现象同原位复合材料中的皮-芯结构^[6,7]一致。

通过对 GF/PP(10/90) 和 TLCP/GF/PP(5/10/90) 挤出样条断面观察还发现: TLCP/GF/PP(5/10/90) 挤出样条中 GF 沿挤出方向的取向度(各向异性程度)大于 GF/PP

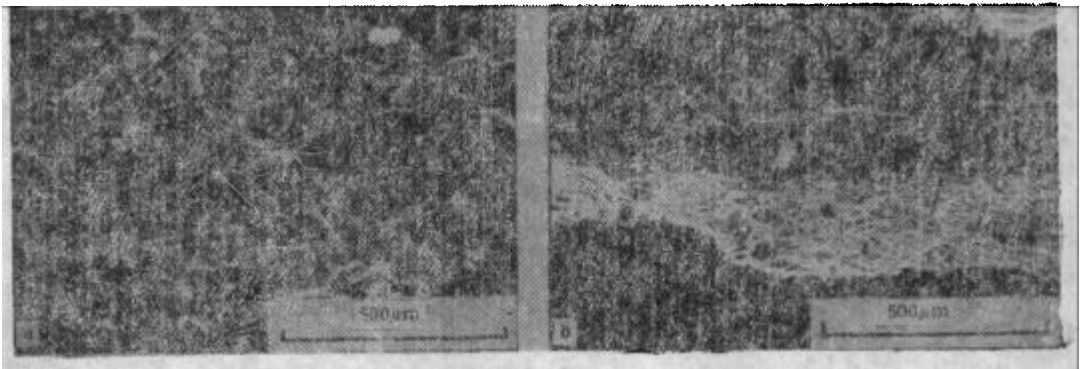


Fig. 4 SEM micrographs of the fractured surfaces of GF/PP(10/90)(a) and TLCP/GF/PP(5/10/90) (b) extrudates

样条的。图 4 是两种挤出样条的 SEM 照片。这种 GF 在基体中取向程度的差异与 TLCP 的加入降低共混物粘度有关。由于 TLCP/GF/PP(5/10/90)样品的粘度低于 GF/PP(10/90)样品的,所以在挤出过程中 TLCP/GF/PP(5/10/90)样品中的 GF 更容易沿挤出方向取向。

力学性能

TLCP、PP、GF/PP 共混挤出样条的拉伸强度和模量分别列于表 1。PP 与 TLCP/PP(5/95)样条的两项性能不相上下,主要是 TLCP/PP 体系中 TLCP 没有形成有效的微纤增强结构。GF/PP(10/90)样条的模量为 1.09GPa,而添加 TLCP 后 TLCP/GF/PP(5/10/90)样条的模量为 1.37GPa,比未添加 TLCP 的提高了 26%。GF/PP(30/70)样条的模量为 1.28GPa,当加入 TLCP 后 TLCP/GF/PP(5/30/70)样条的模量提高到 1.59GPa,增加了 24%。而 TLCP/GF/PP(5/30/70)样条的拉伸强度比未加 TLCP 的 GF/PP(30/70)样条提高了 15%。这些体现出添加 TLCP 对 GF/PP 共混体系力学性能的影响。作者认为,这种影响首先来源于 GF 取向程度的提高。

Tab. 1 Tensile properties of PP, GF/PP, TLCP/PP and TLCP/GF/PP extrudates

Material	Strength (MPa)	Modulus (GPa)
PP1330	33.4	0.641
TLCP/PP(5/100)	35.4	0.624
GF/PP(10/90)	44.4	1.09
TLCP/GF/PP(5/10/90)	44.3	1.37
GF/PP(30/70)	44.6	1.28
TLCP/GF/PP(5/30/70)	51.3	1.59

上述结果表明,在短切纤维增强的热塑性树脂复合材料体系中添加少量与之相匹配的 TLCP,不但可以大大改善熔体的加工性,而且也有助于提高宏观纤维的增强效果。

参 考 文 献

- [1] 谢萍、何嘉松,高分子通报,1988,(2),21
- [2] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 410
- [3] Isayev, A. I., Modic, M., *Polym. Compos.*, 1987, 8, 158
- [4] Weiss, R. A., Huh, W., Nicolais, L., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 648
- [5] 何嘉松、张洪志、袁强、李革,高分子学报,1992,(5),598
- [6] 何嘉松、张洪志、袁强、谢萍、张国耀、许向青,The second pacific polymor conference(Japan),1991,p.163
- [7] Mehta, A., Isayev, A. I., *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 31, 971

GLASS FIBER-REINFORCED POLYPROPYLENE: PROCESSABILITY, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES IMPROVED BY A THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

HE Jiasong, ZHANG Hongzhi, LI Ge

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

XU Xiangqing

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry, Beijing, Post code: 100013)

ABSTRACT

With the addition of a thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP), PHB/PET (60/40), glass fiber/polypropylene was melt blended and extruded. The decrease of apparent viscosity of melts, the preferred orientation of glass fibers in polypropylene matrix and the enhanced tensile properties of extrudates indicate that processability, structure and properties of glass fiber reinforced polypropylene have been improved by the matched TLCP.

Key words Thermotropic liquid crystalline polymers, Fiber-reinforced plastics, Composites