

热致液晶共聚酯与聚酯热塑弹性体复合物的制备与性能*

李 君^{1**} 吴美琰²

(¹北京师范大学化学学院 北京 100875)(²中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 原位缩聚法制备了一系列(对羟基苯甲酸-对苯二甲酸-间苯二酚)(HB-TA-RES)热致液晶共聚酯与聚对苯二甲酸丁二酯-聚四亚甲基醚热塑弹性体(PBT-PTMG)复合物,并用 POM, TGA, WAXD, SEM 及动态应力流变仪等手段进行了表征.复合物在较宽的共聚酯含量范围(30 wt% ~ 70 wt%)或共聚酯组成不同时(共聚酯中 HB 含量 20 mol% ~ 80 mol%)均具有热致液晶行为.当复合物中共聚酯含量 ≤ 50 wt% 以及共聚酯中对羟基苯甲酸(HB)含量 ≤ 60 mol% 时,共聚酯分子的结构更加均匀化,结晶组分的结晶行为受到限制,基体与液晶组分具有较好的复合效果,不表现明显的相分离行为.复合物与相应的纯共聚酯相比,具有较好的热稳定性;其粘度均比基体 PBT-PTMG 小.当复合物中共聚酯含量 ≥ 30 wt% 时,其粘度下降尤为显著,表明其具有较好的加工性.

关键词 原位缩聚法, 热致液晶共聚酯, 聚酯热塑弹性体, 复合物

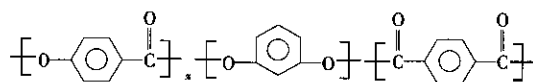
液晶高分子由于具有很多重要的性质而具有广泛的应用.液晶高分子作为功能性材料可用作显示器件等^[1-4],在这方面的研究情况 Mucha^[5] 已经进行了较为详细的综述.另外,液晶高分子(LCP)不仅具有高强度、高模量、低成型收缩率、优良的耐热性,还具有不寻常的流变特性(低熔融粘度,零挤出膨胀和正温度粘度系数)等优点, LCP 与其它热塑性材料复合(TP)可以同时获得明显的增强效果和良好的加工性能,扩大了通用树脂的用途.液晶共聚酯是热致液晶聚合物(TLCP)中重要的体系之一,具有比溶致液晶和杂环聚合物更优异的加工性能.制备 TLCP/TP 复合物多采用“原位复合”方法^[6,7],即将 TLCP 与 TP 进行熔融共混.但不同 TP 基体与 TLCP 的界面相容性差,导致 TLCP 在基体中分散不均匀,界面粘结力较小,复合材料性能受到很大影响.近年来,人们通过不同途径改善界面相容性,获得一定效果^[8-12].

本文用原位缩聚法(*in situ* polycondensation method)制备 TLCP/TP 复合物,即先将热致液晶高分子的单体溶于 TP 基体中,聚合后原位生成液晶共聚酯.这种方法的优点在于由于柔性基体比刚性聚合物更容易找到合适溶剂,克服了刚性组分不溶不熔或只能以强酸等作溶剂的缺点,同时基

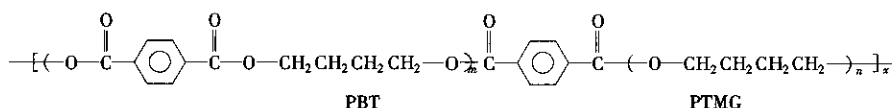
体的存在并与液晶分子存在一定的相互作用,在生成共聚酯过程中可在一定程度上阻碍其自聚集行为,预期可获液晶共聚酯在基体中的均匀分散,并且在后续的加工过程中也能够保持这种均匀分散的优势,得到具有良好性能的 TLCP/TP 复合材料.

所用的共聚酯为(对羟基苯甲酸-对苯二甲酸-间苯二酚)(HB-TA-RES),柔性基体聚合物为聚对苯二甲酸丁二酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物(PBT-PTMG,为一种热塑弹性体).对羟基苯甲酸是合成热致液晶高分子的一种重要芳香族单体,但由于生成的高分子链结构刚性较强,液晶态的转变温度较高,通过加入第二和第三单体,可降低液晶高分子链结构的有序程度,使液晶转变温度大大降低.刚性组分与柔性基体的结构具有相似性,并可形成分子间的 π - π 相互作用等.合成了一系列具有不同共聚酯含量或不同共聚酯组成的 TLCP/TP 复合物,表征了它们的相行为,结晶行为以及热稳定性,流变性能等.

(对羟基苯甲酸-对苯二甲酸-间苯二酚)共聚酯(HB-TA-RES)结构式为:



基体 PBT-PTMG 结构式如下:



其中 PBT 为聚对苯二甲酸丁二酯(含量 30 wt%) (PBT 为结晶组分, $T_m = 150^\circ\text{C}$); PTMG 为聚四亚甲基醚(分子量为 981).

1 实验部分

1.1 原料

对羟基苯甲酸(HB),化学纯,上海五联化工厂. 间苯二酚(RES),分析纯,上海化学试剂一厂. 对苯二甲酸(TA),分析纯,北京化工厂. 三苯基膦(TPP),化学纯,北京防化研究院化工厂. 六氯乙烷(HC),分析纯,北京化工厂. 氯仿(CHCl_3),化学纯,北京化工厂. 吡啶(Py),化学纯,北京化工厂. PBT-PTMG,由美国杜邦公司提供.

溶剂吡啶和氯仿,以 CaH_2 回流干燥,常压蒸馏.HC 用氯仿重结晶.以上固体原料均经真空干燥 48 h,然后置于干燥器中备用.

1.2 原位缩聚法制备(HB-TA-RES)/PBT-PTMG复合物

准确称取 0.690 g HB (0.0050 mol), 0.622 g TA (0.0037 mol), 0.413 g RES (0.0037 mol) 及 3.93 g TPP (0.015 mol), 溶于 10 mL 吡啶, 在另一锥形瓶中以 10 mL 氯仿溶解 1.5 g PBT-PTMG。在剧烈搅拌下, 将吡啶溶液加入到氯仿溶液中。将 4.4 g HC (0.019 mol) 加入到上述溶液中引发聚合。反应液很快由澄清变得浑浊, 之后转为乳白色, 反应 10 h, 将反应溶液用大量甲醇沉淀, 再用甲醇及蒸馏水反复清洗, 过滤, 以除去未反应的单体, 活化剂及生成的三苯基氧膦。得到的产物在常温下真空干燥至恒重。

1.3 缩聚法制备热致液晶 PHB 共聚酯

除不加基体组分,其它同上.

1.4 表征

用 Olympus BH-2 型偏光显微镜 (POM) 与 Mettler FP-5 热台连接, 观察复合物及共聚酯的相行为. 在高于 PBT-PTMG 中的 PBT 结晶温度 150°C , 以视场中结晶亮点消失时的温度为共聚酯的结晶熔融温度 T_m . 拍照所用样品的处理: 把样品放在载玻片与盖玻片之间, 在 160°C 将样品轻压使平整, 在比共聚酯的熔融温度 T_m 高 20°C 的温度加一剪切力, 然后恒温放置 20 min, 之后用

0℃的铁块淬冷.

在 Perkin-Elmer TAS-7 型热失重仪器上进行样品的热稳定性实验,升温速度为 20 K/min.

用日本产 Rigaku D/max-3B 型广角 X 射线衍射仪测定样品的结晶行为. X 射线衍射仪使用铜靶, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 $2(^{\circ})/\text{min}$.

将样品在热压机上于一定温度下热处理 15 min, 于冷水中淬冷。

在 Hitachi S-530 型扫描电子显微镜上观察复合物的形态.样品的制备是先将复合物制成 10% 的氯仿溶液,室温下浇铸成约 0.1 mm 厚的膜,将复合物膜于液氮中脆断,断面真空喷金,进行观察.

流变性能测试是在 DSR-100 动态应力流变仪上进行的, 平行夹具直径 25 mm, 间隙 0.5 mm, 在 260℃ 下进行动态应力和频率扫描及稳态应力扫描。

2 结果与讨论

制得一系列产物的组成,液晶行为及热行为如表 1 所示.

2.1 共聚酯中含不同 HB 的 (HB-TA-RES)/PBT-PTMG 复合物的液晶行为和热行为

在表 1 中, 系列 I 的共聚酯在复合物中含量变化不大 (44.3 wt% ~ 47.9 wt%), 但共聚酯中含有的 HB 不同 (20 mol% ~ 100 mol%). 在偏光显微镜下观察, 在热台观察温度范围内 ($< 350^{\circ}\text{C}$), 复合物表现出液晶双折射亮场的 HB 含量范围为 40 mol% ~ 80 mol%, 同系列 III 的纯共聚酯 (表现出液晶双折射亮场的 HB 含量范围为 20 mol% ~ 60 mol%) 相比, 出现液晶行为的共聚酯组成范围有所改变; 另外样品 80H-50 液晶相出现的温度很高, 并且同时出现液晶双折射亮场和暗场 (即出现相分离行为), 这是复合物的共聚酯组分中分子链刚性较强的 HB 含量较高所致. 当 HB 含量减少, 共聚酯分子链的柔性增加, 其结晶熔融温度呈下降趋势, 表现出与纯共聚酯相似的规律.

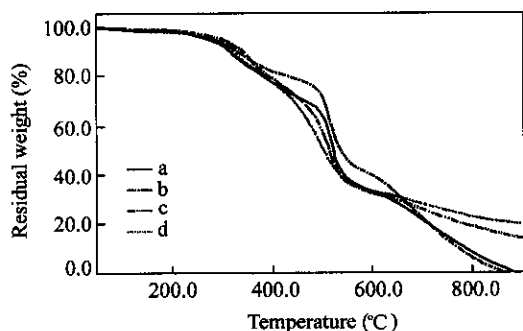
从共聚酯的热失重曲线(图 1)可见,纯共聚酯的每个样品都存在 3 个明显的失重台阶,并且 HB 含量越高,失重的 3 个台阶的区别越明显.与此相反,复合物的热失重曲线(图 2)表明,存在于

Table 1 Liquid crystalline and thermal properties of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG with different copolyester contents in composites or HB contents in copolyesters

Entry	Copolyester content (wt%) ^a	HB content (mol%) ^b	Birefringence ^c	T_m (°C) ^d	T_d (°C) ^e	ΔT_d (°C) ^f
Composites	Series I					
100H-50	47.9	100	No	—	≥ 394	—
80H-50	44.8	80	Yes	335	≥ 390	83
60H-50	46.7	60	Yes	230	≥ 387	117
40H-50	44.0	40	Yes	226	≥ 401	89
20H-50	44.3	20	No	220	≥ 384	93
Composites	Series II					
40H	100	40	Yes	210	≥ 312	—
40H-70	68.8	40	Yes	205	≥ 270	-42
40H-50	44.0	40	Yes	226	≥ 401	89
40H-30	28.6	40	Yes	240	≥ 397	85
40H-10	7.8	40	No	—	≥ 393	81
PBT-PTMG	0.0	0	No	—	≥ 404	—
Copolyesters	Series III					
80H	100	80	No	—	≥ 307	—
60H	100	60	Yes	220	≥ 270	—
40H	100	40	Yes	210	≥ 312	—
20H	100	20	Yes	275	≥ 291	—

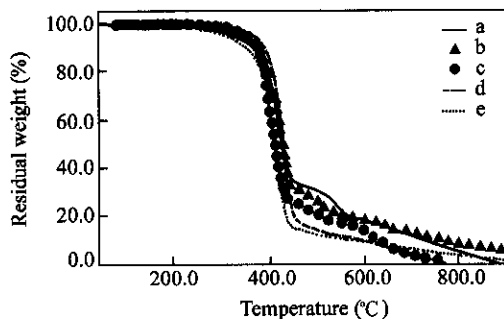
^aCopolyester content in composites; ^bHB content in copolyesters; ^cObservation under POM; ^dMelting point of copolyester; ^eDecomposition temperature determined by TGA under N₂; ^f $\Delta T_d = T_{d(\text{composites})} - T_{d(\text{copolyesters})}$ (The copolyesters have the same composition with the corresponding composites.)

纯共聚酯中的第一个热失重台阶在复合物中均已消失,复合物的热分解温度有较大提高。

**Fig. 1** TGA curves of (HB-TA-RES) copolyesters

Samples: a) 80H; b) 60H; c) 40H; d) 20H

用 WAXD 对复合物和共聚酯结晶行为对比研究,图 3 表明,共聚酯中存在与 PHB 均聚物的晶面间距十分接近的几种晶面间距,说明分子结构中存在富 PHB 链段,而且其中 HB 含量越高,各结晶峰的强度越接近于 PHB 均聚物,即共聚酯分子结构中的富 PHB 链段含量越高。而图 4 表明,复合物中所有的结晶峰都比较弱,证明不存在明显的 PHB 结晶,同时基体 PBT-PTMG 中的 PBT 结晶也受到抑制。复合物的结晶行为与共聚酯的结晶行为不同,归结原因应是原位缩聚方法的优点所在,即由于基体存在,基体分子与生成共聚酯的

**Fig. 2** TGA curves of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG

Samples: a) 100H-50; b) 80H-50; c) 60H-50; d) 40H-50; e) 20H-50

小分子之间存在相互作用,能够使原位生成的共聚酯分子结构更加均匀化,并且生成的复合物中由于基体柔性分子与共聚酯分子形成的一定相互作用仍然存在而抑制了共聚酯分子强烈的自聚集倾向,从而抑制了结晶成分的结晶行为。

2.2 不同共聚酯含量 (HB-TA-RES)/PBT-PTMG 复合物的液晶行为和流变行为

表 1 中的系列 II 改变了共聚酯含量。在偏光显微镜下观察发现,复合物中共聚酯含量较少(样品 40H-10, 7.8 wt%)时,没有出现热致液晶行为,当共聚酯含量增加到 28.6 wt% (样品 40H-30) 开始出现液晶行为。随着共聚酯含量增加,复合物表

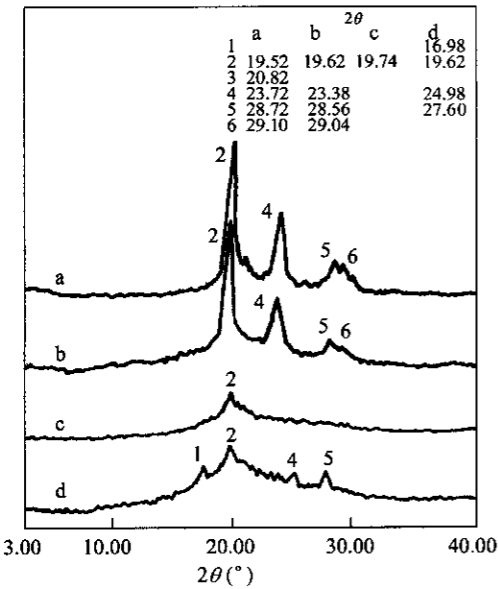


Fig. 3 WAXD patterns of (HB-TA-RES) copolyesters
Samples: a)80H; b)60H; c)40H; d)20H

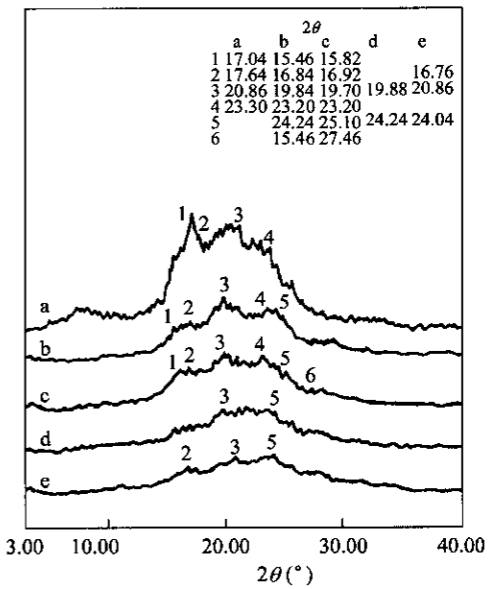


Fig. 4 WAXD patterns of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG
Samples: a)PBT-PTMG; b)80H-50; c)60H-50; d)40H-50; e)20H-50

现出的织构越接近共聚酯的向列态织构,并且在70 wt%含量时,同时出现明显的液晶双折射亮场和暗场(即出现相分离现象).从图5的扫面电子显微镜照片可清楚看到,样品40H-30,40H-50和

40H-70 均有不同程度的相分离,但样品40H-70已经出现明显的“岛屿”结构,在受热后发生了完全的相分离,这与上述液晶行为的表现是一致的.由图6的热分解曲线可以看到,复合物的起

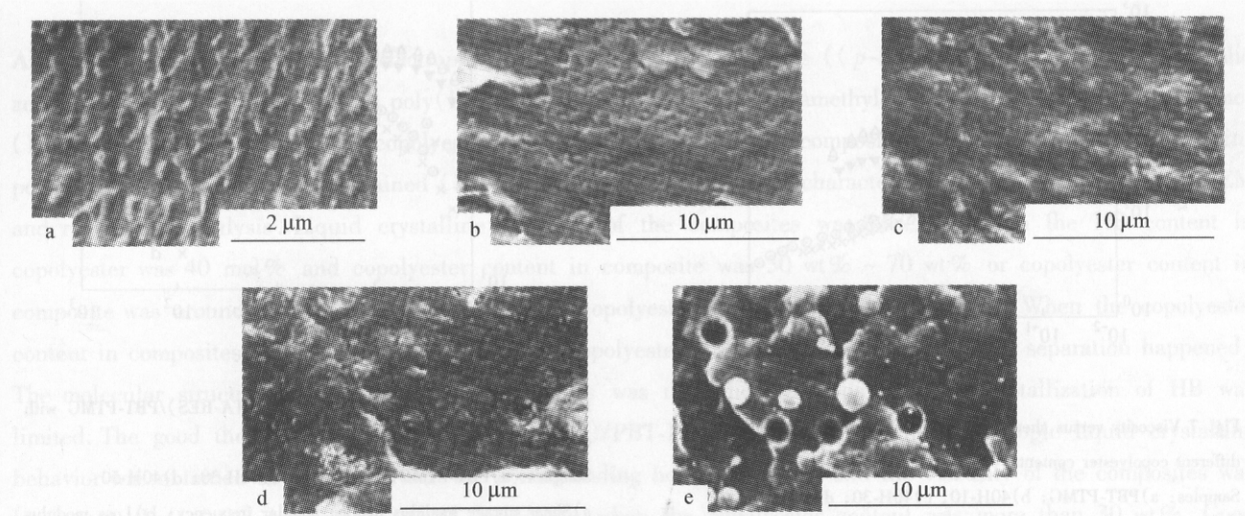


Fig. 5 SEM micrographs of fractured surface of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG with different copolyester contents
Samples: a)PBT-PTMG; b)40H-30; c)40H-50; d)40H-70; e)40H-70, thermally treated at 240°C for 15 min

始热分解温度 T_d 均小于基体聚合物.同纯共聚酯比较,当复合物中共聚酯的含量 < 50 wt% 时,其起始热分解温度较纯共聚酯40H高80~90℃,复合物表现出较好的热稳定性.但复合物中共聚酯的含量高达70 wt%时,热分解曲线形状与纯共聚酯类似,前面我们通过SEM已经证实样品40H-70在一定温度下发生了完全的相分离.可见,当

复合物中共聚酯含量太高时,由于相分离而导致复合物热稳定性明显下降.热致液晶高分子具有较低的熔融粘度,显著的剪切致稀等流变特性.将其与热塑性聚合物进行复合的一个重要目的是改进基体树脂的加工性能.复合物粘度 η 与剪切速率关系如图7所示,

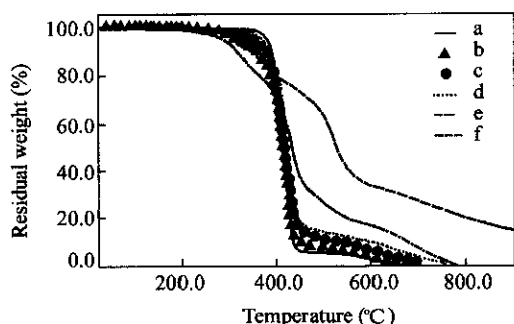


Fig. 6 TGA curves of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG with different copolyester contents

Samples: a) PBT-PTMG; b) 40H-10; c) 40H-30; d) 40H-50; e) 40H-70; f) 40H

随着剪切速率的增加,基体聚合物 PBT-PTMG 及复合物的粘度均呈下降趋势.共聚酯含量只有 7.8 wt% 的复合物 40H-10 与基体的行为很相似,均出现牛顿第二平台.复合物的粘度均比基体聚合物的粘度低,并且随着其中共聚酯含量的增加而下降,当共聚酯含量达到 28.6 wt% 时,复合物 40H-30 的粘度下降较大,而共聚酯含量进一步增加到 44.0 wt% 时,粘度的变化已不明显,可能与共聚酯在基体中的分散性和相尺寸有关.

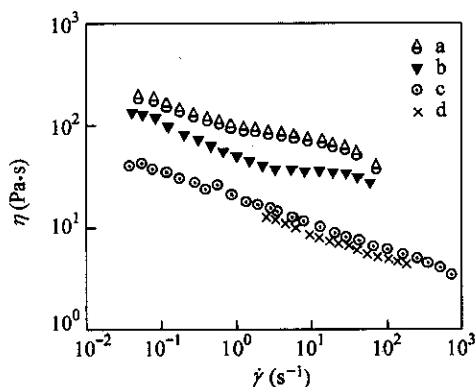


Fig. 7 Viscosity versus shear rate of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG with different copolyester contents

Samples: a) PBT-PTMG; b) 40H-10; c) 40H-30; d) 40H-50

此外,还对复合物的动态粘弹性进行了初步研究如图 8 所示.复合物的储能模量(图 8a)和损耗模量(图 8b)均比基体聚合物低,而且随复合物中共聚酯含量的增加而下降.复合物的复数粘度(图 8c)均比基体聚合物下降,而且样品 40H-30 的下降幅度最大,这与上述稳态剪切粘度的变化规律是一致的,表明复合物具有更好的加工性.

综上所述,制备了一系列(HB-TA-RES)/PBT-PTMG 复合物.当固定共聚酯含量为 50 wt%, HB

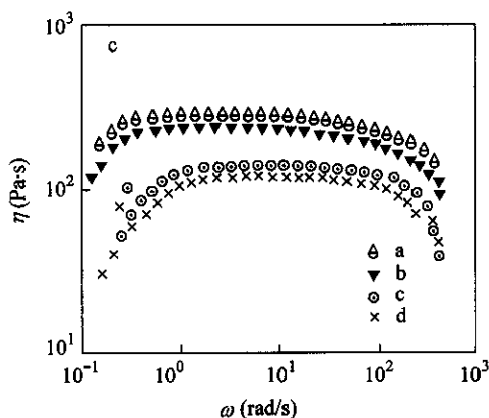
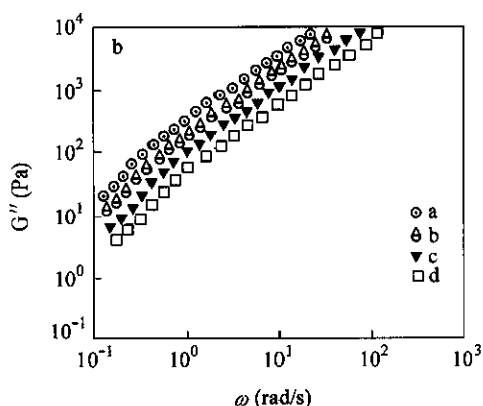
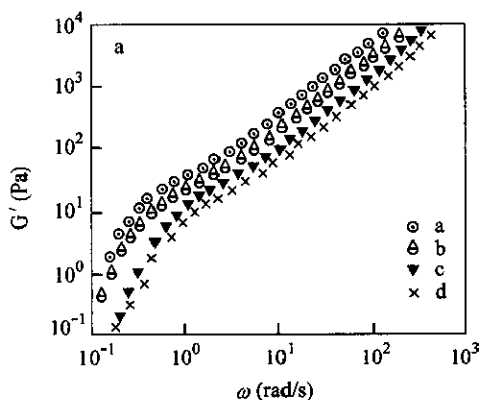


Fig. 8 Dynamic viscoelasticity of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG with different copolyester contents

Samples: a) PBT-PTMG; b) 40H-10; c) 40H-30; d) 40H-50

a) Shear storage modulus against angular frequency; b) Loss modulus against angular frequency; c) Complex viscosity with angular frequency

含量在 30 mol% ~ 80 mol% 之间变化,或者固定 HB 在共聚酯中含量为 40 mol%,共聚酯含量在 30 wt% ~ 70 wt% 之间,复合物均表现出热致液晶行为.当上述组分含量中 HB 在共聚酯中含量很高(如样品 80H-50)或共聚酯在复合物中含量很高时(如样品 40H-70),发生了非常明显的相分离行为.因此,只有在一定的共聚酯组成和共聚酯含量

时形成的复合物不表现明显相分离行为,并且具有比相应的共聚酯更好的热稳定性.不同共聚酯含量的复合物的粘度均比基体 PBT-PTMG 下降,

当共聚酯含量在 30 wt% ~ 50 wt% 范围时粘度下降幅度较大,在实际应用中应具有良好的加工性能.

REFERENCES

- 1 Vaia R A, Tomlin D W, Schulte M D, Bunning T J. *Polymer*, 2001, 42: 1055 ~ 1065
- 2 Onoa H, Shimokawa H, Emoto A, Kawatsuki N. *Polymer*, 2003, 44: 7971 ~ 7978
- 3 Saengsuwan S, Mitchell G R, Bualek-Limcharoen S. *Polymer*, 2003, 44: 5951 ~ 5959
- 4 Fujikake H, Sato H, Murashige T. *Displays*, 2004, 25: 3 ~ 8
- 5 Mucha M. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 837 ~ 873
- 6 Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, 6(27): 4104 ~ 23
- 7 Bizard K G, Baird D G. *Polym Eng Sci*, 1987, 9(27): 653 ~ 62
- 8 Krish R K, Wadud S E B. *Polym Eng Sci*, 1999, 401: 701 ~ 16
- 9 Wu Q W, Man H C. *Comp Sci Tech*, 1999, 59: 291 ~ 96
- 10 Tjong S C, Li R K Y, Xie X L. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(9): 1964 ~ 74
- 11 Qiao F, Migler K B, Hunston D L, Han C C. *Polym Eng Sci*, 2001, 41(1): 77 ~ 85
- 12 Seo Y, Kim H, Kim Y, Rhee H W. *Polym Eng Sci*, 2002, 42(5): 951 ~ 60

PREPARATION AND PROPERTIES OF COMPOSITES OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS AND POLYESTER THERMOPLASTIC ELASTOMER

LI Jun¹, WU Meiyan²

(¹ College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875) (² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The composites of thermotropic liquid crystalline copolyesters ((*p*-hydroxy benzoic acid)-terephthalic acid-resorcin) (HB-TA-RES) and poly(butylene terephthalate)-poly(tetramethylene glycol) thermoplastic elastomer (PBT-PTMG) with different copolyester content or copolyester composition were prepared by *in-situ* polycondensation method. The obtained (HB-TA-RES)/PBT-PTMG were characterized by POM, TGA, WAXD, SEM and rheological analysis. Liquid crystalline behavior of the composites was observed when the HB content in copolyester was 40 mol% and copolyester content in composite was 30 wt% ~ 70 wt% or copolyester content in composite was around 50 wt% and HB content in copolyester was 20 mol% ~ 80 mol%. When the copolyester content in composites ≤ 50 wt% or HB content in copolyester ≤ 60 mol%, no obvious phase separation happened. The molecular structure of copolyester in composites was more homogeneous and the crystallization of HB was limited. The good thermal stability of (HB-TA-RES)/PBT-PTMG composites with thermotropic liquid crystalline behavior was obtained as compared with the corresponding homocopolyester and the viscosity of the composites was lower than that of the matrix PBT-PTMG especially when the copolyester content was more than 30 wt%. Good processability of the composite is expected in the application.

Key words *in situ* Polycondensation method, Thermal liquid crystalline copolyesters, Polyester thermoplastic elastomer, Composites