

·研究简报·

## 离聚物在液晶聚合物与聚碳酸酯共混体系中的增容作用\*

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, 离聚物, 热致液晶聚合物

原位复合材料(In-situ composite)是一种新兴的复合材料,是由热致液晶聚合物(LCP)与热塑性塑料通过物理共混的方法得到的<sup>[1]</sup>.由于LCP本身独特的力学及流变性能,使得复合体系不仅力学性能得到提高而且加工流动性也得到了改善.近来许多文献报道了对原位复合材料流变,形态,热稳定性,结晶及力学性能的研究<sup>[2~4]</sup>.在原位复合材料中,要实现增强,须满足两个条件:1. LCP在基体材料中形成具有较大长径比(aspect ratio)的微纤,2. LCP微纤与基体之间存在较强的界面粘结. LCP微纤化受其可纺性、含量、LCP与基体的粘度比(viscosity ratio)和加工条件等因素影响<sup>[5~7]</sup>.选择匹配的液晶和基体,合适的加工条件, LCP微纤化是很容易实现的.然而LCP与塑料基体之间往往是不相容的, LCP微纤与基体之间界面粘结作用差,影响了应力在两相界面的有效传递,限制了体系力学性能的充分提高.所以改善体系相容性及界面作用是一个很有意义的课题.近来很多文献报道了通过添加第三组分来增加共混体系相容性的方法<sup>[8~10]</sup>.但添加的增容剂多是嵌段或接枝共聚物,一方面一种共聚物只能用于一种或几种体系;另一方面由于很难制备与LCP及塑料基体都相容的共聚物,所以这种增容方式有很大的局限性.

近来很多研究表明离聚物是一类很有效的增容剂<sup>[11,12]</sup>.由于离聚物中离子基团的存在,当它与极性基体共混时产生的相互作用在界面形成物理交联,从而改善了体系的界面作用.在先前工作中我们曾用碘化聚苯乙烯的锌盐(SPS)来提高聚砜(PSF)和LCP的相容性,取得了明显的效果,增容后的共混体系力学性能明显提高<sup>[13]</sup>.本论文研究了离聚物—SPS对聚碳酸酯(PC)和LCP共混体系的增容作用.

### 1 实验部分

1.1 原料 聚碳酸酯PC产自上海中联化工厂,分子量 $M_n = 26000 \pm 1000$ .聚苯乙烯(PS)为燕山石化公司的666D.离聚物SPS为本实验室自己合成.实验方法参照美国专利<sup>[14]</sup>.通过硫元素分析得知碘化度为3.4%,用乙酸锌中和,得到碘化聚苯乙烯的锌盐(SPS).液晶LCP为四川晨光有机硅中心生产的PHB/PET共聚酯,其中PHB的含量>70mol%,PET的含量<30mol%.

1.2 共混 所有试样在100℃真空条件下烘干12h以上在Haake Rheomix 600密炼机上共混,加工温度为260℃,转速为50rpm,共混时间为6min.在所有的共混样品中,PC与LCP的重量百分比均为4:1.

\* 1996-08-26 收稿,1996-10-29 修;国家自然科学基金资助项目; \*\* 通讯联系人

1.3 表征 样品的玻璃化转变温度( $T_g$ )用 PE DSC-7 差示扫描量热仪进行测量. 温度范围从 50~200℃, 氮气氛围. 升温速率为 20℃/min. 样品的动态力学性能用 PE DMA-7 动态力学分析仪的双悬臂梁测量. 频率为 1Hz, 升温速率为 5℃/min. 用 Hitachi S-530 扫描电镜观察共混样品的微观形态, 样条在液氮中脆断, 然后喷金形成导电通路.

## 2 结果与讨论

2.1 DSC 结果 图 1 给出了组分及共混物的 DSC 曲线. 纯 PC 的  $T_g$  为 150.5℃. 由于 LCP 的化学结构复杂和链刚性的影响, 其玻璃化转变不明显. 在 PC/LCP(80/20) 共混物中, 只能测出一个  $T_g$ , 在 150℃ 与纯 PC 的  $T_g$  基本一样. 表明 PC 与 LCP 完全不相容, 共混体系是相分离的. 但随着 SPS 的加入, 对应于 PC 的  $T_g$  向低温方向移动. 从表 1 的数据可以看到, 当 SPS 含量为 2% 时, 对应于 PC 的  $T_g$  为 144.5℃. 偏移量为 5.5℃. 在 SPS 含量为 6% 时,  $T_g$  为 140.9℃, 偏移量超过 9℃. 当 SPS 含量达到 10% 时  $T_g$  为 136.5℃, 偏移量为 14℃. 共混物中玻璃化转变温度随着 SPS 含量的增加向低温方向逐渐偏移.

2.2 DMA 结果 动态力学分析仪(DMA)测得的  $T_g$  是分子链段运动的反应, 也能显示体系中相容性的变化. DMA 测试结果列于图 2. LCP 的损耗峰低而宽,  $T_g$  为 103℃. 在共

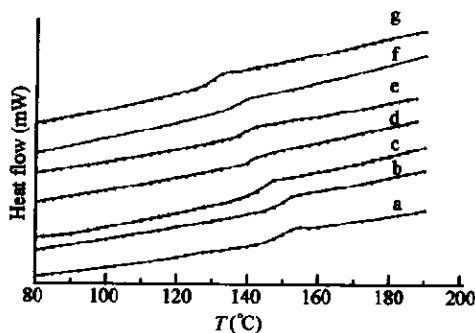


Fig. 1 The DSC thermograms of a) PC, b) PC/LCP(80/20), c~g) PC/LCP/SPS-SPS content is 2, 4, 6, 8 and 10 wt%, respectively

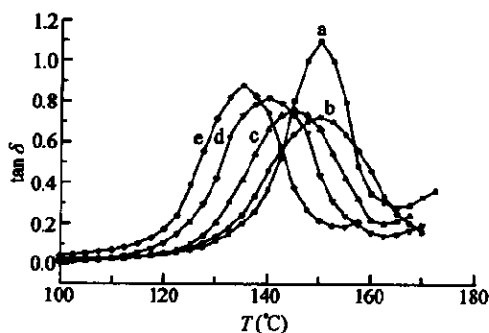


Fig. 2 Tan  $\delta$  VS temperature for PC and its blends a) PC, b) PC/LCP(80/20), c~e) PC/LCP/SPS-SPS content is 2, 6 10 wt%, respectively

混物 PC/LCP(80/20) 中只能观测到一个损耗峰在 151.8℃, 与纯 PC 的损耗峰位置没有明显的变化, 表明 PC 与 LCP 不相容, 在两相间没有相互作用. 由于 SPS 含量较少, 在三元共混物中也只能观测到一个对应于 PC 的损耗峰. 但峰位置随 SPS 含量的增加逐渐向低温方向移动. 表 1 中也给出了组分聚合物及共混物的损耗峰( $T_g$ )位置. 在 SPS 含量为

Table 1  $T_g$ 's of PC and binary and ternary blends

| Method | PC    | PC/LCP | PC/LCP/SPS |       |       |       |       |
|--------|-------|--------|------------|-------|-------|-------|-------|
|        |       |        | 2*         | 4*    | 6*    | 8*    | 10*   |
| DSC    | 150.5 | 150    | 144.5      | 141.9 | 140.9 | 138.5 | 136.5 |
| DMA    | 152.3 | 151.8  | 143.9      | 140.1 | 138.7 | 135.9 | 134.3 |

\* The weight percentage of SPS in ternary blends

2%时,为 143.9℃,SPS 为 6%时,为 138.7℃,SPS 为 10%时,为 134.3℃,表明相间产生了相互作用。

在同期工作中,我们还研究了 PC 和 SPS 共混物的相容性,用 DSC 测试了组分聚合物及其共混物  $T_g$ . 结果表明 PC 和 SPS 为部分相容. 用 FTIR 对共混物进行了红外测定,发现 PC 的 C=O 吸收和 C—O 吸收以及 SPS 的特征吸收谱带均随组成的变化而发生偏移,表明它们的相容性来源于 PC 的极性基团与 SPS 的离子基团之间的离子-偶极相互作用. 另一项研究表明 SPS 与 LCP 至少部分相容<sup>[13]</sup>. 由于 PC 与 SPS 和 LCP 与 SPS 均有一定的相容性,在三元体系中 SPS 在两相界面形成“桥接”,改善了 PC 和 LCP 的界面作用. DSC 和 DMA 测试中  $T_g$  随 SPS 含量增加逐渐向低温方向偏移表明 SPS 改善了 PC 和 LCP 之间的相容性.

**2.3 断面形态** 图 3 是共混体系脆断面形态的扫描电镜照片. 由于体系的共混是在密炼设备上完成的,缺少“拉伸流动(extentional flow)”,LCP 微纤化程度低 PC/LCP(80/20) (图 3a)共混体系为明显的两相结构,LCP 多以球状或椭球状形式分布在基体 PC 中. 随着

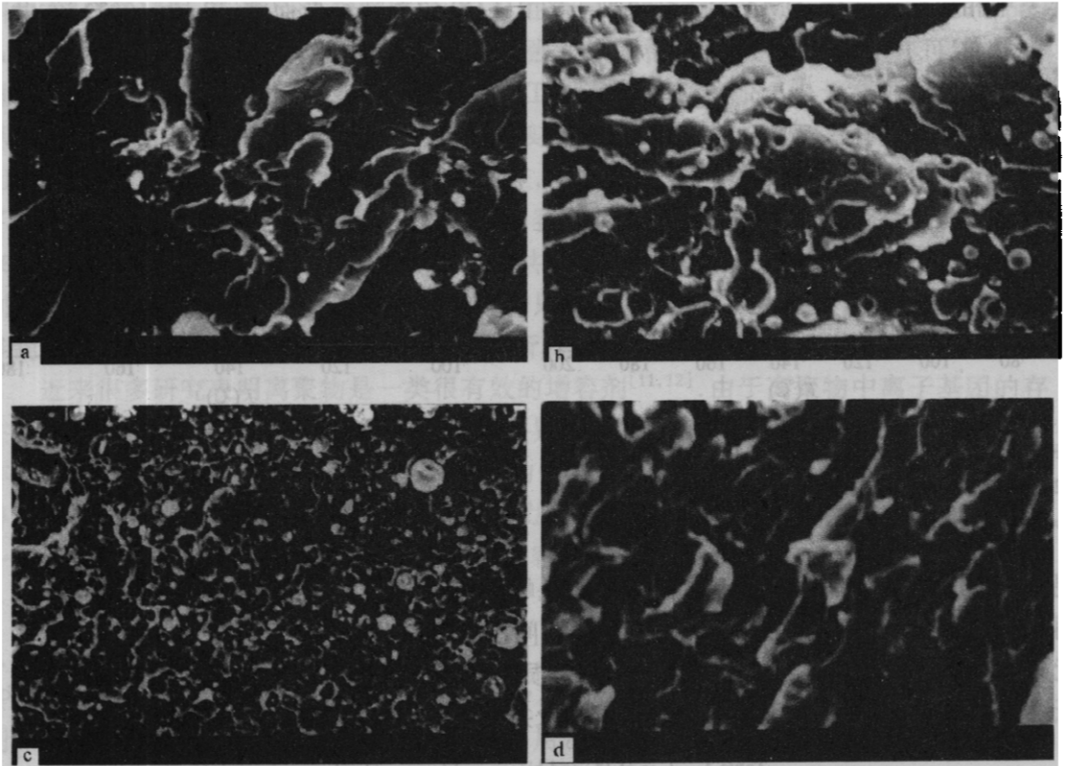


Fig. 3 The micrographs of the fracture surface of a) PC/LCP, b~d) PC/LCP/SPS-SPS content is 2, 6 and 10% (wt %), respectively

SPS 的加入,LCP 分散相颗粒的尺寸逐渐减小,在 SPS 含量为 10%时,已经很难辨别出 LCP 分散相,两相界面不明显,表明此时 LCP 与 PC 已良好的混合在一起(图 3d). 分散相

尺寸减小可以看作是组分间相容性改善的结果<sup>[15]</sup>. 以上结果表明加入 SPS 后在 LCP 与 PC 的共混物中产生了增容作用, 使 LCP 更好地分散于基体树脂中.

## REFERENCES

- 1 Kiss G. Polym Eng Sci. 1987, 27:410~423
- 2 Dutta D, Fruwala H, Kohli A et al. Polym Eng Sci, 1990, 30:1005~1018
- 3 Isayev A I, Modic M. Polym Compos, 1987, 8:158~175
- 4 Zhuang P, Kyu T, White J L, et al. Polym Eng Sci, 1988, 28:1095~1106
- 5 Hieno M T, Seppala JV. J Appl Polym Sci, 1992, 44:2185~2195
- 6 He J, Bu W, Zhang H. Polym Eng Sci, 1995, 35:1695~1704
- 7 He J, Zhang H. Polymer, 1996, 37:969~974
- 8 Bretas R E S, Baird D G. Polymer, 1992, 33:5233~5244
- 9 Dutta A, Chen H H, Baird D G. Polymer, 1993, 34:759~768
- 10 He J(何嘉松), Zhang H(张洪志), Bu W(卜文胜) Acta Polym Sin, 1994, (5):585~592
- 11 Sullivan M J, Weiss R A. Polym Eng Sci, 1992, 32:517~523
- 12 Dutta D, Weiss R A, He J. Polymer, 1996, 37:429~435
- 13 Liu J(刘杰), He J(何嘉松). Acta Polym Sin, 1996, (4):506~508
- 14 Makowski H S, Lundberg R D, Singhal G H. U S Pat, 1975 3,870,841
- 15 Chang F, Hwu Y. Polym Eng Sci, 1991, 31:1509~1519

## COMPATIBILIZATION BY AN IONOMER IN POLYCARBONATE BLENDS WITH LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

LIU Jie, HE Jiasong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** An ionomer, lightly sulfonated polystyrene neutralized with zinc acetate, was partially miscible with PC and LCP respectively through the specific interaction. Its addition into PC/LCP blends was conducted in order to compatibilize the blends. With increasing SPS the  $T_g$ 's corresponding to PC decreased, unveiled by DSC and DMA. SEM micrographs showed fine dispersity of the LCP phase in the PC matrix. All the results have shown that the compatibilization achieved by the addition of SPS.

**Key words** Compatibilization, Ionomers, Thermotropic liquid crystalline polymer