

热致液晶共聚酯/Nylon-1010 共混物的研究*

王尚尔 郭颖志 倪玉山 莫志深**

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

牟忠诚

(东北师范大学分析测试中心 长春 130021)

摘 要 利用偏光显微镜(PLM),差示扫描量热计及广角 X-射线衍射等手段研究了热致液晶共聚酯/Nylon-1010 共混体系。发现当热致液晶共聚酯 (HTH10) 含量达到 30% 时共混物微结构与纯 HTH10 相似。尼龙-1010 的结晶度先是随 HTH10 含量增加而增加,随后又随其下降,但其结晶温度却随 HTH10 加入而单调下降,共混物的熔融热焓 ΔH_m 在 HTH10 含量为 30% 时与计算值有较大的偏差,广角 X-射线衍射结果表明,此时共混物结构发生了较为明显的变化,两组份之间在此时存在一定的相互作用。

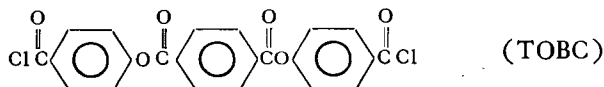
关键词 热致性液晶共聚酯,尼龙-1010,共混物,差示扫描量热仪,偏光显微镜,广角 X 射线衍射

利用热致液晶聚合物 (LCP) 改性热塑性材料的研究报道^[1,2] 近来已渐多见, Kohli 等^[2] 研究表明: 表征共混体系粘度的流动曲线形状取决于连续相的行为, 即当 LCP 为分散相时流动曲线的形状类似于基体的流动曲线。当共混物发生相逆转, LCP 由分散相转变为连续相时, 共混物的流动行为则与纯 LCP 相似, 本文拟用偏光显微镜、DSC、WAXD 等手段研究含柔性间隔基的主链型热致液晶共聚酯 (HTH10) 与 Nylon-1010 的溶液共混体系, 考察了 HTH10 含量对共混物形态、结构的影响。

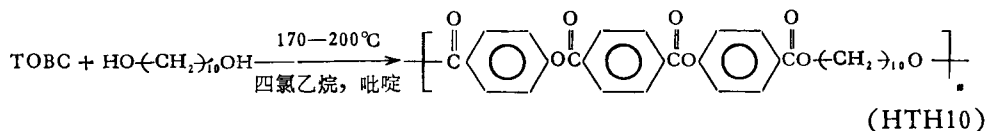
1 实验部分

1.1 热致液晶共聚酯 HTH10 的合成参考文献[3]

1.1.1 合成复合单体:



1.1.2 聚合及分析:



HTH10 在二氯乙烷和对氯苯酚重量比为 60/40 的混合液中, 在室温下测得 $[\eta] =$

* 1992-09-18 收稿; 国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人

0.54(dl/g), 元素分析实验值(%): C = 70.62, H = 6.22; 计算值为: C = 70.58, H = 5.88. DSC 及 PLM 观察及测定 $T_m = 220^\circ\text{C}$, $T_i \approx 275^\circ\text{C}$.

1.2 原料

Nylon-1010 系吉林化工公司石井沟联合化工厂造粒产品, 所用粉料制备见文献 [6].

1.3 共混物的制备

采用二氯乙烷和对氯苯酚作共溶剂(重量比为 60/40)加入以下配方的共混物: Nylon-1010/HTH10:100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100; 加热溶解成透明液, 用甲醇作沉淀剂, 离心分离, 甲醇洗涤三次, 50°C 真空干燥一昼夜.

1.4 量热分析

采用 Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热仪. 将原始样品以每分钟 20°C 升至 300°C , 再以相同速率降温. 将于 300°C 下淬火的样品以每分钟 10°C 的速度升温, 分别记录吸、放热曲线.

1.5 广角 X-射线衍射(WAXD)测定

将样品升温至 300°C , 恒温 5min 后缓慢冷至室温, 用理学 2028 型 X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha_1$ 射线源, 石墨单色器, 管压 40KV, 管流 20mA, 连续扫描记谱测定聚合物及其共混物结晶结构.

1.6 偏光显微镜(PLM)观察

采用带自制热台国产西湖 $\text{X}_{11}-1$ 显微摄影装置配套的国产 $\text{X}_{P1}-7$ 型 PLM, 进行显微观察及照像.

2 结果与讨论

2.1 偏光显微镜(PLM)观察

图 1 是共混物在 250°C 熔融态时的偏光照片, 可以看到加入 5% HTH10 后出现珠状分散亮区, 为 LCP 微区结构, 随着 HTH10 含量的增加, 亮区所占面积逐渐增加, 微区也逐渐扩大, 但此时 HTH10 仍为分散相. 当 HTH10 含量达到 30% 时(图 1e), 其偏光织构与照片 f、g、所表现的已无多大区别, LCP 微区大小接近, 在相差显微镜下观察到 LCP 较均匀分散在共混物中, 与纯的 HTH10 微结构也无明显区别.

2.2 结晶及熔融行为

从原始样品 DSC 升温谱可以看出, 首先出现的是尼龙-1010 的多重熔融峰(图 2), 其最强峰的峰位没有明显变化. 随着 HTH10 的加入最后一个熔融吸热峰即 HTH10 的熔融吸热峰逐渐加强, 并从 30% 开始出现了 HTH10 的清亮点转变峰($T_i = 275^\circ\text{C}$). 如不考虑二组份的相互作用, 由纯组份的热焓变化按配比作线性加和可得一直线(图 3), 与实验测定值比较可以看到: 在 HTH10 含量较小($\leq 15\%$)和较大($\geq 70\%$)情况下, 实验结果与计算值偏离并不很大, 而在曲线的中间部分实验值比计算值要小得多, 产生负的偏差的原因是因为两者之间的相互作用, 可见当 HTH10 含量达到 30% 时, 相互作用最为明显. 图 4 是原始样品的 DSC 降温谱, 很明显地看到随着 HTH10 的加入, 尼龙-1010 的结晶峰逐渐加宽. 从 HTH10 含量为 30% 开始出现了 HTH10 的结晶峰, 并随着含

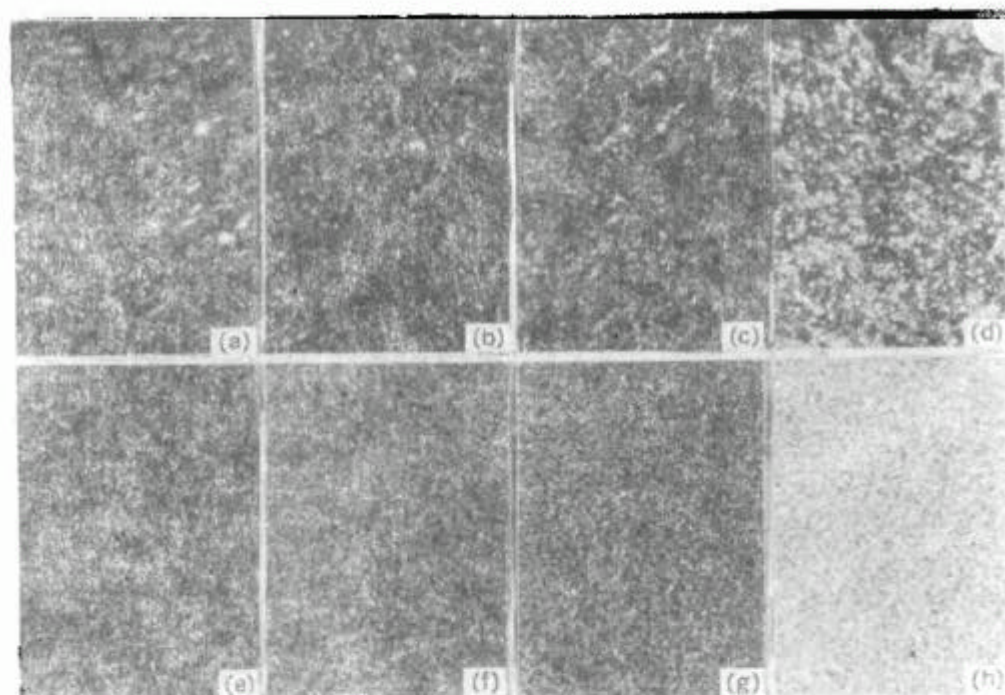


Fig. 1 Cross polarized micrographs (320 $\times$) of Nylon-1010/HTH10
a. 95/5, b. 90/10, c. 85/15, d. 80/20, e. 70/30, f. 50/50, g. 30/70, h. 0/100

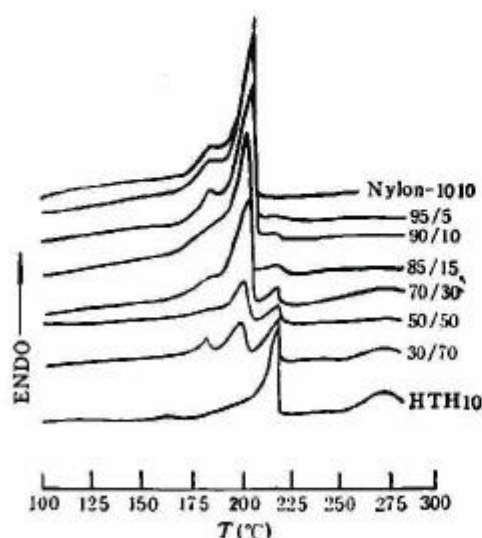


Fig. 2 DSC heating curves of original samples of Nylon-1010, HTH10 and their solution cast blends (heating rate 20 $^{\circ}$ C/min)

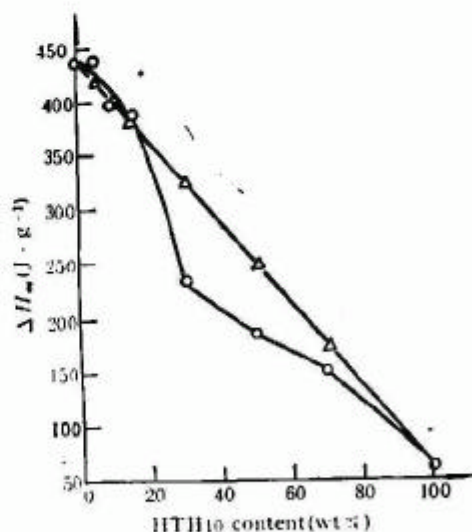


Fig. 3 Plot of enthalpy of melt versus HTH10 content for the blend
 Δ calculation, $\circ$ experimental

量的增加结晶峰逐渐加强,其清亮点转变也有相似加强的变化。以尼龙-1010的 ΔH_m 对 HTH10 含量作图 (图 5), 随着 HTH10 含量增加到 15%, 其 ΔH_m 由 262 J/g 增加至 291 J/g, 之后又下降到 70% 时的 253 J/g。可见少量的 HTH10 有利于尼龙的结晶,

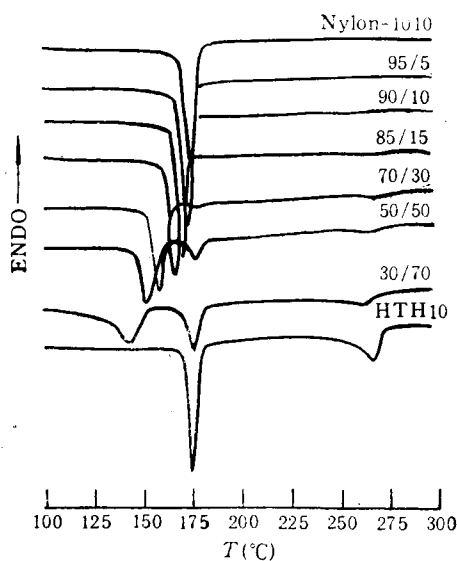


Fig. 4 DSC cooling curves of Nylon-1010, HTH10 and their blends from isotropic melt (cooling rate 20°C/min)

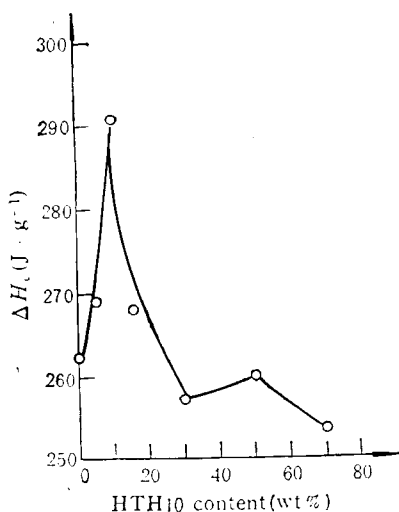


Fig. 5 Plot of enthalpy of crystallization (based on pergram of Nylon-1010 homopolymer) versus HTH10 content

进一步加大 HTH10 含量 (30%), 共混物中尼龙组份的 ΔH_c 值开始小于纯组份的 ΔH_c 值。这可能是结晶过程中体系粘度增加, 使链的活动受到阻碍, 不利于后期尼龙-1010 的结晶。因此 HTH10 对尼龙的结晶起到两种作用, 少量的 HTH10 能作为尼龙结晶的成核剂, 起到诱导结晶的作用^[3], 使尼龙的 ΔH_c 值增加, 结晶度上升。但进一步加大 HTH10 含量, 由于前期 HTH10 结晶所引起的体系粘度的增加越发明显, 对尼龙-1010 的结晶产生的抑制作用成为主要因素, 使 ΔH_c 值反而小于纯尼龙的 ΔH_c 值, 结晶温度也明显下降。而 Joseph 等^[3] 研究 PET/40PET-60PHB(LCP) 的 DSC 结晶温度和二次升温的熔化温度随 LCP 加入而下降。与我们得到的结果不同的是: PET 结晶放热峰 ΔH_c 值是随 LCP 含量增加而增加, 峰宽变窄, 作者认为是由于 LCP 起了成核剂的作用, 从而使 PET 结晶度增加而结晶时间缩短。由淬火样品的 DSC 升温谱 (图 6) 可以看出, 尼龙-1010 的冷结晶峰在 HTH10 为 30% 时开始消失。尼龙-1010 的冷结晶是由于熔体冷却过快而来不及结晶的

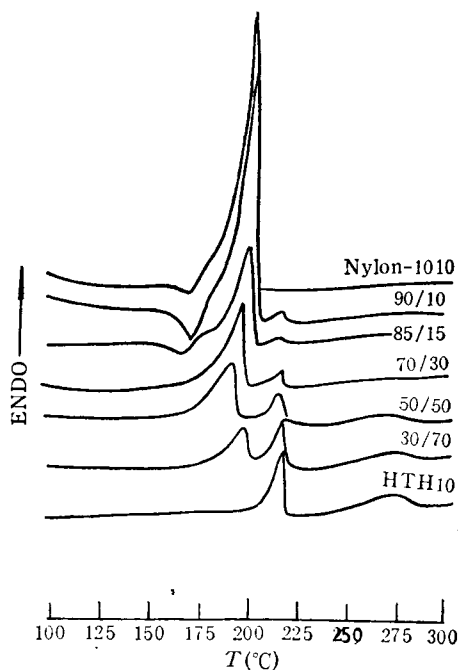


Fig. 6 DSC heating curves of Nylon-1010, HTH10 and their solution cast blends after quenching from the isotropic melt

非晶部分在升温过程中产生的结晶^[4]。但当 HTH10 含量继续增加,对 Nylon-1010 结晶如前述起妨碍作用,相互作用增强使冷结晶峰消失。

2.3 WAXD 测定

图 7 是聚合物及其不同组份共混物的 X-射线衍射谱图。由文献[4]得知:尼龙-1010 为三斜晶系, $2\theta = 8.6^\circ$ 对应于(002)晶面; $2\theta = 20.34^\circ$ 对应于(100)晶面; $2\theta = 24.16^\circ$ 对应于(010)晶面。

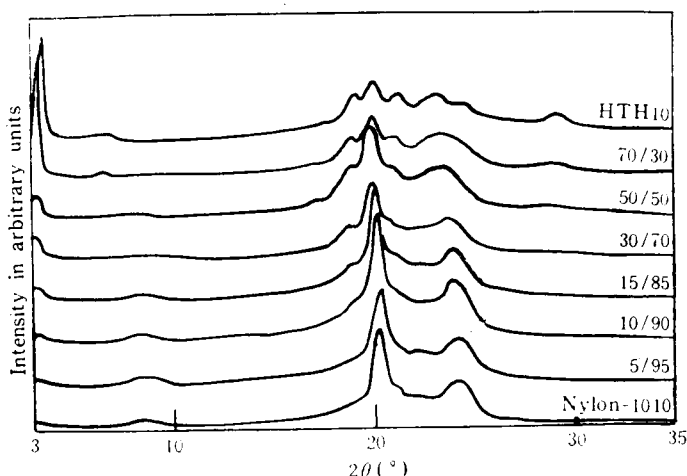


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Nylon-1010, HTH10 and their blends at room temperature, after crystallization from the isotropic melt

由图 7 可以看出,随着 HTH10 含量增加 $2\theta = 8.6^\circ$ 的峰逐渐衰减,到 30% 时已基本消失,同时由 HTH10 产生的 $2\theta = 3.0^\circ$ 左右的峰和 $2\theta = 29.0^\circ$ 左右的峰开始加强,并随 HTH10 含量增加有向低角度方向移动的变化。据 Ober 等^[5]报道, $2\theta = 3.0^\circ$ 峰对应于 HTH10 的完全伸展反式构象重复单元长度 ($\approx 3.0\text{nm}$)。

参 考 文 献

- [1] Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, **26**(6): 410
- [2] Kohli A, Chung N, Weiss RA. *Polym Eng Sci*, 1989, **29**:573
- [3] Joseph E G, Wildes G L, Baird O G. *Polymer Liquid Crystals*, p197 Ed by Blumstein A. Plenum Press, New York, 1987
- [4] 莫志深,张宏放,孟庆波等. 高分子学报, 1990,(6): 655
- [5] Ober C, Jin J-I, Lenz RW. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1983, **4**:49
- [6] 冯金华,莫志深,陈东霖. *Chinese J Polym Sci*, 1990, **8**(1):62

A STUDY ON BLENDS BASED ON THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL COPOLYESTER AND NYLON-1010

WANG Shang'er, GUO Yingzhi, NI Yushan, MO Zhishen

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022*)

MOU Zhongcheng

(*The Centre of Analysis and Measurement, Northeast University, Changchun 130021*)

Abstract The solution-prepared blends of thermotropic Liquid crystal copolyester (HTH10) and Nylon-1010 have been investigated by using PLM, DSC and WAXD. It was found that cross polarized micrographs of the blends are as same as the micrographs of HTH10 when the content of HTH10 was over 30%. The crystallinity of Nylon-1010 increased first and then decreased with the increase of HTH10 composition, but the crystallization temperature of Nylon-1010 decreased monotonically. There was a marked derivation of ΔH_m from the calculated values when the HTH10 content reached to 30%. The results of wide angle X-ray diffraction on the blends demonstrated that the structure of Nylon-1010 was influenced significantly at the weight rate of 30/70 for the HTH10 and Nylon-1010 blends.

Key words Thermotropic liquid crystal copolyester, Nylon-1010, Blends, DSC, PLM, WAXD