

文章编号:0253-9721(2010)03-0007-04

TLCP/PPS 原位成纤共混纤维的非等温结晶动力学

廖 谦¹, 王依民², 施胜华¹, 朱卫彪¹

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要 通过熔融纺丝法制备热致性液晶(TLCP)/聚苯硫醚(PPS)原位成纤共混纤维。TLCP 微纤的形成将有效增强 PPS 基体的力学性能,并能优化纺丝工艺。考虑到实际纺丝过程是一个非等温结晶过程,因而首先研究了共混纤维的非等温结晶动力学行为。采用差示扫描量热仪(DSC),通过非等温结晶方法研究了 TLCP 微纤对 PPS 基体结晶行为的影响,并用 Jeziorny 模型描述了非等温动力学。研究表明,TLCP/PPS 原位成纤共混纤维的非等温结晶动力学过程能够使用 Jeziorny 模型来描述。在共混过程中,TLCP 微纤结构起到异向成核的作用,提高结晶速率和结晶温度,降低半结晶时间。此外,采用扫描电镜(SEM)观察了挤出共混物表面形貌及共混纤维的 TLCP 微纤结构。

关键词 聚苯硫醚(PPS);热致性液晶(TLCP);原位成纤;非等温结晶动力学

中图分类号:TQ 340.1 文献标志码:A

Study on non-isothermal crystallization kinetics of TLCP/PPS in-situ fiber forming hybrid fiber

LIAO Qian¹, WANG Yimin², SHI Shenghua¹, ZHU Weibiao¹

(1. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract The thermal liquid crystal polymer (TLCP) /polyphenylene sulphide (PPS) in-situ microfibril forming hybrid fiber was prepared by melt spinning method. The formation of TLCP microfibrils enhances the mechanical properties of PPS matrix and optimize the spinning process. Considering that the actual spinning process is a non-isothermal crystallizing course, the non-isothermal crystallization kinetics of PPS/TLCP hybrid fiber was studied firstly. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the influence of TLCP microfibrils on the crystallization of PPS matrix in accordance with non-isothermal crystallization and Jeziorny model was utilized to analyze the parameters. The results showed that the microfibrils of TLCP, which acted as a heterogeneous nucleation agent in the course of blending with linear PPS matrix, increased the onset crystallization temperature and lowered the half time, thus accelerated the crystallization process. Besides, the morphology of blend and the microfibrils of TLCP of hybrid fiber were observed through scanning electron microscope (SEM).

Key words polyphenylene sulphide (PPS); thermal liquid crystal polymer (TLCP); in-situ fiber forming; non-isothermal crystallization

作为一种高性能材料,聚苯硫醚(PPS)纤维拥有优良的耐化学性、热稳定性及阻燃性,广泛应用制

作垃圾焚烧站、燃煤电厂等的高温过滤材料。但由于 PPS 的分子链是由苯环经对位硫原子链接起来

收稿日期:2009-10-26

修回日期:2009-11-19

基金项目:上海市重点学科建设资助项目(B603);上海市科委振兴东北项目(1071258207)

作者简介:廖谦(1985—),女,博士生。主要研究方向为高性能复合纤维。王依民,通讯作者,E-mail:ymw@dhu.edu.cn。

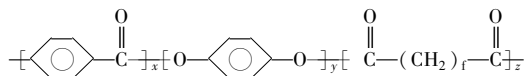
的刚性结构,因此 PPS 存在结晶速率较慢,熔体黏度高,流动性能差等缺点,妨碍了 PPS 的应用并间接提高了 PPS 的加工成本。热致性液晶聚合物(TLCP)具有熔体黏度低,力学性能优良,热稳定性较高等特点,近年来在航空、军事及电子领域备受重视。1987 年, Kiss^[1]首次提出用原位复合材料的概念来描述 TLCP 自增强作用,同年, Weiss 等^[2]报道了自增强 TLCP 结构可以在拉伸流动场条件下高度取向并形成微纤结构。由于具有突出的性能和潜在的应用前景,近年来 TLCP/TP(热塑性树脂)原位复合材料受到越来越多的关注^[3-7]。

PPS 和 TLCP 具有类似的苯系结构,同属耐高温、高强度特种工程塑料,加工条件相似。将二者按一定配比熔融共混,无需设计适于二者的特殊条件,操作简便。考虑到纺丝过程是一个非等温的结晶过程,因此,本文对于 PPS 共混纤维的成型加工具有重要的理论价值和实际意义。

1 实验部分

1.1 原料

PPS 切片(纤维级),德国 Ticona 公司生产, M_w 为 55 000 g/mol; TLCP 切片,上海普利特复合材料有限公司生产(商品名:KG300[®]), M_w 为 20 000 ~ 50 000 g/mol,清亮点为 550 °C。液晶聚酯的化学结构式为



此液晶为对羟基苯甲酸、对苯二酚和癸二酸的共聚酯[HBA/HQ/SA],其中: $x_1 = 8 \sim 12$; $y_1 = 12 \sim 14$; $z_1 = 3 \sim 6$; $f = 4 \sim 6$ 。

1.2 共混纤维的制备

将 PPS 和 TLCP 切片于 150 °C 下干燥 4 h,按不同配比,将原料放入 DACA 微型双螺杆挤出机中共混挤出卷绕。其中, TLCP 的质量分数分别为 0%、1%、2%、3% 和 4%,纺丝温度为 310 °C。

1.3 测试表征

采用 TA2910 调制式 DSC 分析仪,将样品剪成细小粉末,取 6 ~ 8 mg,在氮气保护下,先以 15 °C/min 升温到 320 °C,保温 5 min 消除热历史,再以 15 °C/min 速度降至室温,同时记录结晶温谱图。

采用 Philip XL-30ESEM-TMP 扫描电镜观察共混挤出物及纤维断面,进行形貌、结构分析。

2 结果与讨论

2.1 非等温结晶动力学分析

非等温结晶过程是指在变化的温度场下的结晶过程,非等温结晶动力学研究在聚合物加工中是十分重要的。图 1 示出添加不同配比 TLCP 的复合体系在相同降温速率下得到的非等温结晶曲线。由图可知,随着 TLCP 的增加,冷却结晶峰向高温方向移动,峰变得越来越窄。可以推测 TLCP 微纤能够起到异向成核的作用,从而加速基体结晶过程。

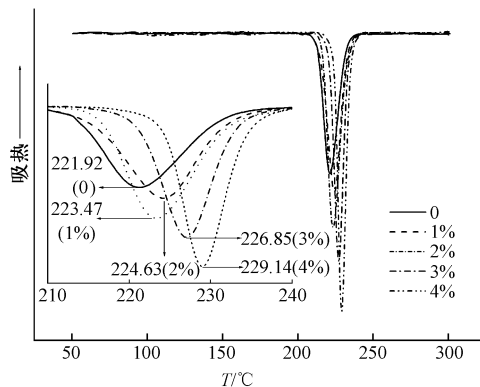


图 1 不同 TLCP 配比样品在相同降温速率下的结晶曲线

Fig. 1 Crystallinity curves of DSC for pure PPS and PPS/TLCP blended fibers

Jeziorny 模型是直接 Avrami 方程推广应用于等速变温 DSC 曲线的方法,即先将 DSC 结晶曲线看作等温结晶过程来处理,然后对所得参数进行修正^[8]。Avrami 方程^[9-10]可以由式(1)来描述:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \quad (1)$$

式中: X_t 为 t 时刻的相对结晶度; Z_t 为全程结晶速率常数,包含成核和增长参数; n 为 Avrami 指数,其大小与成核方式以及生长过程有关。

而相对结晶度 X_t 可由非等温 DSC 曲线中 t 时刻的积分面积与总结晶峰面积相比得到:

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT)}{\int_{T_0}^{T_\infty} dH_c/dT} \quad (2)$$

结晶时间 t 可由式(3)得到:

$$t = |T_0 - T| / R \quad (3)$$

式中: T 为 t 时刻的温度; T_0 为结晶开始($t=0$)时的温度; R 为冷却速率。

由式(2)、(3)可以得到相对结晶度和温度的关

系曲线(见图2)以及相对结晶度和时间的关系曲线(见图3)。

对式(1)取对数得

$$\log[-\ln(1-X_t)] = n \log t + \log Z_t \quad (4)$$

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{R} \quad (5)$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_t}\right)^{1/n} \quad (6)$$

由式(4)可得 $\log[-\ln(1-X_t)] - \log t$ 的关系,如图4所示。可以发现, $\log(-\ln(1-X_t))$ 与 $\log t$ 呈良好的线性关系。说明 Jeziorny 方程能够较好地描述 TLCP/PPS 共混纤维的非等温结晶动力学过程。由直线的斜率和截距可分别求出 Z_t 和 n 。由于非等温结晶中温度不恒定,影响对温度有依赖性的晶核的生长,因此, Z_t 需要通过式(5)进行修正,并得到半结晶时间 $t_{1/2}$,具体结果见表1。由表可知,随着 TLCP 的加入,结晶速率常数增加,半结晶时间下降,即结晶速度提高,因而,所得结论与前面结论相符。

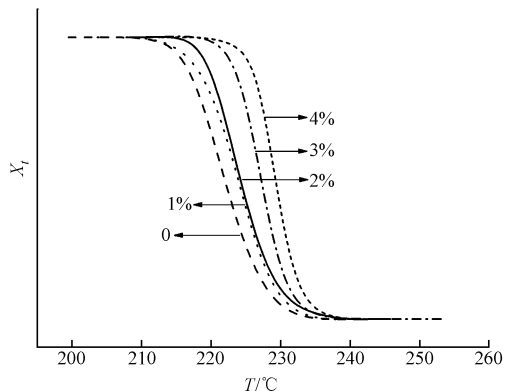


图2 不同 TLCP 配比样品结晶温度与相对结晶度的关系

Fig.2 Plots of relative crystallinity versus temperature for pure PPS and PPS/TLCP blended fibers

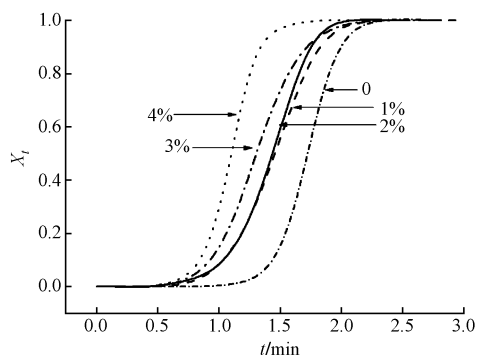


图3 不同 TLCP 配比样品结晶时间与相对结晶度的关系

Fig.3 Plots of relative crystallinity versus time for pure PPS and PPS/TLCP blended fiber

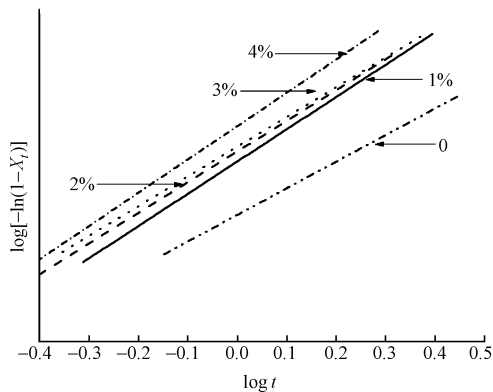


图4 不同 TLCP 配比样品 $\log[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\log t$ 作图

Fig.4 Plots of $\log[-\ln(1-X_t)]$ versus $\log t$ for pure PPS and PPS/TLCP blended fibers

表1 非等温结晶动力学主要参数及 Jeziorny 模型得到的参数

Tab.1 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of pure PPS and PPS/TLCP blended fibers

TLCP 质量分数/ %	T_m / °C	ΔH_m / ($J \cdot g^{-1}$)	T_0 / °C	ΔH_c / ($J \cdot g^{-1}$)	ΔT / °C	Z_c	$t_{1/2}$	n
0	279.85	40.407 0	231.92	-38.798 2	47.93	0.871 70	1.44	4.613 59
1	278.51	37.077 0	233.47	-42.561 3	45.04	0.927 09	1.15	5.595 06
2	279.15	34.055 8	234.63	-42.009	44.52	0.937 97	1.12	5.321 92
3	280.02	32.984 1	236.85	-42.277 3	43.17	0.9431 4	1.10	5.154 99
4	278.84	35.960 6	239.12	-50.923 4	39.72	0.965 81	1.03	5.772 53

注: ΔH_m 为熔融焓; T_0 为起始结晶温度; ΔH_c 为结晶焓; ΔT 为过冷度; n 为 Avrami 指数; Z_c 为非等温结晶动力学常数; $t_{1/2}$ 为半结晶时间。

表1列出了图1中结晶动力学主要参数以及图4中使用 Jeziorny 模型处理的 Avrami 指数 n 、结晶速率常数 Z_c 以及半结晶时间 $t_{1/2}$ 。随着 TLCP 含量的增加,复合纤维的起始结晶温度升高,过冷度降低,

进一步证明了 TLCP 提高了基体的结晶过程。

2.2 断面形貌分析

采用扫描电镜(SEM)观察了挤出共混物表面形貌及共混纤维的 TLCP 微纤结构。图5示出共混

挤出物的断面形貌,可以看出 TLCP 呈小液滴状均匀分散在 PPS 基体中。图 6 示出了共混纤维的截面形貌,可以看到 TLCP 呈细小的微纤分布在基体中,这是因为在强拉伸流动场条件下,TLCP 能形成纤维相^[2]。这个结果很好地证明了该复合纤维中 TLCP 微纤结构的存在,为 TLCP 微纤结构作为异向成核剂对基体结晶行为的影响奠定了基础。

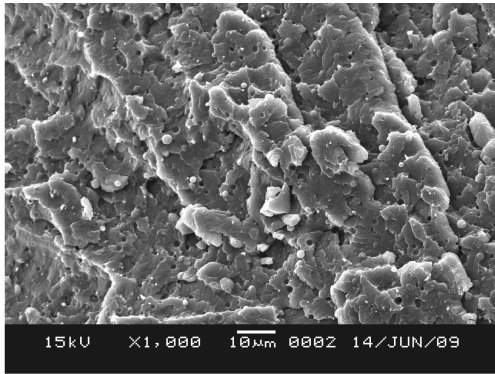


图 5 共混挤出物(TLCP 质量分数为 4%)的断面结构

Fig. 5 SEM image of brittle fractured surface of PPS/TLCP (mass concentration of TLCP, 4%) blend

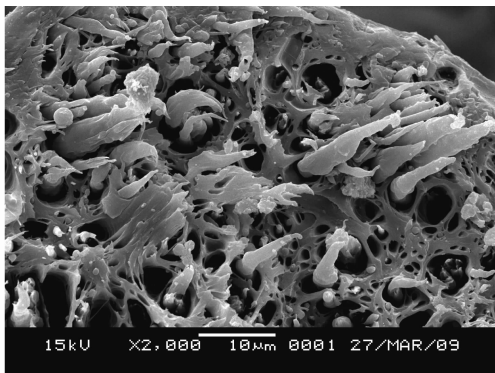


图 6 共混纤维(TLCP 质量分数为 4%)的 TLCP 微纤结构

Fig. 6 SEM image of brittle fractured surface of PPS/TLCP (mass concentration of TLCP, 4%) blended fiber

3 结 论

采用 DSC 方法分析了 TLCP/PPS 原位成纤共混

纤维的非等温结晶动力学过程,发现 Jeziorny 模型可以较好地描述非等温结晶过程。在共混过程中,TLCP 微纤结构能够起到异向成核的作用,提高结晶速率和结晶温度。此外,由 SEM 观察到了挤出共混物中 TLCP 的液滴结构及经拉伸后共混纤维中的 TLCP 微纤结构。

FZXB

参考文献:

- [1] KISS G. In Situ composites: blends of isotropic polymers and thermotropic liquid crystalline polymers[J]. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 410 - 412.
- [2] WEISS R A, HUH W, NICOLAIS L. Novel reinforced polymers based on blends of polystyrene and a thermotropic liquid crystalline polymer [J]. *Polym Eng Sci*, 1987, 27: 670 - 684.
- [3] PEGORETTI A, ZANOLLI A, MIGLIARESI C. Preparation and tensile mechanical properties of unidirectional liquid crystalline single-polymer composites [J]. *Compos Sci Technol*, 2006, 66: 1970 - 1979.
- [4] KIM S H, LIM D K, YI S C, et al. Thermotropic liquid crystal polymer fabric reinforced polyimide composite materials[J]. *Polym Compos*, 2000, 21: 806 - 813.
- [5] RATH T, KUMAR S, MAHALING R N, et al. Mechanical and morphological study of polyphenylene sulfide/liquid crystalline polymer blends compatibilized with a maleic anhydride grafted copolymer [J]. *Appl Polym Sci*, 2007, 106: 3721 - 3728.
- [6] LIANG Y C, ISAYEV A I. Self-reinforced polypropylene/LCP prepregs and laminates [J]. *Polym Compos*, 2002, 23: 702 - 722.
- [7] ZHANG Jun, ZHANG Baoqing, DING Yanfen, et al. PP/TLCP/glass fiber hybrid composites: I. the pregeneration of TLCP fibers and control of the morphology of hybrid composites [J]. *Journal of Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21: 1 - 8.
- [8] JEZIONRY A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC [J]. *Polymer*, 1978, 19: 1142.
- [9] AVRAMI M. Kinetics of phase change: I. general theory [J]. *Chem Phys*, 1939(7): 1103.
- [10] AVRAMI M. Kinetics of phase change: II. transformation-time relations for random distribution of nuclei [J]. *Chem Phys*, 1940(8): 212.