

[研究简报]

液晶聚芳醚酮/含甲基苯侧基聚芳醚酮 共混体系的环带球晶

刘新才^{1,2}, 王冬², 张万金², 杨德才¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;
2. 吉林大学麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

关键词 液晶聚芳醚酮; 环带球晶; 相行为; 共混

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)07-1392-03

间歇式生长的结构不连续环带球晶机理直到最近在少数结晶/非晶聚合物共混物研究中才获得直接实验证据的支持^[1,2]. 最近研究聚醚酮酮/液晶聚芳醚酮共混体系(实质是结晶/结晶体系)相行为时观察到, 特殊环带球晶的形成也是间歇式晶体生长引起的结构不连续的结果^[3,4]. 但要证明结构不连续环带球晶不是个别现象, 而是普遍存在于聚合物中, 还需要做广泛的研究工作和大量的实验.

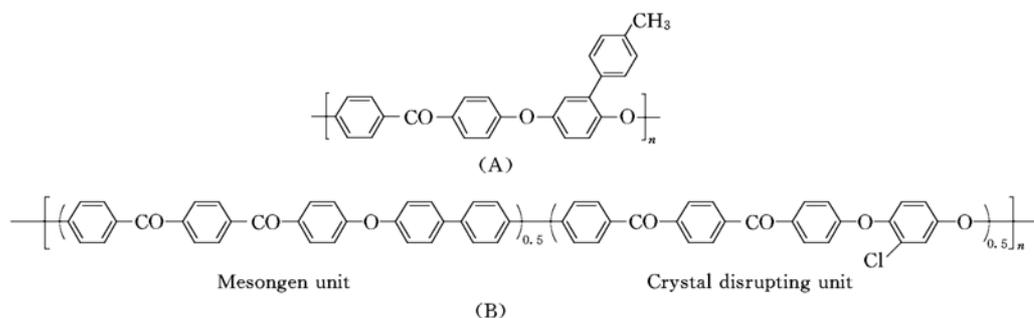
本文通过研究含氯侧基液晶聚芳醚酮/含甲基苯侧基聚芳醚酮共混体系(结晶/非晶)环带球晶的形态演变和发展过程; 利用选择性溶剂刻蚀方法确定共混体系环带球晶的相组成和相结构, 探讨了环带球晶的形成机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 五氟苯酚、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮均为分析纯试剂.

瑞士 Mettler-Toledo DSC821e 示差扫描量热仪, 用标准 In 和 Zn 校正温度值和热流值, 温度范围 50 ~ 350 °C, 升温速度 10 °C/min, 氮气保护, 流量 100 mL/min. Linkam TM600 热台与 CCD 系统的 Leica DMLP 偏光显微镜. 日本精工 Seiko SPI3800 型原子力显微镜, 选用奥林帕斯 OMCL-AC160TS-W (悬臂长度为 160 μm, 弹力常数为 42 N/m, 振动频率为 250 ~ 300 Hz) 型探针, 采用共振模式(Tapping mode)观测薄膜表面形貌.

1.2 实验过程 含氯侧基液晶聚芳醚酮(C-PAEK)与含甲基苯侧基聚芳醚酮(T-PAEK)参考文献[5, 6]方法制备, 其结构式见 Scheme 1. 将两种聚合物溶于热的五氟苯酚溶剂中, 配制成质量分数为 3% 的溶液, 浇铸在载玻片上并于真空烘箱中 120 °C 干燥 10 h, 除去溶剂, 用于偏光显微镜和原子力显微镜观察. 将上述薄膜样品置于 DMF 溶剂中, 刻蚀掉甲基苯侧基聚芳醚酮后, 用丙酮清洗残余溶剂, 用



Scheme 1 Structures of T-PAEK(A) and C-PAEK(B)

收稿日期: 2006-03-07.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20234020)和吉林大学青年基金(批准号: 419070100083)资助.

联系人简介: 杨德才(1940年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事高分子凝聚态结构研究. E-mail: decyang@ciac.jl.cn

于原子力显微镜观察.

2 结果与讨论

2.1 共混体系的相容性 用 DSC 方法研究共混体系的相容性. 纯 T-PAEK 与 C-PAEK 的玻璃化转变温度(t_g)分别为 146.5 和 103.2 °C, 共混物具有单一的介于两个纯组分之间的 t_g , 随着液晶 C-PAEK 组分含量的增加, 共混物 t_g 逐渐降低(图 1). C-PAEK/T-PAEK 共混物 DSC 曲线表明两组分具有良好的相容性.

2.2 共混体系环带球晶 通过带有热台的偏光显微镜原位观察 C-PAEK/T-PAEK(质量比为 80/20)共混物薄膜的相结构在等温结晶过程中的动态发展过程. 在偏光显微镜下可以观察到完整的带有消光环的环带球晶, 首先出现 C-PAEK 的高度有序的液晶相[图 2(A)], 随着等温结晶时间的延长, 高度有序的液晶相的相区尺寸逐渐增大并快速转变成结晶相, 形成球晶的核[图 2(B)], 球晶继续生长并在核的周围形成同心环[图 2(C)和(D)], 最终形成完整的环带球晶.

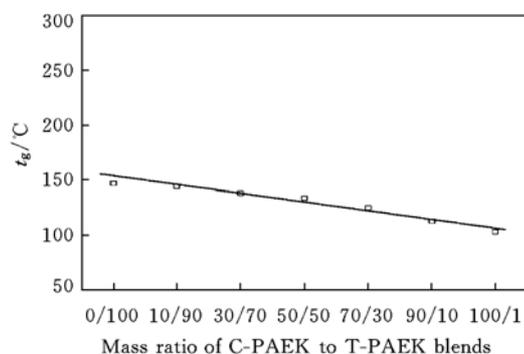


Fig. 1 A plot of the t_g vs. mass ratio of C-PAEK to T-PAEK blends

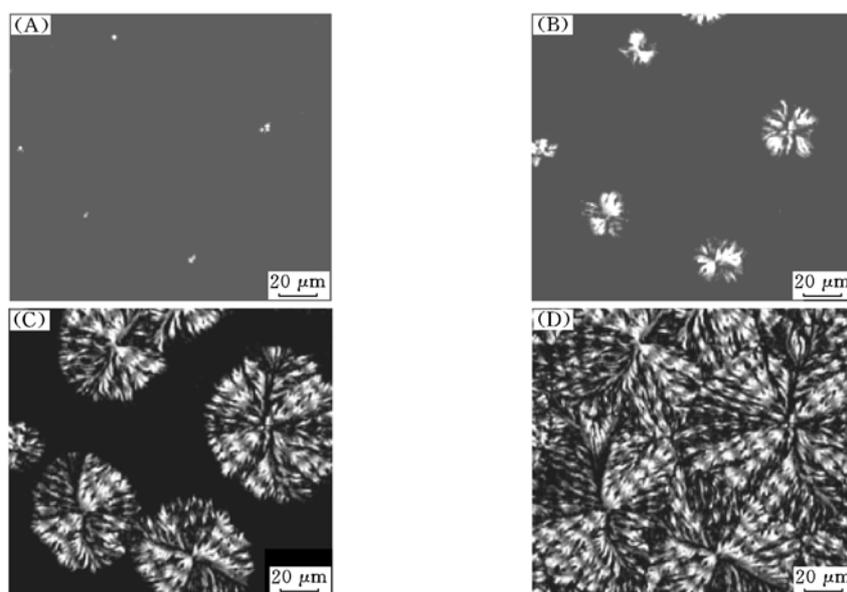


Fig. 2 PLM images depicting the evolution of the ring-banded spherulites in the C-PAEK/T-PAEK (mass ratio 80/20) blends heat-treated at 380 °C for 2 min and then cooled rapidly to 280 °C for 3 min isothermal crystallization

(A) 0.5 min; (B) 1 min; (C) 2 min; (D) 3 min.

2.3 共混体系相组成 由于 DMF 只能溶解含甲基苯侧基聚芳醚酮 T-PAEK, 有利于识别共混体系的相组成, 故采用 DMF 对共混物薄膜进行蚀刻. 图 3(A)与(B)分别为 C-PAEK/T-PAEK(80/20)共混物薄膜蚀刻前后的原子力高度图. 可见蚀刻后薄膜样品环带球晶高度差明显比刻蚀前的样品高. 由于 T-PAEK 相被刻蚀掉, 则图 3(B)中的亮心和亮环主要对应 C-PAEK 相, 因此, 通过溶剂蚀刻方法确定了共混物环带球晶的相组成和相结构.

在 C-PAEK/T-PAEK(质量比 80/20)共混体系中, 熔融状态下两种组分在分子水平上是热力学相容的. 在等温结晶过程中, 首先形成了小的 C-PAEK 相区, 随后在 C-PAEK 相区生成了小尺寸高度有序的液晶相并成为环带球晶的晶核. 在高度有序的液晶相增长的同时, T-PAEK 的分子链被排斥在 C-PAEK 晶核的外围, 并围绕着晶核形成了 T-PAEK 富集的相区. 重复上面这种间歇式的生长过程, 共

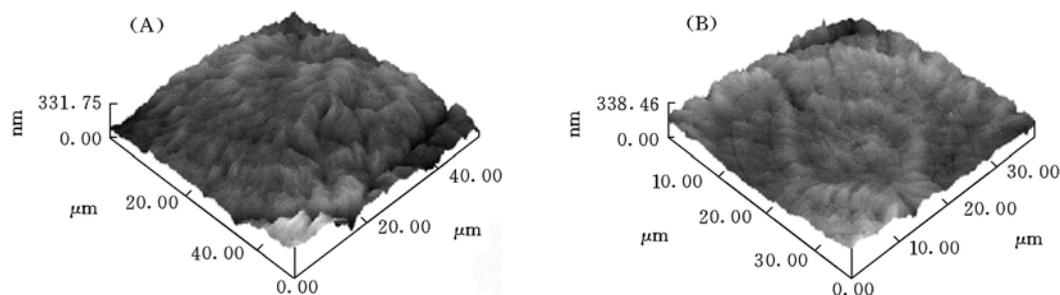


Fig. 3 AFM height images of the ring-banded spherulites of the C-PAEK/T-PAEK (mass ratio 80/20) blends

(A) Unwashed; (B) washed.

混体系中就生成了环带球晶. 而 C-PAEK 和 T-PAEK 两种纯样品则没有类似结构, 分别为具有高度有序的液晶相特征的镶嵌织构和非晶结构, T-PAEK 的加入阻碍了 C-PAEK 由各向同性相向液晶相的转变. C-PAEK/T-PAEK (质量比 80/20) 共混物薄膜环带球晶的形成是间歇式增长的过程, 符合结构不连续性模型.

参 考 文 献

- [1] Okabe Y., Kyu T., Saito H. *et al.*. *Macromolecules*[J], 1998, **31**: 5823—5829
- [2] Wang Z. G., An L. J., Jiang B. Z. *et al.*. *Macromol. Rapid Commun.* [J], 1998, **19**: 131—133
- [3] Chen Jian, Yang Decai. *Macromolecules*[J], 2005, **38**(8): 3371—3379
- [4] Chen J., Yang D. C. *et al.*. *Macromol. Rapid Commun.* [J], 2004, **25**: 1425—1427
- [5] Zhang S. J., Zheng Y. B., Wu Z. W. *et al.*. *Polym. Bull.* [J], 1997, **38**: 621—625
- [6] Liu B. J., Wang G. B., Hu W. *et al.*. *J. Polym. Sci., Part A*[J], 2002, **40**: 3392—3398

Ring-banded Spherulites in Blends of Liquid Crystalline Poly(aryl ether ketone) and Poly(aryl ether ketone) Containing 4-Methyl Phenyl Groups

LIU Xin-Cai^{1,2}, WANG Dong², ZHANG Wan-Jin², YANG De-Cai^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

2. *Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract Phase behavior in blends of liquid crystalline poly(aryl ether ketone) (C-PAEK) and poly(aryl ether ketone) containing 4-methyl phenyl groups (T-PAEK) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarized light microscopy (PLM) and atomic force microscopy (AFM) techniques. In both C-PAEK-rich and T-PAEK-rich blends, the two components are molecular miscible in the melting state. For the 80/20 C-PAEK/T-PAEK blend, the bright core and rings are mainly composed of C-PAEK phase and dark rings consist of T-PAEK phase in the ring-banded spherulites. The development of the ring-banded spherulites in the C-PAEK/T-PAEK blends is a rhythmic growth process, and thus it is consistent with the structural discontinuity model proposed by Padden and Keith based on polyethylene spherulites.

Keywords Liquid crystalline poly(aryl ether ketone); Ring-banded spherulite; Phase behavior; Blend (Ed.: Y, Z)