

热致液晶共聚酯对聚丙烯结晶的诱导作用*

何嘉松 张洪志 袁强 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)

摘 要

用差示扫描量热法和光学解偏振法研究了热致液晶性芳香共聚酯与聚丙烯共混物的等温和非等温结晶行为。结果表明, 这一热致液晶聚合物对聚丙烯结晶有诱导成核和加速作用。当共聚酯含量在2—5%之间时, 聚丙烯的结晶速率最快。偏光显微镜的观察揭示出在聚丙烯熔体中原位形成的液晶聚合物微纤诱导了聚丙烯横穿晶的形成。

关键词 热致液晶聚合物、聚合物共混物、结晶动力学、横穿晶

由刚性棒状分子组成的热致液晶聚合物常被称为自增强的热塑性塑料。它们的熔体粘度很低, 高度取向的分子有很长的松弛时间。这些特点使它们可以通过热塑性塑料的常规加工技术制成高模量的材料^[1]。近年来, 国际上又在努力将这类主链型热致液晶聚合物与柔性链聚合物共混, 在挤塑、注塑等加工过程中使前者受流动场的作用取向、成纤, 成为增强柔性链聚合物基体的纤维^[2-7]。由于起增强作用的液晶聚合物微纤是在共混物熔体的加工过程中形成的, 有别于制造聚合物复合材料时所使用的玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维和芳纶纤维, 因此, 热致液晶聚合物微纤增强的热塑性塑料又称为原位复合材料(in-situ composite)^[3]。在制备原位复合材料的过程中包含的科学问题有: 在什么条件下热致液晶聚合物能在柔性链聚合物基体中形成增强的微纤; 组份之间的相容性和界面相互作用在原位复合材料的形成中起什么作用^[8]; 以及液晶聚合物微纤能否对基体聚合物产生诱导取向和诱导结晶作用, 使组份对材料的性能产生协同效应。本文将通过结晶动力学研究和形貌观察, 讨论热致液晶聚合物对柔性链聚合物结晶的诱导作用。

实 验 部 分

试样

本工作所用的热致液晶聚合物是本实验室自己合成的60%对羟基苯甲酸(PHB)和40%聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的共聚酯。为了讨论方便, 本文中以LCP表示。

用乌氏粘度计对这一热致液晶共聚酯的极限粘数进行了测定。所用溶剂是重量比为1:1的苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷混合溶剂。在30℃的恒温水浴中配制成0.25g/dl的稀

* 1991年1月23日收到; 国家自然科学基金资助项目

溶液。用稀释法在 30℃ 测得共聚酯的极限粘数为 0.281dl/g。根据 Fujiwara 等人^[9]得出的 Mark-Houwink-Sakurada 公式:

$$[\eta] = 1.30 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.67}$$

计算出共聚酯的重均分子量为 3050。

等温结晶

在美国 Perkin-Elmer DSC-2C 上进行。先将试样加热至 205℃, 均温 4.5 分钟, 接着以 -160℃/min 的速率降到 125℃, 进行等温测试。也在营口测试仪器厂制造的 JJY-1A 结晶速度仪上进行, 方法为光学解偏振法 (Depolarized Light Intensity Method, DLI)^[10]。将试样熔体在 205℃ 恒温 100 秒钟, 然后速冷到 125℃ 作等温结晶。

非等温结晶

在美国 Perkin-Elmer DSC-DELTA-7 型差示扫描量热仪上进行。先将试样加热至 210℃, 均温 5 分钟, 然后以 -10℃/min 的速率降温, 并记录热谱图。

偏光显微镜观察

用德国 PHMK VEB Wägetechnik 偏光显微镜观察。将夹于两块盖玻片之间的 LCP/PP 2/98 试样放在热台上熔融, 以两块盖玻片的相对滑移使芳香共聚酯熔体在聚丙烯基体中变形、取向并形成微纤。然后用偏光显微镜观察等温或降温过程中的晶体生长情况。

结果与讨论

1. LCP/PP 共混物的结晶动力学

(1) 等温结晶:

聚合物试样的等温结晶动力学可用 Avrami 方程解析, 有

$$x_t/x_\infty = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

式中, x_t 是 t 时刻的结晶相重量分数, 即 t 时刻的结晶度, x_∞ 是结晶过程終了时的结晶度, t 为时间, K 为结晶速度常数, n 为与成核及生长机理有关的 Avrami 指数。用光学解偏振法相应地有

$$x_t/x_\infty = (I_0 - I_t)/(I_0 - I_\infty) \quad (2)$$

式中, I_0 , I_t 和 I_∞ 分别表示结晶开始、结晶到 t 时刻和结晶終了时的解偏振光强度。取结晶过程进行到一半所需时间的倒数 ($1/t_{1/2}$) 作为表征聚合物结晶速率的参数。

对不同配比的 LCP/PP 共混合物试样, 在 125℃ 等温结晶得到表 1 的结晶半时间 $t_{1/2}$ 。以不同配比的 LCP/PP 试样的 $\lg \left[\ln \left(\frac{I_\infty - I_0}{I_\infty - I_t} \right) \right]$ 对 $\lg t$ 作图得到图 1 的一组直线。直线的斜率为 Avrami 指数 n , 也列于表 1。从表 1 的数据可以看到, 除了 LCP/PP 0.2/99.8 以外, 其它 LCP/PP 共混物的 $t_{1/2}$ 均比纯 PP (即 LCP/PP 0/100) 的短; LCP/PP 2/98 的 $t_{1/2}$ 最短。表明 LCP 的加入提高了 PP 的结晶速率, 而在 LCP/PP 2/98 试样中, LCP 的结晶诱导作用最明显。

用 DSC 也得到相同的规律。图 2 是 LCP/PP 试样在 125℃ 等温结晶的热谱图。可以看到, 纯 PP 的曲线有一个低而宽的放热峰, 整个过程延续 15 分钟之久。而所有含 LCP

表 1 LCP/PP 试样在 125°C 等温结晶的结晶半时间 ($t_{1/2}$) 和 Avrami 指数 n
(用光学解偏振法测得)

LCP/PP (wt%)	0/100	0.2/99.8	1/99	2/98	5/95	10/90	20/80
$t_{1/2}(s)$	405	407	168	150	208	193	244
n	3.40	3.93	5.08	5.11	4.89	4.04	3.94

的共混物试样的放热峰比纯 PP 的出现得早, 峰形高而窄, 结晶过程在 5 分钟甚至 3 分钟内即已完成。同时, 峰形随 LCP 含量的增加先是顺次变窄, 到 2% 以上又逐渐增宽;

峰高也是由低变高, 到 LCP 2% 以上又渐次变低。取峰尖处的时间 t_{max} 对 LCP 含量作图, 得到图 3 的规律。对 DSC 等温结晶谱图作动力学处理得到图 4 的一组直线, 从直线的斜率和截距可以计算出 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 K (表 2)。这些数据清楚地表明, LCP 的加入加快了 PP 的结晶速率; 在 LCP/PP 2/98 中 LCP 的结晶诱导、促进作用最明显, K 值比纯 PP 的高一个数量级; 在 LCP/PP 共混体系中, 结晶速率与 LCP 含量的关系不是单调递增的, 而是有一个最大的峰值。

热致液晶性芳香共聚酯对聚丙烯等温结晶强烈的诱导促进作用来源于 LCP 的异相成核作用。Joseph 等人^[12]在 LCP/

PET 共混体系中发现了 LCP 对 PET 结晶的成核作用。Sharma 等人^[12]在 LCP (Vectra A900)/PET 共混体系中观察到 LCP 对 PET 结晶的成核作用, 并指出这一效果可能在

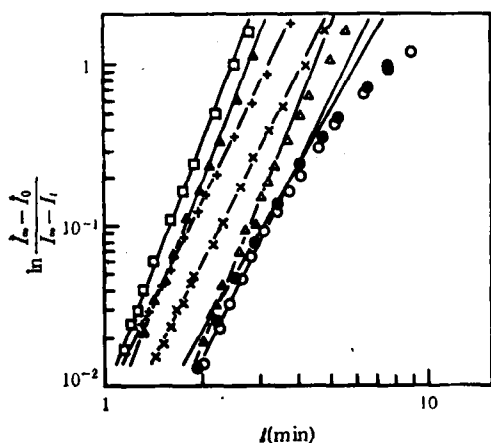


图 1 LCP/PP 试样在 125°C 等温结晶的

$$\ln\left(\frac{I_{\infty}-I_t}{I_{\infty}-I_0}\right) \sim t \text{ 图}$$

用光学解偏振法测得。试样组成 LCP/PP (wt%):
(●) 0/100, (○) 0.2/99.8, (▲) 1/99, (□) 2/98,
(△) 5/95, (+) 10/90 和 (×) 20/80

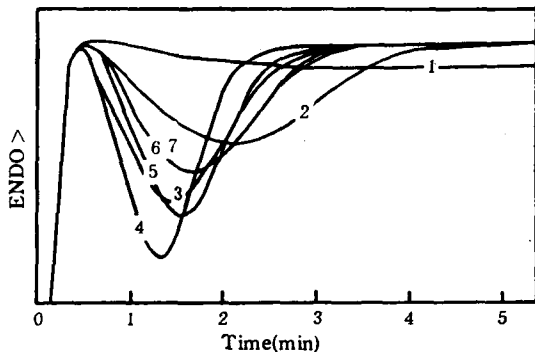


图 2 LCP/PP 试样在 125°C 等温结晶的 DSC 曲线

试样组成: LCP/PP (wt%): (1) 0/100, (2) 0.5/99.5, (3) 1/99, (4) 2/98,
(5) 5/95, (6) 10/90 和 (7) 20/80

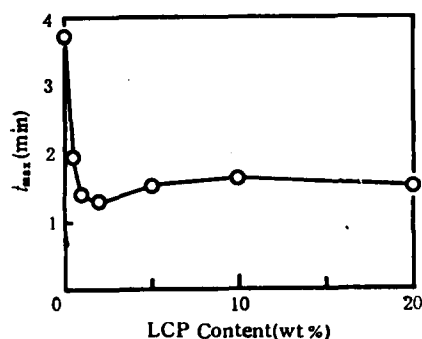


图3 LCP/PP 试样 125°C 等温结晶
峰值时间 $t_{\max}$ 随 LCP 含量的变化

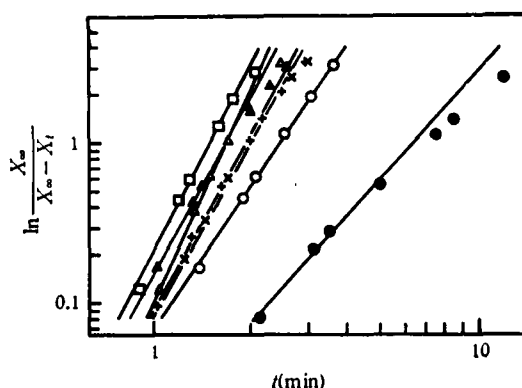


图4 LCP/PP 试样在 125°C 等温结晶的

$$\ln \frac{X_{\infty} - X_t}{X_{\infty} - X_i} \sim t \text{ 图}$$

用 DSC 法测得。试样组成 LCP/PP (wt %): (●) 0/100, (○) 0.5/99.5, (▲) 1/99, (□) 2/98, (△) 5/95, (+) 10/90 和 (×) 20/80

表2 LCP/PP 试样在 125°C 等温结晶的 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 K
(用 DSC 法测得)

LCP/PP (wt.%)	0/100	0.5/99.5	1/99	2/98	5/95	10/90	20/80
n	2.25	2.97	3.67	3.80	4.36	3.71	3.70
K	1.585×10^{-2}	6.918×10^{-2}	1.513×10^{-1}	2.138×10^{-1}	1.023×10^{-1}	8.913×10^{-2}	8.318×10^{-2}

LCP 含量为 0—5% 的范围内达到最大值。Bhattacharya 等人^[13]从 LCP (Eastman Kodak 产品)与 PET 共混体系中也得出 LCP 对 PET 的结晶起了成核剂的作用,大为提高了共混物的结晶速率。本文的结果与这些工作的结果同样反映出液晶聚合物对结晶性聚合物结晶过程的成核与加速作用。

从 DSC 等温结晶的热谱图计算得到,对于纯 PP 树脂,其熔融热为 99.51 卡/克;而对于 LCP 含量在 0.5—20% 之间的各共混物,其中 PP 的熔融热在 99.59—101.54 卡/克之间波动。这表明,在这一共混体系中虽然 LCP 对 PP 的结晶起了成核剂的作用,但 LCP 的加入与含量的增加对 PP 的结晶度没有明显的影响。这是与文献报道中 LCP 含量对 PET 结晶度的影响的不同之处^[11-13]。

对于同样的等温结晶过程,DLI 法和 DSC 法得到的 n 值有一致的变化规律(图 5)。 n 的最大值落在 LCP 含量为 3—5% 的范围内。 n 值反映的是聚合物结晶成核与生长的机理。LCP 的加入固然对 PP 的结晶有成核诱导作用,但随着 LCP 含量的增大,在 LCP 微区尺寸不变的情况下,LCP 微纤之间距离变小,PP 球晶的生长从自由生长变为受阻生长。LCP/PP 共混体系 n 值的变化是这些因素综合作用的结果。两种方法在 n 数值上的差异主要是由 DLI 法引入的。通过测定解偏振光强度来反映结晶过程,本来就有一定的复杂性^[10]。加上液晶聚合物会对光产生双折射,这样就在测量中附加上一份强度随液晶聚合

物含量变大而变大、随温度降低而变大的解偏振光。从而导致 $\lg \left[\ln \left(\frac{I_{\infty} - I_0}{I_{\infty} - I_t} \right) \right] \sim \lg t$ 图中直线斜率变大, n 值偏大。

(2) 非等温结晶

原位复合材料中的增强剂——热致液晶聚合物微纤, 以及材料最终的各向异性结构都是在挤塑、注塑加工过程中形成的。这整个过程的最后一段是从熔体降温的过程, 对材料的结构、形态、性能起着重要的作用。因此, 对含液晶聚合物的共混物试样的非等温结晶过程加以研究更具有实际意义。用 DSC 法测试 LCP/PP 试样在 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率下的热谱图, 得到图 6 的结果。可以看到, 不同 LCP 含量的 LCP/PP 试样的起始结晶温度和最快结晶温度均比纯 PP 的高, 也就是试样开始结晶所需的过冷度比纯 PP 所需的小。这两个特征温度提高的幅度是从 LCP 含量 0.5% 的 2.9°C 和 2.2°C , 增大到 5% 的 5.1°C 和 4.9°C , 然后又降到 20% 的 4.2°C 和 3.6°C 。这些数据与等温结晶的结果有相同的规律, 即 LCP 的加入诱导了 PP 的结晶, 加快了 PP 的结晶速率; 而在 LCP 含量为 5% 上下有一个最佳点, 这时 LCP/PP 体系的结晶速率最快。

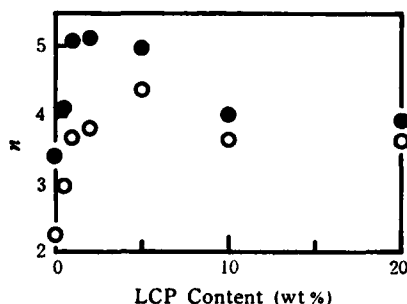


图5 LCP/PP 试样在 125°C 等温结晶过程中 Avrami 指数 n 随 LCP 含量的变化用 DSC 法(○)和光学解偏振法(●)测得

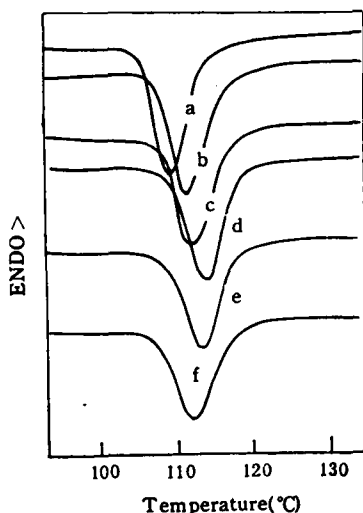


图6 LCP/PP 试样的 DSC 非等温结晶曲线。

试样组成 LCP/PP (wt%): (a) 0/100, (b) 0.5/99.5, (c) 2/98, (d) 5/95, (e) 10/90 和 (f) 20/80

2. LCP 微纤诱导的 PP 横穿晶

在用纤维增强的热塑性树脂基体的复合材料中, 结晶性聚合物基体受纤维的诱导作用会在纤维表面成核结晶。当异相成核达到足够高的程度, 便径向生长成为与纤维接触的横穿晶^[14-17]。这种横穿晶可有效地传递应力, 从而使体系的力学性能得到提高^[14,18]。在原位复合材料中, 热致液晶聚合物微纤能否诱导结晶性聚合物基体生成横穿晶呢?

将 LCP/PP 2/98 试样在 200°C 熔融并停留 3—40 分钟, 以上下两块盖玻片的相对滑移给共混物熔体一个剪切取向力, 接着以 $\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温, 同时用偏光显微镜观察整个结晶过程。在 PP 本体中还没有自发产生晶核时, 在 LCP 微纤表面已经有 PP 密

集地成核并结晶(图 7)。这些球晶成排地从 LCP 微纤表面沿径向生长,以致形成一个包覆 LCP 微纤的壳。PP 球晶的半径可长到 LCP 微纤直径的七倍,约 $85\mu\text{m}$ 。

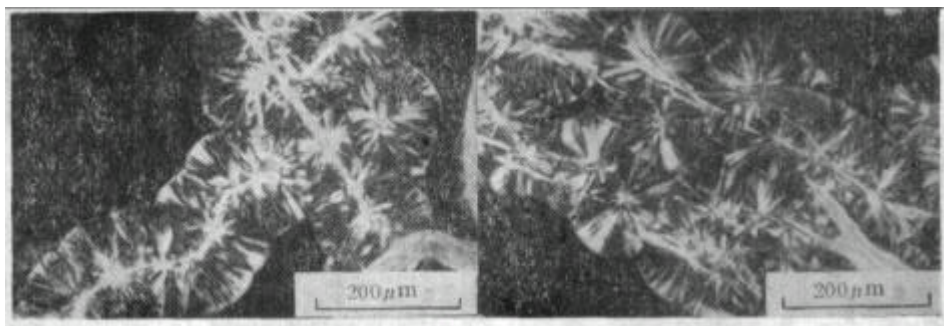


图 7 聚丙烯在热致液晶性芳香共聚酯表面的横穿结晶。

试样在 200°C 熔融状态保持 40 分钟,然后以 $6^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率冷却

LCP 微纤诱导 PP 生成横穿晶的现象同碳纤维诱导 PP 生成横穿晶的现象相象。李东明等人^[49]对碳纤维诱导 PP 结晶的研究表明,碳纤维表面对 PP 的结晶有成核作用,且晶核密度较高,使结晶生长为横穿晶。碳纤维促进 PP 结晶表现在,在非等温结晶过程中使特征结晶温度升高,在等温结晶过程中使结晶时间缩短;碳纤维使 PP 成核速率增加而使总结晶速率增加。这两个现象都是 PP 结晶的异相成核并生长成为横穿晶。两者的不同之处在于,碳纤维是自始至终都存在于熔体中的,而 LCP/PP 共混物中的 LCP 微纤是 LCP 熔体小滴受盖玻片有限的剪切取向作用变形后形成的微纤。碳纤维对半结晶性聚合物结晶的诱导作用与碳纤维表面石墨微晶的大小、取向等因素有关,表现为诱发基体聚合物形成横穿晶的能力不同^[50]。与它相比,在 PP 熔体中就地形成的 LCP 微纤即使有晶体结构,也绝不会有如同碳纤维那样完善的表面石墨晶体结构,其诱导能力自然不如碳纤维的强,表现为在纤维或微纤表面相邻两个球晶晶核间的距离不同,球晶的大小也不同。在碳纤维表面 PP 形成晶核密度很高的横穿晶,像一层薄而致密的壳包覆在碳纤维外面^[49]。

本工作也用 Kevlar 纤维与 PP 熔体共混,用偏光显微镜观察它对 PP 结晶的诱导成核作用。在与 LCP/PP 共混体系同样的熔融、冷却结晶条件下, Kevlar 纤维表面 PP 球晶密度较 LCP 微纤表面的高,在后者表面 PP 球晶的尺寸较小,形成一个较为致密的包覆 Kevlar 纤维的壳(图 8b)。这也是纤维表面对结晶性基体树脂的异相成核现象,同样诱导了基体树脂横穿晶的形成。Kumamaru 等人^[46]研究了尼龙 6 在 Kevlar 纤维表面从熔体结晶的现象,考虑了两界面处的氢键作用方向对尼龙 6 晶轴方向的影响,分析了在 Kevlar 纤维表面尼龙 6 横穿晶的织构形态。本文的工作使用的是非极性的树脂基体 PP,然而 Kevlar 纤维对 PP 和尼龙 6 的结晶都具有诱导作用。至于 LCP 微纤和 Kevlar 纤维在诱导 PP 结晶形成横穿晶的区别在于,PP 球晶的密度和尺寸。造成差别的原因在于,这儿的 LCP 微纤是由盖玻片之间的相对滑移形成的,受到的剪切速率在 10^3s^{-1} 数量级,形成微纤的长径比小,纤维结构发展不完善。而 Kevlar 纤维的表层是由结晶程

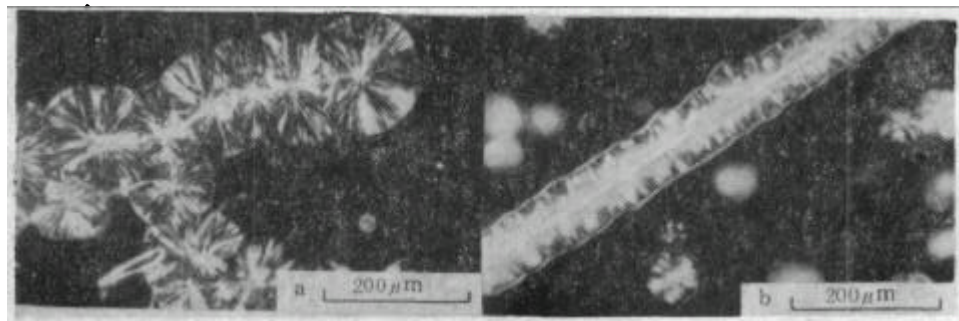


图8 聚丙烯在热致液晶性芳香共聚酯微纤(a)和 Kevlar 纤维(b)表面的横穿结晶(条件同图7)

度高的刚性分子链沿纤维轴向排列而成。因此, LCP 微纤对 PP 结晶的诱导能力不如 Kevlar 纤维的, 致使在微纤表面 PP 球晶密度低, 而球晶的直径大。

虽然本工作所用熔点较低的热致液晶性芳香共聚酯的硬链段分数较低、分子量也较低, 但它在 PP 熔体中原位形成的微纤已经导致了 PP 横穿晶的形成。横穿晶在基体与起增强作用的微纤之间形成一个粘接良好、模量介于两者之间的界面层, 有助于应力的传递, 使复合材料的力学性能得到明显提高; 而微纤诱导、促进的横穿晶又将阻止热致液晶聚合物微纤的回缩与解取向, 使在加工过程中形成的各向异性结构更快地保持下来。这都是将热致液晶聚合物与热塑性聚合物共混制备原位复合材料时所需要的。

参 考 文 献

- [1] Ophir, Z., Ide, Y., *Polym. Eng. Sci.*, **1983**, 23, 792.
- [2] Siegmans, A., Dagan, A., Kenig, S., *Polymer*, **1985**, 26, 1325
- [3] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 410
- [4] Blizard, K. G., Baird, D. G., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 653
- [5] Weiss, R. A., Huh, W., Nicolais, L., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, 27, 684
- [6] Isayev, A. I., Modic, M., *Polym. Compos.*, **1987**, 8, 158
- [7] Bassett, B. R., Yee, A. F., *Polym. Compos.*, **1990**, 11, 10
- [8] Baird, D. G., Ramanathan, R., *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 6, Multiphase Macromolecular Systems, Ed. Culbertson, B. M., Plenum Press, New York 1989
- [9] Fujiwara, K., Masuda, T., Takahashi, M., *Kobunshi Ronbunshu*, **1990**, 47, 973
- [10] 徐振森、陈寿羲, 高分子通讯, **1979**, (3), 129
- [11] Joseph, E. G., Wilkes, G. L., Baird, D. G., in *Polymer Liquid Crystals*, Blumstein, A., ed., Plenum Press, New York, **1984**, 197
- [12] Sharama, S. K., Tendolkar, A., Misra, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 157, 597
- [13] Bhattacharya, S. K., Tendolkar, A., Misra, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1987**, 153, 501
- [14] Cheng, F. S., Kardos, J. L., Tolbert, T. L., *SPE J.*, **1970**, 26(8), 62
- [15] Gray, D. G., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1974**, 12, 509
- [16] Kumamaru, F., Oono, T., Kajiyama, T., Takayanagi, M., *Polym. Compos.*, **1983**, 4, 141
- [17] Peacock, J. A., Fife, B., Crick, R. A., *Composite Interfaces*, Eds. Ishida, H., Koenig, L., North-Holland, New York, **1986**
- [18] Kardos, J. L., *J. Adh.*, **1973**, 5, 119
- [19] 李东明、王维、漆宗能, 高分子学报, **1989**, (3), 304
- [20] 曾汉民、孔柏岭, 高分子学报, **1989**, (1), 75

POLYPROPYLENE CRYSTALLIZATION INDUCED BY A THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTER

HE Jiasong, ZHANG Hongzhi, YUAN Qiang, LI Ge

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

ABSTRACT

By means of differential scanning calorimetry(DSC) and depolarized light intensity method(DLI), isothermal and non-isothermal crystallization of polyblends containing a thermotropic liquid crystalline copolyester and polypropylene has been investigated. It is shown that the crystallization of polypropylene is induced, nucleated and accelerated by this copolyester. The fastest crystallization rate is reached in the range of copolyester concentration between 2% and 5%. Polypropylene transcrystallines nucleate at the surface of liquid crystalline fibrils formed in-situ in polypropylene melt.

Key words Thermotropic liquid crystalline polymer, Polymer blends, Crystallization kinetics, Transcrystallization