

· 研究简报 ·

离聚物对含液晶聚合物聚砜体系的增容作用*

刘 杰 何嘉松**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 增容作用, 离子聚合物, 热致液晶聚合物, 高分子共混物, 原位复合材料

工程塑料与液晶聚合物(LCP)共混(形成所谓的原位复合材料)时在降低体系粘度, 改善体系加工性能的同时提高了力学性能^[1,2], 所以用LCP增强工程塑料有着广阔的发展前景。但由于在这个多相体系中, LCP与塑料基体之间往往是不相容的, 影响了复合体系力学性能的充分提高, 所以改善复合体系的相容性对于复合材料的发展有着深远的意义。近年来用离子聚合物作为第三组分来改善共混体系的相容性有了长足的发展。Joshi用一种商品化的离聚物 Surlyn 8660 改善对苯二甲酸丁二酯(PBT)和高密度聚乙烯(HDPE)共混体系的相容性取得了明显的效果^[3]。本文是研究离聚物-磺化聚苯乙烯锌盐(Zn-SPS)对含LCP的聚砜(PSF)体系相容性、形态结构、流变性及力学性能的影响。

原料 基体PSF由上海曙光化工厂生产, LCP是成都有机硅研究中心生产的对羟基苯甲酸(PHB)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的共聚酯 PHB/PET。聚苯乙烯(PS)兰州化学工业公司B1型。磺化聚苯乙烯的合成依照 Makowski 的专利^[4], 然后用过量的乙酸锌甲醇溶液中和, 充分搅拌, 静置48h。元素分析测定磺化度为2.7%(100个PS单体单元接上了2.7个磺酸基)。

熔融共混 所有试样在100℃真空条件下烘干12h以上。在Haake Rheocord 90流变仪的密炼机 Rheomix 600 上共混, 温度为350℃, 转速为50rpm, 时间为8min。

测试 热分析是在PE DSC-7上完成, 升温速率20℃/min。共混物样条在液氮中脆断喷金, 用HITACHI-S530扫描电镜观察断面形貌。用CS-183注塑机将共混试样注塑成哑铃状样条, 用CS-183拉伸试验机对材料的拉伸强度和模量进行测试。

热分析 表1是DSC测得的玻璃化转变温度(T_g)。可以看出离聚物Zn-SPS与PSF和LCP分别有一定的相容性。但LCP与PSF几乎完全不相容, 因为在PSF/LCP共混体系中高温端对应于PSF的 T_g 与纯PSF的 T_g 比较变化不大, 而在加入离聚物Zn-SPS后, 高温端的 T_g 值向低温方向有很大的移动, 且随着Zn-SPS含量的增大偏移的幅度也越大。可见Zn-SPS的加入较大地改善了PSF/LCP体系的相容性。

断面形态 图1是共混体系脆断面形态的电镜照片, 在PSF/LCP两相体系中(图1a) LCP分散相以球或椭球状分散于基体PSF中, 粒径在2~13μm之间, 且颗粒与空洞的表面光滑, 反映了两相间较差的相容性及界面粘结作用。随着Zn-SPS的加入液晶分散相粒径的尺寸明显降低, Zn-SPS含量在6%(图1b)时, LCP分散相仍呈球状,

* 1995-09-25收稿; 1996-01-05修回; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

但粒径 $<1\mu\text{m}$, 且表面粗糙、模糊。当 Zn-SPS 含量为 10% 时(图 1c), LCP 分散相粒径尺寸 $<0.5\mu\text{m}$, 但与含 6% Zn-SPS 的效果相比已没有明显的变化, 表明由于 Zn-SPS 的加入体系的相容性及界面粘结都有了明显的改善^[9]。

Tab.1 DSC data of components and blends

Samples	PSF	PSF / LCP	PSF / Zn-SPS	PSF / LCP / Zn-SPS*				Zn-SPS	LCP / Zn-SPS
		(80 / 20)	(60 / 40)	2**	4	6	10	(60 / 40)	(60 / 40)
T_g High	190	187	182	181	180	177.5	176	—	—
($^{\circ}\text{C}$) Low	—	—	115	—	111	112.5	114	109	96

* The ratio of PSF to LCP is 4:1, ** Weight percentage of Zn-SPS in ternary blends

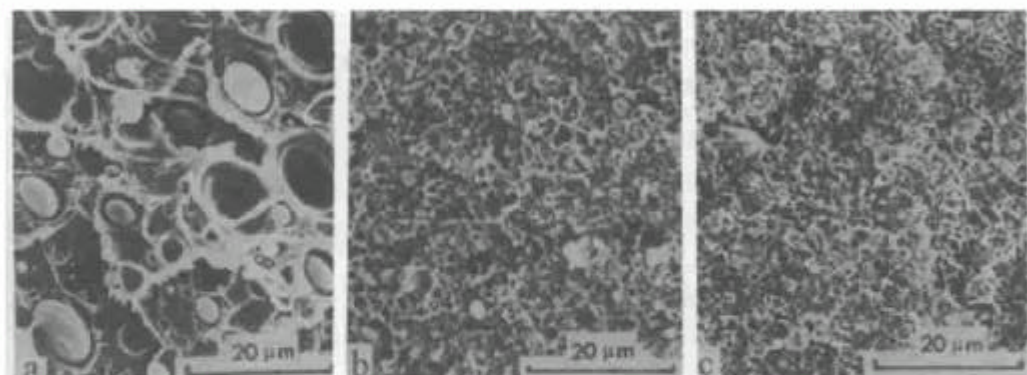


Fig.1 Scanning electron micrographs of fracture surface of (a) PSF / LCP (80 / 20), (b) PSF / LCP / Zn-SPS (6% Zn-SPS), (c) PSF / LCP / Zn-SPS (10% Zn-SPS).

力学性能 表 2 是共混体系的拉伸强度及模量, 由表中可以看出 PSF / LCP / Zn-SPS 体系的拉伸强度及模量比 PSF / LCP 以及 PSF / LCP / PS(聚苯乙烯)体系的高, 表明 Zn-SPS 改善了体系的相容性并且增强了 LCP 与 PSF 两相间的界面粘结, 外加应力在界面处得到有效的传递, 从而 LCP 微纤对基体塑料的增强作用得以更充分的实现。加入 Zn-SPS 使体系的力学性能提高, 而加入 PS 后体系的力学性能下降, 这主要是因为离聚物离子基团与体系各组分极性基团之间存在特殊的相互作用——离子-偶极, 偶极-诱导偶极相互作用^[9], 在两相界面形成物理交联, 从而改善了体系的相容性, 聚苯乙烯因没有这种作用, 所以不仅没有改善体系的相容性, 而且它还会作为缺陷存在于体系中, 使材料的力学性能下降。

Tab.2 Tensile properties of PSF / LCP blends

Samples	Component	Strength (MPa)	Modulus (GPa)
PSF / LCP	80 / 20	50.2	0.75
PSF / LCP / Zn-SPS	78.4 / 19.6 / 2	87.8	1.04
PSF / LCP / Zn-SPS	75.2 / 18.8 / 6	73.9	1.06
PSF / LCP / PS	78.4 / 19.6 / 2	56.8	0.78
PSF / LCP / PS	75.2 / 18.8 / 6	45.5	0.78

流变性能 在共混过程中记录了在 50rpm 的转速下不同时间不同体系的扭矩值。纯 PSF 的粘度较大, 在 2 和 7min 时扭矩分别为 15.3 和 14Nm。在 PSF / LCP(80 / 20) 的共混体系中, 由于 LCP 熔体在流动过程中切力变稀, 流动性好, 且 LCP 与 PSF 不相容, LCP 显示自身的流动性质, 使体系的扭矩大幅度下降, 在 2 和 7min 时的扭矩分别为 4.2 和 5.3Nm。在含 6% 的 Zn-SPS 的 PSF / LCP / Zn-SPS 的三元体系中, 在 2 和 7min 的扭矩分别为 5.2 和 8.4Nm, 较 PSF / LCP 体系高, 表明加入 Zn-SPS 后, 界面作用增强限制了液晶的自由流动, 扭矩变大。

参 考 文 献

- [1] Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, **27**: 410
- [2] 何嘉松, 卜文胜. 复合材料学报, 1992, **9**: 53
- [3] Joshi M, Misra A, Maiti S N. *J Appl Polym Sci*, 1991, **43**: 311
- [4] Makowski H S, Lundberg R D, Singhal G H. *U S Pat*. 3,870,841 (1975)
- [5] Chang F C, Hwu Y C. *Polym Eng Sci*, 1991, **31**: 1509
- [6] 何嘉松, 汪军. 化学通报, 1994, (6): 6

COMPATIBILIZATION OF POLYSULFONE BLENDS CONTAINING AN LIQUID CRYSTALLINE POLYMER WITH IONOMERS

LIU Jie, HE Jiasong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Zinc salt of lightly sulfonated polystyrene ionomer (Zn-SPS) was used as a compatibilizer in blends of polysulfone (PSF) and a liquid crystalline polymer (LCP). DSC results showed that PSF and LCP were almost completely immiscible, but with addition of Zn-SPS, Tg's of PSF in blends had significant shifts. In SEM pictures the size of dispersed phase decreased dramatically with increasing amount of Zn-SPS. With improvement of the adhesion between two phases, partially compatibilized blends had significantly higher tensile strengths and modulus than blends of PSF / LCP without Zn-SPS.

Key words Compatibilization, Ionomer, Thermotropic liquid crystalline polymer, Polyblend, *In-situ* composite