

文章编号: 1000-3851(2002)05-0007-07

用液晶高分子微纤自增强的原位复合材料

官建国, 马会茹, 段华军

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 刚性棒状的主链型热致液晶聚合物(TLCP)能自组织形成液晶畴, 具有各向异性和优异的物理性质。将其加入到热塑性聚合物(TP)中, 可明显改善体系的加工特性, 并能“原位”生成高长径比、高模量和高强度的微纤, 形成自增强的原位复合材料。本文作者简述了原位复合材料的加工流变学和微观结构形态; 详细讨论了 TLCP/TP 原位复合材料的化学组成、物理性质(特别是相容性), 和加工成型参数等因素对 TLCP 微纤的“原位”生成及其性能的影响; 重点阐述了 TLCP/TP 共混体系的增容技术。文中作者首次提出了在加工过程中引入电场协助微纤原位生成, 制备高性能原位复合材料的新概念。

关键词: 热致液晶高分子; 原位复合材料; 微纤; 微观复合材料; 相容性

中图分类号: TB332 文献标识码: A

6; @6AB COMPOSITES CONTAINING LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS AS SELF-REINFORCING COMPONENTS

GUAN Jian-guo, MA Hui-ru, DUAN Hua-jun

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Rigid rodlike molecular chains-thermotropic liquid crystalline polymers (TLCP), which would self-organize into domains, showed anisotropy and excellent physical properties. In situ composites containing fibrils with high aspect ratios, high strength and high modulus as self-reinforcing components were prepared via incorporation of TLCP into thermoplastic polymers (TP), which led to significantly improve the processability due to the reduction in viscosity. A brief review on the rheology and microstructure of in situ composites was given, and factors influencing TLCP fibrillation and mechanical properties, such as chemical and physical properties of components including compatibility between TLCP and TP, as well as processing parameters were presented in this paper with the related work available in the literature. The state-of-the-art compatibility technology for TLCP/TP blends was elucidated in detail. A new concept of preparation of high performance in situ composites involving fibrils formed with the aid of application of an electric field during the processing was put forward for the first time.

Key words: thermotropic liquid crystalline polymer; in situ composites; fibrils; microcomposites; compatibility

近年来, 随着人们对环保意识的提高, 短纤维(包括玻璃纤维、碳纤维等)增强热塑性聚合物在电子、汽车和航空航天等部门得到了广泛的应用。这是因为与增强热固性聚合物复合材料相比, 这类增强热塑性聚合物可用挤出或注射成型, 具有生产简便、

周期短、易回收等优点。但复合材料中高含量的短纤维在较大幅度地提高复合材料强度和模量的同时也极大地增加了熔体的粘度, 提高了加工时的能量消耗, 并增大对加工设备的磨损, 这些, 尤其是对先进工程塑料, 严重地恶化了复合材料的加工性能。还

有,在这类宏观纤维增强的复合材料中纤维与基体间较低的粘合力和相差较大的热膨胀系数^[1],也将降低材料的抗冲击性能,并成为材料破坏的关键。传统的短纤维增强复合材料的这些局限性促使人们寻求更先进的复合技术和复合材料体系。

液晶高分子原位复合材料(In-situ composite)是指主链型热致液晶聚合物(TLCP)与热塑性聚合物(TP)的共混物经熔融后在挤出或注射成型时,体系中的分散相 TLCP 在合适的应力作用下取向形成微纤(Fibrils)结构,并被有效地冻结或保存在 TP 基体中,从而形成的一种自增强的微观复合材料(Microcomposites)。它起源于对 TLCP/ TP 共混体系的流变性、微观结构和力学性能的研究。当时人们发现将少量的 TLCP 加入到 TP 中,能降低熔体粘度,使体系的粘度表现出负偏差行为(Negative deviation behavior)。即 TLCP 可作为热塑性树脂的加工助剂使用^[2],这对改善难加工的热塑性工程塑料如聚醚砜(PES)的加工特性很有益处^[3]。Kiss 注意到用 TLCP 不仅可改善加工性能,而且能以低廉的成本来提高柔性线团(Flexible-coil)聚合物的机械力学性能,得到 TLCP 自增强的原位复合材料^[4]。由于该种复合材料的增强相 TLCP 微纤是在加工过程中原位(或就地)形成的,其直径处于亚微米与纳米之间,远小于宏观纤维的直径;而且对理想的原位复合材料而言,其长径比可高达 400 甚至以上;还有,增强相和基体相的界面面积很大,因而我们容易理解:原位复合材料的出现不仅能充分发挥短纤维增强 TP 的优势,并避免它们的缺点,具有易加工、对设备磨损小,制备成本低等优势^[5],而且能为人们获得具有高模量、高强度、易加工的先进复合材料提供一条崭新的途径和方法。事实上,自从 Kiss 提出原位复合材料的概念以来,人们对用 TLCP 增强 TP 的微观复合材料的研究取得了引人注目的进展;特别是在近年,它作为一类新型的工程材料吸引了许多科学家和工程师们浓厚的研究和开发兴趣,并发展成为复合材料的一个重要研究方向^[6]。

本文作者简述了用 TLCP 作为增强剂的原位复合材料的加工流变学和微观结构形态;详细讨论了 TLCP/ TP 原位复合材料的化学组成、物理性质(特别是相容性),和加工成型参数等因素与 TLCP 微纤的“原位”生成及其性能的关系;重点阐述了

TLCP/ TP 共混体系的增容技术。

1 原位复合材料的加工流变学和微观结构形态

Han^[7] 在研究聚合物-聚合物两相系的流变学时,观察到体系中分散相的迁移强烈地依赖于分散相和连续相的粘度比($\hat{\eta}$)及其第一法向应力差系数比($\hat{\eta}_N$)。当 $\hat{\eta} < 1$ 且 $\hat{\eta}_N = 1$ 时,低粘度的组分将向高剪切速率的模壁处迁移;若 $W_e > 1.0$ [Weber 数 $W_e = (ZVx_d) / (2e)$, 其中: Z(Pa · s) 是连续相的粘度, $V(s^{-1})$ 是剪切速率, $x_d(\mu m)$ 是分散相的初始粒径, e 是表面张力], $\hat{\eta} > 1$ 且 $\hat{\eta}_N < 1$, 则分散相不但将向高剪切速率的模壁处迁移,而且还能在剪切流动中产生拉伸变形,形成微纤。这就是说,在挤出或注射加工成型过程中,对大多数 TLCP/ TP 共混体系而言,只要 $W_e > 1.0$,就能满足迁移和成纤的条件。TLCP 微纤的形成将明显提高两相间的界面面积,而这将有助于提高界面滑移的产生。因此,TLCP/ TP 共混物体系在加工时的粘度一般表现出负偏差行为,即粘度的对数值小于组分的对数加和值;若改变组分的相对含量,其粘度有时甚至出现最小值,也就是说低于任一组分的熔体粘度。

TLCP/ TP 共混体系的上述流变学特征,不但导致其粘度的负偏差行为,同样,也导致原位复合材料的断面上常常存在皮-芯(Skin-core)结构^[8]。Hu 等^[9]发现用双螺杆挤出机制备的 TLCP/ 聚碳酸酯(PC)原位复合材料具有典型皮-芯结构,TEM 和 SEM 照片表明,LCP 相在挤出和后拉伸过程中原位形成了亚微米的纤维并发生了取向。皮层有分散很好的高长径比的微纤存在,而芯部则有大量没有被拉伸的 LCP 粒子与分散欠佳的微纤共存。原位复合材料中存在的这种皮-芯结构对加工条件、模具的几何形状和体系的组成有密切关系。例如,LCP 含量越高,皮-芯结构越明显;剪切速率和后拉伸比越大,皮层厚度将增加,甚至导致芯部消失。模具的几何尺寸增大,芯部的面积将增加,其中的分散相 TLCP 往往不易取向成纤而呈颗粒状^[10]。

2 TLCP/ TP 两相间的相容性及其增容

TLCP/ TP 共混物能否表现出高强度、高模量和高韧性等优异的力学性能,强烈地依赖于其 TLCP 能否以高长径比的微纤形式均匀地分布在基体中。

Datta 等^[11]指出 TLCP/TP 共混体系中两相间的相容性对 TLCP 微纤的“原位”生成起着重要作用。组分间有较好的相容性会使分散相 TLCP 均匀分散在基体中, 并降低相尺寸, 提高 TLCP 的“原位”成纤能力, 从而使原位复合材料的性能得到显著的增强。

在热力学上, 由于刚性棒状的 TLCP 分子和普通的热塑性高分子很难达到相容, 所以对简单的 TLCP/TP 二元共混物而言, 粘性力的作用往往小于界面张力的作用, 加之在挤出和注射加工过程中, TLCP 形成微纤的条件, 又远不如纤维纺丝过程中的好等原因, 结果导致共混物中分散相 TLCP 根本无法形成微纤或原位生成的微纤直径大、长径比 l/d 降低, 削弱 TLCP 的自增强效果^[12]。这就是说, 仅将 TLCP 与 TP 进行通常的共混挤出和注射加工, 很难得到我们所期望的高性能原位复合材料。只有通过合理的设计复合体系的配方和控制工艺参数, TLCP 才能在 TP 基体中“原位”生成高长径比和均匀分布的微纤, 从而得到高性能原位复合材料。否则, 即使象两种柔性高分子共混物的情形, TLCP 在基体 TP 中能形成微纤, 但由于两相间的相容性和界面粘合力太差, 复合物的力学性能也会显著降低^[11]。这说明设法降低 TLCP 与 TP 间的界面张力, 从而避免产生宏观相分离是研制高性能原位复合材料的关键。正因为这样, 聚合物科学家在改善 TLCP 与 TP 两相间的相容性、降低界面张力的研究方面倾注了大量的精力, 并开发出多种增容技术。下面重点讨论 TLCP/TP 体系中的增容措施。

2.1 添加增容剂

增容剂(Compatibilizer)是一类同时含有与共混体系中两或多组分相同或相似链段的嵌段或接枝共聚物, 或是一类与共混体系中的各个组分能通过离子-偶极、氢键和分子链缠结等发生物理、化学相互作用的功能聚合物。判断一种物质是否适合作为某一共混体系的增容剂, 直观的判据一般可用偏光显微镜、电镜及其衍射图样得到, 或通过测定它们的接触角大小得到; 间接的判据可通过测定共混体系的流变学或玻璃化转变温度(T_g)或原位复合材料的力学性能得到。一般说来, 好的增容剂, 往往能明显降低共混体系中分散相的尺寸, 使相组分的 T_g 相互靠拢, 并使共混体系的粘度有所增加、表面更光滑^[13], 从而提高其力学性能。

嵌段或接枝共聚物, 特别是同时含有液晶段和

非液晶段的嵌段或接枝共聚物利用“相似相容”的增容原理, 可以在原位复合材料的两相界面上起到“桥梁”的作用, 增进两相界面的粘合力, 提高 TLCP/TP 体系的相容性, 从而对改善原位复合材料的性能有很大的帮助。它们是一类非常重要的增容剂。例如, 多嵌段的聚醚酯共聚物能较好地增容聚芳酯/Vectra A 950 共混体系, 提高界面粘合力, 促进 TLCP 相的成纤^[14]。杜新宇等^[15]报道在热致液晶高分子聚对羟基苯甲酸-对苯二甲酸乙二酯共聚物(PHB60-PET, 60 表示 PHB 在共聚物中的含量为 60 mol%)与聚碳酸酯(PC)共混体系中, 加入聚酯酰胺-聚碳酸酯的多嵌段共聚物可提高两相间的界面粘合力, 促进分散相 TLCP 的变形和微纤的“原位”生成, 从而使原位复合材料的拉伸强度、模量和抗冲击强度同时得到提高。张海良等^[16]指出聚醚砜-聚对苯二甲酸双[(对羟基苯甲酸)己二酯]酯嵌段共聚物(PES-b-PHT H6)可增容 PHB-PET 与聚醚砜(PES)共混体系。

功能聚合物通过离子-偶极、氢键和链的缠绕等特殊相互作用也可以对 TLCP/TP 共混体系进行增容, 它的增容原理与乳化剂的乳化机理类似。增容剂与 TLCP 或 TP 的相互作用强度越大, 对体系的增容效果越好, 其原位复合材料的增强效应也将越明显。

很多文献[17]报道马来酸酐改性的聚丙烯(MA-PP)是一种有效的增容剂, 它能较好地提高 TLCP/聚丙烯(PP)和 TLCP/尼龙-6(PA6)等体系中两相界面的粘合力。最近, Bualek-Limcharoen 等^[18]通过系统地比较热塑性弹性体苯乙烯-乙基丁基-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS), 马来酸酐接枝 SEBS(MA-SEBS)和热塑性体 MA-PP 等三种增容剂对 LC3000/PP 体系的增容效果后, 发现弹性体 SEBS 和 MA-SEBS 增容的样品与热塑性体 MA-PP 的比较, 前者的两相界面更粗糙, 更有利于在两相间产生机械连接, 是更有效的增容剂。Vallejo 等^[19]指出用离聚物取代 MA-PP 作为 Vectra B/PP 共混物的增容剂能显著降低增容剂的用量。另外, 环氧改性的聚合物也可以用来增容 PP 的原位复合材料, 提高体系的冲击性能^[20]。

Seo 等^[21]的研究表明: 聚酯亚胺(PESI)与热致液晶高分子聚酯酰胺(PEA)、聚醚酰亚胺(PEI)两者均能相容, 是 PEA/PEI 共混体系的高效增容剂。尽管共混体系中的 PEA 与 PEI 两者并不相容, 但随

着 PEI 的加入和用量的增加, 分散相 PEA 的尺寸将明显减小, 两相间的粘合力增大, 从而也增大了体系的加工粘度。他们认为体系的相容性好坏比流变效应似乎更能控制分散相的大小。他们还发现, 该原位复合材料的结构和性能与体系中增容剂的含量有密切关系。随增容剂用量的改变, 分散相的尺寸出现最小值, 而材料的抗张性能(包括强度、模量和断裂伸长率)、冲击强度出现最大值。对 PEA 用量为 25phr 的原位复合材料, 增容剂的用量为 1.5phr 时, 分散相的尺寸最小; 进一步提高增容剂的用量会导致 PEA 相团聚。但材料抗张性能的最大值对应着较大的增容剂用量。可见, 有时微纤的团聚也有利于材料性能的提高。Tjong 等^[22] 报道苯乙烯与马来酸酐的无规共聚物(RSMA)能增容 Vectra A 950/ PA6 体系, 其原位复合材料的硬度、抗张强度和柔韧性随 RSMA 用量的增加而改善, 但当 RSMA 的用量大于 10 wt% 时, 体系的力学性能将变坏。

2.2 “原位”增容

“原位”增容, 又称“反应”增容, 是指共混体系在加工过程中通过化学反应“原位”生成增容剂从而改善共混物的相容性。“原位”增容技术牵涉到反应性加工, 因而该加工过程控制起来较为复杂, 比如有时必须保持高真空的环境。酯交换反应和酰胺交换反应是“原位”增容技术中应用最多的两个化学反应^[23], 它们在有催化剂的条件下更易进行。Kim 等^[24] 报道在 TLCP 与 PET, PBT 或聚(2,6-萘二甲酸乙二酯)的原位复合体系中, 加入少量二丁基二月桂酸锡(DBTDL)作为催化剂有助于体系在反应性挤出过程中在界面处“原位”生成增容剂, 改善体系的相容性, 从而提高材料的力学性能。此时, TBTDL 的用量不仅将直接影响到共混体系中增容剂的含量和结构, 而且影响到原位复合材料的微观形态和性能。Seo 等^[25] 报道将 MA-EPDM 加入到聚酯酰胺(PEA)/尼龙 46 体系中也能在加工过程中“原位”生成一种新的增容剂, 这是因为 MA-EPDM 中的马来酸酐在加工过程中能与 PEA 和尼龙 46 中的功能基团反应。

2.3 改性 TLCP

改性 TLCP 的结构是改善 TLCP/TP 共混物相容性的又一种有效途径。在 TLCP 刚性主链上引入柔性长链作为间隔基团不但可增强两相间的界面粘合力, 而且能改善加工性能^[26, 27]。对羟基苯甲酸与对苯甲酸乙二酯的无规共聚物(PHB-PET)就是一个典型例子^[28], 它在 PHB 含量大于 12% 时就具有液晶特性。PHB-PET 对 TP 基体的相容性随着 PET 柔性链段的增加而改善, 由完全不相容变成部分相容。最近, Tjong 等^[29, 30] 考虑到对氨基苯甲酸与对苯甲酸乙二酯的无规共聚物(ABA-PET)也有液晶特性, 于是用 ABA 取代 PHB 制备了半柔性的液晶聚合物 ABA 30-PET(30 表示共聚酯酰胺中对氨基苯甲酸的含量为 30 mol %), 并将它与 PBT, PA 66 及其共混物分别共混, 发现 ABA30-PET 不仅与 PBT, PA 66 在熔融态能完全相容, 固态部分相容, 而且当受到剪切场的作用时, 倾向于形成微纤, 并沿流动场方向发生取向。另外, 它可以作为 PBT/PA 66 共混物的增容剂, 并能“原位”生成微纤, 提高力学性能, 形成自增强的微观复合材料。他们认为由于 ABA 链段取代了 PHB 链段, 半柔性 TLCP 还能与基体树脂形成氢键和物理缠结。

个典型例子^[28], 它在 PHB 含量大于 12% 时就具有液晶特性。PHB-PET 对 TP 基体的相容性随着 PET 柔性链段的增加而改善, 由完全不相容变成部分相容。最近, Tjong 等^[29, 30] 考虑到对氨基苯甲酸与对苯甲酸乙二酯的无规共聚物(ABA-PET)也有液晶特性, 于是用 ABA 取代 PHB 制备了半柔性的液晶聚合物 ABA 30-PET(30 表示共聚酯酰胺中对氨基苯甲酸的含量为 30 mol %), 并将它与 PBT, PA 66 及其共混物分别共混, 发现 ABA30-PET 不仅与 PBT, PA 66 在熔融态能完全相容, 固态部分相容, 而且当受到剪切场的作用时, 倾向于形成微纤, 并沿流动场方向发生取向。另外, 它可以作为 PBT/PA 66 共混物的增容剂, 并能“原位”生成微纤, 提高力学性能, 形成自增强的微观复合材料。他们认为由于 ABA 链段取代了 PHB 链段, 半柔性 TLCP 还能与基体树脂形成氢键和物理缠结。

2.4 添加第三组分

往 TLCP/TP 共混物中添加合适的第三组分也能明显提高两相间的相容性, 提高界面粘合力; 而且它们有时还能调节两相的粘度比值, 从而更有利 TLCP 相的变形和微纤的“原位”生成^[31]。将 PBT 加入到 Vectra B950/ PC 中能提高界面间的粘合力, 改善体系的皮-芯结构, 提高力学性能^[32]。Bastida 等^[33] 表明: 将一种既能与聚醚酰亚胺(PEI)相容, 又能同 TLCP 产生相互作用的聚芳香酯(PAr)加入到 Rodrun/ PEI 共混物中, 能明显降低体系的界面张力和分散相的尺寸, 促使 TLCP 微纤的原位形成, 从而提高共混物的弹性模量和抗张强度。这证实作为 Rodrun/ PEI 共混物中第三组分的 PAr 能改善体系的相容性。

3 加工参数对 TLCP 微纤“原位”生成及其力学性能的影响

加工参数如温度、剪切速率、拉伸比、剪切时间、模具的几何形状和尺寸等都将对原位复合材料的结构和性能产生影响^[34]。因此, 要获得高性能的原位复合材料, 必须弄清其结构和性能与加工参数的关系, 并选择优化的加工参数。

加工温度一般不但应该高于基体的粘流温度, 而且应该高于 TLCP 的熔融-液晶转变温度(T_{cn}), 否则由于 TLCP 不能起到加工助剂的作用, TLCP/TP 共混体系将表现出较高的加工粘度和大的屈服应力^[35]。但过高的加工温度可能导致发生一些副反

应, 并使基体的粘度降低得过多, 从而不利于微纤的“原位”生成, 有时甚至促使体系产生宏观相分离^[36]。

在挤出或注射加工成型过程中, TLCP/ TP 共混体系会受到剪切或拉伸应力的作用, 于是分散相 TLCP 发生变形、取向。研究发现, 这种变形取向与连续相 TP 对 TLCP 施加的粘性力和两相间的界面张力有密切关系: 界面张力的作用使 TLCP 趋向于形成球滴、甚至产生宏观相分离, 而粘性力的作用则驱使 TLCP 沿流动场方向变形。只有当粘性力的作用超过界面张力的作用, 即 $W_e > 1.0$ 时, TLCP 相才有可能会发生变形、生成微纤。这说明提高剪切速率(V)有利于 TLCP 微纤的“原位”生成。益小苏^[37]根据 Taylor-Cox 模型推导出 TLCP 微纤的长径比

$$l/d = [1 + D(\wedge, W_e)] / [1 - D(\wedge, W_e)]$$

其中: $D(\wedge, W_e) = \{5(19\wedge + 16)\} / \{4(\wedge + 1)[(19\wedge)^2 + (20W_e)^2]^{1/2}\}$ 。

分散相 TLCP 的变形和成纤是一个动态过程, 如果 TLCP 的流动时间超过其微纤的生存寿命, 则微纤就将发生断裂; 另一方面, 共混物受流动场和温度场作用的时间也将影响到其热传递特性。因此, 控制 TLCP 的流动时间对获得高长径比的微纤和高性能的原位复合材料是重要的。Baird 等^[38]用 Graetz 数表征共混物的热传递特性并研究了它与用注射成型获得原位复合材料的力学性能的关系。他们发现, 较薄的模塑件有较高的弯曲模量。若给定模塑件的厚度, 则其力学性能的最佳值对应的 Graetz 数是在 10 左右。

单轴拉伸有利于微纤的“原位”生成和取向, 提高微纤的长径比(l/d), 使复合材料表现出各向异性。Champagne 等^[39]报道微纤的直径随拉伸比 λ 的提高而降低, 与 $\lambda^{0.5}$ 成反比。原位复合材料的贮存模量随拉伸比的增大而增加, 在 $\lambda = 3 \sim 4$ 时达到最大值。对含 30 wt% LCP 的原位复合材料, 其贮存模量在 $\lambda = 4 \sim 12$ 时, 可达到基体树脂的 50 倍。

4 TLCP 的物理性质和含量对其微纤“原位”形成及其力学性能的影响

设计一种高性能原位复合材料的配方时, 一般要遵循共混体系中的组分 TLCP 与 TP 的加工窗口(即加工温度区间)相同或有较大重叠区间的原则, 并应充分考虑 TLCP 的物理性质(如前面已讨论过的与基体树脂的相容性等)对微纤“原位”生成的影

响。

若要将加工温度明显不同的 TLCP 与 TP 制成原位复合材料, 一般需要对 TLCP 先进行改性(如同另一种 TLCP 共混^[40]), 或采用特殊的加工设备并选择合适的加工参数(如 Vectra A900/ Arnitel em630 共混物^[41])才能实现。

何嘉松等^[42]发现热致液晶聚合物在空气中的熔融可纺性与其在树脂中的微观形态有对应关系。可纺性越好的热致液晶聚合物在基体中成纤的长径比越大。提高 TLCP 分子量和链刚性有利于生成 TLCP 微纤结构^[43]。将链刚性不同的液晶高分子 PHB60-PET 和 Vectra A 900 分别与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)分别用熔融纺丝的方法制成原位复合纤维^[44], 前者由于链刚性不如后者, 在纺丝过程中较难拉伸变形、取向性较差, 从而导致其原位复合纤维的力学性能低于后者。

液晶聚合物/ 基体相的粘度比值 \wedge 是影响 TLCP 微纤的“原位”生成和原位复合材料力学性能的重要因素^[45]。扩散理论认为, 两相的粘度越相近, 体系的相容性越好, 越有利于液晶高分子的成纤。Wanno 等^[46]发现通过降低流动速率来提高连续相的粘度, 从而减小粘度比值 \wedge , 有利于高长径比的微纤“原位”生成。对不相容的共混物, \wedge 减少, 分散相的粒径变小。但 Postema 等^[47]在研究 Vectra A950/ PP 和 B950/ PP 共混体系时观察到当粘度比 $\wedge = 2 \sim 4$ 时, 材料的力学性能最佳。他们认为, 由于 W_e / Z (基体粘度), 因而体系中两相的绝对粘度值对 TLCP 的成纤和提高材料的力学性能也很重要。Seo 等^[25]报道将马来酸酐改性的(乙基-丙基-二烯)三元聚合物(MA-EPDM)加入到 TLCP 聚酯酰胺/ 尼龙 46 中, 由于 MA-EPDM 与 TLCP 和尼龙 46 两者都能发生反应, 在界面生成增容剂, 从而改善界面相容性, 因而在粘度比 $\wedge < 1$ 时, 体系中的 TLCP 也能形成微纤。可见, 文献中对获得高性能原位复合材料应选取 \wedge 值的看法有较大的差别。同时, 这也说明粘度比对微纤形成的影响是比较复杂的, 必须综合考虑其他因素。

液晶聚合物的含量影响到 TLCP 在基体树脂中的形态结构, 当 TLCP 的含量逐渐增加时, TLCP 相的形态将由粒子、微纤变为网状结构。这是因为液晶聚合物含量越多, 其自相结合的倾向越大, 与基体间的相互作用强度降低^[30]。对不相容的共混体系, 随分散相浓度的增大, 其粒径将变大, 粒径分布变

宽^[48]。Qin 等^[49]将 PP 与不同用量的 Vectra A950 用螺杆挤出机混合并挤出, 发现当 TLCP/PP 的重量比大于 5/100 时, TLCP 以微纤存在; 大于 15/100 时, TLCP 形成网络结构。Baird 等^[50]报道 TLCP/PEI 原位复合材料的模量大于共混物按加和规律的预测值, 在 TLCP 含量为 90wt% 时有最大值, 因为原位复合材料中的 TLCP 与纯 TLCP 比较, 更易获得较大程度的分子取向。

5 结束语

结构为刚性棒状的主链型热致液晶高分子具有自组织特性、易取向而形成的各向异性和优异的热性能、加工性能、力学性能以及尺寸稳定性等物理特性。用主链型 TLCP 作为增强剂的原位复合材料充分利用了液晶高分子的链刚性、高长径比、高模量、高强度和高耐热性等特性和其他组分的有用性质, 在加工和力学性能等方面有许多优点。它作为新一代的热塑性工程塑料有着广泛的应用前景, 同时又可以制成纤维和薄膜使用。

经过十多年的努力, 人们对原位复合材料的认识取得了很大的进步。基本弄清了 TLCP/TP 共混体系的组成、物理性质和加工参数等对 TLCP 微纤的“原位”生成的影响, 初步建立了 TLCP/TP 共混体系的加工流变学及其原位复合材料的微观结构形态与性能的关系。通过添加增容剂或第三组分, 改性 TLCP 的结构, 或采用“原位”增容技术能有效地改善 TLCP/TP 共混体系的相容性, 有利于 TLCP 相“原位”生成微纤, 从而提高原位复合材料的性能。但目前, 人们还不能随心所欲地控制 TLCP 微纤的“原位”生成, 如微纤的长径比和分布, 这将严重妨碍高性能原位复合材料的获得。因此, 如何提高原位复合材料中微纤的长径比, 降低其直径, 仍是将来研究的重点。

至今, 原位复合材料中的微纤大多是在流动场(包括剪切应力和拉伸应力)的诱导下“原位”生成的。但事实上, 一些液晶高分子的共混物在外加电场或磁场的作用下, LCP 也具有很好的成纤能力^[51, 52]。由此可以推测: 对具有特殊电磁特性的液晶高分子组成的共混物, 通过在加工过程中, 引入电场来协助微纤的“原位”生成, 增加结构参数的可控性, 有望获得高长径比的微纤, 从而制备出高性能原位复合材料。沿此思路, 我们目前正在国家自然科学基金的资助下, 正在设计并合成一些特种液晶高分子,

研究它们在外加电场和剪切场作用下, 与其它聚合物熔体形成共混物的微观结构形态及流变性能。

到目前, 有关 TLCP/无机填料/TP 三元共混物的研究报道较少, 而且其中的无机填料大多集中在短纤维(如玻璃纤维、碳纤维和晶须)^[53, 54]。为了克服短纤维增强热塑性聚合物的加工性差的缺点, 并提高原位复合材料的力学性能, 何嘉松等^[54, 55]提出了“原位”混杂复合材料的概念。他们报道: 这种聚合物基复合材料一般是由热塑性树脂基体、亚微米级 TLCP 微纤和微米级的短纤维组成的, 由于这种三元复合体系同时含有直径在两个不同数量级的增强剂, 因而能充分发挥 TLCP 和宏观短纤维的各自优势, 在流变学和力学性能方面表现出混杂(Hybrid)效应。例如 TLCP/碳纤维增强聚醚醚酮(PEEK), 聚醚砜(PES)或聚碳酸酯(PC)体系有较低的熔体粘度和优异的加工性能; 能减少碳纤维的断裂, 有利于增强纤维的取向和微纤的“原位”生成; 在碳纤维作为载荷的主要承担者同时, 体系中大量的微纤能阻碍微裂纹的扩散, 从而使材料表现出优异的力学性能。

致谢 感谢新加坡南洋理工大学的硕士研究生 Zhang Long 为本文提供了部分资料。

参考文献:

- [1] Bill M. Contemporary Topics in Polymer Science, Multiphase Macromolecular systems. 1986, 6.
- [2] Cogswell F N, Griffin B P, Rose J B. USPATENT 4, 386, 174, 1983 .
- [3] 王霞瑜, 张文. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(6): 104.
- [4] Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27(6): 410.
- [5] Siegmann A, Dagan A, Kenig S. Polymer, 1985, 26(9): 1325.
- [6] Pietkiewicz D, Roslaniec Z. Polimery, 2000, 45(2): 69.
- [7] Han C D. In Multiphase Flows in Polymer Processing [M]. New York: Academic Press, 1981. 348.
- [8] Hu X, Lin Q H, Yee A F, Lu D. J Mater Sci Lett, 1996, 15(4): 277.
- [9] Hu X, Lin Q H, Yee A F, Lu D. J Microscopy-Oxford, 1997, 185(2): 109.
- [10] 王惠民, 益小苏, 赵高明, 韦联生. 高分子学报, 1993, (5): 629.
- [11] Datta A, Baird D G. Polymer, 1995, 36(3): 505.
- [12] Hwang W F, Wiff D R, Verschoore C, et al. Polym Eng Sci, 1983, 23(14): 784.
- [13] Krishnaswamy R K, Bin Wadud S E, Baird D G. Polymer, 1999, 40(3): 701.
- [14] Kim B C, Hong S M. Molecular Crystals and Liquid Crystals

- Science and Technology Section A - Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, 254(2): 251.
- [15] 杜新宇, 张世海, 刘德山, 周其庠. 复合材料学报, 1999, 16(3): 34.
- [16] 张海良, 张雪飞, 王霞瑜. 高分子学报, 1998, (3): 365.
- [17] Tjong S C, Meng Y Z. Polymer, 1997, 38(18): 4609.
- [18] Bualek-Limcharoen S, Samran J, Amornsakchai T, Meesiri W. Polym Eng Sci, 1999, 39(2): 312.
- [19] Vallejo F J, Eguiazabal J I, Nazabal J. Polymer, 2000, 41(16): 6311.
- [20] Holsti-Miettinen R M, Heino M T, Seppala JV. J Appl Polym Sci, 1995, 57(5): 573.
- [21] Seo Y S, Hong S M, Hwang S S, Park T S, Kim K U, Lee S M, Lee J. (a) Polymer, 1995, 36(3): 515; (b) Polymer, 1995, 36(3): 525.
- [22] Tjong S C, Li R K Y, Xie X L. J Appl Polym Sci, 2000, 77(9): 1964.
- [23] Kulichikhin V G, Dreval V E, Bondarenko G N, Litvinov I A, Udipti K, Kruse R. Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B, 1997, 39(1): 77.
- [24] Hong S M, Hwang S S, Seo Y, Chung I J, Kim K U. Polym Eng Sci, 1997, 37(3): 646.
- [25] Seo Y S. J Appl Polym Sci, 1998, 70(8): 1589.
- [26] 张慧卿, 杜新宇, 刘德山, 周其庠. 高分子学报, 1998, (1): 54.
- [27] Carpaneto L, Lesage G, Pisino R, Trefiletti V. Polymer, 1999, 40(7): 1781.
- [28] Li G, Yin J H, Li B Y, Zhuang G Q, Yang Y M, Nicolaïs L. Polym Eng Sci, 1995, 35(8): 658.
- [29] Xie X L, Tjong S C, Li R K Y. J Appl Polym Sci, 2000, 77(9): 1975.
- [30] Kim B C, Hong S M. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A - Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, 254(2): 251.
- [31] Kim B C, Hwang S S, Hong S M, Seo Y S. Liq Crystal Polym Syst, 1996, 632(1): 118.
- [32] Xu Q W, Leng Y, Mai Y W. Polym Eng Sci, 1996, 36(6): 769.
- [33] Bastida S, Eguiazabal J I, Nazabal J. Polymer, 2001, 42(3): 1157.
- [34] Chinsirikul W, Hsu T C, Harrison I R. Polym Eng Sci, 1996, 36(22): 2708.
- [35] Hong S M, Kim B C, Kim K U, Chung I J. Polymer J, 1991, 32(7): 1347.
- [36] De Gauna B E R, Gaztelumendi M, Nazabal J. Polym Comp, 1999, 20(4): 553.
- [37] 益小苏. 复合材料学报, 1997, 14(1): 6.
- [38] O'Donnell H J, Baird D G. Polym Eng Sci, 1996, 36(7): 963.
- [39] Champagne M F, Dumoulin M M, Utracki L A, Szabo J P. Polym Eng Sci, 1996, 36(12): 1636.
- [40] McLeod M A, Baird D G. J Appl Polym Sci, 1999, 73(11): 2209.
- [41] Machiels A G C, Denys K F J, VanDam J, DeBoer A P. Polym Eng Sci, 1996, 36(19): 2451.
- [42] He J S, Zhang H Z. Polymer, 1996, 37(6): 969.
- [43] 杨宏丽, 吴叙勤, 李世缙. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(5): 107.
- [44] Pan L H, Liang B. J Appl Polym Sci, 1998, 70(5): 1035.
- [45] Choi G D, Kim S H, Jo W H. Polym J, 1996, 28(3): 527.
- [46] Wanno B, Samran J, Bualek-Limcharoen S. Rheological Acta, 2000, 39(3): 311.
- [47] Postema A R, Fenn P J. Polymer, 1997, 38(22): 5557.
- [48] Uttandaraman S, Macosko C W. Macromolecules, 1995, 28(8): 2647.
- [49] Qin Y, Brydon D L, Mather R R, Wardman R H. Polymer, 1993, 34(6): 1196.
- [50] deSouza J P, Baird D G. Polymer, 1996, 37(10): 1985.
- [51] Kossikhina S A, Kimura T, Ito E, Kawahara M. Polym Eng Sci, 1998, 38(6): 914.
- [52] 官建国. 液态物理进展 [M]. 陆坤权, 周宪武主编. 武汉: 武汉大学出版社, 2000. 241.
- [53] 何嘉松, 张洪志, 李革, 许向青. 高分子学报, 1993, (1): 115.
- [54] He J S, Wang Y L, Zhang H Z. Comp Sci Tech, 2000, 60(10): 1919.
- [55] Tjong S C, Meng Y Z. Polym, 1999, 40(5): 1109.