

含液晶聚合物的原位复合材料中界面相容性的改善策略

张 军,何嘉松*

(中国科学院化学研究所,分子科学中心,工程塑料国家重点实验室,北京 100080)

摘要: 综述了近年来含液晶聚合物的原位复合材料中增容技术的一些进展,主要讨论了四种增容技术,即加入具有增容作用的第三组分;在分散相液晶聚合物主链上引入与基体树脂主链中相同或相似的单元;酯交换反应和多元共混技术。简要描述了原位复合材料的发展趋势。

关键词: 原位复合材料; 聚合物共混物; 液晶聚合物; 增容

自从 1987年,美国学者 Kiss^[1]首先提出了原位复合材料 (in-situ composite)的概念以来,这类基于热塑性聚合物 (TP) 热致液晶聚合物 (TLCP)共混物的新型材料由于其易于加工和原位增强的优越性吸引了大批学者从事此领域的研究,在这十年期间有大量相关文献发表。应该说,在原位复合材料刚一出现的时候,人们对原位复合材料的前景过于乐观,学术界和产业界都对其寄予厚望,但至今原位复合材料的大量研究成果还停留在实验室研究水平,未能实行规模产业化。究其原因笔者认为主要在于已研究的原位复合材料体系中 TLCP增强的效果不够显著,加上 TLCP的高价格及最终材料或多或少的各向异性问题未能很好解决,未能达到“TLCP少量加入,材料性能明显提高”的预期效果。但这些年的大量研究深化了我们对原位复合材料的理解,得到了很多重要的规律性的认识。

近年来,原位复合材料的研究已从量变向质变转移,即从大范围、多品种地与热致液晶聚合物共混,转向对少数品种,从界面控制、开发新型加工方法及优化加工条件等角度,提高原位复合材料的综合性能,以充分发挥增强组分热致液晶聚合物的优越性。

为了进一步提高原位复合材料的力学性能,何嘉松等人提出了原位混杂复合材料的概念^[2],得到的材料由纤维、TLCP和 TP基体组成,其中纤维的直径在微米数量级,原位形成的 TLCP微纤直径在亚微米数量级,宏观纤维起着主承载相的作用,而液晶聚合物微纤可以阻断微裂纹的发展,所得材料的力学性能优于性能已很优越的短纤维增强塑料,加之其加工性能优于纤维增强塑料,很快引起了国际著名聚合物材料公司的关注。

从开发新的加工方法角度考虑,Isayev^[3,4]和 Baird^[5,6]等人采用一种类似于热固性复合材料加工中的预浸、成型的方法,将含 TLCP的共混物预先挤出成片、条或进一步拉伸成纤,此时,TLCP已原位成纤;然后,在低于 TLCP熔点而高于基体 TP树脂熔点的温度下,进行二次加工(注射或铺层热压),TLCP微纤在材料中得以保持,同时还改善了一步法加工的原位复合材料存在的各向异性问题。

另外,更多的学者从改善基体树脂与增强相 TLCP微纤的界面粘结力入手,即采用增容的办

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59673022);中国科学院王宽诚教育基金会资助项目;

作者简介: 张军 (1969-),男,1996年考入大连理工大学高分子材料系攻读博士学位,1999年进入中科院化学研究所工程塑料国家重点实验室从事博士后研究工作,合作导师为何嘉松教授。

* 通讯联系人。

法,提高 TLCP与基体树脂的界面相容性,从而提高材料的力学性能,这已成为原位复合材料近期研究的热点

原位复合材料的力学性能与共混物的相结构直接相关。和宏观上的纤维增强树脂基复合材料一样,为了提高原位复合材料的力学性能,一方面要求分散相 TLCP具有大的长径比和良好的力学性能,另一方面,要求微纤与基体间要有良好的界面相容性。一般说来,不同的 TP基体,不同的 TLCP材料,其界面的相容性差别很大,但基本上都是不相容,或弱相容的,而这些对提高原位复合材料的力学性能是不利的。在已经研究的很多体系中,未经界面处理或增容处理的原位复合材料,尽管在加工过程中,共混物中的 TLCP组分也原位形成了较好的微纤结构,但增强效果却差强人意,有的甚至还未达到基体树脂的力学性能^[7~10]。其中主要原因就是由于结构上的差异,基体树脂与增强相 TLCP聚合物之间的相容性不够好,导致了 TLCP增强相在基体树脂中的分散不均匀,TLCP增强相与基体树脂的界面粘附力较小。如何提高界面的相容性是亟待解决的问题。所以,近年来,有关原位复合材料的研究报道有很大一部分是关于界面相容性改善的,并取得了一定的进展。本文拟对此作一简要综述

归纳近期国内外文献,可以把原位复合材料的增容技术分为以下几种

1 引入具有增容作用的第三组分

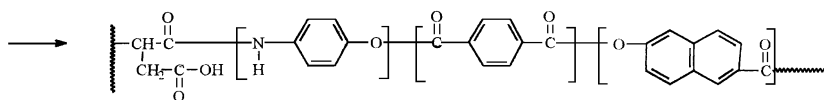
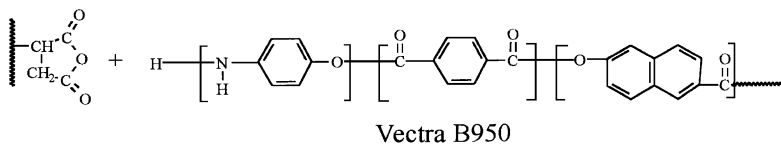
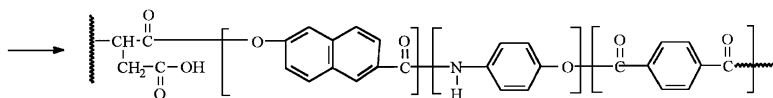
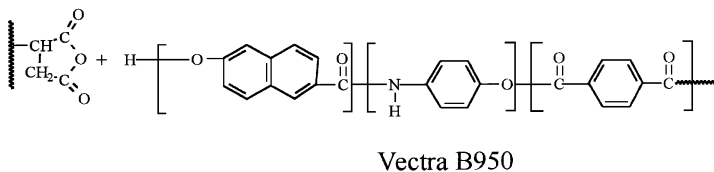
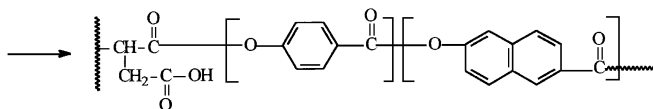
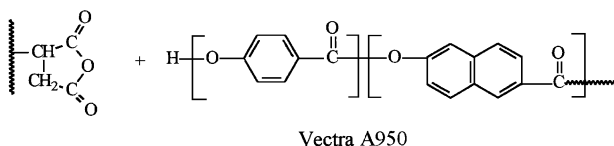
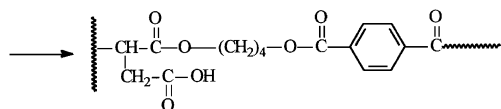
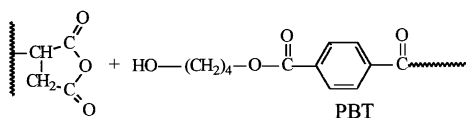
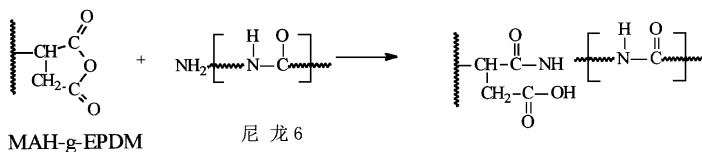
在一般的聚合物共混物中,以第三组分作为相容剂的研究很多,并日趋成熟。同样,在原位复合体系的增容中,加入第三组分作为增容剂的研究报道也最多。

1.1 功能化聚合物

马来酸酐具有较高的活性,可以与很多活性基团反应,将其与其他单体或聚合物进行接枝或嵌段共聚,可生成一种含活性基团增容剂,对相容性较差的极性聚合物/非极性聚合物共混体系增容效果显著,如 PP-g-MAH对 PP/PA体系的增容作用^[11]。Baird等人^[12~14]以 PP-g-MAH作为增容剂,考察了其对 PP/Vectra B950、PP/Vectra A950和 PP/LC-3000体系的增容作用。结果表明,增容后材料的力学性能在纵向(沿注射成型流动方向)和横向方向均有显著提高,如经增容的 PP/Vectra B950体系和相应未增容体系相比,在 Vectra B950含量分别为 30%和 50%时,模量分别提高了 37%和 27%,而强度均提高了 100%。对共混物的断面形貌分析表明,PP-g-MAH的加入,细化了 TLCP微纤,同时 TLCP微纤的分布更加均匀。另外,经增容后的材料注射样条表面极其光滑。因为增容剂中的酸酐基团含量相对较小,故没有得到共混物中在加工过程中存在化学反应的直接证据,作者把这种明显的增容效果归结于共混物组分间的特殊作用,如氢键作用等。最近,Baird等人^[15]又报道了用一种含官能团的聚合物(乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物)来增容 Nylon11/TLCP(Vectra A950或 Rodrun LC3000)体系,增容后材料在纵向及横向的力学性能比未增容的有较大提高,他们把力学性能的提高归结于 TLCP形成了良好的微纤,且微纤与基体树脂的界面粘结力增加。但 DMA结果表明,加入增容剂后,共混物中的液晶组分和基体树脂的 T_g 均未发生位移。这里是由于增容剂的量较少不足以影响到组分间 T_g 的位移,还是其他物理作用,均未作进一步说明。

Seo等人^[16~18]在以功能化聚合物增容原位复合材料的研究方面做了较为系统的工作,他们以 MAH-EPDM增容 PA46/Vectra B950、PA6/Vectra B950、PBT/Vectra B950等体系,获得较好的效果,特别是在 PA/TLCP体系。对于基体树脂熔体粘度小于 TLCP熔体粘度的原位复合材料体系,一般的结论是,TLCP相在注射加工过程中难以形成良好的微纤结构,而是以球形或椭球形

分布在基体树脂中,即使在较高的剪切速率下亦是如此。而 Seo等的研究表明,增容后体系中形成了良好的 TLCP 微纤结构。采用 Raman, NMR 技术证明共混体系在加工过程中确实存在一定程度的化学反应,并提出了可能的化学反应,如下所示:



正是加入的增容剂中的酸酐基团与液晶共聚酯中的端氨基(如 Vectra B)或端羟基(如 Vectra A LC-3000等)发生了化学反应,原位生成的接枝共聚物起了界面改性剂的作用,降低了 TLCP与基体树脂的界面张力,提高了共混物的相容性。Seo还用示意图形象地描述了界面增容剂的作用(见图 1)^[16]。

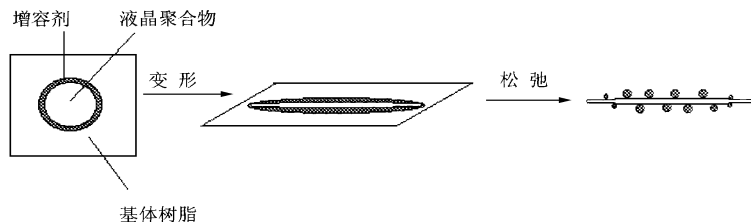


图 1 液晶分散相在经增容的原位复合材料中的变形示意图

对其他一些含酸酐、羧酸基团的功能化聚合物及其对不同原位复合材料体系的增容效果也有较多报道

1.2 离聚物

近年来在一般共混体系中,以离聚物作为增容剂的研究也比较多,这是因为离聚物(ionomer)能与多种聚合物树脂完全相容或者部分相容,适应的范围比较宽^[19],是一类很好的界面相容剂^[20,21]。而成功地运用于原位复合材料体系的则集中于 Weiss^[22]和何嘉松等人^[23,24]的工作,他们采用一种离聚物(轻度磺化聚苯乙烯锌盐 Z_n-SPS)作为增容剂考察了其对 PA6/TLCP、PC/TLCP、PSF/TLCP、PEI/TLCP和 PS/TLCP等体系的增容效果,系统研究了增容剂对体系的相容性、形态结构和力学性能的影响,结果表明 Z_n-SPS的加入,可使体系的力学性能明显提高。如在 PSF/TLCP体系中,当 TLCP含量相同情况下,2(wt)%的 Z_n-SPS的加入,可使体系的拉伸强度提高 75%,模量提高 39%。DSC和 DMA分析表明,TLCP与聚砜(PSF)是完全不相容的,而离聚物(PS)分别与 TLCP、PSF部分相容。将 SPS加入 TLCP与 PSF的共混物中,共混物中 PSF的 T_g 明显地向低温方向移动,这表明离聚物 SPS在共混物中产生了增容作用。SEM结果表明,增容后 TLCP分散相的微区尺寸明显减小,且在基体树脂中分散得更加均匀,同时 TLCP相表面变得模糊,这是界面粘结力提高的特征。他们还用 FTIR研究 SPS与 PC之间的相互作用,结果表明,SPS的磺酸基与 PC的羰基间存在特殊相互作用,如离子-偶极、偶极-诱导偶极相互作用,从而在两相界面之间形成物理交联,明显降低了共混物的界面张力。

1.3 嵌段共聚物和接枝共聚物

对于不相容的二元共混物 A和 B,采用共聚物 A- α -B或 A- α -C作为增容剂的报道较多,这里 C组分与 B相容。如乙丙橡胶(EPR或 EPDM)是 PP/PE共混物的一种较好的相容剂。La Mantia等人^[25-35]首先合成了 PE-LCP(SBH)、PP-LCP(SBH)和 PBT-LCP(SBH),依次分别增容 PE/SBH、PP/SBH和 PBT/SBH体系,取得了较好的效果。类似的工作也有较多的报道。

为便于了解第三组分用作增容剂的情况,本文把查阅到的有关第三组分增容剂及其增容体系列于表 1中。

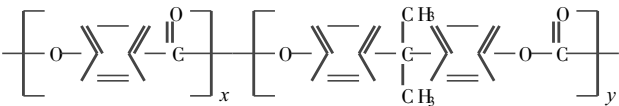
2 在分散相液晶分子链上引入和 TP基体相同或相似的结构单元

周其序等^[56]采用工程塑料液晶化的方法,即把液晶基元引入到工程塑料的分子链中,首次合

表 1 各种用作增容剂的第三组分及其增容体系

增容剂	共混物	参考文献
EGM A(乙烯 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物)	PP/V ectra A 900	36
PP-g-M A H	PP/V ectra B 950	12~ 14
	PP/V ectra A 900	
	PP/LC-3000	
	PP/V ectra A 950	37~ 40
	PA /V ectra A 950	
	PA 6/V ectra B 950	41
	PA 66/V ectra B 950	42
三元共聚物	PA 11/HX 8000	
(乙烯 丙烯酸酯 马来酸酐共聚物)	PA 11/LC-3000	15
	PA 6/HX 8000	
	PA 6/LC-3000	
EEAGM A(乙烯 丙烯酸乙酯 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物)	PP/LCP	43
LC-3000-g-M A H	PA 6/LC-3000	44
EPDM-g-M A H	Nylon 46 /V ectra B	16~ 18
	Nylon 6 /V ectra B	
	PBT /V ectra	
S-GM (苯乙烯 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物)	Noryl /V ectra A 950	45
甲基丙烯酸甲酯 -(N 甲基 -二甲基)戊二酰亚胺共聚物	PC/V ectra A 950	46
PE-M AA(甲基丙烯酸官能化 PE)	PE/V ectra RD501	47, 48
PP-AA(丙烯酸官能化 PP)	PP/Rordrun LC-3000	49~ 51
DCTPPS(羧基化 PPS)	PPS/V ectra A 950	52
离聚物 (磺化聚苯乙烯)	PA 66/V ectra A 950	22
	PC/V ectra A 950	
	PSF/PHB-PET	23, 24
	PC/PHB-PET	
	PEI/PHB-PET	
PET-LCP(SBH)	PET/SBH	25
PE-LCP(SBH)	PE/SBH	26~ 32
PP-g-LCP(SBH)	PP/SBH	33~ 35
BP-B-PSF	PSF/BP-LCP	53
聚羟基醚	PET(经一种二酐改性) /V ectra A 900	54, 55

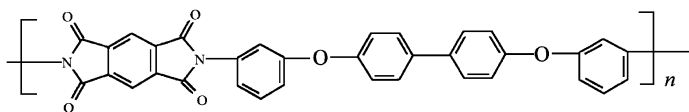
成出具有如下结构的液晶聚酯碳酸酯:



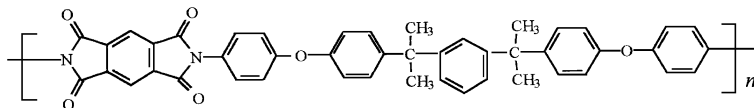
该聚合物与 PC的主链上均含有双酚 A单元 以此与 PC共混后 ,制得的原位复合材料中两相间具有良好的相容性 ,材料的强度也较好.

最近 ,日本的 Konda等人^[57]报道了以一种新型聚酰亚胺类热致液晶聚合物分别与两种不同结构的聚酰亚胺进行熔融共混制得原位复合材料. 三种聚合物的化学结构式及代号如下. 作者的研究

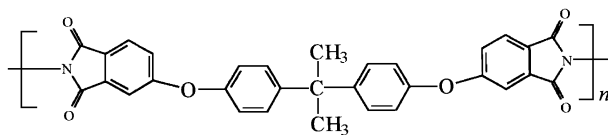
究结果表明, PI-LC 与 PEI 基本上属于不相容体系,而 N-TPI 在一定组分范围内具有较好的相容性,并认为这种相容性可能来源于二者在化学结构上的相似性



PI-LC



N-TPI



PEI

属于这一类增容方法的研究还有其他报道^[58]。

3 酯交换反应

众所周知,聚酯共混物在熔融加工过程中的化学反应包括酸解反应、醇解反应和链段与链段之间的交换反应即酯交换反应,由于在聚酯中端—OH和—COOH的含量极小,故酯交换反应往往占主导地位。所以,在聚酯的共混物中,酯交换的现象比较常见也比较重要,文献报道的也较多^[59,60]。而目前已商品化的 TLCP大多属于液晶共聚酯,如 PHB/HNA (Vectra A)、PHB/PET (X7G, Rodrun)等,当这一类 TLCP与 PET^[61~65]、PBT^[66~69]、PEN^[70]、PC^[71~76]和 PAR^[77,78]等聚酯的工程塑料原位复合时,在高温熔融状态下,就有可能发生一定程度的酯交换反应,由此原位生成某种具有杂化结构的共聚物,从而能改善两组分的相容性。

Porter^[66]早在 1984 的一篇论文中就研究了 PBT/PHB—PET 共混体系的相容性问题,但他们只是通过研究共混物的热行为证明两组分在一定的热处理条件下能产生部分相容,并没有明确指出是酯交换所致。Su 等^[73]研究了 PC/TLCP (PHB/PET=40/60) 共混物,用 DSC 和 SEM 分析了不同组分、不同共混时间下共混物的相容性,结果发现,含 20(wt)% TLCP 时,PC 与 TLCP 在 250℃ 时发生酯交换反应, NMR 确证了酯交换的发生;在 260℃ 时,含 30(wt)% 的 TLCP 与 TP 的共混物是完全相容的体系,具有单一的玻璃化转变温度,材料的拉伸强度和模量均增加。需要指出的是,在早期的一些聚酯/液晶共聚酯共混物的研究中,如 PET/PET—PHB、PC/PET—PHB 共混物,不少作者得出不相容的结论^[79~81]。这里可能有仪器方面的限制,但更重要的是酯交换反应的发生及反应程度还与很多因素有关,如共混物的加工条件(如共混方法、加工温度、时间)、共混物组分间粘度的匹配、液晶共聚酯的组成,以及酯交换催化剂的使用等等。因此,对于相同的体系,不同的研究者往往得到不同的甚至相反的结论。应该说聚酯共混物在熔融加工中存在的酯交换反应程度

对最终制品的性能影响很大,随着酯交换反应的进行,一般经历从共混物到嵌段共聚物再到无规共聚物这样一个过程,即导致共混物不断向无规方向进行。在此过程中,共混物的性能,如力学性能、热性能、结晶行为和溶解性能等均发生较大变化。酯交换反应程度过小,不利于提高共混物的相容性,但如果酯交换反应程度过大,有可能导致热致液晶聚合物失去其液晶性能,以致起不到预期的增强效果。这里就涉及到酯交换反应程度的控制问题,即如何做到既能提高基体树脂与液晶聚合物的相容性,又能保持液晶聚合物的特性,形成理想的微纤结构。为此 Wei 等人^[76]选取 PHB- PET/PC 共混物体系,采用 NMR 技术系统研究了共混体系中酯交换反应的动力学,这对这一类原位复合材料的加工条件的选择无疑具有较好的指导意义。

目前普遍接受的观点是通过酯交换导致或增强了聚酯共混物的相容性,即酯交换是相容性的必要条件,但近来,Guo^[82]提出了反驳的观点,他认为相容有利于酯交换的发生而不是酯交换的结果,酯交换不是相容性的必要条件,并设计实验证明了自己的观点。这种争论自有其学术上的意义,但对该文而言,笔者更赞赏 Guo 本人的一个观点,即应该借鉴进化论的观点去考察酯交换与相容性这两个相互联系与竞争的过程。有一点是毫无疑问的,即酯交换反应的发生有利于聚酯共混物组分间的增容。

4 多元共混

简单的二元共混往往存在如下几个问题:液晶相与基体相界面之间的粘结力太差;控制 TLCP 的微纤化比较困难;有的 TLCP/TP 二元共混物还存在耐冲击性差或基体耐化学腐蚀性差等缺点。为了能得到一种性能均衡的材料,人们尝试进行了多元共混方面的研究,其中包括三元和四元共混,以三元为多,可分为 TLCP/TP₁/TP₂ 和 TLCP₁/TLCP₂/TP 两种。三元共混的情况有点类似于前面提到的加入第三组分,但区别在于:第三组分作为一种增容剂的加入,其用量一般较少,常低于 10%,且第三组分本身属于预先设计合成的聚合物;而三元共混物一般选取商品聚合物作为共混组分,各组分含量一般没有严格限制。

Baird 等人^[83-86]较早研究了含 TLCP 组分的三元共混物。对于 PEI/PEEK/TLCP (HX4000) 三元共混体系,由于 PEEK/TLCP 二元共混物在 TLCP 含量低于 50% 时是相容的而高于此值时是部分相容的,PEEK/PEI 二元共混物是完全相容的,这种三元共混物可以通过调整三种聚合物的含量得到强度和韧性不同的材料,对材料的性能进行裁剪。这类材料已被证明在减摩耐磨和自润滑领域表现出较好的应用前景^[87]。Xu^[88,89]等研究了 PC/PBT/TLCP 三元共混合金,发现和 PC/TLCP 相比,三元共混明显地提高了 TLCP 微纤在基体树脂中的分散程度,而且 PC/PBT/TLCP 的加工粘度低于 PC/PBT 合金和纯的 TLCP,含 30(wt)% TLCP 的 PC/PBT/TLCP 材料的模量和强度比 PC/PBT 分别提高了 3 倍和 2 倍。Seo^[90,91]研究了聚酯酰亚胺 (PEsI) 对聚醚酰亚胺 (PEI) 热致液晶聚酯酰胺 (PEA) 共混物的增容作用。DSC 和 DMA 分析表明:PEsI 与 PEI/PEA 均相容,这说明,PEsI 可作 PEI/TLCP (PEA) 的相容剂。SEM 表明,相容剂的加入使 PEA 的分散性明显提高,原位复合材料的伸长率、模量和拉伸强度均得到提高,而且,相容化共混物与未相容化共混物相比具有更高的抗冲击强度。类似的报道还涉及 PET/PC/TLCP^[92], PA/ABS/TLCP^[93] 和 PPS/PSF/TLCP^[94] 等体系。

对于 TLCP₁/TLCP₂/TP 类三元共混物,因为液晶聚合物种类的限制,体系不太多,主要为 Vectra A/PHB- PET/TP,如 Wei^[95]等把第二种液晶共聚酯 (PHB- PET) 加入到原本不相容的

PEI/Vectra A950体系中,所得三元共混物的拉伸强度和冲击强度均比二元共混物有明显提高。形貌学研究表明,液晶组分的微纤化提高,界面粘结力良好。Lee等^[96]研究了 TLCP(K161)/TLCP(PHB-PET)/TP(PC或 PET)三元共混体系,结果表明第二种液晶(PHB-PET)的加入,使分散相的尺寸明显减小,且相间存在较强的粘结作用。同时,三元共混物的加工粘度和温度比二元共混物降低,既节约了能耗,又避免了树脂在高温下的降解。高柳素夫等^[97]也报道了 Vectra A/LC-3000/PC三元共混体系,LC-3000起相容剂的作用,使 Vectra A的耐热性在共混物中较好地表现出来,即使在 150℃ 以上仍具有良好的性能。

5 结语

近年来有关原位复合材料的文献仍在大量出现,这说明无论是从拓宽 TLCP的应用领域的角度,还是从通用塑料及工程塑料的高性能化角度来看,原位复合材料的研究远未穷尽,值得进一步深入。笔者认为如下三个方向是目前研究的热点:(1)即本文论述的提高界面相容性;(2)开发新型加工技术,充分发挥 TLCP的优势,降低材料的各向异性;(3)原位混杂复合技术,也可能是原位复合材料的发展趋势。

参考文献:

- [1] Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27: 410.
- [2] He J, Zhang H, Wang Y. Polymer, 1997, 38: 4279.
- [3] Isayev A I, Holdengreber Y, Vismanathan R, et al. Polym Compos, 1994, 15: 254.
- [4] Bu W, Isayev A I. J Appl Polym Sci, 1997, 62: 329.
- [5] Sabol E A, Handlos A A, Baird D G. Polym Compos, 1995, 16: 330.
- [6] Handlos A A, Baird D G. Intern Polym Proc, 1996, XI: 82.
- [7] Oyanagi Y. Plast Mold Technol, 1987, 4: 89.
- [8] La Mantia F P, Valenza A, Magagnini P L. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 1257.
- [9] Beery D, Kenig S, Siegmund A. Polym Eng Sci, 1991, 31: 459.
- [10] Khan K A, Kahraman R, Hamad E Z, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 645.
- [11] Ide F, Hasegawa A. J Appl Polym Sci, 1974, 18: 963.
- [12] Datta A, Chen H H, Baird D G. Polymer, 1993, 34: 759.
- [13] Datta A, Baird D G. Polymer, 1995, 36: 505.
- [14] O'Donnell H J, Baird D G. Polymer, 1995, 36: 3113.
- [15] Krishnaswamy R K, Binwadud S E, Baird D G. Polymer, 1999, 40: 701.
- [16] Seo Y. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 359.
- [17] Seo Y, Hong S M, Kim K U. Macromolecules, 1997, 30: 2978.
- [18] Seo Y. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 1589.
- [19] Eisenberg A, Hara M. Polym Eng Sci, 1984, 22: 1306.
- [20] Willis J M, Favis B D. Polym Eng Sci, 1988, 28: 1416.
- [21] 何嘉松,汪军.化学通报, 1994, 6: 6.
- [22] Dutta D, Weiss R A, He J. Polymer, 1996, 37: 429.
- [23] He J, Liu J. Polymer, 1999, 40: 959.
- [24] He J, Liu J. J Appl Polym Sci, 1998, 67: 2141.
- [25] Poli G, Paci M, Magagnini P L, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36: 1244.
- [26] Minkova L I, Miteva T, Sek D, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1613.

- [27] La Matia F P, Scaffaro R, Magagnini P L, et al. Polym Eng Sci, 1997, 37: 1164.
- [28] Magagnini P L, Paci M, Minkova L I, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 1665.
- [29] Grobelny J, Sek D. Polymer, 1998, 39: 2143.
- [30] La Mantia F P, Scaffaro R, Magagnini P L, et al. Polym Eng Sci, 1997, 37: 1164.
- [31] La Mantia F P, Scaffaro R, Magagnini P L, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 603.
- [32] Sek D, Kaczmarczyk B. Polymer, 1997, 38: 2925.
- [33] Miteva T, Minkova L. Macromolecular Chem Phys, 1998, 199: 597.
- [34] Sek D, Kaczmarczyk B. Polymer, 1998, 39: 3327.
- [35] Magagnini P L, Pracella M, Minkova L I, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 391.
- [36] Chiou Y P, Chiou K C, Chang F C. Polymer, 1996, 37: 4099.
- [37] Meng Y Z, Tjong S C. Polym Compos, 1998, 19: 1.
- [38] Tjong S C, Li R K Y, Meng Y Z. J Appl Polym Sci, 1998, 67: 521.
- [39] Tjong S C, Chen S X, Li R K Y. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 707.
- [40] Tjong S C, Meng Y Z. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 1611.
- [41] Seo Y, Kim B, Kwak S, et al. Polymer, 1999, 40: 4441.
- [42] Seo Y, Kim B, Kim K U. Polymer, 1999, 40: 4483.
- [43] Holsti-Miettinen R M, Heino M T, Seppala J V. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 573.
- [44] Kim S H, Choi G D, Jo W H. Polym J, 1995, 32: 693.
- [45] Chang D Y, Chang F C. J Appl Polym Sci, 1995, 56: 1015.
- [46] Singer M, Simon G P, Varley R, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36: 1038.
- [47] Hsu T C, Lichkus A M, Harrison I R. Polym Eng Sci, 1993, 33: 860.
- [48] Chinsirikul W, Hsu T C, Harrison I R. Polym Eng Sci, 1996, 36: 2708.
- [49] Miller M M, Gowie J M G, Tait J G, et al. Polymer, 1995, 36: 3107.
- [50] Miller M M, Brydon D L, Gowie J M G, et al. Macromol Rapid Commun, 1994, 15: 857.
- [51] Miller M M, Gowie J M G, Brydon D G, et al. Polymer, 1997, 38: 1565.
- [52] Gopakumar T G, Ponrathnum S, Iele A, et al. Polymer, 1999, 40: 357.
- [53] Yang H L, Wu X Q, Li S J. Polym Eng Sci, 1996, 36: 2781.
- [54] Bruggeman A, Tinnemans A H A. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1107.
- [55] Bruggeman A and Tinnemans A H A, J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1125.
- [56] 周其庠, 饶袁桥, 等. 第五次全国高分子液晶态学术会议预印集 (1996), 133.
- [57] Konda N, Tanaka M T, Miyamoto M, et al. High Perform Polym, 1998, 10: 93.
- [58] 杨宏丽, 吴叙勤, 李世璿. 高分子学报, 1997, 1: 38.
- [59] Kotlia A M, J Polym Sci, Makromol Rev, 1981, 16: 367.
- [60] Zheng W G, Qi Z N. Polym Intern, 1994, 34: 307.
- [61] Ou C F, Lin C C. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1379.
- [62] Ou C F, Lin C C. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1477.
- [63] Ou C F, Lin C C. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1455.
- [64] Ou C F. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1591.
- [65] Hong S M, Hwang S S, Seo Y, et al. Polym Eng Sci, 1997, 37: 646.
- [66] Kimura M, Porter R S. J Polym Sci, Phys Ed, 1984, 22: 1697.
- [67] Jo B W, Chang J H, Jin J I. Polym Eng Sci, 1995, 35: 1615.
- [68] Paci M, Barone C, Magagnini P L. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 1987, 25: 1595.
- [69] Engberg K, Ekblad M, Werner P E, et al. Polym Eng Sci, 1994, 34: 1346.
- [70] Kim S H, Jeong B J, Yoo H O. Polym Prep, 1999, 40: 619.
- [71] Wei K H, Jang C J, Ho J C. Polymer, 1997, 38: 3521.
- [72] Wei K H, Hwang W J, Tyan H L. Polymer, 1997, 37: 2087.

- [73] Su K F, Wei K H. J Appl Polym Sci, 1995, 56 79.
- [74] Wei K H, Su K F. J Appl Polym Sci, 1996, 59 787.
- [75] Wei K H, Ho J C. J Appl Polym Sci, 1997, 63 1527.
- [76] Wei K H, Ho J C. Macromolecules, 1997, 30 1587.
- [77] Wang L H, Porter R S. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1993, 31 1067.
- [78] Wei K H, Tyan H L. J Appl Polym Sci, 1998, 68 1581.
- [79] Sukhadia A M, Done D, Baird D G. Polym Eng Sci, 1990, 30 519.
- [80] Battacharya S K, Tondonkar A, Misra A. Mol Cryst Liq Cryst, 1987, 153 501.
- [81] Sharma S K, Tondonkar A, Misra A. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 157 597.
- [82] 郭鸣明. 海外高分子科学的新进展. 何天白, 胡汉杰编. 北京: 化学工业出版社, 1997, 9.
- [83] Bretas R E S, Baird D G. Polymer, 1992, 33 5233.
- [84] Bretas R E S, Collias D, Baird D G. Polym Eng Sci, 1994, 34 1492.
- [85] Morales A R, Bretas R E S. Eur Polym J, 1996, 32 349.
- [86] Morales A R, Bretas R E S. Eur Polym J, 1996, 32 365.
- [87] Hanchi J, Eiss N S Jr. Tribol Trans, 1997, 40 102.
- [88] Xu Q, Leng Y, Mai Y W. Polym Eng Sci, 1996, 36 769.
- [89] Wong S C, Mai Y W, Leng Y. Polym Eng Sci, 1998, 38 156.
- [90] Seo Y, Hong S M, Hwang S S, et al. Polymer, 1995, 36 515.
- [91] Seo Y, Hong S M, Hwang S S, et al. Polymer, 1995, 36 525.
- [92] Kwon S K, Chung I J. Polym Eng Sci, 1995, 35 1137.
- [93] Sawhney G, Gupta S K, Misra A. J Appl Polym Sci, 1996, 62 1395.
- [94] Kim B C, Hong S M, Hwang S S, et al. Polym Eng Sci, 1996, 36 574.
- [95] Wei K H, Tyan H L. Polymer, 1998, 39 2103.
- [96] Lee W, DiBenedetto A T. Polymer, 1993, 34 684.
- [97] 高柳素夫. プラスチックスエシ, 1995, 41 140.

Strategies for Compatibilization of In-situ Composites Containing Liquid Crystalline Polymers

ZHANG Jun, HE Jia-song

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract In this review, some recent developments in the field of compatibilization for insitu composites containing liquid crystalline polymers are presented. Four routes for compatibilizing are considered, namely, adding third components, incorporating similar segments in LCP chains, transesterification, and blending with ternary polymers. Finally, the prospect of in-situ composite is also briefly commented.

Key words In-situ composites; Polymer blends; liquid crystalline polymers; Compatibilization