

综述

液晶聚酯增强双酚 A 型聚碳酸酯复合材料的研究进展

郑惠文¹,李逸文²,杨明军³,王博成¹,罗晶瑾¹,郜雪松¹,阎友圣³,吴崇刚^{1*}

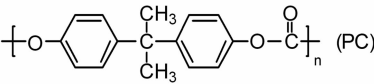
(1.绿色轻工材料湖北省重点实验室、绿色轻质材料与加工协同创新中心、材料与化学工程学院,
湖北工业大学,武汉 430068;2.武汉市第二中学高三 9 班,武汉 430010;
3.宜昌长欣塑业有限责任公司,宜昌 443200)

摘要:将液晶聚酯(LCP)加入到双酚 A 型聚碳酸酯(PC)基体中可以显著改善体系的加工流动性,同时在复合材料中原位形成大长径比、高模量与高强度的 LCP 微纤,但由于 PC 与 LCP 的相容性差,导致机械性能难以大幅度提高。本文综述了 LCP 增强 PC 复合材料的研究进展,重点阐述了 PC/LCP 复合体系的增容技术与增强方法,并讨论了其制备工艺条件如温度、剪切速率、粘度比、拉伸比及加工次数等对 LCP 微纤形成与机械性能的影响。最后,通过离子化改性 PC 与 LCP 复合,以借助离子交联,增强 PC 基体及强的离子-偶极相互作用,实现两者之间的界面增容,从而达到真正意义上的增强,有望成为具有潜力的发展方向之一。

关键词:双酚 A 型聚碳酸酯;液晶聚酯;复合材料;相容性;增强

引言

作为五大通用工程树脂及塑料之一,双酚 A 型聚碳酸酯(PC)(分子结构式如下)具有优异的机械强度、尺寸稳定性、耐机械疲劳性、耐热变形性、耐热老化性、阻燃性、电绝缘性、透光性等,因而被广泛地应用于汽车、电子电气、玻璃等领域。然而,由于 PC 存在加工流动性差、成型后的残余应力大(易于开裂)、抗冲击性较差等缺点,因此须通过改性才能获得优异的综合性能。此外,随着现代科学技术的发展,人们对于“轻质高强”材料的需求愈来愈强烈,故进一步提高 PC 的强度与模量以实现高性能化,满足舰船、航空航天、兵器等特殊领域的应用,亦为其主要改性目标之一。



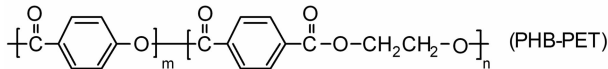
文献中大量报道了液晶聚酯(LCP)与 PC 复合对 PC 的进一步增强,这是由于 LCP 通常具有高强高模、高耐热变形、高阻燃、低粘度(高加工流动性)、低膨胀等性能优势。PC/LCP 复合材料的优点在于:(1)LCP 高效成纤,具有增强剂的作用——LCP 在加工应力场中分子链取向并原位形成亚微米级纤维,从而赋予材料更高的强度与模量,亦有利于提高抗冲击性;(2)LCP 具有润滑剂的作用——由于取向、解缠 LCP 分散相的存在,复合体系的熔体粘度大大降低,加工流动性显著提高,同时减小了残余应力,改善了制品的易开裂性。也就是说,LCP 的加入能够在增强 PC 的同时,全面实现 PC 的其它改性目标。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.06.001
收稿:2018-10-18;**修回:**2019-03-02;
基金项目:人社部留学人员科技活动项目择优资助基金(人社厅函[2013]277 号),湖北省自然科学基金(2014CFA094),湖北工业大学海外高层次人才科研启动基金(湖工大科[2005]2 号);
作者简介:郑惠文(1992-),女,硕士研究生,主要从事液晶增强聚合物复合材料的增容改性研究。E-mail:18171770326@163.com;
*** 通讯联系人:**吴崇刚(1974-),男,教授/博士,主要研究领域为离子性聚合物及其衍生功能与高性能材料。E-mail:cgwu@mail.hbut.edu.cn.

1 PC/LCP 复合材料

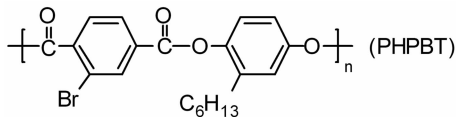
1.1 LCP 的加入对 PC 流变性能的影响

商业化 4-羟基苯甲酸-对苯二甲酸-乙二醇无规共聚物(PHB-PET)LCP(分子结构式如下)的加入显著降低了 PC 的熔体粘度^[1,2];当 PHB-PET 的质量分数较小时,复合材料的流动曲线形状(即熔融流变行为)与 PC 类似;当 PC 的质量分数较小时,则与 PHB-PET 类似^[3]。



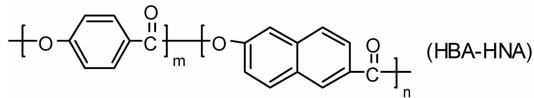
1.2 LCP 的加入对 PC 机械性能的影响

通常,在适中的 LCP 含量时易于实现复合材料机械性能的最优化^[4~13];当 LCP 含量很低时,其在 PC 基体中倾向于呈椭球状,微纤尚未形成,造成机械性能仅微微提高甚至降低;当 LCP 含量达到某一临界值后,微纤开始形成且浓度逐步增加,导致机械性能显著单调上升至最高值;此时若继续增加 LCP 的用量,则由于团聚严重而导致微纤尺寸增大、取向减弱、浓度降低,故机械性能转而又开始下降。例如,Chang 等^[13]采用含有侧烷基的聚-2-溴对苯二甲酸-2-正己基-1,4-亚苯酯(PHPBT)LCP(分子结构式如下)与 PC 进行溶液共混而形成不相容复合体系,在 0%(wt)~20%(wt)的 PHPBT 含量范围内,复合材料的机械强度明显提高;当含量约为 10%(wt)时,拉伸强度最优,较 PC 提高了 110%;当含量进一步升至 10%(wt)以上时,拉伸强度转而降低。



1.3 界面相容性对 PC/LCP 复合材料机械性能的影响

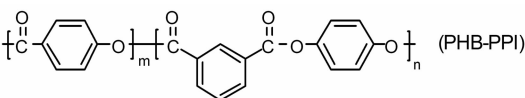
良好的界面相容性一方面促进了 LCP 在 PC 基体中均匀分散,降低了分散相尺寸,提高了 LCP 的原位成纤能力^[14],另一方面增加了 LCP 微纤的浓度及其与 PC 基体之间的粘合力^[15],两者均有利于提高 PC/LCP 复合材料的机械性能。例如,Malik 等^[16]发现,当将商业化 4-羟基苯甲酸-2,6-羟基萘甲酸无规共聚物(HBA-HNA)LCP(分子结构式如下)与 PC 熔融共混时,得到的 PC/HBA-HNA(90/10 w/w)复合材料疑似部分相容,其强度与模量均为 PC 的 2 倍多,这是由于低含量的 HBA-HNA 取向微纤均匀地分散于 PC 基体中,且两相之间具有良好的浸润和粘合作用。



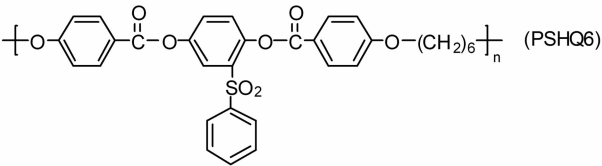
然而,PC 与 LCP 大多是不相容或弱相容的。由于两者的相容性不够好,导致 LCP 增强相在 PC 基体中分散不均匀、尺寸大,因此 LCP 的原位成纤度与浓度均低,且与 PC 的界面粘合力小,未能对 PC 实现真正意义上(如 50%以上)的增强。例如,Hwang 等^[17]发现,PC 与 LCP 很难达到相容:界面粘合力明显小于界面张力;在挤出和注射加工过程中,分散相 LCP 的成纤能力弱,根本无法成纤或原位形成的微纤长径比(即取向度)小;两者联合造成了 LCP 增强效果的显著削弱。

2 PC/LCP 自增容复合材料

PC 与 LCP 在熔融共混过程中可能发生链段之间的交换反应,即 PC 的碳酸酯基与 LCP 的酯基之间的酯交换反应,生成具有杂化链结构的共聚物,从而改善两者的相容性^[18]。例如,在分别与 PC 熔融共混过程中,商业化 PHB-PET LCP^[19,20]和自制 4-羟基苯甲酸-间苯二甲酸-对苯二酚无规共聚物(PHB-PPI)LCP(分子结构式如下)^[21]均被证明了酯交换反应的发生,导致 PC/LCP 复合体系的相容性提高。此外,Tovar 等^[22]发现,PC/HBA-HNA 复合材料的熔融酯交换反应使其中 HBA-HNA 分散相的尺寸减小。



然而,作者^[23]认为,欲使 PC 与 LCP 的熔融酯交换反应显著地发生,LCP 中必须存在柔性的各向同性链段;对于半柔性 LCP 均聚物如聚六亚甲基双(4-氧苯甲酸)苯磺酰基-1,4-亚苯酯(PSHQ6)(分子结构式如下),反应温度须在其清亮点温度(T_{cl})以上;对于半柔性(PHB-PET)或刚性(PHB-PPI、HBA-HNA)LCP 共聚物,由于三者的 T_{cl} 均高于热降解温度(T_d),因此熔融后只能处于液晶态,此时 PC 仅与 PHB-PET 中的 PET 非液晶基元柔性、各向同性链段进行酯交换,而几乎不与其它任何液晶基元刚性链段(PHB、PPI、HBA、HNA)发生反应。也就是说,由于 PC 的各向同性链段难以有效地扩散进入 LCP 的液晶性链段,PC 与 PHB-PPI、HBA-HNA 的熔融酯交换反应不可能显著发生。



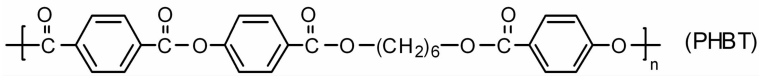
酯交换程度较低时,易形成嵌段共聚物,其可以作为增容剂提高 PC/LCP 复合材料的机械性能^[24];而酯交换程度过高,则可能造成 LCP 显著失去液晶性,达不到预期的增强效果。因此,控制酯交换反应的程度是关键,即如何在保持 PC、LCP 分子链特性的前提下,有效地提高 PC 与 LCP 的相容性,形成理想的 LCP 微纤结构。酯交换反应程度与诸多因素有关,如共混温度、共混时间、催化剂等^[18];例如,Kil 等^[25]研究了 PC/PHB-PET/均苯三甲酸三甲酯(Triester)/MgO 催化剂体系,表明实现机械性能最大化(即适中酯交换反应程度)的最佳反应条件为:PC/PHB-PET/Triester/MgO = 90/10/0.5/0.5、290℃、30min。

3 PC/LCP 增容复合材料

3.1 加入第三组分增容剂

于 PC/LCP 体系中加入合适的第三组分增容剂可以明显地提高两者的相容性,增加 LCP 微纤的浓度与取向度,同时增大其与 PC 基体的界面粘合力,从而明显改善复合材料的机械性能。

3.1.1 嵌段或接枝共聚物 作为增容剂的嵌段或接枝共聚物,通常同时含有与 PC 和 LCP 化学结构相同或相似的链段;其在 PC/LCP 复合物的两相界面处起到“桥梁”的作用,提高两者的相容性,改善材料的机械性能。例如,若熔融共混时间太短而导致酯交换反应未显著发生,则 PC/PHB-PET 二元复合物的相容性较差;当分别加入 PC-(PHB-PET)(多)嵌段共聚物^[26-30]、PC-聚对苯二甲酸六亚甲基双(4-氧羰基苯酚)酯(PHBT)LCP(分子结构式如上)嵌段共聚物^[31]来增容该体系时,其 PHB-PET 成纤效果明显增强,机械性能显著提高。如图 1 所示,经过 PC-(PHB-PET)嵌段共聚物进行界面增容后,PC/PHB-PET 复合材料中 PHB-PET 分散相的尺寸显著减小^[29]。Wei 等^[32,33]采用 PC 与 PHB-PET 的酯交换反应产物(即 PC-(PHB-PET)(多)嵌段共聚物)来增容 PC/HBA-HNA 复合体系,似乎亦取得了明显的效果。



3.1.2 离子交联型聚合物 离子交联型聚合物(以下简称离聚物)为含有少量($\leq 10\%$ (mol)~ 15% (mol))共价连接到非离子性主链上的离子侧基团的聚合物。作为增容剂,离聚物的离子基团能够分别与 PC 的碳酸酯基及 LCP 的酯基发生强的离子-偶极相互作用^[34],从而在两相界面处形成“桥接”,提高两相之间的相容性与粘合力,使 LCP 微区在 PC 基体中分散得更加均匀、细致^[35]。Dutta 等^[35]发现,磺化度为 5.0% (mol)的磺化聚苯乙烯 Zn 盐离聚物(SPS-Zn)为 PC/HBA-HNA(80/20 w/w)复合材料的有效增容剂;如表 1 所示,增容体系的断裂强度较未增容体系提高了 19.4% ,较 PC 提高了

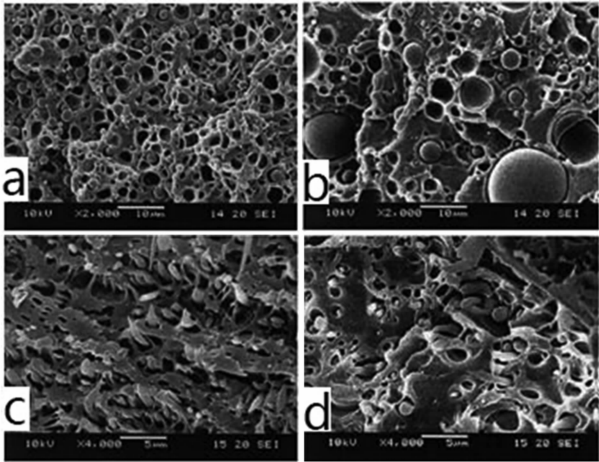


图 1 双酚 A 型聚碳酸酯(PC)/4-羟基苯甲酸-对苯二甲酸-乙二醇无规共聚物(PHB-PET)(60/40 mol/mol) 液晶聚酯(LCP)复合材料在经过 PC-(PHB-PET)(80/20 mol/mol)LCP 嵌段共聚物增容前后的低温断裂表面的扫描电子显微(SEM)照片对比图:(a)经过增容的芯层;(b)未经增容的芯层;(c)经过增容的皮层;(d)未经增容的皮层^[29]

Figure 1 Comparisons of the scanning electron microscopy (SEM) micrographs of the cryogenically fractured surfaces for composites of poly(bisphenol-A carbonate) (PC) and a random-copolymer liquid-crystalline polyester (LCP) of 4-hydroxybenzoic acid, terephthalic acid, and ethylene glycol (PHB-PET) (60/40 mol/mol) before and after compatibilization with a block copolymer of PC and PHB-PET (80/20 mol/mol) LCP: (a) the core of the compatibilized composite; (b) the core of the uncompatibilized composite; (c) the skin of the compatibilized composite; (d) the skin of the uncompatibilized composite^[29]

46.3%。He 等^[36,37]将轻度磺化的 SPS-Zn 加入到 PC/PHB-PET 复合体系中进行增容,发现其拉伸强度较未增容时升高了 16.8%。然而,由于增容导致的机械强度提高比率均未超过 20%^[35~37],作者认为离聚物对 PC/LCP 复合材料的增容效果并不强。

表 1 双酚 A 型聚碳酸酯(PC)、PC/4-羟基苯甲酸-2,6-羟基萘甲酸无规共聚物(HBA-HNA)液晶聚酯(80/20 w/w) 复合材料、经过 10%(wt)含量的磺化度为 5.0%(mol)的磺化聚苯乙烯 Zn 盐离聚物(SPS-Zn) 增容的 PC/HBA-HNA(80/20 w/w)复合材料的拉伸性能^[35]

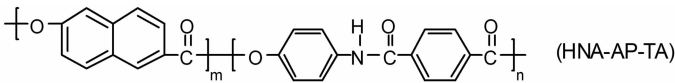
Table 1 Tensile properties of poly(bisphenol-A carbonate) (PC), a PC/4-hydroxybenzoic acid-2,6-hydroxynaphthoic acid random-copolymer (HBA-HNA) liquid-crystalline polyester (80/20 w/w) composite, and the composite compatibilized with 10%(wt) of a Zn-salt sulfonated polystyrene ionomer (SPS-Zn) of 5.0%(mol) degree of sulfonation^[35]

体系	增容剂	增容剂含量 /%(wt)	杨氏模量 /GPa	拉伸强度 /MPa	断裂 伸长率/%
PC	无	0	1.58	40	76
PC/HBA-HNA (80/20 w/w)	无	0	1.7(0.16) ^a	49(3.3) ^a	10(3.1) ^a
PC/HBA-HNA (80/20 w/w)	SPS-Zn (5.0%(mol))	10	1.9(0.15) ^a	58.5(7.0) ^a	7.8(1.2) ^a

注:括号内的数值为括号外的平均值的标准差,平均值与标准差均基于 5 个可信的测试结果分析而得。

3.1.3 反应性聚合物 在 PC/LCP 复合材料中加入与其组分具有反应性的聚合物亦能实现两相之间的增容。例如,Xu 等^[38]将聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)加入到 PC/2,6-羟基萘甲酸-4-氨基苯酚-对苯二甲酸无规共聚物(HNA-AP-TA)LCP(分子结构式如下)复合物中,发现 PBT 能够增加界面间的粘合力,提高 HNA-AP-TA 微纤在基体皮-芯层中的分布,改善材料的机械性能;这可能是由于柔性的 PBT 链段在与 PC 发生酯交换反应的同时,具有与 HNA-AP-TA 全液晶基元刚性链段良好的亲和性,从而在体系中

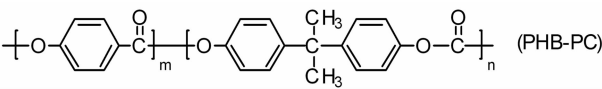
产生类似偶联的作用。张秋禹等^[39]采用酚醛类环氧树脂低聚物对 PC/半柔性 LCP 体系进行增容后, LCP 在 PC 基体中分散更均匀、细致,材料的机械(拉伸、弯曲)强度得到一定程度的提高;这可能源于该低聚物两端的活性环氧基分别与 PC、LCP 链端的羟基或羧基发生开环加成反应,进而在两相界面处形成偶联。Singer 等^[40]研究了甲基丙烯酸甲酯-*N*-甲基二聚甲基丙烯酸酞亚胺无规共聚物对 PC/HBA-HNA 体系的增容效果,发现共聚物的加入使 HBA-HNA 在 PC 基体中产生了微纤形态,提高了复合材料的拉伸强度;这似乎是由于该共聚物的酞亚胺环和侧酯基分别与 PC 的碳酸酯基发生了开环加成反应和酯交换反应,同时其化学结构具有与 HBA-HNA 全液晶基元刚性链段良好的亲和性,因此增大了两相界面间的粘合力。



3.2 对 LCP 进行化学改性

若在 LCP 液晶基元刚性链上引入柔性链段作为主链间隔基团或侧基团、或引入刚性大体积侧基团(如 PHB-PET 中引入的 PET 链段、PHBPT 中引入的正己基链段、PSHQ6 中引入的六亚甲基链段和苯磺酰基、PHBT 中引入的六亚甲基链段等),则可以增加 LCP 的链柔顺性,从而提高其与 PC 基体的相容性,同时能够降低 LCP 的熔融温度,改善复合材料的加工性能;然而,由于 PC 与 LCP 化学结构的差异性及两者之间缺乏强的相互作用力,该增容效果不明显。

为了引入强的相互作用力,人们将 LCP 进行离子化改性而生成 LCP 离聚物,以借助 LCP 的离子基团与 PC 的碳酸酯基之间的强的离子-偶极相互作用^[34]来显著提高两者的相容性;由于 LCP 的离子含量低(通常在 5.0%(mol)以内),因此其液晶性基本不降低,同时离子交联或多或少增加了 LCP 分子链的刚性,两者的联合作用导致 LCP 保持甚至强化了其作为 PC 增强剂的高强度、高模量的机械特性^[41]。另一方面,为了缩小 LCP 与 PC 化学结构的差异性,人们采用 PC 链段对 LCP 进行共聚改性,例如,饶袁桥等^[42]以 PC 和≥55%(mol)含量的对羟基苯甲酸苯酯为原料,在高温下经过充分的酯交换反应合成了 4-羟基苯甲酸-双酚 A-光气无规共聚物(PHB-PC)LCP(分子结构式如下);该 LCP 与 PC 熔融共混后,制得的复合材料有望具有较好的相界面相容性及机械强度。



4 陶瓷增强填料

利用原位形成的 LCP 微纤与陶瓷填料混杂增强 PC 基体树脂,从而得到增强剂尺寸在不同数量级的混杂复合材料。陶瓷填料不仅自身具有高强度,而且促进了 LCP 微纤的形成,反之 LCP 减少了陶瓷填料的折断,提高了其在加工方向上的取向;两者协同改善了混杂复合体系的机械性能^[43]。例如,何嘉松等研究了 PC/LCP (PHB-PET^[43,44]、HBA-HNA^[45,46])/玻璃纤维体系,均发现三元复合材料的机械性能较 PC 显著提高。Wu 等^[47]将 PC、HBA-HNA 及二甲基二氯硅烷表面改性的纳米 SiO₂ 熔融共混挤出,发现纳米 SiO₂ 虽然抑制了体系的酯交换反应,但加强了 HBA-HNA 液滴在 PC 基体中的成纤,提高了复合材料的机械强度。Pisitsak 等^[48]研究了 PC、HBA-HNA 及多壁碳纳米管(MWCNTs)熔融共混后的注塑成型,发现 MWCNTs 的加入有利于 HBA-HNA 形成更细致的微纤,导致复合体系的机械强度与模量均升高。

5 优化工艺条件以强化 PC/LCP 复合材料

LCP 原位增强 PC 复合材料的机械(如拉伸、弯曲等)性能的增强效果还依赖于加工温度、粘度、剪切速率、拉伸比等工艺条件^[49]。

5.1 皮-芯结构

皮-芯结构(如图 2 所示)的形成原因及其特征为:由于 LCP 分散相粘度较 PC 基体相低,因此在流动过程中 LCP 向外层(即皮层)迁移,造成皮层中 LCP 的浓度高于芯层;同时,较芯层而言,皮层的剪切速率高、温度低,LCP 液滴在其中更容易变形且形变更不易松弛,从而导致皮层中 LCP 的微纤化程度(或长径比)高于芯层。例如,将 PC 与 HBA-HNA 熔融共混后注塑成型,所得复合材料样品具有典型的皮-芯结构^[50-52]:皮层中的 HBA-HNA 相为大长径比的微纤;而芯层中则有大量未分散、变形的 HBA-HNA 颗粒与分散欠佳或变形不足的 HBA-HNA 纤维共存,HBA-HNA 相整体呈球形结构。作为在不均匀加工粘度、应力及温度场下形成的不均匀 LCP 相形态,皮-芯结构通常不利于 PC/LCP 复合材料机械性能的提高。

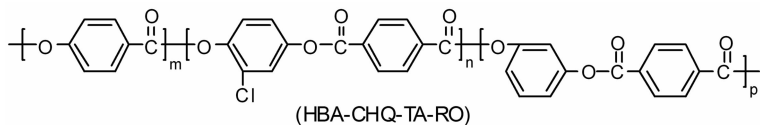


图 2 双酚 A 型聚碳酸酯(PC)/液晶聚酯(LCP)复合材料的皮-芯结构示意图,其中皮层中 LCP 的浓度与沿加工方向的微纤化程度(或长径比)均高于芯层

Figure 2 Schematic representation of the skin-core structure of composites of poly(bisphenol-A carbonate) (PC) and liquid-crystalline polyester (LCP), where the LCP concentration and extent-of-fibrillation (or aspect ratio) in the machine direction in the skin are both higher than those in the core

5.2 加工温度

PC 与 LCP 组分的粘度比随着加工温度的不同而变化^[5];当加工温度低时,LCP 的粘度随着温度的升高而明显降低^[2],有利于其在 PC 基体中形成微纤;当加工温度较高时,PC 基体的粘度降低、酯交换与降解反应加剧等因素均不利于 LCP 微纤的形成。例如,在 PC/HBA-HNA 体系的注塑成型工艺中,较低的注塑温度有利于形成 HBA-HNA 微纤原位增强 PC 复合材料^[53]。再如,将自制的 4-羟基苯甲酸-氯化对苯二酚-对苯二甲酸-间苯二酚无规共聚物(HBA-CHQ-TA-RO) LCP(分子结构式如图所示)与 PC 在不同温度下熔融共混:HBA-CHQ-TA-RO 在加工温度为 250℃、270℃ 的样条中形成了微纤,而在 300℃、320℃ 的样条中形成了球状颗粒^[54]。

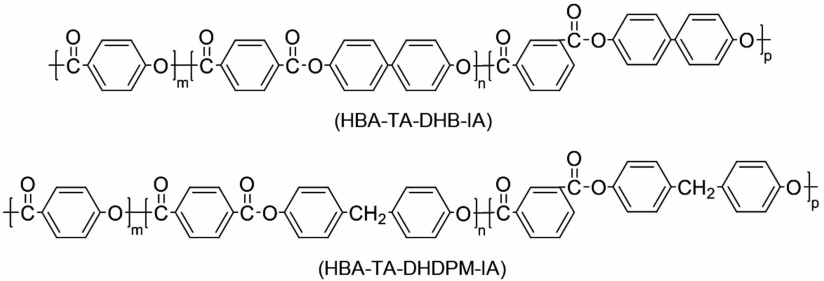


5.3 粘度比

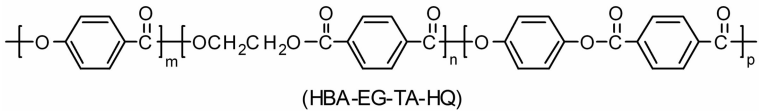
在一定工艺条件下,当 LCP 的熔体粘度较 PC 低时,有利于 LCP 纤维的形成;当 LCP 与 PC 的粘度接近时,则有利于 LCP 在 PC 基体中的均匀分布。例如,Beery 等^[55]研究了 PC 与 HBA-HNA(70/30 mol/mol)的复合体系,发现当 HBA-HNA 浓度较低、且 PC 基体的粘度高于 HBA-HNA 时,HBA-HNA 相形成了微纤结构。陈建定等^[56]在研究 4-羟基苯甲酸-对苯二甲酸-4,4'-二羟基联苯-间苯二甲酸无规共聚物(HBA-TA-DHB-IA)和 4-羟基苯甲酸-对苯二甲酸-4,4'-二羟基二苯基甲烷-间苯二甲酸无规共聚物(HBA-TA-DHDPM-IA) LCPs(分子结构式如图所示)分别与 PC 熔融共混时发现,在选定的加工温度下,LCP 相与 PC 基体的粘度越接近越有利于 LCP 的均匀分布与成纤。

5.4 剪切速率

当剪切速率低时,提高剪切速率有利于 LCP 的均匀分散;然而,过高的剪切速率会使粘度较 PC 低的 LCP 向高剪切速率处迁移,形成 5.1 中的皮-芯结构,这样反而使 LCP 的分散变差,不利于 LCP 相在 PC



基体中的均匀分布。例如,张秋禹等^[57]于 PC 中加入 4-羟基苯甲酸-乙二醇-对苯二甲酸-对苯二酚无规共聚物(HBA-EG-TA-HQ)LCP(分子结构式如下):当 HBA-EG-TA-HQ 用量小于 10%(wt)时,熔融共混物在较低剪切速率下的粘度较 PC 与 HBA-EG-TA-HQ 均明显降低,所得复合材料的强度与模量均较 PC 提高^[5]。在更高剪切速率下,剪切流动尤其是靠近皮层的剪切流动会促进 LCP 纤维的富集,加剧 LCP 相的聚集与不均匀分布,从而使 PC/LCP 体系的机械性能下降^[58]。



5.5 拉伸比

当拉伸比小时,LCP 分散相未产生足够的预取向,难以形成长径比较大的微纤;当拉伸比过大时,LCP 内部易残留一定的应力,阻碍其进一步拉伸变形^[59]。因此,适度提高拉伸比即可加强 LCP 微纤的形成与取向,减小微纤相区的尺寸,使 PC/LCP 复合材料的机械强度与模量明显升高^[1,9,59,60]。例如,Lin 等^[61]采用 HNA-AP-TA LCP(分子结构式如 3.1.3 中所示)与 PC 熔融共混纺丝,发现:随着纤维拉伸比的增大,沿纤维轴向的拉伸强度与模量逐步升高;当 HNA-AP-TA 含量为 30%(wt)、拉伸比达到 40 时,复合纤维的拉伸强度与模量即可分别高达 146MPa 与 19GPa,较 PC 纤维分别提高了 1.4 倍与 7.3 倍。在拉伸流动中,LCP(如 PHB-PET^[62,63]、HBA-HNA^[1,64])较在剪切流动中更容易变形和取向,故熔融纺丝为目前已知的产生 LCP 微纤最有效的成型加工手段。

5.6 加工次数

一般而言,随着加工次数的增多,PC/LCP 熔融共混物的酯交换、降解等反应加剧,造成复合材料的机械性能下降。例如,王惠民等^[65]将 PC 与 LCP(德国 Bayer 公司,KU9221)按照 80/20 的质量比于高温型排气双螺杆挤出机中熔融共混;当对回收料进行二次加工后,其机械强度有所降低,但仍高于 PC;当再次回收并进行三次加工后,可能由于 PC 基体的严重降解,复合体系的机械强度进一步降低至低于 PC;此表明 KU9221 LCP 原位增强 PC 复合材料的可再加工能力有限。然而,益小苏等^[66]将两种不同结构的螺杆组合起来对 PC 与 KU9221 LCP 进行熔融共混,发现反复多次加工并未导致复合材料的机械性能发生明显变化。

6 结语与展望

较陶瓷填料(玻璃纤维、纳米 SiO₂、MWCNTs 等)增强 PC 复合材料而言,LCP 原位增强 PC 复合材料的熔体粘度低、加工流动性好,对成型加工设备的磨损小,同时残余应力小、制品不易开裂,因此具有更广阔的发展前景。然而,PC 与 LCP 的相容性差成为制约 PC/LCP 复合材料发展的根本性因素;由于各种增容手段的效果通常有限,故 LCP 很少能够对 PC 达到真正意义上(≥50%)的增强。对于自增容,酯交换反应一般只能发生在 PC 与含有柔性各向同性链段的 LCP 之间;然而,由于实际熔融共混加工时间太短(如 2.5min 左右),因此酯交换程度往往过低,导致自增容效果不佳。对于(外)增容,无论是加入第三组分增容剂(嵌段或接枝共聚物、离聚物、反应性聚合物等)还是对 LCP 进行化学改性,其中涉及的物理相互作用与/或化学反应程度大多较弱,难以产生足够显著的增容效果。若对 PC/LCP 复合材料中的

PC 基体进行离子化改性,则一方面离子交联使 PC 基体的机械强度提高,另一方面 PC 与 LCP 之间的强的离子-偶极相互作用^[34]能够改善两者的相容性;如此通过离子交联与液晶增强的耦合,有望对 PC 实现真正意义上的协同增强。

参考文献:

- [1] Kohli A, Chung N, Weiss R A. *Polym Eng Sci*, 1989, 29(9): 573~580.
- [2] 赵高明, 益小苏. 现代塑料加工应用, 1993, 5(5): 11~13.
- [3] Nobile M R, Amendola E, Nicolais L, Acierno D, Carfagna C. *Polym Eng Sci*, 1989, 29(4): 244~257.
- [4] Isayev A I, Modic M. *Polym Compos*, 1987, 8(3): 158~175.
- [5] Tan L P, Yue C Y, Tam K C, Lam Y C, Hu X. *Polym Int*, 2002, 51(5): 398~405.
- [6] 何嘉松, 张洪志. 高分子学报, 1995, (5): 636~640.
- [7] 李白千, 沈经纬, 胡亭. 四川联合大学学报(工程科学版), 1999, 3(2): 34~38.
- [8] 李白千, 沈经纬. 成都科技大学学报, 1996, (3): 33~37.
- [9] Shin B Y, Chung I J. *Polym J*, 1989, 21(11): 851~861.
- [10] Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(6): 410~423.
- [11] 王惠民, 益小苏. 高分子学报, 1993, (6): 749~752.
- [12] 杨荣, 陈力, 张文强, 王玉忠. 中国阻燃学术年会. 2010.
- [13] Chang J H, Choi B K, Kim J H, Lee S M, Bang M S. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(9): 1564~1571.
- [14] Datta A, Baird D G. *Polymer*, 1995, 36(3): 505~514.
- [15] Carfagna C, Netti P A, Nicolais L, Dibenedetto A T. *Polym Compos*, 1992, 13(3): 169~173.
- [16] Malik T M, Carreau P J, Chapleau N. *Polym Eng Sci*, 1989, 29(9): 600~608.
- [17] Hwang W F, Wiff D R, Verschoore C, Price G E, Helminiak T E, Adams W W. *Polym Eng Sci*, 1983, 23(14): 784~788.
- [18] Kil S B, Park O O, Yoon K H. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(11): 2123~2133.
- [19] 刘杰, 何嘉松. 高分子学报, 1996, (4): 506~508.
- [20] Su K F, Wei K H. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56(1): 79~89.
- [21] Wei K H, Jang H C, Ho J C. *Polymer*, 1997, 38(14): 3521~3532.
- [22] Tovar G, Carreau P J, Schreiber H P. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Asp*, 2000, 161(1): 213~223.
- [23] Wu C, Han C D, Suzuki Y, Mizuno M. *Macromolecules*, 2006, 39(11): 3865~3877.
- [24] Amendola E, Carfagna C, Netti P, Nicolais L, Saiello S. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50(1): 83~94.
- [25] Kil S B, Park O O, Yoon K H. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82(11): 2799~2807.
- [26] 肖茹, 关桂荷, 章悦庭. 合成技术及应用, 1998, 13(2): 14~18.
- [27] 杜新宇, 李斌, 刘德山, 周其庠. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 154~157.
- [28] 肖茹, 章悦庭, 关桂荷. 合成纤维, 1999, 28(4): 3~7.
- [29] Tan L P, Yue C Y, Tam K C, Lam Y C, Hu X. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84(3): 568~575.
- [30] 杜新宇, 张世海, 刘德山, 周其庠. 复合材料学报, 1999, 16(3): 34~39.
- [31] 王霞瑜, 张海良. 湘潭大学自然科学学报, 1998, (3): 78~81.
- [32] Wei K H, Ho J C. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63(12): 1527~1533.
- [33] Wei K H, Hwang W J, Tyan H L. *Polymer*, 1996, 37(11): 2087~2094.
- [34] Parker G, Hara M. *Polymer*, 1997, 38(11): 2701~2709.
- [35] Dutta D, Weiss R A, He J. *Polymer*, 1996, 37(3): 429~435.
- [36] 刘杰, 何嘉松. 高分子学报, 1997, 4: 496~499.
- [37] He J, Liu J. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67(13): 2141~2151.
- [38] Xu Q, Leng Y, Mai Y W. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(6): 769~777.
- [39] 张秋禹, 谢钢, 罗正平, 李郁忠. 宇航材料工艺, 2001, (3): 23~25.
- [40] Singer M, Simon G P, Varley R, Nobile M R. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(8): 1038~1046.
- [41] 徐新宇, 张宝砚, 田梅, 席曼. 高分子通报, 2009, (2): 27~32.
- [42] 饶袁桥, 龚烈忠, 刘德山, 周其庠. 高分子学报, 1996, (3): 330~335.
- [43] 何嘉松, 张洪志, 王育立. 材料研究学报, 2000, 14(增刊): 113~117.
- [44] 王育立, 何嘉松. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5): 120~123.

- [45] Chen P, Wu L, Ding Y, Zhang J, He J. *Compos Sci Technol*, 2006, 66(11~12): 1564~1574.
- [46] Chen P, Zhang J, He J. *Polymer*, 2005, 46(18): 7652~7657.
- [47] Wu L, Chen P, Zhang J, He J. *Polymer*, 2006, 47(1): 448~456.
- [48] Pisitsak P, Magaraphan R, Jana S C. *J Nanomater*, 2012, 2012; DOI: 10.1155/2012/642080 (1~10).
- [49] 益小苏, 韦联生, 王惠民. *复合材料学报*, 1994, 11(2): 49~55.
- [50] Chik G L, Li R K Y, Choy C L. *J Mater Process Technol*, 1997, 63(1~3): 488~493.
- [51] Beery D, Kenig S, Siegmman A. *Polym Eng Sci*, 1991, 31(6): 459~466.
- [52] Hu X, Lin Q, Yee A F, Lu D. *J Microsc*, 1997, 185(2): 109~116.
- [53] Chan H S, Leng Y, Gao F. *Compos Sci Technol*, 2002, 62(6): 757~765.
- [54] 何嘉松, 卜文胜, 张洪志, 谢萍, 许向青. *自然科学进展——国家重点实验室通讯*, 1994, 4(2): 236~240.
- [55] Beery D, Kenig S, Siegmman A. *Polym Eng Sci*, 1991, 31(6): 451~458.
- [56] 陈建定, 郑安呐, 吴叙勤. *功能高分子学报*, 1995, 8(3): 339~347.
- [57] 张秋禹, 谢钢, 李志凌. *西北工业大学学报*, 1999, 17(增刊): 75~79.
- [58] Brostow W, Hess M, López B L, Sterzynski T. *Polymer*, 1996, 37(9): 1551~1560.
- [59] Crevecoeur G, Groeninckx G. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(9): 532~542.
- [60] Jung S H, Kim S C. *Polym J*, 1988, 20(1): 73~81.
- [61] Lin Q, Jho J, Yee A F. *Polym Eng Sci*, 1993, 33(13): 789~798.
- [62] Acierno D, Amendola E, Carfagna C, Nicolais L, Nobile R. *Mol Cryst Liq Cryst Incorpor Nonlin Opt*, 1987, 153(1): 553~562.
- [63] Blizard K G, Baird D G. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(9): 653~662.
- [64] Beery D, Kenig S, Siegmman A, Narkis M. *Polym Eng Sci*, 1993, 33(23): 1548~1558.
- [65] 王惠民, 益小苏. *玻璃钢/复合材料*, 1993, 1: 2~3, 8.
- [66] 益小苏, Hoeck P, Michaeli W. *浙江大学学报(自然科学版)*, 1995, 29(3): 390~395.

Liquid-crystalline Polyester Reinforced Poly(bisphenol-A carbonate) Composites: A State-of-the-art Review

ZHENG Hui-wen¹, LI Yi-wen², YANG Ming-jun³, WANG Bo-cheng¹, LUO Jing-jin¹,
GAO Xue-song¹, YAN You-sheng³, WU Chong-gang^{1*}

(1. *Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Collaborative Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, and School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*; 2. *Class 9, Grade 12, Wuhan City Second Middle School, Wuhan 430010, China*; 3. *Yichang Changxin Plastics Co., Ltd., Yichang 443200, China*)

Abstract: Incorporation of a liquid-crystalline polyester (LCP) into a poly(bisphenol-A carbonate) (PC) matrix is able to significantly improve the processability of their composites, and meantime form the LCP microfibrils of high aspect ratio, modulus and strength in situ within them. Nevertheless, owing to the poor PC-LCP compatibility, people have met difficulties greatly enhancing the mechanical properties of the PC/LCP composites. This work has reviewed the advances in the study of LCP-reinforced PC composites, where, particularly, the compatibilization technologies as well as the reinforcement methods are explicated of the PC/LCP composite system, and the effects are discussed of its preparation process conditions, such as temperature, shear rate, viscosity ratio, draw ratio, reprocessing, etc., on LCP microfibril formation and mechanical properties. Promisingly, it is becoming one of the potential development directions to prepare (ionized PC)/LCP composites of significant reinforcement through the strengthening of PC matrix from its ionic cross-linking and their interfacial compatibilization from strong ion-dipole interactions.

Key words: Poly(bisphenol-A carbonate); Liquid-crystalline polyester; Composite; Compatibility; Reinforcement