

热致液晶聚酯共混物与复合材料研究^{*}

李新贵 黄美荣

(天津纺织工学院膜分离工程研究所纺化系, 天津, 300160)

摘要 评述了热致液晶聚酯的共混物与复合材料的研究新进展, 揭示了热行为与相容性、流变性与加工性以及形态结构与多种性能之间的内在联系, 展望了应用于高强高模纤维与塑料、低热膨胀纤涂层及低透气包装膜等高性能材料的前景。

关键词 热致液晶聚酯、共混物、复合材料

热致液晶聚酯(TLCP)共混物与复合材料是近十年内发展起来的新颖材料。相对新高聚物的合成, 甚至相对现有高聚物的化学改性, 共混与复合不仅成本低、灵活性大和方便易行, 而且可互补与改善原有性能, 赋予原来并不具备的新性能, 开拓新的应用领域。TLCP共混物与复合材料是一类来源广、加工易、性能优、用途多和价格低的高性能材料。

自从Cogswell等在1981年首创TLCP共混物以来^[1], 大量论文与专利相继发表^[2~8]。为及时系统地报道该领域的最新研究成就, 论述TLCP共混与复合的理论与技术, 从而推动其发展。本文基于128篇最新文献, 拟对TLCP的共混物与复合材料的热行为与相容性、流变性与加工性、形态结构与多种性能进行综述评。

1 TLCP共混物的热行为与相容性的关系

TLCP共混物的热行为与相容性是十分活跃的研究领域^[9~12]。共混高聚物热行为的规律变化直接反映共混相容性, 进而影响共混物的加工与使用性能。

1.1 TLCP与热塑性高聚物(TP)共混物的热行为

相容的TLCP与TP共混物仅有1个玻璃化

转变温度 T_g , 该 T_g 可用Wood或Fox方程来预测^[4,5,41]。半相容的TLCP与TP共混物有2个 T_g , 随TLCP含量加大, 2个 T_g 相互靠拢^[9,31,34,35,44,47,48,56], T_g 转变范围加宽, Wood或Fox方程难以准确计算该2个 T_g 。不相容TLCP与TP共混物的2个 T_g 分别对应于2组分 T_g , 不随共混比变化^[43,55]。

少量TP与TLCP共混可略微降低TLCP熔体的结晶温度 T_c ^[31,47,55], 表明TP将阻碍TLCP结晶。相反, 少量TLCP与TP共混可显著提高TP熔体的 T_c ^[55,59], 降低TP的冷结晶温度 T_{cc} ^[3,9,20,49,50,56], 使冷结晶峰变窄, 加快结晶速率^[16,35,40,59,73,74], 提高结晶度。这归因于TLCP的结晶成核剂作用, 但TLCP不影响结晶成核机理^[23]。

大多数TLCP与TP共混后, TP的熔融温度 T_m 明显下降^[9,10,14,28,34,44,59], 熔融热 ΔH_m 也下降; TLCP的 T_m 略微下降^[48,75], 清亮点 T_i 略有上升^[14,75], 但清亮点热效应 ΔH_i 明显下降^[14,43,75], 当然, 共混物的 T_m 与 ΔH_m 也与共混时间、温度、分子量及相容性有关。相容性好, 相互作用强, 甚至发生反应。共混时间延长、共混温度降低和TLCP分子量升高, 都将易于破坏链结构规整性, 减弱晶格结构稳定性, 降低晶格内聚能, 导致 T_m 及 ΔH_m 下降。

1.2 TLCP与TP共混物的相容性

在大量的TLCP共混物相容性报道中, 发现重点集中于PHB/HNA、PHB/PET、HNA/

^{*} 国家青年科学基金和天津市21世纪青年科学基金资助项目。

APO/TPA和PHB/BP/TPA 4种共混物。综合51种共混物相容性情况,发现多数共混物是不相容的,少数半相容,极少数相容。有趣的是,PHB/HNA、HNA/APO/TPA和PHB/BP/TPA 3种全芳族TLCP共混物均为不相容物,一些非全芳族TLCP共混物可以半相容,甚至完全相容。这应归结为柔性脂肪链节与TP的相互作用及结构相似性,似乎TLCP共混物遵循相似相容原则。但Lenz报道了1个例外^[43],脂肪链节完全相同的TLCP与TP并不相容。因此一般认为,TLCP与TP共混物相容性与TP的结构关系不太大,而主要与TLCP链结构的芳香特性有关,也与外部条件有关。

一些TLCP共混物用熔融共混法至多能获得半相容物,而用溶液共混物可获得完全相容物。PHB/PET分别与PET^[10]、PC^[30]和PEI^[41]的3种溶液共混浇铸膜均是透明的,偏光下不显示液晶有序,表明具有均相结构,即为相容膜。但该相容膜不稳定,受热易变成半透明状,发生旋节相分离,在富TLCP相中将出现液晶结构,成为半相容膜。熔体共混的这3种共混物皆是半相容的^[41,56]。

共混组分间的反应可明显改善相容性。Laivins等报道^[44,58],PHB/PET-PHT溶液共混物在226℃以上很快发生酯交换反应,达平衡组成的反应时间约10分钟,同样共混比的熔体共混物约需6小时。显然溶液共混物的酯交换反应快得多,因为溶液共混物是由均匀而无规分布的细颗粒组成,2相接触面积相当大,加热即发生大面积反应,相反,熔体共混物的混合不均,2相接触面积小。共混组分间的反应不仅加大了2相间的粘合力,而且改善了共混物的相容性。

此外,共混比及TLCP的液晶相态均与相容性有关^[23,29,48,75]。

1.3 TLCP与TLCP共混物的热行为与相容性

对TLCP与TLCP共混物的研究报道甚少,结果远不够系统。Hakemi等报道^[46],主链液

晶聚酯与侧链液晶聚丙烯酸酯是相容的。DeMeuse等发现^[39],PHB/HNA与PHB/HNA/HQ/TPA(57/41/1/1)共混物的 T_g 与 T_m 按混合律变化,表明为相容物,可能由于不同链节(HQ/TPA)含量很低之故。25wt% PHB/HNA与HNA/HQ/TPA共混物是相容的,但75% PHB/HNA与HNA/HQ/TPA共混物却不相容,说明即使同类TLCP,改变共混比即可改变相容性,与TLCP和TP共混物的相容性类似。

Watanabe等发现^[11],液晶基元相同而柔性间隔不同的2种非全芳族TLCP共混物可形成低共熔物,在低共熔组成处出现最低清亮点,共混物熔融时,2种TLCP各自形成液晶相,固化时分别结晶,所以它至多为半相容物。

相反,Jin等报道^[13,19],2种非全芳族TLCP共混物不形成低共熔物,在固态它们至多半相容^[19],甚至不相容^[13],在液晶态可以相容。总之,柔性间隔不同的TLCP共混物比液晶基元不同的TLCP共混物有更大不相容倾向,即柔性间隔在决定TLCP与TLCP共混相容性方面起主要作用。

2 TLCP共混物熔体流变性能与加工行为的关系

传统纤维和填料的加入使TP熔体粘度 η 上升,但TLCP的混入可使TP的 η 下降,在不相容物中或高温时,这种 η 下降更显著,表1指出, η 至少下降了39%,至多下降了99%。TLCP含量进一步加大,不仅 η 降低,而且挤出胀大比也降低。有些TLCP共混物 η 介于2种单一组分的 η 之间^[76],更多的则比2种单一组分的 η 都低^[12], η 与共混比的关系不符合混合律^[77]。 η 降低的原因有:①TLCP取向产生的TLCP链滑移,诱发共混物2相界面层滑移,润滑了整个熔体;②TLCP在熔体中的非均匀分布,如TLCP沉积于管壁而产生管壁与

表 1 TLCP的混入对TP熔体粘度的影响

TLCP-TP	TLCP含量	粘度下降	文 献
	(wt)%	%	
PHB/HNA-PES	2	75	60
PHB/HNA-PC	10	43	34
PHB/HNA-PA	10	60	12
PHB/HNA-PA12	10	80	69
PHB/PET-PC	10	72	34
PHB/PET-PET	10	63	34
PHB/PET-PS _t	10	39	34
HNA/APO/TPA-PA6	10	99	54
PHB/HNA/HQ/TPA-PC	5(10)	54(75)	47

TP熔体间的滑移,较高密度的TLCP可以迁移到共混物的固体输送区,降低挤出固体的摩擦系数;③TLCP的存在将大大改变TP熔体的超分子结构。

因此少量TLCP的加入,能显著提高高聚物熔体的流动指数,降低熔体加工温度,扩大加工温度范围,从而降低加工能耗及对加工设备的要求,减少高温敏感高聚物的降解,最终改善可纺性及复杂铸模的填充性。TLCP可以显著地改善下列高聚物的加工性能^(1,20,22,29,47,69,72,78~88): PA、PA_r、PBT、PC、PEEK、PEI、PES、PET、PHT、PPO、PSt、PSu、PTFCE、聚乙烯、聚丙烯、氯化聚氯乙烯、聚苯硫醚、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、聚四氟乙烯、环氧树脂和不饱和聚酯。

表 2 30(wt)% TLCP对几种TP熔体加工性能的影响

共混体系	加工温度	挤出扭矩	挤出压力	注模压力
	℃	N·m	MPa	MPa
PES	350	69~88	5.5	110
TLCS-PES	350	25~34	2.1	55
PA	300	69~88	7.6	
TLCP-PA	300	3~4	6.9	
PA _r	300	11	4.5	
TLCP-PA _r	300	5	<0.7	
PTFCE	300	64	8.6	
TLCP-PTFCE	300	15	<0.7	

TLCP特别适宜作为高 T_g 无定形高聚物的加工助剂。正象Kiss等报道的^(22,69)TLCP即降低了熔体挤出扭矩,又降低了加工压力(见表2)。

3 TLCP 共混物形态结构与各种性能的关系

3.1 形态结构与共混比及粘度比的关系

TLCP与多数高聚物的有限相容性,使TLCP共混物一般呈现相分离的双相形态,共混比在决定TLCP是否形成分散相或连续相以及球粒或原纤方面起主要作用。TLCP含量小于10%时,TLCP呈现均匀分散的、直径为0.2~10 μm 的球粒,即所谓的海(TP相)岛(TLCP相)结构,原纤缺乏是由于小粒子表面能大到足以抵抗变形;而且共混相容性越好,2相粘合越强,那么2相界面越模糊,TLCP分散得越均匀,粒径越小;TLCP含量为10%~30%时,除保留少数椭球粒外,TLCP多数呈现直径为1~10 μm 的分散原纤或棒状形态,此时的注模及挤出物往往有皮芯形态,皮层可见TLCP原纤网络,芯层可见少数TLCP椭球粒及小长径比原纤;TLCP含量大于50%时,TLCP将形成直径不均的、连续的且相互渗透的原纤网络,此时难以区分二相形态,但有时可见直径为2 μm 的TP球粒。Blizard等定量研究了TLCP原纤含量与共混比的关系⁽⁶³⁾,发现TLCP含量加大将使共混物中的TLCP含纤含量上升,最大原纤含量为95%。

TP粘度越高,TLCP粘度越低(不可过低),即TLCP与TP的粘度比越小于1,TLCP球粒变形伸长越易,形成原纤越易。实际上,粘度比是决定TLCP相形态的关键因素之一⁽⁶⁶⁾,其它因素是通过粘度比的影响发生作用的,正象温度与流动方式等。

3.2 形态结构与温度及流动方式的关系

温度对形态结构有重大影响。低温时,TLCP的粘度一般高于TP的粘度;高温时,TLCP的粘度却低于TP的粘度;在某个温度

时, TLCP与TP有相同的粘度, 该温度即为TLCP球粒被拉伸变形的临界温度, 临界温度以上易获得高原纤化的共混物。Blizard等报道^[65], PHB/HNA-PC和PhHQ/PhEHQ/TPA-PEI 2种共混物的临界温度分别为245℃和320℃。当挤出温度从300℃上升到340℃时, 前1种共混物中的原纤含量从95%下降到30%, 原纤直径单调加大。后1种共混物在360℃时有最大原纤含量为80%。Croteau等指出^[58], PHB/PET-PHT共混挤出物有皮芯形态, 皮层由高长径比TLCP原纤组成, 芯层形态依赖于温度, 在225℃时为球状, 260℃时则为原纤状。可见适当高温有助于TLCP原纤形成。

流动方式的不同导致形态千差万别。简单剪切流动能使TLCP成为直径1~10 μm的分散椭球粒^[47,55,76,78,89], 加大剪切速率 $\dot{\gamma}$ 对其形状及尺寸无明显影响。毛细管中的剪切流动可使TLCP成为原纤。孙桐等指出^[66,88]只要 $\dot{\gamma}$ 大于某值后, TLCP的 η 将显著低于TP的 η , 而易于形成TLCP原纤。Bassett等发现^[84], HNA/APO/TPA-PSt共混物在 $\dot{\gamma}$ 为160、450和7630 s⁻¹时, 形成的原纤直径分别为1~60、1~30和1~20 μm。低 $\dot{\gamma}$ 纺制纤维表面光滑, 高 $\dot{\gamma}$ 纤维表面粗糙。Beerg等指出^[90], $\dot{\gamma}$ 的加大将使PHB/HNA-PC共混物的皮芯形态更趋显著, 皮层TLCP含量更高于芯层。

与剪切流动相比, 拉伸流动可十分有效地使TLCP变成高取向原纤^[47,54,55,76,78,89], 该原纤均匀, 直径为0.5~1.5 μm, 长径比很大。虽说在拉伸比小于4时, 多数共混物中的TLCP相只能低度原纤化^[31,55,84], 原纤直径大且变化大, 长径比较小, 此时易形成皮芯形态, 但从拉伸比大于4~40开始, TLCP不仅高度原纤化^[31,55,57,65,84], 原纤含量高达97%, 原纤高度取向, 且分布均匀无皮芯形态, 原纤直径小而均匀(0.3 μm), 长径比可大到数百万。进而赋予优异的力学性能。

3.3 力学性能与共混比的关系

TLCP含量的加大, 将使伸拉、冲击和

挠曲强度提高, 使拉伸和挠曲模量显著提高^[40,70,91], 使断裂伸长显著降低。一般地, TLCP的力学性能越高, 2相界面粘合越强, 那么强度和模量的提高越显著。这主要归因于高取向高长径比TLCP原纤的高效增强作用。如表3所示, 在低模量共混物中, 可能因为相界面粘合较弱。

少量TLCP的混入可明显增强TP的力学性能, 反过来, 少量TP的混入也可改善TLCP的力学性能。Tacke等报道^[94,95], 加入20%~30% PA6到TLCP中, 既可维持原有注塑件的高强高模性能, 更可显著提高其压痕硬度、冲击强度和与金属的粘合强度。铃木等发现^[86], 将20%环氧树脂加到TLCP中, 可得结构与性能各向异性较小的互穿网络型共混物。

3.4 力学性能与加工温度及流动方式的关系

形态结构的温度依赖性使力学性能也具有明显的温度依赖性。西村等发现^[65,77], PHB/HNA-PC共混挤出物在挤出温度为250~270℃时, 其拉伸强度几乎恒定在50~53 MPa, 在其 $T_m=280℃$ 时, 拉伸强度提高到117 MPa, 当挤出温度从300℃上升到340℃时, 其拉伸模量从8.1 GPa降低到3.0 GPa。其它共混物也有类似变化规律^[65,96]。当温度低于TLCP的 T_m 时, 升高温度有助于TLCP链取向形成原纤, 高于 T_m 时, 升高温度易使TLCP降解。可见加工温度的合理选择, 对TLCP共混物性能的提高有重要意义。

加大 $\dot{\gamma}$, 特别是加大拉伸比, 可大大提高TLCP共混物的力学性能。低拉伸比TLCP共混物实测力学性能比混合律预测性能要低^[57], 但高拉伸比TLCP共混物实测模量与混合律预测模量级接近^[8,89]。表4列出了TLCP共混物力学性能与拉伸比及 $\dot{\gamma}$ 的关系。

3.5 尺寸稳定性、透气性、耐热性及其它

高力学性能是TLCP共混物的优异性能之一, 使其可望作为高强高模纤维与塑料, 优异性能之二是高尺寸稳定性。含TLCP 4%~10%

表 3 TLCP的引入使TP的力学性能变化的情况

TLCP共混物	TLCP含量	拉伸强度	拉伸模量	断裂伸长降低	文 献
	(wt)%	提高到原来的倍数		到原来的倍数	
PHB/HNA-PC	30	1.8	2.5	0.04	22
PHB/HNA-PA	15	1.4	1.5	0.07	12
PHB/HNA-PEEK	30	1.2	1.5	0.05	22
PHB/HNA-PEI	30	1.4	1.7	0.07	22
PHB/HNA-PES	30	2.6	2.3	0.05	22
PHB/HNA-PTFCE	30	2.6	2.1	0.14	22
PHB/HNA-PA _r	30	1.4	2.9	0.03	22
PHB/HNA-PBT	30	0.7	1.3	0.17	22
PHB/HNA-PAc	30	0.7	1.2	0.01	22
PHB/HNA-PPO	50	1.3	3.5	0.03	92
PHB/PET-PC	20	1.4	2.2	0.04	31
PHB/PET-PET	10	1.2	1.3	<1	34
PHB/PET-PSt	10	1.2	1.3	<1	34
PHB/PET-PSu	3	1.3	1.7	0.24	93
HNA/APO/TPA-PC	30	2.3	2.9	0.04	22
HNA/APO/TPA-PES	30	2.7	4.6	0.01	22
HNA/APO/TPA-PEI	30	1.1	2.4	0.04	22
HNA/APO/TPA-PA ₆	20	1.2	2.1	0.30	69
HNA/APO/TPA-PA _r	30	1.9	2.2	0.01	22
DUPOD/TPA-PET	30	4.3	4.5	0.02	55
DUPOD/TPA-PA ₆₆	20	1.3	2.3	0.44	55

表 4 TLCP共混物的力学性能与拉伸比或剪切速率的关系

TLCP共混物	TLCP含量	拉伸比	剪切速率	拉伸强度	拉伸模量	文 献
	(wt)%		s ⁻¹	MPa	GPa	
PHB/PET-PET	3	2→4		208→432	6.3→12.7	97
PHB/HNA-PSt	25	5→15		<80→100	8.0→11.5	57
PHB/HNA-PC	30	2→6			5.5→9.7	65
PHB/HNA-PES	30		30→1150	116→154	4.2→4.7	22
DHPOD/TPA-PA ₆₆	15		12→117	69→74	1.4→1.5	55
DHPOD/TPA-PET	30	1→8		73→294	2.8→7.0	55
PHB/HNA/HQ/HPA-PC	20	40→950			1.5→7.0	89
PbHQ/PbEHQ/TPA-PC	30	2→12			2.3→5.9	65
PbHQ/PbEHQ/TPA-PEI	30	2→6			6.0→7.8	65

的不相容共混物膜、纤维与棒，高倍拉伸可使其中TLCP成为高取向原纤，该原纤在高温（125℃）环境中能限制周围高聚物，使其只发生应力松弛，不发生蠕变，从而强烈地降低收缩率，保持尺寸稳定。多数双轴取向TLCP共

混膜的热膨胀系数为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{cm/cm} \cdot ^\circ\text{C}$ ^[68,98,99]，热收缩小于1%^[100]。高尺寸稳定性使其有潜力用于磁带、柔性印刷线路板及光纤2次涂层。低熔体 η 及低热收缩的TLCP共混物可高速(300m/min)喷涂在光纤上，此外TLCP

喷涂光纤不会产生额外光导输送损失,在 $-75\sim+80^{\circ}\text{C}$ 范围内,光导输送损失不增大,横向负荷抵抗力较强。光纤喷涂用TLCP共混物有:PHB/HNA-PA 12^[99]及PHB/PET-PVC^[101]。

优异性能之三是低透气性。混入5%自由体积极小的TLCP,可使TP膜的透气系数明显下降。双轴取向PET膜和5% PHB/PET-PET膜的透氧系数分别为 3×10^{-5} 和 1×10^{-5} $\text{ml/m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{Pa}$ ^[102]。TLCP共混膜的透气性、耐候性、高尺寸稳定性及高力学性能,使其有望作为优质包装膜。包装膜用TLCP共混物有:PHB/PET分别与PET^[102]、PC^[103]、PE和PEN^[104]的共混物。

优异性能之四是较高耐热性。TLCP分子链的芳香特性与刚性,使其共混物的热变形温度显著上升。PHB/HNA及PHB/PET、PET、聚四氟乙烯、PET-PE共混物和聚醚多元醇的热变形温度分别为 240°C 及 166°C , 65°C , 55°C , 161°C 和 95°C ,而混入少量PHB/HNA到后5种高聚物中,使它们的热变形温度分别提高到 211°C ^[105]、 92°C ^[68]、 120°C ^[63]、 193°C ^[106]和 130°C ^[107]。

此外,混入少量TLCP还可明显改善TP的阻燃性^[108]、耐试剂性^[83,109,110]、电性质^[110]、表面糙度^[111]以及塑料和橡胶的耐磨性^[68,112,113]。相反,混入少量TP也可改善TLCP成形品的表面平整度^[71,114]。

4 TLCP与碳纤维(CF)的复合材料

与TLCP共混物相比,TLCP复合材料的研究少得多。CF作为增强剂混入TLCP后,低粘性TLCP使CF浸渍良好且分布均匀,同时CF表面将加速和稳定TLCP取向,部分消除TLCP熔体缺陷,易于进行传统的拉出成型加工^[115,116]。TLCP/CF复合材料不仅具有比TLCP更高的热变形温度、耐磨性和更低的热膨胀系数^[117,118],而且具有更高的强度与模量。TLCP/CF(50/50)复合材料室温下的挠曲、

拉伸、压缩和剪切强度分别为1515MPa、1492MPa、862MPa和52MPa,挠曲、拉伸和压缩模量分别为107MPa、143MPa和120GPa,断裂伸长为1.1%,可见CF确实是TLCP的高效增强剂。但在 94°C 时,其挠曲及剪切强度分别下降到1054MPa和37MPa, 121°C 时的挠曲强度、挠曲模量及剪切强度分别继续下降到854MPa、99GPa和23MPa。Chung认为这是由于TLCP的较低 β 转变(80°C)^[119],以及较弱的界面粘合。

为加强TLCP与CF的界面粘合,Bhama等首创了TLCP接枝CF复合材料^[120]。对CF进行氧处理与硝酸处理,赋予CF表面特别是边缘和缺陷处羧基或羟基等基团,这些基团可与TLCP单体进行原位接枝聚合,获得了相界面湿润与键合均优异的复合材料。

5 TLCP与玻璃纤维(GF)的复合材料

无机填料,象GF、滑石、石英、石墨、炭黑、硅石、碳酸盐、钢丝和镍片的加入,虽然会使TLCP熔体粘度略有上升,但也部分破坏TLCP的高取向,有效降低TLCP的各向异性,改进TLCP制品的平整度及轮廓,提高耐磨性、热变形温度、拉伸、压缩、抗冲、挠曲和熔合强度,降低热收缩率及热膨胀系数,显著降低加工成本及售价^[82,105,117,121~127]。

Inoue等报道^[124],TLCP/GF/MgCO₃(85/10/5)复合板不仅外观漂亮,镀层粘合强度高(0.09MPa),拉伸强度为109MPa,热变形温度为 265°C ,而且纵向与横向热收缩分别低至0.12%和0.85%。Engberg等发现^[125],有熔合线的纯PHB/HNA和(PHB/HNA)/GF(70/30)注模件的断裂强度分别为10.8MPa和19.8MPa。最近Weng和佐藤等研究了TLCP/GF复合材料的断裂机理与P-V-T性能^[123,128],前者提出了等级结构模型,后者发现在静态条件下其比容几乎独立于温度与压力。

6 结束语

对TLCP进行共混与复合可以低成本且高效率地利用TLCP的优异性能。TLCP既可作为高聚物的高效加工助剂和增强剂,又可被CF及GF显著增强。通过优化原料、配比及加工过程,易获得拥有特定结构的高性能TLCP

共混物与复合材料,为高性能材料设计提供了新思路。我国的TLCP共混物研究始于1987年,而对TLCP复合材料的研究尚未见到。为进一步提高TLCP共混与复合材料的性能,扩大应用范围,实现材料设计,那么消除并改善TLCP共混与复合材料的共同缺陷——较弱界面粘合的研究成为当务之急。

附:单体及高聚物缩写符号表

APO (对氨基苯酚)	PC (聚碳酸酯)	Ph、E、HQ (苯基、乙基、氢醌)
BP(4,4'-二羟基联苯)	PEEK (聚醚醚酮)	PHT (聚对苯二甲酸己二酯)
DHPOD[1,10-二(4-羟苯氧基)癸烷]	PEI (聚醚酰亚胺)	PPO (聚苯醚)
HNA(6-羟基-2-萘甲酸)	PEN (聚2,6-萘二甲酸乙二酯)	PSt (聚苯乙烯)
PA (尼龙);PAC (聚缩醛)	PES (聚醚砜)	PSu (聚砜)
PAr (聚芳酯)	PET (聚对苯二甲酸乙二酯)	PTFCE (聚三氟氯乙烯)
PBT (聚对苯二甲酸丁二酯)	PHB (对羟基苯甲酸)	TPA (对苯二甲酸)

7 参考文献

- Cogswell F N, et al. EP 30417 (1981); USP 4438236(1984)
- Billard J. et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1982, 72:163
- 佐藤守之. 高分子文摘. 1987, 39(7):52
- Porter R S, et al. Polym. Eng. Sci, 1989(29): 55
- 大柳康等. 高分子加工. 1990(39):352
- 越智光一. 日本接着协会志. 1990, 26(5):188
- Brostow W. Polymer, 1990, 31:979
- Dutta D, et al. Polym. Eng. Sci, 1990(30): 1005
- Joseph E G, et al. Polym. Prepr, 1983, 24(2) 304; 1984, 25(2)94
- Kimura M, et al. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn, 1984(22):1697
- Watanabe J, et al. Macromolecules, 1984, 17: 2288
- Siegmund A, et al. Polymer, 1985, 26:1325
- Jin J L, et al. Polym. J, 1986, 18(1):99
- Pracella M, et al. Makromol. Chem, 1986, 187:2387
- Nakao A, et al. Macromolecules, 1986, 19:3009
- Bhattacharya S K, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1987, 153:501
- Pracella M, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1987, 153:525
- Chung T S. Plast. Eng, 1987, 43(10)39
- Yoo Y D, et al. Polym. Bull, 1987, 18:247
- Weiss R A, et al. Report, 1987, TR21:33
- Karasz F E. Chem. Abst, 1987, 106:85848a
- Kiss G. Polym. Eng. Sci, 1987, 27:410
- Paci M, et al. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn, 1987, 25:1595
- Swaminathan S, et al. Polym. Mater. Sci. Eng, 1987, 57:330
- Mitribishi, JP62-331702(1987)
- 谢萍, 陈寿羲, 沈德言. 高分子学术论文报告会预印集. 武汉, 1987, 753
- 武秀阁, 周征龙, 余木火. 高分子学术论文报告会预印集. 武汉, 1987, 1193
- 戴承渠等. 中国纺织大学学报. 1987, 13(6):35
- Paci M, et al. Thermochim. Acta, 1988, 137 (1):105
- Kyu T, et al. Polym. Commun, 1988, 29:99
- Jung S H, et al. Polym. J, 1988, 20:73
- Brostow W, et al. Polym. Eng. Sci, 1988, 28: 785
- Patwardhan A A, et al. Polym. Eng. Sci, 1988, 28:916
- Zhuang P, Kyu T, White J L. Polym. Eng. Sci, 1988, 28:1095
- Mucha M. Coll. Polym. Sci, 1989, 267:876
- Chiang W Y, et al. 大众学报. 1989, 19:105
- Heitz W, et al. Polym. Prepr, 1989, 30(2): 499
- Shaw M T, et al. Polym. Prepr, 1989, 30(2): 538
- DeMeuse M T, et al. Polym. Prepr, 1989, 30(2):540
- Mehta A, Isayev A I. Polym. Prepr, 1989, 30 (2):548
- Zheng J Q, Kyu T. Polym. Prepr, 1989, 30 (2):550
- Pracella M, Chiellini E, Dainelli D. Makro- mol Chem, 1989, 190:175
- Lenz R W, Rao A K, Reddy C R, Bafna

- S, Bhattacharya S. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Edn, 1989, 27: 2117
- 44 Laivins G V, Macromolecules, 1989, 22: 3974
- 45 Ko C U, Wilkes G L, Wong C p. J. Appl. Polym. Sci, 1989, 37: 3063
- 46 Hakemi H A, Rasoul H A, Stackman R W. USP4842754(1989)
- 47 Kohli A, Chung N, Weiss R A, Polym. Eng. Sci, 1989, 29: 573
- 48 Malik T M, Carreau P J, Chapleau N. Polym. Eng. Sci, 1989, 29: 600
- 49 孙桐, 周涵新, 李福明. 第二届高分子液晶态学术会议预印集. 郑州, 1989, 108
- 50 关家玉, Porter R S. 第二届高分子液晶态学术会议预印集. 郑州, 1989, 110
- 51 章悦庭, 关桂荷, 孙桐. 第二届高分子液晶态学术会议预印集. 郑州, 1989, 113
- 52 张树范, 宝净生. 第二届高分子液晶态学术会议预印集. 郑州, 1989, 115
- 53 周涵新, 李福民, 孙桐. 高分子学术论文报告会预印集. 成都, 1989, 1332
- 54 LaMantia F P, Valenza A, Paci M, Magagnini P L, Polym. Eng Sci, 1990, 30: 7
- 55 Shin B Y, Chung I J, Polym. Eng. Sci, 1990, 30, 13: 22
- 56 Sukhadia A M, Done D, Baird D G, Polym. Eng. Sci, 1990, 30, 519
- 57 Crevecoeur G, Groeninckx G, Polym. Eng. Sci, 1990, 30: 532
- 58 Croteau J F, Laivins G V, J. Appl. Polym. Sci, 1990, 39: 2377
- 59 章悦庭, 关桂荷, 孙桐. 中国纺织大学学报. 1990, 16(1): 12
- 60 James S G, Donald A M, MacDonald W A. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1987, 153: 491
- 61 Apicella A, Iannelli P, Nicodemo L, et al, Polym. Eng. Sci, 1986, 26: 600
- 62 Tsuruta M, Kawaguchi H, Ishikawa T, Kondo Y. JP02-53860(1990)
- 63 Okada T, Wata M, Usami K. JP 63-230756(1988)
- 64 Rock J A. EP278066(1988)
- 65 Blizard K G, Federici C, Federico O, Chapoy L L, Polym. Eng. Sci, 1990, 30: 1442
- 66 Baird D G, 孙桐, Done D S, Ramanathan R, Polym. Prepr, 1989, 30(2): 546
- 67 Stupp S I, Wu J. Polym. Mater. Sci. Eng, 1988, 58: 714
- 68 Yoshioka S, Seki Y, Tanaka M. JP63-241068(1988)
- 69 LaMantia F P, Valenza A, Paci M, Magagnini P L, J. Appl. Polym. Sci, 1989, 38: 583
- 70 Umezawa M, Kodera Y. JP01-90255(1989); JP02-175920(1990)
- 71 Saito T, Asai K, Suzuki Y, Kagiga K. WO 85-03304(1985)
- 72 Lorenzo L, Abuja S K, Chang H, Polym. Prepr, 1988, 29(1): 488
- 73 Naito H. JP63-137950(1988)
- 74 Tone S, Sakashita K. JP01-170646(1989)
- 75 Weiss R A, Huh W, Nicolais L, Polym. Eng. Sci, 1987, 27: 684
- 76 Nobile M R, Amendola E, Nicolais L, et al, Polym. Eng. Sci, 1989, 29: 244
- 77 西村哲夫, 酒井伸. 高分子论文集. 1988, 45: 401
- 78 Blizard K G, Baird D G, Polym. Eng. Sci, 1987, 27: 653
- 79 Lee B L, Polym. Eng. Sci, 1988, 28: 1107
- 80 Acherno D, Amendola E, Carfagna C, Nicolais L, Nobile R, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1987, 153: 553
- 81 Naikai M, EP376615(1990)
- 82 Kidai O, Honma M, Hattori E. JP02-145642(1990)
- 83 Ijuin N, Sato R, Nagai H, Kimura S. JP02-67366(1990)
- 84 Bassett B R, Yee A F, Polym. Compos, 1990, 11: 10
- 85 Meier H M, Pielartzik M, Brinkmeyer H. DE370140(1988)
- 86 Suzuki Y, Karino I, Kodama M, Netsu Kokasei Jushi, 1989, 10(2): 92
- 87 Kobashi T, Takao S, Takagi J, Sugimoto H, Hayatsu K. JP63-317032(1988)
- 88 Beery D, Kenig S, Siegmman A, Polym. Eng. Sci, 1991, 31: 451
- 89 Weiss R A, Chung N S, Dutta D, Polym. Prepr, 1989, 30(2): 544
- 90 Beery D, Siegmman A, Kenig S, J Mater. Sci. Lett, 1988, 7: 1071
- 91 Naito H, Fujita A, Hashimura T. JP01-45455(1989)
- 92 Limtasiri T, Isayev A I, J. Appl. Polym. Sci, 1991, 42: 2923
- 93 Kulichikhin V G, J Appl. Polym. Sci, 1991, 42: 363
- 94 Tacke P, Bottenbruch L, Freitag D, Reinking K. DE3208440(1983)
- 95 Keiji K. JP02-102258(1990)
- 96 Amano M, Nakagawa K, Polymer, 1987, 28: 263
- 97 章悦庭, 关桂荷, 孙桐. 高分子学术论文报告会预印集. 成都, 1989, 976
- 98 Nakamichi M. JP63-75040(1988)
- 99 Katuta T, Asasaka N. EP249226(1987)
- 100 Itovama K, Hotta K, Minami T. JP 61-78862; JP61-78863(1986)
- 101 Suenaga J. JP02-133339(1990)
- 102 Uchiumi S. JP62-119265(1987)
- 103 Suzuki S, Nakamichi M, Takase M. JP 63-270760(1988)
- 104 Anon(USA), Res Discl, 1982, 221: 312; 1987, 283: 651
- 105 末永纯一, 藤田英二. 高分子论文集. 1990, 47: 445
- 106 Leutkens M L, Paschke R E. EP 369734

- (1990)
- 107 Yamato M, Fukazawa Y, Yamagaki M. JP62-205161(1987)
- 108 Matsumoto T, Imura B, Makita H, Tsujimoto K. JP01-144450(1989)
- 109 Matzner M, Papygo D M. WO88-00605(1988)
- 110 Utner F, Berg I. DE3813919(1988)
- 111 Wong C P. EP304153(1989)
- 112 Suzuki K, Matsuda A. JP63-46242(1988)
- 113 Wood A S, Mod. Plast. 1985, 62(4):78
- 114 Takenaka K, Yamamura T. JP 02-133467 (1990)
- 115 Wissbrun K F, Orwoll R D. EP117098(1984)
- 116 Chung T S, McMahon P E. J. Appl. Polym. Sci, 1986, 31: 965
- 117 Voss H, Friedrich K. Tribol. Int. 1986, 19: 145
- 118 Ikenaga Y, Takahashi K, Hijikata K, Janoe T, Okada T. EP206600(1986)
- 119 Chung T S. Nasa Contract Rep, 1984
- 120 Bhama S, Stupp S I. Polym. Eng. Sci, 1990, 30: 228, 603
- 121 Wada M, Kanoe T, Ishikawa T. EP271326; EP271327(1988)
- 122 Reilly J J, Thoman S J, Lin W W. Sampe, J, 1987, 23(1): 22
- 123 Weng T, Hiltner A, Baer E. J. Macromol. Sci, Chem, 1989, A26: 273
- 124 Inoue M, Asai K, Hieda K, Kobayashi T. EP305846(1989)
- 125 Engberg K, Knuntsson A, Werner P E, Gedde U W. Polym. Eng. Sci, 1990, 30: 1620
- 126 Huspeni P J, Stern B A, Frayer P D, Layton R, Matzner M. WO90-04002(1990)
- 127 Nuel L, Denn M M, Rheol. Acta, 1991, 30: 65
- 128 佐藤贞雄, 齐藤二, 大柳康. 高分子论文集. 1991, 48: 57

Studies on Blends and Composites Containing Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters

Li Xingui, Huang Meirong

(Institute of Membrane Separation Engineering, Department of Textile Chemical Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160)

Summary This review article presents the important recent advances in blends containing thermotropic liquid crystalline polyesters(TLCP)and in composites of TLCP with carbon fiber(CF)and glass fiber(GF)respectively. The intrinsic relationships between thermal behavior and miscibility, rheological behaviour and processability, morphological structure and several properties are revealed. The blends and composites useful in fibers and plastics with high strength and modulus, optical fiber coatings with low thermal expansion coefficient, and packaging films with low gas permeability are also forecast.

Key words Thermotropic Liquid Crystalline Polyester, blend, composite

欢迎订阅 1993 年《高分子通报》

邮发代号:18—109 河北省廊坊邮电局发行

全国各地邮局均可订阅