

热致聚酰胺液晶与尼龙6复合材料的相容性

井琦, 张文熊, 刘晶冰

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要:采用共溶剂法制备了实验室自行合成的热致液晶聚酰胺(TLCP)与尼龙6(PA6)的复合材料。通过乌氏黏度计、DSC、FT-IR以及SEM等方法分析了复合材料的相容性。加入TLCP后,共混物的特性黏度增加,熔点下降,熔融焓降低;红外图谱证实了TLCP与PA6之间存在分子间氢键作用;SEM的结果表明,当 $\omega(\text{TLCP}) \geq 5\%$ 时,两相界面模糊,当 $\omega(\text{TLCP}) = 40\%$ 时,共混物呈均相体系,无相分离。以上结果均证实,在不添加第三相增容剂的情况下,引入分子间氢键的作用可以制备出具有良好相容性的PA6/TLCP复合材料。

关键词:有机高分子材料;热致聚酰胺液晶;相容性;PA6;氢键

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2010)02-0452-05

Molecular compatibility of polyamide 6 blending with thermal liquid crystalline polyamide

JING Qi, ZHANG Wen-xiong, LIU Jing-bing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The laboratory synthesized thermotropic liquid crystalline polyamide (TLCP) was solution-blended with polyamide 6 (PA6) with different contents. The effects of content of TLCP on the compatibility was investigated by Ubbelohde Viscometer, DSC, FT-IR and SEM. Thermal analyses demonstrate that the addition of TLCP decreases the melting temperature of PA6, exhibiting the compatibility. FT-IR clearly identified a specific intermolecular interaction between PA6 and TLCP due to the similarity in their structures. Particles coprecipitated from the solutions were manifested by SEM that as TLCP content is above 5% the interface becomes ambiguous. When TLCP content is up to 40%, the morphology is homogenous without obvious phase separation due to strong molecular interactions. Characterizations on blends support the idea that the incorporation of hydrogen bond interaction could induce the compatibility of the blends, of which components are in procession of the same amide group in the molecular structure.

Key words: organic polymer material; thermal liquid crystalline polyamide; compatibility; polyamide 6; hydrogen bonding

收稿日期: 2008-10-13.

基金项目: 北京市自然科学基金项目(D09020001).

作者简介: 井琦(1980-), 女, 博士研究生, 研究方向: 高分子材料学. E-mail: vikiqj@yahoo.com.cn

通信作者: 张文熊(1945-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 高分子材料学. E-mail: wxzhang@bjut.edu.cn

从 20 世纪 80 年代起,热致液晶高分子(TLCP)由于其优异的性能被广泛地应用在与热塑性塑料共混的领域^[1-2]。尼龙 6(PA6)具有较好的拉伸强度和硬度,却存在热变形温度低、抗裂纹扩展能力差等缺点,共混是提高 PA6 性能的一种有效途径^[3]。然而,由于高分子液晶链段的刚性特质,主链含有刚棒结构的高分子与柔性链段的高分子混合焓 $\Delta H_m > 0$,使有限的混合熵不能克服混合热以生成均相体系,这样就导致相分离,降低了共混物的性能^[4]。因而,相容性成为高分子液晶与热塑性塑料共混首先需要解决的问题。

目前,改善组分间相容性的方法主要是在共混物中加入少量第三相增容剂^[5-6],通过它在两相界面区域的聚集,降低两组分的界面张力,提高组分间的界面相容性。但是添加第三相增容剂会给加工带来的一定的难度,提高了生产成本,并且无法回收利用,不利于环保。基于 Olabisi 等人^[7]的研究,如果在聚合物分子间引入特殊相互作用形成氢键,混合时便产生负的混合焓($\Delta H_m < 0$),从而会为共混体系形成均相体系提供热力学驱动力。本研究采用实验室自行合成的热致性高分子聚酰胺液晶 TLCP 与 PA6 溶液共混,由于 TLCP 与 PA6 结构上的相似性,即都具有酰胺基团,两者分子间氢键作用力使之自缔合形成具有相容性的复合体系。

1 试验方法和方案

1.1 原料和试剂

按照 Higashi 的方法^[8],实验室自行合成半刚性-半柔性的 TLCP, $T_m = 225\text{ }^\circ\text{C}$, $T_i = 320\text{ }^\circ\text{C}$, 分子结构如图 1 所示,浓硫酸稀溶液中的特性黏度为 0.083 L/g。

PA6 由广东新会美达锦纶股份有限公司提

表 1 PA6/TLCP 共混物在稀溶液中的特性粘度以及对应的 DSC 扫描中热性能数据

Table 1 Characterizations data of the solution blends PA6/TLCP

Sample code	$w(\text{TLCP})/\%$	$[\eta]_{20^\circ\text{C}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$[\eta]_{\text{calculated}}/(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})^{\text{①}}$	$T_{m1}^{\text{②}}$	$T_{m2}^{\text{③}}$	$\Delta H_{m1}^{\text{④}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{m2}^{\text{⑤}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PA6/TLCP0	0	0.148	—	219	—	168.04	1.19
PA6/TLCP5	5	0.268	0.144	220	195	102.40	1.30
PA6/TLCP10	10	0.273	0.141	217	185	87.37	2.94
PA6/TLCP20	20	0.276	0.135	208	179	56.63	1.97
PA6/TLCP30	30	0.284	0.128	203	163	50.84	6.83
PA6/TLCP40	40	0.321	0.122	—	—	—	—

① $[\eta]$ 理论计算依据叠加原则;②2nd 升温曲线得到主要熔融峰;③2nd 升温曲线得到次要熔融峰;④主要熔融峰的熔融焓;⑤次要熔融峰的熔融焓。

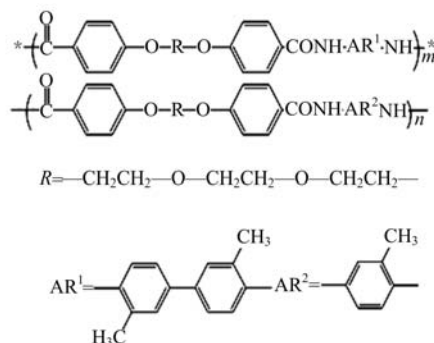


图 1 TLCP 的分子结构式

Fig. 1 Chemical structure presentation of TLCP

供, $T_m = 219\text{ }^\circ\text{C}$, 牌号为 M52800。浓硫酸为北京化工厂生产,分析纯。

1.2 样品制备

共混前,PA6 与 TLCP 都在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内干燥 24 h 以上,将 PA6 与 TLCP 在室温下分别按一定的质量比(如表 1 所示)溶于质量分数为 96% 的浓硫酸中,并混合均匀。为了得到分散性较好的粉末,0.5 g 的 PA6 与 TLCP 共混物溶解于 100 mL 的浓硫酸中,在非溶剂蒸馏水中沉淀得到共混物,静置 3 h 后抽滤,再进行醇洗抽滤,将抽滤后的样品放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱内干燥 72 h。

1.3 测试与表征

配制 1 g/L 的浓硫酸($w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$)溶液,采用乌氏黏度计于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 测量共混物的特性黏度。

采用 SCINCO DSC S-650 型差示扫描量热分析仪,In 校正温度和热焓,氮气氛,升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 测定聚合物的熔融行为,为消除热历史的影响,样品首先升温到 $300\text{ }^\circ\text{C}$,保温 5 min,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温到 $30\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 $300\text{ }^\circ\text{C}$,记录升温曲线。

样品质量为 10 mg 左右,样品采用上述不同配比的原始样品。

红外光谱 FT-IR 采用 Nicolet 5700 型傅立叶变换中近红外光谱仪,测试样品制备采用共混物与 KBr 压片。

环境扫描电镜(ESEM)和场发射扫描电镜分别为 Hitachi S-3400N 型和 HITACHI S-4800 型,将粉末分散在甲醇中,滴于导电胶上,干燥后喷金观察。

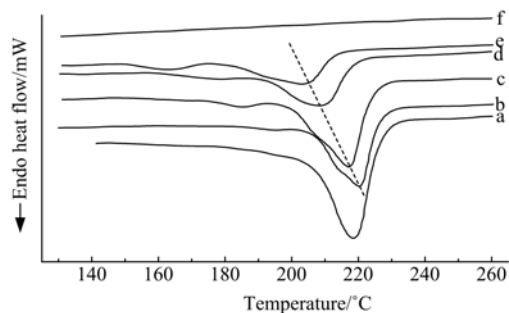
2 结果与讨论

2.1 特性黏度

采用乌氏黏度计测得的 PA6、TLCP 以及共混物 PA/TLCP 的特性黏度值如表 1 所示。可以看出,纯 PA6 在浓硫酸稀溶液中特性黏度为 0.148 L/g,随着 TLCP 的增加,共混溶液的特性黏度呈逐渐增加趋势。很明显,TLCP 的特性黏度比 PA6 低,但是 TLCP 的加入反而增加了复合体系的特性黏度,这与采用简单叠加的理论计算得到的结果相悖。高聚物在稀溶液中的特性黏度主要反映了液体在流动时存在的内摩擦^[9]。对于本体系而言,由于 PA6 与 TLCP 的结构中都具有酰胺的特征基团,形成了分子间氢键作用力,从而提高了两相之间的内摩擦力。两相之间的相互作用越强,则内摩擦越大,溶液黏度越高。所以从黏度的变化中可以看出,随着 TLCP 的加入,增加了氢键缔合官能团的密度,提高了氢键作用的缔合强度。

2.2 热分析

图 2 所示为纯态 PA6 与 PA6/TLCP 共混物的 DSC^{2nd}升温曲线,测得的熔点以及熔融焓的值见表 1。从图中可以看出,加入 TLCP 后,PA6 的



a-PA6/TLCP0; b-PA6/TLCP5; c-PA6/TLCP10; d-PA6/TLCP20; e-PA6/TLCP30; f-PA6/TLCP40

图 2 PA6 及共混物 DSC 第二次升温曲线

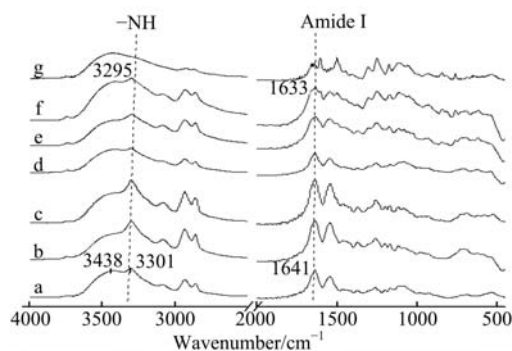
Fig. 2 DSC 2nd heating scan curves of PA6 and its blends

熔点较纯状态 PA6 的熔点低,并且随着 TLCP 增加,熔点下降显著。

当共混物两相相容时,聚合物在混合物中的化学势将比纯状态低,所以与相容的无定形相平衡的结晶相温度将会降低,即发生了熔点降低^[10]。也就是说,对于共混体系来说,熔点的下降说明体系具有相容性的特征^[11]。值得注意的是,继续加入 TLCP,当 $\omega(\text{TLCP}) \geq 40\%$ 时,PA6 的有序状态完全被打乱,表现为完全的非晶特质,说明 TLCP 质量分数高的共混物中两种高聚物之间的相互作用已经渗透到 PA6 的晶区以及无定形区,形成均相体系^[12]。另外,在主要熔融峰的低温侧有小的次熔融峰,推测这是由于在第一次降温过程中形成了不稳定的晶型所致^[13]。

2.3 FT-IR 分析

由氨基(νNH)和酰胺 I 带羰基($\nu\text{C}=\text{O}$)伸缩振动吸收峰位置的变化来检测分子间氢键作用效果较明显^[14],所以本文主要研究这 2 个主要的红外光谱区域。如图 3 所示,纯 PA6 的红外图谱中 3301 cm^{-1} 和 3438 cm^{-1} 峰位分别对应的是氢键键合和自由的 NH 振动吸收峰。加入 TLCP 后,自由的 νNH 吸收峰明显减弱,同时氢键键合的 νNH 吸收峰强度增大,谱带变宽,表明共混物中 PA6 分子间的氢键发生了变化,PA6 与 TLCP 分子可能形成了新的更强的氢键^[15]。PA6 的酰胺 I 带($\nu\text{C}=\text{O}$)位于 1641 cm^{-1} 处,随着 TLCP 的加入,羰基吸收振动峰向低波数位移,并且吸收振动峰强度逐渐增强,这进一步说明了 PA6 与 TLCP 之间存在相互作用^[15]。当 $\omega(\text{TLCP}) = 40\%$ 时, νNH 位移了 6 cm^{-1} ,而酰胺 I 带 $\nu\text{C}=\text{O}$ 向低波数位移了 8 cm^{-1} 。



a-Pure PA6; b-PA6/TLCP5; c-PA6/TLCP10; d-PA6/TLCP20; e-PA6/TLCP30; f-PA6/TLCP40; g-TLCP

图 3 PA6 及其共混物 FT-IR 谱图

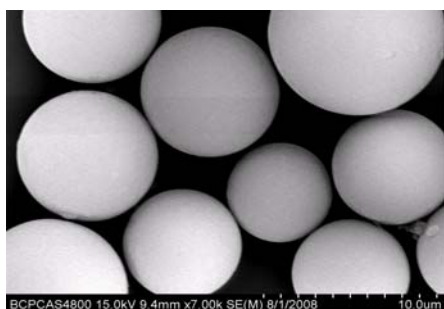
Fig. 3 FT-IR spectra of PA6 and its blends

2.4 形貌分析

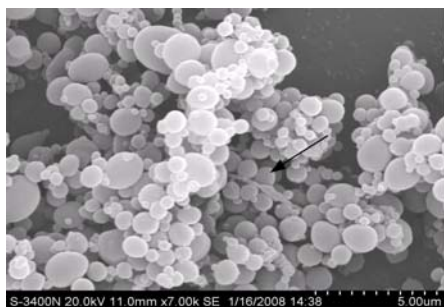
用扫描电镜直接对从非溶剂沉淀得到的共混物的形貌进行观察,结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,纯的 PA6 形成了尺寸分布较均匀的圆形颗粒,平均粒径约为 $1.5 \mu\text{m}$ 。纯 TLCP 的颗粒的形貌也呈现大小均匀的圆球状,尺寸约为 $8 \mu\text{m}$ (如图 4(b)所示)。加入 TLCP 共混后可以得到



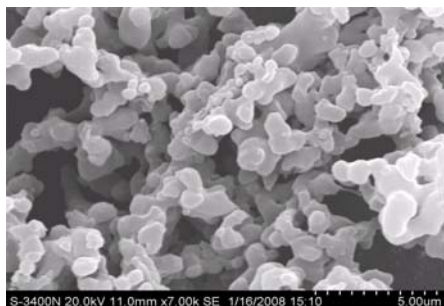
(a) PA6/TLCP0 ($\times 7000$)



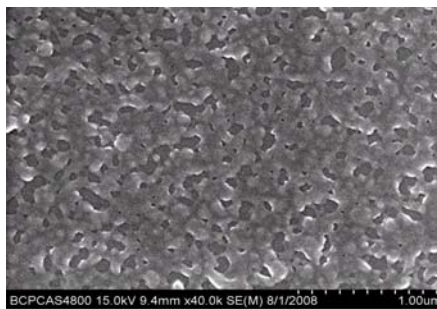
(b) Pure TLCP ($\times 7000$)



(c) PA6/TLCP5 ($\times 7000$)



(d) PA6/TLCP30 ($\times 7000$)



(e) PA6/TLCP40 ($\times 40\ 000$)

图 4 溶剂法制得共混物的 SEM 照片

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the blends prepared from solution blended TLCP and PA6

粒度更细、分布更窄的颗粒,平均粒径约为 $0.8 \mu\text{m}$ (如图 4(c)所示)。特别地,从图中可以看到直径约为 $0.2 \mu\text{m}$ 的长的纤维,作者认为这种纤维的形成是由于在溶剂沉淀过程中,黏度较低的 TLCP 颗粒受剪切力的作用在球状 PA6 之间被拉伸。这里,球状的 PA6 颗粒起到了类似辘轳的作用。不过,随着 TLCP 的增加,官能团也增加,那么必然提高了氢键的密度^[16],从图 4(d)中就可以明显地看出来,当 $\omega(\text{TLCP}) = 30\%$ 时,TLCP 与 PA6 之间相互扩散,形成相互交错的结构,界面层作用强烈且两相界面层较厚,两相界面模糊。当 $\omega(\text{TLCP}) = 40\%$ 时 (见图 4(e)),两相之间的相互作用已经使 PA6/TLCP 共混物完全形成均一相,没有发生相分离,说明分子间氢键改善了分子相容性。以上结果与特性黏度、DSC 以及 FT-IR 的检测结果相一致。

3 结束语

本文采用溶剂法得到的共混物粉末样品的特性黏度不同于一般共混体系的特征,其特性黏度与理论计算结果不相符,而是随着 TLCP 的增加,特性黏度提高。DSC 结果表明,随着 TLCP 的增加,PA6 熔点降低。当 $\omega(\text{TLCP}) \geq 40\%$ 时,共混物完全表现为无定形态,这是因为两相之间的相互作用扩散到晶区以及非晶区。FT-IR 图谱中 $\nu\text{C}=\text{O}$ 和 νNH 波数向低波数位移,且吸收峰变宽的现象表明,TLCP 与 PA6 分子间存在稳定的氢键相互作用。SEM 的观测结果表明,共混物为均相体系,两相微区相互扩散,说明分子间氢键作用明显。由此可知,结构中具有相同酰胺基团的 PA6 和 TLCP 之间确实具有强烈的分子间相

互作用,并且正是由于这种作用力的影响,使得本体系复合材料表现出较好的相容性。预期这种相容性较好的复合体系,可以制备得到具有良好强度和抗冲击性能的 PA6/TLCP 复合材料。

参考文献:

- [1] Siegmann A, Dagan A, Kenig S. Polyblends containing a liquid crystalline polymer [J]. *Polymer*, 1985, 26 (9):1325-1330.
- [2] Beery D, Kenig S, Siegmann A. Novel reinforced polymers based on blends of polystyrene and a thermotropic liquid crystalline polymer[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(9):684-691.
- [3] Jang S H, Kim B S. Mechanical properties and morphology of liquid crystalline copolyester-amide and amorphous polyamide blends[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34: 847-856.
- [4] 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学(上册)[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [5] Araujo E M, Hage E, Carvalho A J F. Thermal properties of nylon6—ABS polymer blends compatibilizer effect[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 1173-1178.
- [6] Zhang Y, Li Y, Zhao S, et al. Compatibility effect of radiation-grafting-functionalized styrene-butadiene-styrene on polyamide 6/styrene-butadiene-styrene blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108:1029-1036.
- [7] Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. *Polymer-Polymer Miscibility*[M]. New York: Academic Press, 1979.
- [8] Higashi F, Nakajima K, Watabiki M, et al. Thermotropic liquid crystalline polyamides from polyethyleneglycol bis (4-carboxyphenyl) ethers[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31:2929-2933.
- [9] 蒋维钧,戴猷元,顾惠君,等. 化工原理(上册)[M]. 北京:清华大学出版社, 2003.
- [10] Takeda Y, Paul D R. The effect of physical interactions on melt-phase homogenization of mixtures of poly(m-xylene adipamide) with aliphatic polyamides induced by interchange reactions [J]. *Polymer*, 1992, 33(18):3899-3907.
- [11] He Yong, Zhu Bo, Inoue Y. Hydrogen bonds in polymer blends [J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29:1021-1051.
- [12] Monticelli O, Oliva D, Russo S, et al. On blends of polyamide 6 and a hyperbranched aramid[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, 288: 318-325.
- [13] Lin Ying, Zhang Kun-yu, Dong Zhong-min. Study of hydrogen-bonded blend of polylactide with biodegradable hyperbranched poly(ester amide)[J]. *Macromolecules*, 2007, 40:6257-6267.
- [14] Viswanathan S, Dadmun M D. Formation of a true molecular composite using optimal hydrogen bonding [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22:779-782.
- [15] 郝超伟,赵莹,李万利,等. PVP对Nylon6形貌及结晶行为影响的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(9):2048-2052.
- Hao Chao-wei, Zhao Ying, Li Wan-li, et al. Investigation on effect of PVP on morphological changes and crystallization behavior of Nylon 6 in PVP/Nylon 6 blends by FTIR spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(9):2048-2052.
- [16] Zhou C L, Hobbie E K, Bauer B J, et al. Equilibrium structure of hydrogen-bonded polymer blends[J]. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1998, 36(15):2745-2750.