

TLCP/GF 混杂增强聚醚砜酮复合材料的研究

王海连 廖功雄 蹇锡高 王 燕 郑 亮

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

摘要 用热致性液晶聚合物(TLCP)和玻璃纤维(GF)对二氮杂萘酮联苯结构聚醚砜酮(PPEsk)进行混杂增强改性,用双螺杆挤出机通过熔融共混的方式制备了改性 PPEsk 复合材料。研究了 PPEsk/TLCP、PPEsk/TLCP/GF 复合材料的加工性能和力学性能,并对复合材料的拉伸断面形貌进行观察。结果表明,随着 TLCP 用量的增加,熔体的粘度逐渐降低,加工流动性得到改善;TLCP/GF 的混杂增强使 PPEsk 复合材料的拉伸强度得到一定提高,冲击强度有所降低;TLCP 用量小于 10 份时,TLCP 以球状粒子或棒状形式存在,当 TLCP 用量为 20 份时,TLCP 在材料中形成直径为亚微米数量级的高长径比微纤。

关键词 二氮杂萘酮 聚醚砜酮 热致性液晶聚合物 复合材料

二氮杂萘酮联苯结构聚醚砜酮(PPEsk)是 20 世纪 90 年代我国自行研制开发的一类具有耐高温、可溶解等特点的新型高性能聚合物,应用领域广泛。但由于其扭曲非共平面的结构特点和高的玻璃化转变温度(T_g),导致其具有很高的熔体粘度和熔融加工温度,很难通过普通的挤出和注塑成型工艺进行大规模生产。用传统的玻璃纤维(GF)增强 PPEsk 虽然可以得到高强度、高模量且耐热的聚合物基复合材料,但是 GF 的高含量将导致 PPEsk 的粘度提高,从而使其加工性能变差。耐高温热致性液晶聚合物(TLCP)具有相对较低的熔体粘度和加工温度,可明显改善共混体系的加工性能,且能在一定条件下形成微纤结构。但 TLCP 成纤受 TLCP 与基体之间的粘度比、加工条件及流动场参数的影响,且只有一定长径比的 TLCP 微纤才能起到增强效果^[1,2]。笔者用双螺杆挤出机通过熔融共混的方式制备 TLCP/GF 混杂增强 PPEsk 复合材料,并对其力学性能和形貌进行测试和观察。

1 实验部分

1.1 原材料

PPEsk: 砜酮比(S/K)为 1:1, $T_g = 284^\circ\text{C}$, 密度 1.35 g/cm^3 , 特性粘度 0.55 dL/g , 大连宝力摩新材料股份有限公司;

聚对羟基苯甲酸(PHB)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无规液晶共聚酯: PHB 与 PET 的质量比为 60:40, 熔点 190°C , 成都有机硅研究中心;

GF: 单丝直径 $13\text{ }\mu\text{m}$, 淄博光力士玻璃纤维股份有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: TSSJ-25/33 型, 化工部晨光化

工研究院塑料机械研究所;

高速混合机: SHR-5A 型, 张家港市通沙塑料机械有限公司;

万能材料试验机: AG-2000A 型, 日本岛津公司;

材料试验机: CHARYXCJ-4 型, 河北承德试验仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将 PPEsk、TLCP(PHB/PET 无规液晶共聚酯)干燥处理 8 h, 然后按配比称取 PPEsk、TLCP, 放入高速混合机中混合均匀, 再烘一段时间后进行挤出。挤出机料筒各段温度分别为 251°C 、 332°C 、 339°C 、 329°C 、 327°C 、 330°C 、 310°C 、 300°C , 螺杆转速 60 r/min 。在第 1 加料口加入 PPEsk、TLCP 及其它助剂的混合物, 在第 2 加料口加入 GF。将挤出料制成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

经液氮冷冻脆断的拉伸试样断面喷银处理后, 用 SEM 观察微观形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 TLCP 用量对复合材料加工性能的影响

TLCP 特殊的分子结构使其具有较低的熔体粘度, 在熔融共混 PPEsk、TLCP、GF 时, TLCP 受到加工流动场的作用, 在共混物熔体与挤出机机筒壁间形成液滴或微纤, 降低了熔体与机筒壁的摩擦^[3],

从而有利于熔体的流动。表 1 列出双螺杆挤出机挤出不同组成材料时所需要的电流。

表 1 双螺杆挤出机挤出不同组成材料时所需要的电流 A

PPESK / TLCP				PPESK / TLCP / GF			
95 / 5	90 / 10	85 / 15	80 / 20	95 / 5 / 17.8	90 / 10 / 17.8	85 / 15 / 17.8	80 / 20 / 17.8
4.8	4.7	4.5	4.5	5.7	5.3	5.0	4.8

从表 1 可以看出, TLCP 用量为 5 份时, 加入 GF 后挤出机的电流由 4.8 A 增加到 5.7 A。但是随着 TLCP 用量的增加, 加入 GF 后引起的电流变化越来越小。其原因是 TLCP 降低了熔体的粘度, 减小了熔体与 GF 间的滑动摩擦, 从而有利于 GF 在流动方向上的取向。可见, TLCP 对改善加工流动性, 提高 GF 的添加量都是非常有利的。

2.2 TLCP 用量对复合材料力学性能的影响

图 1 为 TLCP 用量对 PPESK / TLCP、PPESK / TLCP / GF 复合材料拉伸强度的影响曲线。

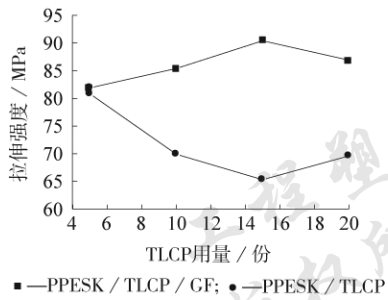


图 1 TLCP 用量对 PPESK / TLCP、PPESK / TLCP / GF 复合材料拉伸强度的影响

从图 1 可以看出, PPESK / TLCP 复合材料的拉伸强度随 TLCP 用量的增加先降低后提高, 在 TLCP 用量为 15 份时出现最小值 65.3 MPa。这主要是因为 TLCP 用量低时, PPESK 与 TLCP 的粘度比很大且两者不相容, TLCP 在 PPESK 中分散不均匀, 两者界面间的粘结力较小, 拉伸强度降低; TLCP 用量达到 15 份后, 较小的 TLCP 颗粒在剪切作用下形成了一定形式的微纤结构, 使得复合材料的拉伸强度又有所提高。

从图 1 还可以看出, 随着 TLCP 用量的增加, PPESK / TLCP / GF 复合材料的拉伸强度呈先升后降的趋势, 在 TLCP 用量为 15 份时达到最大值 90.4 MPa。与 PPESK / TLCP 复合材料相比, PPESK / TLCP / GF 复合材料的拉伸性能提高很大。这是因为随着 TLCP 用量的增加, 复合材料的熔体粘度逐渐降低, 这样不仅能减少 GF 的断裂, 也更有利于 GF 的取向和 TLCP 微纤的“原位”生成^[4,5]; GF 是载荷

的主要承担者, 同时体系中大量的 TLCP 微纤阻碍了微裂纹的扩散, 从而使材料表现出优异的力学性能。

图 2 为 TLCP 用量对 PPESK / TLCP、PPESK / TLCP / GF 复合材料冲击强度的影响曲线。

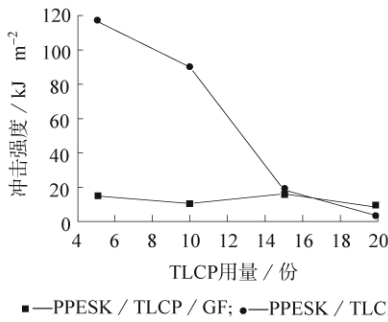


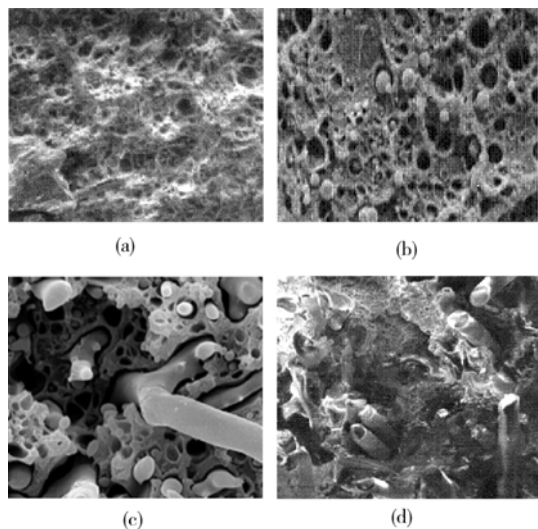
图 2 TLCP 用量对 PPESK / TLCP、PPESK / TLCP / GF 复合材料冲击强度的影响

从图 2 可以看出, 随着 TLCP 用量的增加, PPESK / TLCP 复合材料的冲击强度呈降低趋势, 当 TLCP 用量为 20 份时降到 3.4 kJ / m²。这主要是因为当 TLCP 用量较少时, TLCP 以球状粒子或棒状形式存在, 分散均匀, 不易发生团聚, 可减少应力集中点, 但由于两相不相容且界面之间的粘结力较差, 所以导致材料的冲击强度降低。随着 TLCP 用量的增加, 虽有大量 TLCP 微纤形成, 可是材料的冲击强度依然降低。其原因是 TLCP 本身是高度取向的材料, 强度高、脆性大且长径比分布不均匀, TLCP 微纤和 PPESK 的界面粘结力较差, 不能有效地吸收能量和阻止裂纹的扩展。

从图 2 还可以看出, 在 PPESK / TLCP 的基础上加入 GF, 材料的冲击强度迅速降低。TLCP 用量为 5 份时, 材料的冲击强度由不含 GF 时的 117.0 kJ / m² 降到含 GF 时的 15.1 kJ / m²。这是因为 GF 的加入使复合材料的缺陷增多, 从而导致体系的应力集中点增加; 另一方面, 当受到外力冲击时裂纹沿着 GF 迅速扩大, 所以材料的冲击强度进一步降低。

2.3 复合材料的微观形貌

图 3 为 PPESK / TLCP、PPESK / TLCP / GF 复合材料的 SEM 照片。由图 3 可以看出, 当 TLCP 用量小于 10 份时, 有大量的空洞存在。这说明 TLCP 主要是以球状粒子或棒状的形式存在, 且分布较均匀, 没有微纤形成; 当 TLCP 用量为 20 份时, TLCP 在材料中形成直径为亚微米数量级的高长径比微纤, 所以此时拉伸强度开始提高, 但微纤直径大小不一, 部分微纤的长径比较大。从图 3c 还可以看出 TLCP 微



a—PPSK/TLCP(95/5); b—PPSK/TLCP(90/10);
c—PPSK/TLCP(80/20); d—PPSK/TLCP/GF(95/5/17.8)
图3 PPSK/TLCP、PPSK/TLCP/GF复合材料的SEM照片
(a~c放大1000倍, d放大500倍)

纤维属于脆性断裂,证实了TLCP的脆性很大,不能有效地吸收能量和阻止裂纹的扩展;微纤表面光滑说明了TLCP与PPESK是不相容的,两者间的界面粘结力较小,从而使得材料的综合力学性能降低。

比较图3a、图3d可以看出,在PPESK/TLCP的基础上加入GF后,大部分GF以拉伸取向形式存

在,在材料受到外力时起承载作用。但是由于熔体的粘度较大,GF分散不均匀,并且由于没有采用偶联剂进行表面处理,所以GF表面光滑,与树脂基体之间的界面粘结力较差。从图3d还可以看出,复合材料呈层状结构,不够致密,GF的接点较多,所以受到冲击时材料容易遭到破坏。

3 结论

(1) TLCP可以明显改善PPESK的加工性能。

(2) GF和TLCP的混杂增强使PPESK的拉伸强度得到一定提高,冲击强度降低。

(3) 当TLCP用量小于10份时,TLCP以球状粒子或棒状形式存在;当TLCP用量为20份时,TLCP在材料中形成直径为亚微米数量级的高长径比微纤。

参考文献

- 何嘉松. 原位复合材料到原位混杂复合材料. 高分子通报, 1997(4): 197
- Carbor K. In situ composites: Blend of isotropic polymers and thermotropic liquid crystalline polymer. Polym Eng Sci, 1987, 6(6): 410
- 何嘉松. 原位混杂复合材料. 工程塑料应用, 2000, 28(2): 40
- 官建国, 马荟如, 段华军. 用TLCP高分子微纤自增强的原位复合材料. 复合材料学报, 2002, 19(5): 7
- 杜新宇, 张世海, 刘德山, 等. 热致液晶共聚酯原位复合材料相容性的研究. 复合材料学报, 1999, 16(3): 34

STUDY ON TLCP/GF/PPESK COMPOSITES

Wang Hailian, Liao Gongxiong, Jian Xigao, Wang Yan, Zheng Liang

(Department of Polymer Science and Materials, Institute of Chemical Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

ABSTRACT Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)/thermal liquid crystal polyester/glass fiber in-situ hybrid composites with different compositions were prepared with a twin screw extruder by melting crossblend mode. Their processing, mechanical properties and morphology were studied. The results showed that the melting viscosities decreased gradually and the mechanical properties descended with TLCP contents increasing, however, at TLCP content 20% tensile strength improved because some in-situ fibres were formed. With the addition of GF, the tensile strength of the composites showed great increases, but the impact strength declined.

KEYWORDS phthalazinone, poly(ether sulfone ketone), thermal liquid crystal polymer, composite

汽车塑料需求增长态势还将维持5年

据市场研究公司最新发布的报告称,过去10年中国汽车塑料需求呈较快速增长,预计未来5年中国汽车塑料生产和需求还将保持较高增幅。随着经济的不断发展,中国汽车工业的飞速壮大激活了汽车塑料的需求不断增长。自1990年以来,中国汽车塑料消费量每年平均增速达24.7%,预计未来5年中国需求还将以每年15.4%的速度继续增长,到2009年需求量将达到141.4万t。据统计,1994~2004年中国汽车塑料需求平均每年增幅高达27.8%。最近几年,由于国内汽车生产能力的不断扩大,国内产量也连续快速增长,2004年国内产量达到22万t,预计2009年国内产量将达

到50万t,每年平均增速为18%。由于国内产量仍然不能满足需求的快速增加,今后几年中国还将大量进口汽车塑料,2004年中国汽车塑料进口量为48万t,预计2009年中国进口量将达到95万t。目前中国各类汽车塑料生产厂有1100多家,大多数规模较小,年产量仅有几千吨,中国政府正着手进行汽车塑料生产行业的重组。

(石化)

聚碳酸酯基片可应用于有机光发射二极管

美国GE公司日前推出了一种可用于柔性有机光发射二极管(OLED)的聚碳酸酯薄膜基片。该耐高温和高度透明的聚碳酸酯薄膜基片可经受OLED生产过程中遇到的热量,替代过去OLED中所用的玻璃基片。

(钱伯章)