

# 环氧类反应性低聚体对聚碳酸酯/热致液晶 聚合物原位复合体系的增容改性研究

张秋禹 谢 钢 罗正平 李郁忠

( 西北工业大学 西安 710072 )

**文 摘** 以少量环氧类低聚体作增容剂,考察了其对聚碳酸酯/半芳族热致液晶聚合物(PC/TLCPA1)体系的增容改性作用。DSC及SEM测试结果表明,少量增容剂的加入明显改善了原位复合体系的相容性。力学性能测定结果表明,当增容剂加入到含有20% TLCPA1的复合体系后,复合体系的拉伸强度和弯曲强度均有一定程度的提高。

**关键词** 环氧低聚体,增容剂,相容性,原位复合材料

## Compatibility of In-situ Composites of Polycarbonate/thermotropic Liquid Crystalline Polymer with Epoxy Oligomer

Zhang Qiuyu Xie Gang Luo Zhengping Li Yuzhong

( Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072 )

**Abstract** A small amount of epoxy oligomer as compatibilizing agent is used to improve compatibility of in-situ composites of polycarbonate (PC)/ Thermotropic Liquid Crystalline Polymer (TLCP). The results of DSC and SEM show that the compatibility of in-situ composites is improved markedly by adding a small amount of compatibilizing agent. Tensile and bending strength of the composite containing 20% TLCP increases obviously in contrast to the results of incompatibilizing composites.

**Key words** Epoxy oligomer, Compatibilizing agent, Compatibility, In-situ composite

### 1 前言

原位复合材料是指以液晶聚合物作为增强剂,通过在热塑性基体中原位形成微纤结构,达到增强基体力学性能目的的一类材料。由于原位复合材料既具有热塑性塑料的可加工性同时又具有接近于纤维增强体系的强度,因此近年来,含有TLCP(热致液晶聚合物)的热塑性原位复合材料受到了工业界和学术界的高度重视,每年都有大量的有关原位复合材料的文章报道<sup>[1~2]</sup>。

由于原位复合材料一般是由较刚性聚合物和较柔性聚合物复合而成,两者在结构上的差别致使绝大多数原位复合体系两相间是热力学不相容的,或仅具有较小的相容性。这种不相容性致使TLCP增强微纤相在基体中分散不均匀,微纤与基体之间的界面粘接性较差,从而导致原位复合材料的优势得不到充分发挥,极大地阻碍了原位复合材料的发展,因此对于原位复合体系的增容改性研究就显得尤为重要。

收稿日期:2000-04-10;修回日期:2000-07-24

张秋禹,1965年出生,教授,主要从事精细化学品及功能有机材料的研究工作

宇航材料工艺 2001年 第3期

— 23 —

反应性增容技术由于具有工艺简单,增容效果明显等诸多优点,目前在许多共混体系中已得到广泛应用<sup>[3~5]</sup>。在以前的研究工作中笔者曾针对 PSF(聚砜)/TLCP 原位复合体系相容性差的问题,采用少量的环氧类低聚体进行增容改性处理,获得了满意的结果。本文尝试利用环氧类低聚体对 TLCPA1(半芳族热致液晶聚合物)与 PC(聚碳酸酯)的原位复合体系进行增容改性处理以改进 PC/TLCPA1 原位复合体系的相容性。

## 2 试验部分

### 2.1 原料

PC 为上海中联化工厂生产的无色透明粒状固体,牌号为 T-1260。TLCPA1 为成都有机硅中心生产,选择 FM-15 酚醛类环氧树脂对 PC/TLCPA1 体系进行增容改性处理。

### 2.2 力学性能测试

弯曲强度是在 ZMG250 型拉力实验机上测定的,压头半径 5 mm,跨距为 40 mm。测试时参照 GB9341-88 标准执行。拉伸强度在 CSS-1110 型电子万能实验机上进行测试,测试条件参照 GB1040-79。

### 2.3 热分析

将增容改性配制好的注射粒料粉碎后,利用 PERKIN-ELMER DSC7 仪测定复合体系的玻璃化转变温度,升温速度为 20 /min。测试时记录升温及降温曲线,并重复两次取平均值。

### 2.4 形态分析

对力学性能试件的断口表面进行形态分析。横断面为拉伸试件或弯曲试件的自然断口,纵向断面为人为破坏断面,在试件表面上进行喷金处理,然后在 AMRAY MODEL 1000B 及 KYKY2000 扫描电子显微镜上进行形态分析。

## 3 试验结果及讨论

由以前研究结果可知<sup>[6]</sup>,若使环氧类低聚体在原位复合体系加工的短时间内与基体及 TLCP 原位反应起到增容改性作用,体系中需要加入一些催化剂,因此在增容处理体系中均加入一些催化剂。

### 3.1 热分析

表 1 给出了用反应性低聚体 FM-15 增容改性 PC/TLCPA1 = 90/10(质量分数,下同)原位复合体系的 DSC 分析结果。

表 1 用反应性低聚体增容改性 PC/TLCPA1 原位复合体系的 DSC 数据

Tab. 1 DSC data of PC/TLCP in-situ composites compatibilized by reactive oligomers

试样	$T_g/$
PC	151.9
PC/TLCPA1 = 90/10	149.3
PC/TLCPA1/FM-15/酸酐固化剂 = 90/10/2.0/0.008	144.8
PC/TLCPA1/FM-15/CT-3 固化剂 = 90/10/2.0/0.008	143.7
TLCPA1	107.8

从表 1 可以看出,将 FM-15 加入到 PC/TLCPA1 原位复合体系后,体系中 PC 的玻璃化转变温度向低温处偏移。在选择两种催化剂中,以 CT-3 为催化剂体系的玻璃化转变温度变化较大。

### 3.2 力学性能

从 DSC 分析结果可以看出,环氧低聚体可能起到了一定的增容改性作用,而且催化剂对体系的增容改性作用可能影响较大。为了进一步深入考察这类低聚体的增容改性效果,我们选择了几种催化剂,考察用这种增容改性剂处理的含 10% 及 20% TLCP 复合体系的力学性能,结果示于表 2。

表 2 环氧型低聚体增容改性 PC/TLCPA1 体系的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of PC/TLCPA1 in-situ composites compatibilized by epoxy oligomers

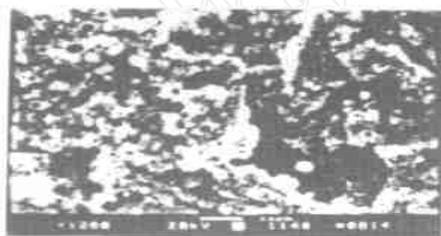
试样	拉伸强度	弯曲强度
	/MPa	/MPa
PC/TLCPA1 = 90/10	62.3	111.7
PC/TLCPA1 = 80/20	49.3	84.5
PC/TLCPA1/FM-15/CT-3 = 80/20/2.0/0.006	58.2	109.6
PC/TLCPA1/FM-15/酸酐固化剂 = 80/20/2.0/0.006	43.7	111.2
PC/TLCPA1/FM-15/十六烷基三甲基 溴化胺 = 80/20/2.0/0.006	59.7	94.7
PC/TLCPA1/FM-15/二乙撑三胺 = 80/20/2.0/0.006	57.4	95.1
PC/TLCPA1/FM-15/对甲苯磺酸 = 80/20/2.0/0.006	54.5	95.9

从表 2 可以看出,对于未加增容剂的体系当体系中 TLCPA1 含量增加时,材料力学性能降低,显然  
宇航材料工艺 2001 年 第 3 期

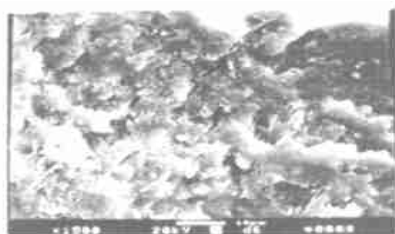
这种力学性能的劣化现象是由于两种组成成分之间的相容性差引起的,因此该复合体系的相容性需要改进。加入增容剂后材料的力学性能数据表明,FM-15 加入到 PC/ TLCPA1 = 80/ 20 体系中所得复合体系较未加增容剂时其弯曲强度和拉伸强度都有所提高,所用的催化剂不同,增容改性效果不同,其中以加有胺类催化剂的体系的力学性能较好。但总体来讲,材料的力学性能改进幅度不大。

### 3.3 形态

为了进一步考察这类增容剂对于 PC/ TLCPA1 复合体系的增容效果,分析增容剂加入后对复合体系的影响,我们又对体系的形态进行了深入的考察。从材料的断口表面来看,未加增容剂试件的断口表面呈明显的皮芯形态,而加入增容剂的试件断口表面非常均匀,从 SEM 图中也可以清楚地看出,加入增容剂体系的分相现象较未加时得到明显改善,TL-CPA1 在基体中分散较匀,分散相的粒径小,见图 1。



(a) PC/ TLCPA1 = 90/ 10



(b) PC/ TLCPA1/ FM-15/ CT-3 = 90/ 10/ 2. 0/ 0. 006

图 1 原位复合体系的 SEM 图

Fig. 1 SEM photos of in situ composites

从理论上分析,环氧低聚体的这种增容作用源于环氧基团的高反应活性,在加工温度下,环氧基可

以同 PC 或 TLCPA1 中的活性羟基或羧基发生醚化或酯化反应从而生成 PC-EP-TLCPA1 型共聚物,这类共聚物可以比较均匀地分散在两种聚合物相界面区,起到乳化剂的作用,降低了复合体系两相界面张力,减小了分散相的尺寸,增加了两相间的相互作用,DSC 及 SEM 结果均表明,环氧低聚物的加入的确改善了 PC/ TLCPA1 体系的相容性,因而体系的力学性能应该得到明显改善。但是实验表明,含 10% TLCPA1 体系的力学性能并没有得到明显改善。这说明环氧低聚体在体系中可能不仅仅只有增容作用。促进低聚体与 PC 及 TLCPA1 活性端基反应的催化剂还有可能使 PC 发生了部分降解,因而影响了其力学性能。具体原因还有待于进一步研究。

### 4 结论

从热分析和形态分析的结果可以看出,带有环氧基团的反应性低聚体加入到 PC/ TLCPA1 原位复合体系中后,使 PC 相的  $T_g$  向低温方向偏移,TL-CPA1 在基体中分散均匀,TLCPA1 含量为 20% 的体系力学性能得到一定程度的提高,这表明这些低聚体均不同程度地改进了原位复合体系的相容性。

### 参考文献

- 1 Handlos A A, Baird D G. Processing and associated properties of in situ composites based on thermotropic liquid crystalline polymers and thermoplastics. J. M. S.-REV. Macromol. Chem. Phys., 1995; c35 (2) : 185 ~ 238
- 2 Perkins W G, Marcelli A M, Frerking H W. The effect of blending temperature, composition, and shear rate on PET/ Vectra A900 LCP blend viscosity and morphology. J. Appl. Polym. Sci., 1991; 43 : 329
- 3 Yei P-Chiou, Kuo Chan Chiou, Feng Chih Chang. In situ compatibilized polypropylene/ liquid crystalline polymer blend. Polymer, 1996; 37 : 4 099
- 4 Yi P-Chiou, Dor Yaw Chang, Feng Chih Chang. In situ compatibility of polystyrene and liquid crystalline polymer blends. Polymer, 1996; 37 : 5 653
- 5 Miettinen H, Heino R M, Seppala M T J V. Use of epoxy reactivity for compatibilization of PP/ PBT and PP/ LCP blend. J. Appl. Polym. Sci., 1995; 57 : 573
- 6 张秋禹等. 环氧类反应性低聚体对聚砜/ 热致液晶聚合物原位复合体系的增容改性研究. 西北工业大学学报, 增刊, 2000 : 159