

塑料增强的新途径——热致液晶 高聚物的增强作用

谢 萍 何嘉松

(中国科学院化学研究所, 北京)

提 要 评价了热致液晶高聚物作为高性能成型材料的特点。综述了由增强性的热致液晶高聚物和热塑料聚合物基体组成的原位复合材料及其制备、结构和性能。也讨论了今后研究这一塑料增强新途径时要注意的诱导取向和相容性。

关键词 原位复合材料、热致液晶高聚物

人类文明的发展不断地对材料提出越来越高的要求。现代生活中睁眼可见、伸手可及的高分子材料,要胜任空中、地上、水下各种严酷条件的使用,只靠单一成分的聚合物是不行的。于是,高聚物的增强和随之产生的界面作用成为日益重要的课题,

将高聚物用作结构材料时,为了提高其力学性能,通常采用纤维增强的途径。从纤维种类来说,多数是用无机纤维(如玻璃纤维、碳纤维、碳纤维或石墨纤维)或无机纤维(如Kevlar)。从尺寸来说,可以是长丝或短切纤维。也有用碳化硅等陶瓷纤维或晶须的。以这些纤维作增强剂,高聚物作基体,经过成型加工可以得到具有高比强度、高比模量、高刚度、低导热率、耐疲劳、减震、耐磨蚀等优异性能的增强塑料。这些高级复合材料已用在航天飞机、宇宙飞船和行星轨道器上。在纤维增强剂中,最普通、最便宜的是玻璃纤维。然而,用短切玻璃纤维增强,会给加工成型带来困难,主要在于纤维对加工设备的磨损,熔体粘度增大而不易混匀等。用长丝增强热固性材料,加工周期长,一次成型后基体聚合物便失去了原有的可加工性。此外,增强剂与基体间较差

的粘结也对纤维提出了表面预先处理的要求。

高柳素夫^{[1][2]}和Helminiak^[3]等几乎同时独立地将上述较为成熟的宏观纤维增强原理扩展到以刚性链分子微纤维增强柔性链分子体系上。高柳用刚性链聚合物聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)作为增强剂,研究了它对尼龙6、尼龙66、聚氯乙烯、丁腈橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)^[4]的增强效果。Helminiak用刚性棒状聚合物聚苯并噻唑(PBT)去增强柔性链聚合物聚2,5(6)苯并咪唑(AB-PBI)^[5]或PPBT,用刚性的PDIAB去增强AB-PBI。采用的制备方法有共沉淀法,即利用共溶剂使刚性链分子及柔性链分子形成共溶液,再加入非溶剂使它们共同沉淀,随后热压成型。为了改善刚性棒状高分子在柔性链聚合物基体中的分散状况,采用嵌段共聚法使刚性分子单元与柔性分子单元进行嵌段共聚,然后再与柔性链聚合物形成共溶液、沉淀、热压成型。高柳认为,这些有一定长径比的刚性链分子是以分子水平均匀地分散在柔性链分子聚合物基体中,便将这种材料称为“分子复合材料”。然而,这只能是对微观增强方式的形象描述,实际上的分散水平和程度比分子级大许

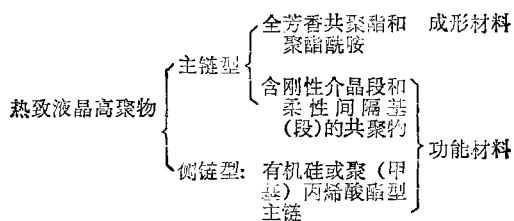
多。这种复合材料没有失去柔性链聚合物基体原有的可加工性,仍可用挤塑、注塑等方法成型。这种形式的增强用不到5%的刚性链成分就足以使基体的强度提高二倍以上,模量提高三倍以上,比纤维用量往往在30%以上的宏观增强效果明显。同时,以共聚的方式改善刚性、柔性两种分子间的相容性可以解决界面的难题;“分子增强”形成的准三维网状结构还可使产品具有各向同性的性能。

本文介绍一种塑料增强的新途径,即利用热致液晶性高聚物制备自增强材料,以及由它们增强热塑性高聚物形成原位复合材料(in Situ Composites)^[6~13]。

1. 热致液晶性高聚物

如果说70年代初期和中期还是溶致液晶性的芳香族聚酰胺和它们的工业化应用成果——高强度、高模量纤维Kevlar叱咤风云的时代,那末70年代后期特别是近几年来,热致液晶高聚物从基础性研究转向开发应用则在液晶高聚物研究领域形成一股新的潮流。其文献数量之多、范围之广是很少有的。

热致液晶高聚物的一般分类及可能的应用综合如下:



笔者在前文中^[14],已专门对热致液晶高聚物在功能材料方面的应用前景作了比较详尽的介绍。这儿则着重说明热致液晶性全芳香族共聚酯和聚酯酰胺作为成型材料的几个特点^[15,16]。

(1) 自增强 这类由刚性棒状分子组成的高聚物有明显的成纤倾向。由于液晶分子有易自发取向的特点,取向分子的集合体——液晶微区极易在很低的加工应力下取向、合并而形成微纤化的结构。因为刚性分子有较长的松

弛时间,在熔体冷却时这种结构易被固定下来,因而有明显的自增强效果。这种有自增强特征的聚合物材料性能有可能优于通用的玻璃纤维增强材料。

(2) 成形物尺寸稳定性 由于熔融加工时刚性伸直链的取向状态在熔体冷却时能大体上不变地固定和稳定地保持下来,表现出小的线膨胀系数和低的成形收缩率。此外还由于其低的吸湿性,因此成形物的尺寸稳定性好,可以代替金属作为无需切削加工制作超精密成型制品的材料。

(3) 不平常的流变学特点。低的熔体粘度和接近于零的模口胀大 因为液晶态熔体和分子自发取向的特点,分子间很少缠结,流动时分子间内摩擦小,因此熔体粘度很低,只要用通用塑料加工时的几分之一压力便可进行注射成型。因此有希望被利用来加工成超薄型制品和作为半导体等电子器件的封装材料。

此外,还有好的耐热性:高的热变形温度(180~240℃),高的连续使用温度(200~220℃);难燃性:极限氧指数约35℃,为本质上难燃;以及对化学药品的稳定性等优点。这是一类能适合某些特殊用途的高性能成型材料。

目前已开发的商品牌号(聚芳酯型)^[15]有: Xydar (Dartco), エコノール (住友化学), Vectra (Hoechst Celanese), EPE (三菱化成), LC (Unitica)。

尽管热致液晶性芳香共聚酯具有许多优良的性质和易加工的特点,但是原料价格高限制了它在高分子材料市场上的开发利用。近年来对于包含有热致液晶聚合物和通用热塑性高聚物的共混物的研究受到越来越广泛的注意,原位复合概念的提出展示了发展具有理想复合的增强聚合物材料的新方向。

2. 原位复合材料

原位复合材料实际上是热致液晶性聚合物和热塑性聚合物的共混物。其新颖之处在于“原位”的概念。

(1) 原位复合 Celanese公司的Kiss^[6]提出了用“原位复合材料”的名称来描述这样

一类共混材料：它们的增强形式不是在树脂加工前就实际存在的，而是在加工过程中原位就地形成的。这一概念来源于原位结晶(in Situ Crystallization)和原位聚合(in Situ Polymerization)。制备原位复合材料的最早尝试是用原位结晶。有机晶体作为添加剂加入到聚合物中后，在聚合物加工温度下熔化，当聚合物冷却时，它再次结晶成长长的晶体。然而实验证明用这样的方法没有希望得到高性能复合材料，因为这些晶体间只有相当弱的范德瓦耳氏力相联系。原位聚合则是指这样一个过程：引入的添加剂是带共轭三键的双炔或三炔，在基体聚合物加工过程中单体以针状结晶的形式存在，然后在固相通过射线辐照使其聚合而形成纤状的伸直链聚合物单晶。而本文所介绍的原位复合则是采用另一种完全不同的途径。用来起增强作用的增强剂本身也是热塑性的，而且是一种非常特殊的热塑性——热致液晶性的聚合物，通常包括全芳香族共聚酯和聚酯酰胺。它们的分子链有足够的刚性，同时也还有适当的柔曲性，便于熔融加工。如上所述，这类聚合物极易形成纤状结构，当与其它热塑性聚合物熔融共混加工时，能形成微纤状的微区及其集合体而存在于基体聚合物中。这样的增强作用与短切玻璃纤维的非常相似，所以它们相当于“可以熔融的玻璃纤维”。

不论是用溶致液晶聚合物还是用热致液晶聚合物的刚性棒状分子去与通用的柔性链聚合物复合，其目的都是用前者去增强后者，提高后者的物理、力学性能。要使刚性棒状分子有比较理想的增强效果，关键在于如何使棒状分子均匀地分散于柔性分子基体中，以致达到“分子级”分散的水平。笔者认为，所谓“分子复合”或者“原位复合”只是分别对分散程度和实现复合的途径加以形象的概括。而重要的是，将热致液晶聚合物与通用聚合物熔融共混加工来制造聚合物复合材料，其制备工艺简单通用，容易实现工业化。与此相比，用共溶液-共沉淀方法制备聚合物复合材料，在使用大量有机溶剂的同时，还要用热压成型，对工业

化生产来说显然是不经济的。

“原位复合”与纤维复合相比，优越之处在于它是对同样具有热塑性加工特点的热致液晶性聚合物和通用热塑性基体聚合物作熔融、共混、成型，遇到的工艺困难要小些。

(2) 诱导取向和相容性^[17,18] 研究原位复合材料的结构必须注意两个重要方面，一是液晶高聚物分子及其集结形成的微区对基体聚合物分子的诱导取向效应，二是二者间的相容性。

据文献报道^[19]，含有35%PHB/PET(对羟基苯甲酸/聚对苯二甲酸乙二醇酯)液晶共聚酯的PET，经过共混、挤塑成型得到的试样，其弯曲模量可以跟纯PHB/PET液晶共聚酯试样一样高。如果不考虑液晶成分对基体分子的诱导取向效应，这样的结果是很难理解的。笔者在对我们自己实验室合成的含二种扭曲成分的四元全芳香族液晶共聚酯和PET共混物的结构和相容性研究中发现，含20%以下液晶聚合物的共混物薄膜经几小时热处理后，X射线主衍射峰大大高于以同样条件压制的纯PET薄膜的主衍射峰(图1)^[17]。含有80%以上液晶聚合物的共混物呈完全光学各向异性，对此熔体膜施以剪切作用时呈现出受剪液晶态特征的草蓆状结构^[18]。

液晶聚合物和基体聚合物的相容性会影响共混物中二种组分的分散状态和界面的粘着性，继而影响复合材料的力学性能。在对上述共混物薄膜用负氩离子进行选择刻蚀后，发现液晶聚合物微区集合体呈网络状均匀地贯穿于基体聚合物中^[18]，说明两种组分可以相容。但现今两者间的界面粘结情况尚无实验证明。

(3) 原位复合材料的加工性和力学性能 Celanese公司的实验室对不同成分的原位复合材料进行了广泛研究^[6]。所用的热致液晶聚合物有芳香族聚酯和聚酯酰胺。而所用的热塑性基体包括许多不同种聚合物。有高玻璃化转变温度的无定形高聚物——聚醚砜(PES)、聚醚酰胺和多芳基化合物(Ardel)。这些化合物均很难加工，需要高的加工温度并显示出高的

熔体粘度。有通用的工程塑料,包括结晶性和非晶的聚合物,如尼龙、聚缩醛、PBT、聚碳

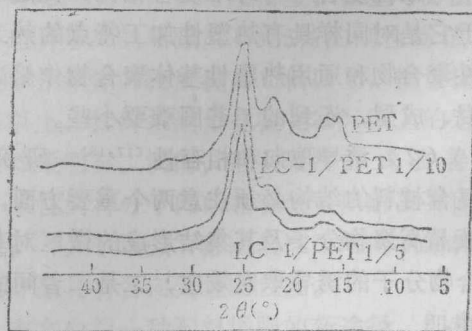


图1 纯PET和液晶聚合物/PET(含量为1/10,1/5)的X射线衍射图。试样均经过200℃,7小时处理

酸酯等。还有,聚醚醚酮(PEEK),是有很高结晶温度的热塑性聚合物;聚三氟氯乙烯(Ac-lon)是一种有很好热稳定性的烯类聚合物。在某种情况下,只需要用少量的热致液晶聚合物就可达到明显的增强效果。一系列的熔融共混工艺均可采用。可以预先用单螺杆或双螺杆挤塑机共混压条切粒,亦可不将熔混这一步分开,在干混后直接进入注塑机。某些共混物及其基体的力学性能列于表1。从列举的实验结果可以看出,加入液晶聚合物成分对力学性能产生极大影响。在较高的剪切速率下,抗张强度可

表1 聚醚砜(PES)和PES/液晶聚合物(LCP)共混物挤出纤维的力学性质(LCP重量百分比30%)^[6]

材 料	剪切速率 1/s	抗张强度 MPa	断裂延伸 %	杨氏模量 GPa
PES	30	64.3	74.7	2.52
	240	68.9	96.6	2.60
	1150	71.0	129	2.41
PES/LCP聚酯A	30	115.8	5.9	4.16
	240	126.9	6.5	4.23
	1150	153.7	5.8	4.74
PES/LCP聚酯B	120	164.1	3.6	5.19
	450	126.2	4.1	5.17
PES/LCP聚酯酰胺	45	144.1	1.4	7.17
	450	139.9	1.9	11.8
	900	96.5	3.12	4.48

以超过原聚合物的二倍,杨氏模量大约增加90%,断裂伸长则大大减小。

因为热致液晶高聚物本身具有很低的熔体粘度,同时对基体聚合物分子可以产生诱导效应,因此共混物的粘度常常比原基体聚合物的粘度要低得多,这可以从所需的加工工艺参数的变更上得到反映(表2)。这表明原位复合使得某些难以加工的高 T_g 、高熔体粘度的聚合物加工变得容易进行。

原位复合为发展某些有特殊用途的高性能工程塑料开辟了一条大有希望的新途径。

表2 液晶聚合物对聚合物加工工艺参数的影响^[6]

材 料	Brabender 挤出机扭矩 m·kg	挤出机 熔体压力 MPa	注 射 压 力 MPa	温 度 ℃
PES	7.0~9.0	5.5	110	350
PES/LCP聚酯	2.5~3.5	2.1	55	350
Nylon	7.0~9.0	7.6	55	300
Nylon/LCP聚酯	0.3~0.4	6.9	55	300
Ardel	1.1	4.5		300
Ardel/LCP聚酯	0.5	<0.7		300
Ac-lon	6.5	8.6		300
Ac-lon/LCP聚酯	1.5	<0.7		300

参 考 文 献

- [1] Takayanagi, M., Kajiyama, T., UK Patent. Appl., GB 2008598A, 1977.
- [2] Takayanagi, M., *Pure Appl. Chem.*, 1983, 55 (5), 819.
- [3] Helminiak, T. E., Arnold, F. E., Husman, G. E., Benner, C. L., Wo 79/01029, 1978.
- [4] Takayanagi, M., Goto, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 2547.
- [5] Hwang, W. F., Benner, C. L., Wiff, D. R., Helminiak, T. E., IUPAC-Macro 182, Preprint, 1982, p. 827.
- [6] Kiss, G., *Polym. Eng. Sci.* 1987, 21(6), 410~423.
- [7] Wansoo Huh, *Diss. Abstr. Int. B.*, 1987, 48 (1), 152.
- [8] Blizard, K. G. and Baird, D. C., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27(9), 653~662.
- [9] Wess, R. A., Wansoo Huh and Nicolais, L., *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27(9), 684~691.

- [10] Swaminathan Suresh, Isavev, A. I., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1987, 57, 330—57.
- [11] Isavev, A., Modic, M. J. *Ep.* 1987, 217, 563.
- [12] Wansco Hub, Weiss, R. A., Nicolais, L., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1986, 54, 140-4.
- [13] Joseph, E. G., Wilkes, G. L. and Baird, D. G., "Polymeric liquid Crystals" ed. by Blumstein, 1985, 197~216.
- [14] 谢萍, 张榕本, 化学通报, 待发表.
- [15] 冈田常義, 高分子加工, 1986, 35(11), 13 (533)-18.
- [16] 冈田達也, 工業材料, 1986, 35(8), 37~41.
- [17] 谢萍, 陆道惠, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1987, 5(1), 61~64.
- [18] 谢萍, 陈寿义, 沈德言, 英新芳, 金永泽, 陆道惠, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1988(3), 275.
- [19] Krigbaum, W. R. and Lader, H. L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, 63, 87.

A New Approach to Plastics Reinforcement—— Reinforcing Function of Thermotropic Liquid Crystal Polymers

XIE Ping and HE Jiasong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary Characteristics of thermotropic liquid crystal polymers used as high-performance moulded products are commented. In-situ composites, consisting of reinforcing thermotropic liquid crystal polymers and thermoplastic matrix, are reviewed together with their preparation, structure and properties. Induced-orientation and compatibility which attentions should be paid to in further research on this new approach to plastics reinforcement are mentioned, too.

Key words In-situ composites, thermotropic liquid crystal polymers

使塑料成为生物可降解的 新途径

Purdul 大学的科学家正在发展一种使塑料成为生物可降解的新方法, 这种方法是使以石油为基础的聚合物和纤维素或淀粉结合起来。Purdul 大学的聚合物化学家 Ramani Narayan 说这个方法使废弃物的处理变得容易, 并使美国过程的玉米找到新的出路。他指出, 天

然聚合物例如与聚苯乙烯原本是不相容的, 然而 Purdul 小组通过加入淀粉-聚苯乙烯接枝共聚物为界面剂使之相容。阴离子聚合的方法使接枝共聚物的分子量和其他性质可以很好地被控制, 含有 20~30% 淀粉的淀粉-聚苯乙烯共混物性能很像普通的聚苯乙烯, 但是能够为土壤微生物所分解。Narayan 期望同样的方法也能适用于聚乙烯和其他聚合物。

C & NE, Aug. 17, 1987, p, 26