

热致性液晶聚合物与热塑性塑料原位复合材料的研究进展

汪菊英 周彦豪 张兴华 蒲 侠

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510643)

摘要 综述了近几年来热致性液晶聚合物(TLCP)与热塑性塑料(TP)如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚砜、聚醚砜等在原位复合方面的进展,以及 TLCP 对 TP 的熔融与结晶行为、粘度、形态结构及力学性能等方面的影响。

关键词 热致性液晶聚合物 原位复合材料 热塑性塑料 共混改性

热致性液晶聚合物(TLCP)是由于加热破坏了高分子链段结晶结构并使非晶结构进入熔融状态呈某种有序排列而出现液晶态^[1]。它是一种新型的高性能高分子材料,其特点是模量高、强度高,在液晶态下呈现出特有的易流动性,优良的热稳定性和尺寸稳定性、耐化学药品性和耐候性,出色的耐溶剂性,较低的线胀系数和密度等优良的综合性能^[2]。制备 TLCP 的主要方法是高分子链与低分子液晶的化学键合,低分子液晶既可引入大分子主链也可引入侧链^[3]。按液晶基元连接高分子链的情况,可将液晶聚合物分为主链型、侧链型和复合型三种^[4]。为了扩大 TLCP 的应用领域,克服 TLCP 价格昂贵的缺点,近年来人们把注意力较多地转向了利用 TLCP 来改性其它热塑性塑料(TP),或与其它聚合物共混制作聚合物合金。由于 TLCP 分子结构的刚直性,在加工过程中可自发地沿流动方向取向,产生明显的剪切变稀行为和自增强效果,从而形成原位复合材料^[5]。与传统的纤维(如玻璃纤维、碳纤维)增强相比,用 TLCP 改性可降低 TP 的熔体粘度,使加工流动性能得到改善,降低加工成型能耗,提高加工的经济性。同时原位复合材料还有许多潜在的优点,如加工选择的范围广、改善外观、能重复使用等^[6]。因此,含 TLCP 的复合材料愈来愈受到人们的重视。

笔者就近年来 TLCP 与几种 TP 如聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、尼龙(PA)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PESU)在原位复合方面的研究进展,以及这类原位复合材料的加工流动性、相容性和力学性能等作一综述。

1 TLCP 与 PC 共混

PC 是一种高性能的热塑性工程塑料,目前已被广泛应用于机械、电子、电器、医疗、汽车等许多领域。但以往的研究发现,由于 PC 的熔体粘度高,导致制品内应力较大、易开裂、加工有一定困难^[7]。另外,PC 的耐热性、强度和模量较 PSU、PA 等低,也需进一步进行增强改性。利用 TLCP 与 PC 共混改性,可以在改善 PC 加工性能的同时提高其力学性能。

陈建定等^[8]采用可熔融共混加工的全芳族热致性液晶聚酯(BP-LCP、BPM-LCP)与 PC 基体进行原位复合。研究发现, BP-LCP 与 PC 必须在较高的温度下混合才能流动,复合材料的表观粘度随剪切速率的增加而降低,即剪切变稀;

BPM-LCP 与 PC 体系也出现剪切变稀现象。LCP 的含量对复合材料的粘度影响很大,在 LCP 含量为 40% 时粘度出现最小值; LCP 含量进一步增加时,更有利于微纤的形成,在微纤形成过程中因 LCP 内聚力的作用使 LCP 分子产生迁移运动,导致体系中分子重排和调整,粘度又回升。从复合材料的扫描电子显微镜(SEM)照片发现,两种 LCP 与 PC 的相容性均不好,以 BP-LCP 更为明显,可观察到 BP-LCP 在基体 PC 中的成纤现象,但微纤含量不高, BMP-LCP 与 PC 共混未见有微纤形成。

张秋禹等^[9]用一种半芳族 TLCPA2 与 PC 共混,在小型单螺杆挤出机上挤出。研究发现, PC/TLCPA2 共混体系不相容, TLCPA2 只引起 PC 相的玻璃化转变温度(T_g)发生很小的变化; PC/TLCPA2 共混体系的表观粘度较 PC 或 TLCPA2 单相体系的表观粘度要低(含 5% TLCPA2 的体系在高剪切速率区表观粘度与 PC 体系交迭),表明 TLCPA2 是 PC 的一种非常好的加工助剂。当 TLCPA2 用量低于 10% 时, TLCPA2 对 PC 基体起到明显的增强作用,而当 TLCPA2 含量增至 20% 时,共混体系的拉伸强度和弯曲强度降低,呈明显的皮-芯形态。针对原位复合材料两相的不相容性,他们以少量环氧类低聚物对半芳族 TLCPA1 与 PC 的原位复合材料进行了增容处理^[10]。研究发现,带有环氧基团的反应性低聚物加入到 PC/TLCPA1 原位复合材料后,使 PC 相的 T_g 向低温方向偏移, TLCPA1 在基体中分散均匀, TLCPA1 含量为 20% 的原位复合材料力学性能得到一定程度的提高,表明这些低聚物不同程度地改进了原位复合材料两相的相容性。

T. T. Hsieh 等^[11]用由对羟基苯酸和 2-羟基-6-萘酸合成的液晶聚酯与 PC 进行共混。该体系的两相是不相容的,但因液晶聚酯和 PC 之间存在一定的酯交换反应,所以当液晶聚酯含量较高(大于 30%)时就会变为部分相容的体系。同时还发现 PC 相的 T_g 提高,这主要是由于酯交换反应使得 PC 中引入了刚性很大的液晶聚酯的链段,增加了 PC 链的刚性所致。

A. I. Isayev 等^[12]用 LCP-2000(30% 6-氧-2-萘基, 70% 对氧化苯甲酰)与 PC 共混。研究发现,当 LCP-2000 含量

低于 10% 时,可以观察到明显的微纤形成, LCP-2000 含量大于 25% 时以球状微区存在 PC 基体中;共混体系在 25℃ 时的弹性模量与 LCP-2000 含量的关系存在局部最大值和最小值。LCP-2000 的加入使复合材料的脆性增加,含 50% LCP-2000 的共混体系很脆,以至于无法进行测试;但 LCP-2000 含量为 10% 时,共混体系的拉伸性能优于 PC。测试结果表明, LCP-2000 含量对 T_g 的影响较小,共混体系相容性很差。

M. R. Nobile 等^[13]研究了质量比为 40/60 的 PET/对羟基苯甲酸(PET/60PHB)液晶共聚酯与 PC 的共混体系,发现当前者含量低时,流动曲线形状与 PC 类似,而当 PC 含量较低时,则与 PET/60PHB 类似。

J. H. Chang 等^[14]用含有烷侧基的液晶共聚酯(由溴代对苯二甲酸和己基对苯二酚聚合得到)与 PC 进行溶液共混。研究发现,该体系为不相容体系;液晶共聚酯的加入使体系的耐热性有所降低,当液晶共聚酯的含量为 20% 时,共混体系的起始分解温度为 424℃(纯 PC 的起始分解温度为 485℃);当液晶共聚酯含量为 0~20% 时,共混体系的力学性能明显提高,液晶共聚酯含量为 10% 时其力学性能最好,拉伸强度达 120 MPa,拉伸弹性模量达 1.93 GPa。

李白千等^[15]用自制的热致液晶性纤维素芳族酯(AEC)与 PC 进行了原位复合的研究。复合材料的拉伸弹性模量、弯曲弹性模量及强度均随 AEC 用量增加而增大,拉伸强度在 AEC 含量为 10% 时达到最大值;复合材料力学性能的变化与其中 AEC 液晶微纤的数量和形态密切相关。

在热力学上,刚性分子和柔性分子很难相容,所以对聚酯型 TLCP 与 PC 而言,简单的二元共混很难达到好的相容性。利用嵌段或接枝共聚物作为增容剂是相容化技术的一种重要手段。加入含有液晶链段的嵌段或接枝共聚物可以起到很好的增容作用。杜新宇等^[16]分别利用质量比为 40/60 的 PET/60PHB 液晶共聚酯与 PC 及液晶聚酯酰胺与 PC 的多嵌段共聚物作增容剂,研究了 PC 与 PET/60PHB 共混体系的性能与结构。结果表明,增容剂明显地改进了体系的相容性,有效地降低了 PC 的 T_g ,随着增容剂含量的增加,共混体系的力学性能如拉伸强度、拉伸弹性模量、冲击强度提高,且增容剂改进了共混体系中两相界面粘合性,微观 TLCP 粒子变小,两相界面模糊。

K. H. Wei 等^[17]以羟基苯甲酸与对苯二甲酸乙二醇酯(40/60)和 PC 的共聚物进行酯交换的产物作增容剂,研究了由对羟基苯甲酸和 2-羟基萘酸合成的液晶共聚酯(物质的量比为 27/73) Vectra A950 与 PC 的共混体系,结果显示加入少量(2%)的增容剂可以明显提高 PC/Vectra A950 共混体系的力学性能,使拉伸弹性模量提高 24%,拉伸强度提高 54%,但体系的冲击强度却有所下降。

2 TLCP 与 PET 共混

PET 因其结晶速度慢、成型性差、强度不高,在一定程度上影响其广泛使用。PET 常温注射模塑无法得到结晶完善

的制品^[7]。利用 TLCP 与 PET 共混改性,可以加速 PET 的结晶速度,得到结晶完善且力学性能优良的制品。

杨始堃等^[18]用自己合成的质量比为 40/60 的 PET/60PHB 液晶共聚酯对 PET 进行共混改性,发现 PET/60PHB 对 PET 有增塑和促进结晶的作用。

解孝林等^[19]利用溶解度参数预测热致液晶共聚酯酰胺(PEA)与 PET 共混物的相容性,发现 PEA/PET 共混物虽然在理论上是热力学相容体系,但因 PEA 的热致液晶性,从液晶有序相变为各向同性相存在热效应,致使理论预测与实验结果产生偏差,PEA/PET 共混物呈两相结构。当 PEA 含量低时,两相之间有一定的相容性,共混物熔体在剪切力作用下,液晶相形成取向微纤分散在 PET 基体中。

宗立明等^[20]将 PET 与液晶共聚酯 Vectra A950 挤出共混,经注射模塑制得试样。共混物试样 DSC 曲线上的冷结晶峰变小甚至消失,说明 Vectra A950 使 PET 的结晶行为有趋于完善的变化;在 290℃ 共混物熔体的表观粘度均小于两种纯组分的表观粘度;Vectra A950 在共混物中形成微纤,试样拉伸强度得到很大提高。

G. Flodberg 等^[21]用 PET 与两种不同牌号的 Vectra LCP 熔融共混。发现在大多数的模压成型制品中,LCP 在 PET 基体中以分散相的形式存在,且与基体有很好的粘结性;在 LCP 含量为 10%~30% 的吹塑成型制品中,纤维状和椭圆形的 LCP 粒子在基体中占主导的形态特征,空隙率很低;模压成型制品的渗透性与 Maxwell 方程一致,采用低熔点 LCP 时模压成型制品表现出比 Maxwell 方程假设更低的渗透性,特别在高 LCP 含量时;吹塑成型制品的渗透性数据范围很宽,含 30% 低熔点 LCP 的制品表现出比 PET 低 96% 的对氧的渗透性;模压成型制品在 LCP 含量为 1% 时就失去了透明性。

G. Werner 等^[22]用全芳族无定形聚酯型 TLCP 作为 PET 原位复合材料的增强成分。发现 TLCP 在 PET 中有成核作用。他们还通过熔融缩聚法用叔丁基对苯二酚或 6-乙酰氧基-2-萘酸(HNA)与非共轭 2,2'-二甲基联苯和对苯二甲酸合成了两种全芳族热致液晶聚酯,作为 PET 纤维中的原位增强成分。

周崇福等^[23]研究了 PET 与 PET/60PHB(含 60% 的 PHB)体系在加入少量扩链剂双(2-恶唑啉)(BOZ)的反应性共混条件下的 T_g 、冷结晶温度(T_{cc})、结晶温度(T_{mc})及熔点(T_m)等热性能的变化。结果表明,BOZ 对酯交换的促进作用使 T_g 升高;延长共混时间和提高共混温度可使 T_{cc} 升高、 T_{mc} 和 T_m 下降,颇受 BOZ 含量的影响。

3 TLCP 与 PA 共混

PA 是目前应用最广泛的一类工程塑料,它具有优良的力学强度,韧性好,耐应力开裂,耐磨性与耐腐蚀性好,成型加工性较好。但其缺点是吸水率高,尺寸稳定性和电性能不好,耐热性和低温冲击强度较差,因而不能满足一些要求耐环境应力及加工精度高的用途^[7]。为扩大 PA 的应用范围,

许多人尝试将 TLCP 与 PA 共混。

由于含端酰氯基团的热致性液晶共聚酯 HTH-10 分子链上含柔性基团,用 HTH-10 与 PA 共混可以降低 PA 的吸水性和干态下的冲击强度,提高弹性模量。王尚尔等^[24]采用溶液共混法制成了 PA1010/HTH-10 共混物,发现当 HTH-10 含量达到 30% 时共混物的结构与纯 HTH-10 相似;PA1010 的结晶度先是随 HTH-10 含量的增加而提高,然后又随之降低,其结晶温度(T_c)却随 HTH-10 含量增加而单调降低,共混物的熔融热焓(ΔH_m)在 HTH-10 含量为 30% 时与计算值有较为明显的差异,两组分之间存在一定的相互作用。同时发现在此共混体系中少量的 HTH-10 有利于 PA1010 的结晶。

Y. S. Boo 等^[25]采用熔融共混法研究了 HTH-10 与 PA66 的共混体系。当 HTH-10 的含量为 20% 时,拉伸弹性模量和强度增加,断裂伸长率基本不变;在拉伸流动过程中,HTH-10 在 PA66 基体中形成了微纤,在剪切流动条件下,形成球形或椭圆形粒子。他们认为拉伸弹性模量和强度增加是由于 HTH-10 与 PA66 相容性较好的缘故。

黄雪英等^[26]采用熔融共混法研究了乙基纤维素热致液晶(AEC)与 PA1010 的共混体系,发现共混体系中 PA1010 的形态结构有明显改变,其强度、模量都有提高,但断裂伸长率降低,拉伸强度稍有下降,在高剪切速率下,体系粘度大大降低,在 AEC 与 PA1010 配比为 15/85 时,对性能的改进尤为明显。

吴智华等^[27]研究了乙酰乙基纤维素热致液晶(ACE)与 PA6 共混体系的形态结构和力学性能。研究结果表明,ACE 与 PA6 形成了原位复合单丝,在一定条件下 ACE 对 PA6 有明显增强作用,ACE 的加入改变了 PA6 原来的晶型结构,对 PA6 的结晶度基本无影响,但会改变晶体的微区尺寸。

Pisharath 等^[28]制备了由橡胶增强的 PA66、短玻璃纤维和含不同组分的 TLCP 形成的共混物,研究了其热性能、形态结构和结晶行为。研究发现,随着 TLCP 的加入,共混物的结晶度下降,尤其在加入 5%~10% TLCP 时;TLCP 含量为 5% 时,共混物各组分间的相容性最好,随着 TLCP 含量的继续增加,其相容性变差;含 10% TLCP 的共混物表现出明显的非晶特性。

Wang Huimin 等^[29]研究了 Vectra A950 与 PA 共混体系的流变性能。发现 Vectra A950 在 280℃ 粘度急剧下降,而 PA66 和 PA6 的粘度随温度上升下降缓慢,在高于 300℃ 时只出现轻微的变化;PA66 的粘度对温度的依赖性比 Vectra A950 更强;当温度高于 290℃ 时 Vectra A950 能在 PA66 中成纤,从而增强 PA66。

解孝林等^[30,31]利用毛细管流变仪研究了含 30% (物质的量分数) 对氨基苯甲酸(ABA)单元的 ABA30/PET 液晶共聚酯酰胺(简记为 LC30)对 PET/PA66 共混体系的增容作用。结果表明,LC30/PET/PA66 共混体系为一热力学不相容的多相体系,LC30 提高了 PET/PA66 的相容性,有效地改

善了共混体系的流变性能和形态结构,增强了 PET 链与 PA66 链间的相互作用,使共混体系的 T_m 降低,结晶度提高,流变行为由原来的负偏差行为转变为正偏差行为,当 PA66 含量为 90% 左右时,相互间作用力最大,正偏差最大,表观粘度达到最大值;加入 LC30 能使 PET/PA66 共混物的拉伸强度、冲击强度明显提高,当 LC30 含量为 2.5~5 份时,效果尤佳。他们用热致液晶共聚酯酰胺(LCPEA)作增容剂,将热致液晶共聚酯 Vectra A950 与 PA66 共混^[32],发现 LCPEA 是 Vectra A950/PA66 的有效增容剂;加入 LCPEA 后,共混物的硬度、拉伸强度和冲击强度都得以改善;但当 LCPEA 的加入量达到 10% 时,LCPEA 对共混物性能的增容作用消失。他们还制备了 Vectra A950/PA6/(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)三元共混物,采用注射成型法实现原位复合,研究了 SMAH 对 Vectra A950/PA6 共混体系的增容作用^[33~35]。结果表明,SMAH 提高了 Vectra A950/PA6 共混体系的熔体粘度;SMAH 与 Vectra A950 和 PA6 发生酯化、酰胺化反应,改善了 Vectra A950 与 PA6 间的相容性,使两相的 T_g 相互靠近,改善 Vectra A950 在 PA6 基体中的分散,增强了两相间的界面粘接;SMAH 的加入有利于 Vectra A950 在 PA6 基体中原位成纤,使 Vectra A950/PA6 共混体系的拉伸弹性模量、拉伸强度和冲击强度显著提高;SMAH 的加入能延长共混体系的裂纹引发时间、增加裂纹引发能和总冲击能,对共混体系起到增韧作用;但 SMAH 的含量存在一临界值。

Y. Seo 等^[36]以马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)作增容剂,研究了 LCPEA/PA66 共混体系。研究发现,当 PA66 的粘度小于 LCPEA 时,LCPEA 在剪切流动时会在基体中形成微纤;增容剂可显著增强两相界面粘结力,减小分散粒子尺寸;当加入适量的 PP-g-MAH 时,共混体系的力学性能有所增加。

M. Kurokawa 等^[37]用全芳族共聚酯 LCP 与 PA6 形成原位复合材料,将含 10%~30% LCP 的共混物在 260~290℃ 用双螺杆挤出机挤出加工成试样,发现控制 LCP 在 PA6 中成纤的关键是:控制熔体通过机头时 LCP 的应力松弛,最佳的熔体温度,最适当的 LCP 含量,加入少量的第三组分。用加入 2.5 份 2-官能化环氧树脂的 PA6/LCP (体积分数,30%) 共混物制成的齿轮为聚甲醛(POM)齿轮承载力的 2.2 倍。

4 TLCP 与 PSU 共混

PSU 具有优异的力学性能、抗蠕变性能及很好的耐高温性能,还有优良的电性能、耐化学药品性。但由于 PSU 类塑料大分子结构中存在大量的刚性链段,熔体粘度高,且表观粘度对温度敏感,流动温度高,故成型加工有一定困难^[7]。利用 TLCP 强度高、模量高、剪切粘度低等诸多优良特性,使其与 PSU 共混,可以降低共混体系的粘度,改善其加工性能,同时,TLCP 还可在流动场作用下取向成纤,对基体起到增强作用。

张秋禹等^[38]用毛细管流变仪对 PSU 与一种半芳族 TL-

CP 共混体系的流变特性进行了研究。发现 TLCP 的加入使 PSU 的表观粘度下降。加入仅 5% TLCP 的共混体系的粘度就比纯 PSU 下降了 1/3; 加入 30% TLCP 的共混体系的粘度与纯 TLCP 粘度相近。分析认为, 这种粘度的降低可能是由于少量 TLCP 起到了润滑剂的作用, PSU 与 TLCP 部分相容, 少量 TLCP 分子能穿插于 PSU 分子链间, 在流动场作用下, TLCP 易于取向并对 PSU 进行隔离, 在一定程度上削弱了 PSU 分子间的吸引力, PSU 变形时分子链间仍能相互滑移和旋转, 但分子间摩擦力较小, 从而使熔体粘度降低。同时发现, 在同样的剪切速率下, 共混体系对温度的敏感性比纯 PSU 要高, TLCP 含量多的共混体系对剪切速率十分敏感, 不论是纯 PSU 还是共混体系其剪切敏感性均随温度的升高而提高。

杨宏丽等^[39]用自制的四种全芳族 TLCP (BP-LCP、BPM-LCP、BPA-LCP、BPS-LCP) 与 PSU 熔融共混, 制备了一系列原位复合材料。结果显示, 四种液晶聚合物中, BP-LCP、BPS-LCP 在所用加工条件下能取向成纤, 且两种共混物试样断面上存在皮-核效应; BPM-LCP 和 BPA-LCP 未成纤, 均以球状存在于 PSU 中。这四种 TLCP 与 PSU 的相容性都差, 对 PSU 有增强作用, 但效果不明显。

施建良等^[40]合成了两种液晶共聚酯 (BP-LCP、BPM-LCP), 将高分子量和低分子量的共聚酯以不同的配比分别与 PSU 类共混制备原位复合材料。原位复合材料中微纤的形成不仅与液晶共聚酯的分子结构有关, 而且与加工流动方式也有关, 液晶性强的聚合物在基体中易形成微纤, LCP 含量多有利于形成微纤; 分子量不影响共聚酯本身的液晶性, 但影响原位复合材料中微纤结构的形成, 高分子量有助于微纤生成; 剪切作用是形成微纤的必要条件, 但非充分条件, 提高剪切力和拉伸力均有助于微纤的形成; BPM-LCP 与 PSU 的相容性优于 BP-LCP 体系, 但微纤结构劣于 BP-LCP 体系, 含量为 20% 的高分子量的 BP-LCP 的原位复合材料中, 微纤结构最为显著。

何嘉松等^[41]将一种含萘环的热致性液晶共聚酯与 PSU 熔融共混并挤出成型成试样。毛细管流变性测试表明, 这种 TLCP 与 PSU 共混物的熔体粘度低于纯 PSU, 且随 TLCP 含量增大, 粘度下降的程度也大, 体现出 TLCP 对 PSU 共混物熔体的润滑、降粘作用, TLCP 可使共混物熔体在较低剪切速率时的粘度甚至低于 TLCP 本身; 共混物受挤出成型的剪切作用, 形成了各向异性的 TLCP 微纤增强结构, 在 TLCP 含量低到 0.5% 时, 就有微纤形成。分析认为, 这与试验所用的 TLCP 分子量足够高有关; 共混物的拉伸强度和弹性模量提高, 而相应的断裂伸长率降低, 含 20% TLCP 的共混物试样的拉伸弹性模量为 PSU 的 2.5 倍。

张军等^[42]用马来酸酐接枝改性 PSU, 并以此增容 PSU/Vectra B950 体系, 研究了增容前后共混物的加工流变行为和界面性能。结果表明, 酸酐化 PSU 可增强 PSU 和 Vectra B950 间的界面作用, 引起共混物加工粘度的回升, 增容前后

共混物中的特殊相互作用增大; 在熔融加工过程中改性 PSU 和液晶聚合物组分之间存在一定的界面化学反应, 并生成了接枝共聚物, 共混物相容性的提高应归结于相间化学反应和物理作用共同作用的结果。

5 TLCP 与 PESU 共混

PESU 是一种高性能工程塑料, 具有良好的力学性能和耐热性, 但由于其分子链呈刚性, 熔体粘度较高, 不利于加工成型^[7]。近年来有人采用 TLCP 对其进行改性, 改善了 PESU 材料的加工性能, 提高了它的力学性能。

益小苏等^[43]将 Bayer 公司生产的挤出粒料 KU9231 TLCP 与 PESU 共混后, 通过注塑和双螺杆挤出共混来研究其原位增强特性。结果表明, 共混物的粘度比 TLCP 和 PESU 的要低, TLCP 的加入有效地改善了 PESU 的加工性能; 共混物中 TLCP 与 PESU 几乎不相容; PESU 及其共混物的粘度较高, 注塑性较差, 而比较适合于双螺杆共混挤出拉伸加工; TLCP 含量的增大使共混物熔体粘度下降, 拉伸强度提高, 脆性增大; 随着熔体拉伸比的增大, 共混物的强度大幅度提高, 达到了良好的原位增强效果。

S. G. James 等^[44]研究了 Vectra A950/PESU 共混体系。当 Vectra A950 含量小于 20% 时, 流动曲线形状与纯 PESU 相似, 表现为牛顿型; 而当 Vectra A950 含量达到 90% 时, 则表现出类似于纯 Vectra A950 的剪切变稀行为。

张海良等^[45]制备了 PESU/HTH-6 嵌段共聚物, 并将此嵌段共聚物加入到 PESU-PET/PHB 共混物中。观察发现, 没加 PESU/HTH-6 的共混物试样存在微小的宏观相分离, 加了 PESU/HTH-6 的共混物试样则看不到宏观的相分离。PE-SU/HTH-6 使 PESU-PET/PHB 共混物中与 PESU 相对应的 T_g 和 PET/PHB 相对应的 T_g 互相靠拢, 改善了两相的相容性, 增加了 PESU 与 PET/PHB 相之间的粘结强度。

6 展望

TLCP/TP 原位复合材料是很有发展前途的新型改性高分子材料。由于 TLCP 不仅具有优良的加工性能及优异的力学性能, 而且便于回收再利用, 同时促进纤维的原位形成, 大大缩短了生产时间, 提高了生产效率。目前需要解决的问题是如何改善 TLCP 与 TP 基体之间的相容性, 保证制品高的力学性能, 已有许多利用液晶高分子嵌段共聚物和离聚物来增加共混体系的相容性的报道, 但关于增容剂的用量还未见系统报道; 其次是如何控制加工过程的工艺条件, 以保证 TLCP 以微纤形式均匀地分散于 TP 基体中并形成高度取向的结构, 以获得综合性能优良的新产品, 值得进一步探讨。

随着增容技术的开发、加工工艺条件的改进及液晶价格的降低, TLCP/TP 原位复合材料的工业化生产将很快成为现实, 并应用到日常生活和航空、航天等要求高性能材料的领域。

参考文献

- 1 姜丽萍, 等. 华北工学院学报, 2000, 21(4): 328
- 2 Yan Qing, et al. Polymer Bulletin, 1995, 34: 441

- 3 杜秀荣. 塑料加工应用, 1993(2): 43
- 4 徐懋. 材料科学进展, 1990, 4(2): 143
- 5 Kiss G. Polymer Engineering and Science, 1987, 29(6): 410
- 6 Handlos A, et al. J Macromol Sci and Rew Macromol Chem Phy, 1995, 35(2): 183
- 7 许健南. 塑料材料. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- 8 陈建定, 等. 金山油化纤, 1995(2): 5
- 9 张秋禹, 等. 西北工业大学学报, 1999, 17(增刊): 74
- 10 张秋禹, 等. 宇航材料工艺, 2001(3): 23
- 11 Hsieh T T, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(10): 231
- 12 Isayev A I, et al. Polymer Composites, 1987, 8(3): 158
- 13 Nobile M R, et al. Polymer Engineering and Science, 1989, 29(4): 244
- 14 Chang J H, et al. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(9): 1564
- 15 李白千, 等. 四川联合大学学报(工程科学版), 1999, 3(2): 34
- 16 杜新宇, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 155
- 17 Wei K H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(12): 1527
- 18 杨始堃, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 73
- 19 解孝林, 等. 材料研究学报, 1997, 11(4): 402
- 20 宗立明, 等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(3): 87
- 21 Flodberg G, et al. International Journal of Polymeric Materials, 2001, 49(2): 157
- 22 Wemer G, et al. Polymer, 2001, 42(21): 8517, 8529
- 23 周崇福, 等. 塑胶工业, 2002(1): 30
- 24 王尚尔, 等. 高分子学报, 1995(3): 302
- 25 Boo Y S, et al. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(1): 13
- 26 黄雪英, 等. 高分子学报, 1995(6): 709
- 27 吴智华, 等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5): 50
- 28 Pisharath, et al. Journal of Polymer Science, 2003, 41(6): 549
- 29 Wang Huimin, et al. Polymer of Advanced Technologies, 2000, 11(4): 15
- 30 解孝林, 等. 高等学校化学学报, 1997, 18(9): 1551
- 31 解孝林, 等. 合成树脂与塑料, 1999, 16(4): 8
- 32 Xie X L, et al. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(2): 452
- 33 解孝林, 等. 材料研究学报, 2001, 15(3): 348
- 34 解孝林, 等. 材料研究学报, 2001, 15(5): 510
- 35 Tjong S C, et al. Polymer Science, 2000, 77(9): 1964
- 36 Seo Y, et al. Polymer, 1999, 40(16): 4483
- 37 Kurokawa M, et al. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(5): 872
- 38 张秋禹, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 76
- 39 杨宏丽, 等. 高分子学报, 1997(1): 38
- 40 施建良, 等. 复合材料学报, 1994, 11(4): 1
- 41 何嘉松, 等. 高分子学报, 1994(3): 342
- 42 张军, 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(8): 1419
- 43 益小苏, 等. 复合材料学报, 1995, 12(1): 6
- 44 James S G, et al. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, 1987, 153: 491
- 45 张海良, 等. 高分子学报, 1998(3): 364

RESEARCH PROGRESS OF IN-SITU COMPOSITES BASED ON THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS AND THERMOPLASTIC POLYMERS

Wang Juying, Zhou Yanhao, Zhang Xinghua, Pu Xia

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

ABSTRACT Recent progress of in-situ composites based on thermotropic liquid crystalline polymers(TLCP) and thermoplastic polymers(TP) such as PC, PET, PA, PSU, and PESU is summarized. Influences of the addition of TLCP on the melting and crystallization behavior, viscosity, morphologies, and mechanical properties are presented briefly.

KEYWORDS thermotropic liquid crystalline polymer, in-situ composite, thermoplastic polymer, blending modification

MC尼龙技术服务站



供应石墨填充MC尼龙产品

提供如下咨询服务项目

建厂技术咨询(可派人协助);

生产工艺配方咨询;

模具设计技术咨询(可派人协助);

MC尼龙抗磨、增韧、阻燃、抗静电等改性技术咨询;

MC尼龙着色工艺及有色MC尼龙的生产技术咨询;

◎ 一般咨询, 不收费。



联系地址: 广州华南师范大学产业楼309

联系人: 华南师范大学化学系 彭永元

电话: 020-85212562 020-85213938(传真)

邮编: 510631

手机: 13640333404

E-mail: p@senu.edu.cn