

·研究简报·

一种液晶共聚酯/粘土纳米复合材料的 制备及其相转变温度*

姜翠红 张广利** 张鸿志

漆宗能

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871) (中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 液晶聚酯, 纳米复合材料, 蒙脱土, 插层聚合

一些无机微粒被广泛用做聚合物的增强材料, 其中特别引起人们注意的是一种粘土, 即蒙脱土(montmorillonite). 蒙脱土具有层状结构, 其特点一是微粒尺寸小, 二是可以和多种单体发生插层聚合反应, 给出聚合物/蒙脱土纳米复合材料^[1~3]. 纳米复合材料指的是其基质中分散相的尺寸至少有一维小于100nm数量级的复合材料. 由于其纳米尺度效应、大的比表面积以及强的界面相互作用, 纳米复合材料的物理力学性能优于相同组分常规复合材料. 因此, 无论从基本理论研究角度还是从应用角度上看, 对聚合物纳米复合材料的研究都具有重要的意义^[4,5]. 一般而言, 两种不同材料混合在一起而形成复合材料, 但所得复合材料的综合性能不仅决定于原始材料, 还决定于复合物的相形态及其界面性质. 纳米复合材料的物理力学性能优于相同组分常规复合材料的原因就在于这种复合材料有着非同一般的相形态和良好的界面性质^[6].

聚合物/粘土纳米复合材料的研究近年来已涉及聚酰胺, 聚酯, 聚乙烯醇, 环氧树脂, 聚醚, 聚苯乙烯, 聚丙烯等多种类型聚合物, 但迄今为止见到对液晶高分子/粘土纳米复合材料的报道甚少. 本文以对苯二甲酸, 对乙酰氧基苯甲酸和邻二乙酰氧基苯为原料, 在经有机改性的蒙脱土中进行插层缩聚合, 得到了含有纳米尺寸分散无机相的液晶共聚酯, 研究了蒙脱土在复合物中的解理效果与分布形态, 并对复合物的液晶行为进行了讨论.

1 材料

实验所用蒙脱土为 Na⁺ 型蒙脱土, 纯度为 85%, 阳离子交换容量为 80 meq/100g. 其他有机和无机试剂均为商品化学纯试剂.

2 性能表征

粉末 X-射线衍射是在 Rigaku X-射线衍射仪上测定的, CuK α 射线源; 液晶共聚酯/蒙脱土纳米复合材料的形态是用日本 JEM 100CX 电子显微镜观察的; 液晶织构图在带有加热台的 Leitz 偏光显微镜下拍照; 示差扫描量热在 DSC 2010 仪(TA Instruments Inc.)上测定, 升温速度为 10℃/min; 特性粘度是以对氯苯酚/四氯乙烷(6:4, 体积比)为溶剂, 于 30℃下测定的.

3 有机化土的制备

向 500mL 烧瓶中加入 2.466g 对氨基苯甲酸, 1.6mL 浓盐酸和加热至 80℃ 的 250mL 无离子水, 得一对氨基苯甲酸盐溶液. 向 1000mL 烧瓶中加入 750mL 无离子水, 加热至 80℃ 后, 加入 15.2g 蒙脱

* 1999-04-05 收稿, 1999-06-16 修稿; 中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室资助;

** 通讯联系人

土,使其分散于热水中.在激烈搅拌下,将对氨基苯甲酸盐盐酸溶液缓慢加入到蒙脱土分散液中.维持搅拌 1h.放置过夜,得一白色沉淀.倾去上层清液,再经离心分离.用 80℃ 热水充分洗涤,离心,反复 3 次,以除去残余对氨基苯甲酸盐.最后干燥得对氨基苯甲酸有机化蒙脱土(以下简称有机化土,记作 Aba-Mt)约 12g.

4 液晶共聚酯和液晶共聚酯/蒙脱土纳米复合材料的制备

向装有搅拌和蒸馏冷凝管的 100mL 三口瓶中依次加入 13.288g(0.08mol)对苯二甲酸,7.2088g(0.04mol)对乙酰氧基苯甲酸和 15.536g(0.08mol)邻二乙酰氧基苯.抽真空,通入高纯氮,如此反复操作三次以除氧.在微弱氮气流保护下,盐浴加热,温度控制在 245~250℃ 范围,聚合反应 3~4h.待无醋酸馏出时,关闭氮气流,开始减压.在 13~26Pa 压力下于 270℃ 继续聚合 4~5h,得液晶共聚酯(LCP-1).

按照与上述相同的方法,只是在适当条件下按不同样品要求加入不同比例的有机化土,经插层聚合得液晶共聚酯/蒙脱土纳米复合材料(LCPA-01~LCPA-05).

所得液晶共聚酯 LCP-1 为

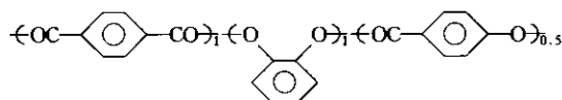


Fig. 1 Photomicrograph of LCP \ 1 at 260°C (crossed polarisers, 360×)

这是一个向列型液晶聚合物,图 1 为在正交偏光显微镜下拍摄的液晶织构图.该液晶共聚酯的玻璃化转变温度 T_g 为 121℃,各向同性转变温度 T_i 为 282℃ (DSC 法测定,见表 1).

5 蒙脱土在液晶共聚酯中的分布形态

通过对液晶共聚酯/蒙脱土插层聚合得到的复合材料进行 X-射线衍射分析和透射电子显微镜的观察,可以得知蒙脱土在聚合物中的解理效果与分布形态.

图 2 为无机蒙脱土、对氨基苯甲酸有机化土和分别含有 2%,3%和 5%有机化土的复合材料的 X-射线衍射图.无机蒙脱土的 d_{001} 衍射峰出现在 $2\theta = 7.12^\circ$,对氨基苯甲酸有机化土的 $2\theta = 5.72^\circ$,层间距分别相当于 1.24nm 和 1.55nm.层间距的加

大说明经对氨基苯甲酸处理过后,蒙脱土层间的碱金属阳离子与有机鎓离子发生了离子交换.含有 2%,3%和 5%有机化土的复合材料的 X-射线衍射是从 $2\theta = 2^\circ$ 起始进行扫描的,从衍射图可以看出,复合材料中有机化土的 d_{001} 衍射峰已经消失,这说明具有层状结构的蒙脱土在很大程度上已被解理.图 3 是含 3%有机化土的复合材料的透射电子显微镜照片,照片显示出蒙脱土原有层状结构被解理的形态.片层间距离由 1.55nm 扩大到 3nm 以上.复合物中无机相尺寸大小不一,构成这种无机相的层数多少不等,甚至可见到厚度为 1nm 的单个片层分散于液晶共聚酯 LCP-1 基质中.蒙脱土在聚合物中的分散达到这种程度,说明本文所得到的液晶共聚酯/蒙脱土复合材料是一种纳米复合材料.共聚酯中有机化土的 d_{001} 衍射峰消失并不意味着蒙脱土结构全部被解理成单层分散的形态,但构成蒙脱土的初始晶粒已在 001 方向上被解理成更小尺寸的微粒,构成这种更小微粒的片层数目远小于上述初始晶粒中的

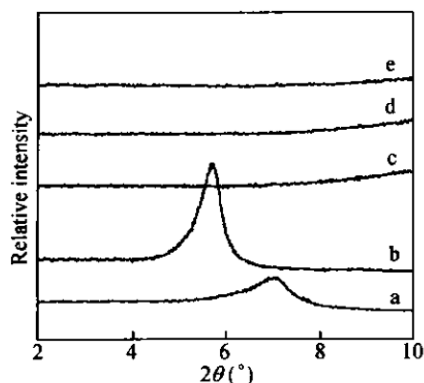


Fig. 2 XRD pattern of the samples: a) montmorillonite; b) Aba-Mt; c) LCP/Aba-Mt (98:2 by weight); d) LCP/Aba-Mt (97:3 by weight); e) LCP/Aba-Mt (95:5 by weight)

片层数目,且具有多分散性,少的仅有一层,多的有几层,十几层或更多一些.层数的锐减造成 X-射线衍射强度的大幅度下降,层数的多分散性又使 X-射线衍射强度的分布变得非常弥散,两种效应造成的结果使复合材料中有机化土的 d_{001} 衍射峰从衍射图上消失,也不见有新的衍射峰出现.

6 蒙脱土插层聚合对液晶共聚酯 T_g 及 T_i 的影响

从表 1 中所列数据可以看出,经有机化土插层聚合后,所得 LCP-1/蒙脱土复合材料的 T_g 略有提高,但与纯液晶共聚酯 LCP-1 差别不大.显著的变化是相转变温度 T_i 的下降,且随着有机化土含量的增加而下降的越多,当有机化土含量(wt%)达到 3% 时, T_i 下降达 25℃.影响液晶物质各向同性转变温度 T_i ,即 N-I 相转变温度的一个主要因素看来是液晶大分子在某种程度上受到复合材料中无机相的隔离,分散的蒙脱土片层降低了液晶基元有序排列的能力.

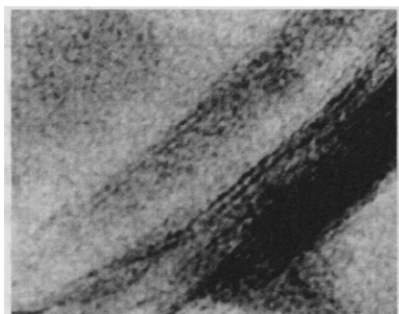


Fig. 3 TEM micrograph of a cross-section of LCP/montmorillonite nanocomposite containing 3 wt. % clay

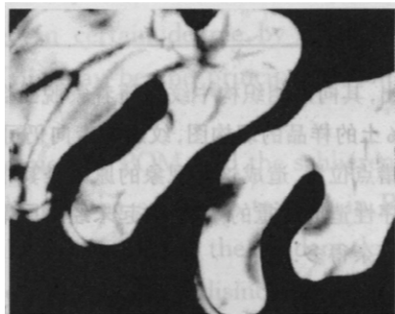


Fig. 4 Photomicrograph of LCFA-01 at 258℃ (crossed polarisers, 360×)

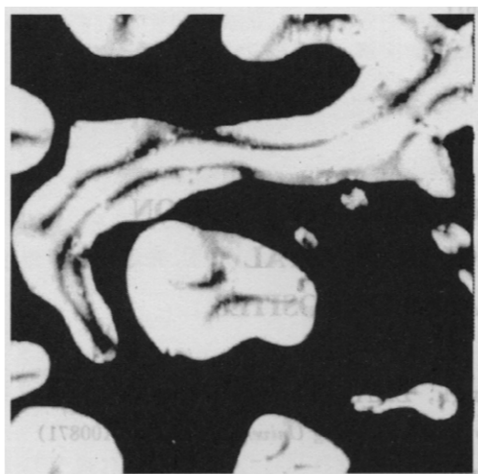


Fig. 5 Photomicrograph of LCFA-03 at 242℃ (crossed polarisers, 360×)

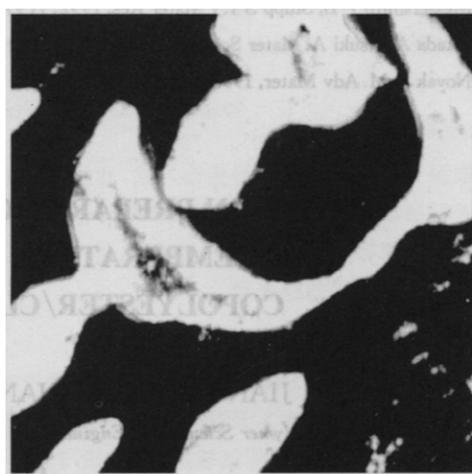


Fig. 6 Photomicrograph of LCFA-05 at 240℃ (crossed polarisers, 360×)

图 4~6 分别为用 0.5%, 2% 和 5% (均为重量百分含量) 有机化蒙脱土进行插层聚合得到的复合材料 LCFA-01, LCFA-03 和 LCFA-05 的织构图.从偏光显微镜和 X-射线衍射的结果看,液晶共聚酯 LCP-1 经蒙脱土插层聚合后并没有失去其液晶性,在拍摄照片的温度下,观察到的仍然是向列相.然而从照片

Table 1 Transition temperature and WAXD parameters
of copolyester LCP-1 and LCP-1/montmorillonite nanocomposites

No.	[η]	Aba-Mt content (wt %)	DSC		POM	WAXD	
			T_g (°C)	T_i (°C)	T_i (°C)	2θ (deg.)	d_{001} (nm)
LCP-1	0.48	0	121	282	275~280	--	--
LCPA-01	0.52	0.5	125	273	264~267	--	--
LCPA-02	0.58	1	126	266	262~266	--	--
LCPA-03	0.52	2	126	250	251~252	--	--
LCPA-04	0.55	3	126	257	258~260	--	--
LCPA-05	0.68	5	127	253	251~254	--	--
Aba-Mt						5.72	15.44

可以看出,其向列相织构中纹影随着蒙脱土含量的增加而变得不清晰,且土的含量越多越不清晰.图6为含5%土的样品的织构图,纹影的走向仍可辨认,但明显已变得不连续,很不清晰,图中已寻找不到明确的向错点位置.造成这种现象的原因是其中掺杂的蒙脱土具有很大的比表面积,必然使聚酯液晶相的取向有序性造成严重的缺陷,比起未经插层聚合的纯聚酯液晶来说,液晶共聚酯向列相中出现向错的机制也会复杂得多.

REFERENCES

- 1 Pinnaia T J. *Science*, 1983, 220:365~371
- 2 Vaia R A, Ishii H, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1993, 5:1694~1696
- 3 Messersmith P B, Giannelis E P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33:1047~1057
- 4 Messersmith P B, Stupp S I. *J Mater Res*, 1992, 7(9):2599~2611
- 5 Okada A, Usuki A. *Mater Sci Eng*, 1995, C3(2), 109~115
- 6 Novak B M. *Adv Mater*, 1993, 5(6):422~433

STUDY ON PREPARATION AND PHASE TRANSITION TEMPERATURE OF LIQUID CRYSTAL COPOLYESTER/CLAY NANOCOMPOSITES

JIANG Cuihong, ZHANG Guangli, ZHANG Hongzhi

(*Department of Polymer Science and Engineering, Chemistry Building, Peking University, Beijing 100871*)

QI Zongneng

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080*)

Abstract The liquid crystalline copolyester (LCP)/montmorillonite nanocomposites were prepared by polycondensation of terephthalic acid, *p*-acetoxy benzoic acid and 1,2-diacetoxy benzene, in the presence of an organically modified montmorillonite (OMt) with *p*-aminobenzoic acid hydrochloride. The cleavage effect of OMt and the liquid-crystalline behavior of the composites were described.

The cleavage effect of OMt was examined by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Room-temperature XRD spectra were collected from $2\theta = 2^\circ$ to $2\theta = 10^\circ$. The eventual disappearance of any distinct X-ray diffraction peaks for the hybrid containing 2, 3, or 5wt% OMt indicated the well dispersion of its original layer structure. The TEM micrograph showed that the silicate layer spacings were greater than 3nm, even some layers dispersed in polymer matrix individually.

The glass transition temperature T_g of the LCP/OMt nanocomposites increased slightly as compared with the pure polymer, but the isotropic temperatures T_i decreased more significantly as the content of OMt increased. As the clay content increased up to 3%, the decrease of T_i reached 25°C . LCP chains separated in certain degree by inorganic phase decreased the ordering ability of mesogenic units. This may be the principal reason for the descent of T_i .

The nematic texture of nanocomposites was observed by POM, and the schlieren texture became indistinct as the clay content increased. Although the schlieren texture in POM for the hybrid with clay content up to 5% still could be observed, the evident location of disinclination point already can't be found. Thus, the mechanism of disinclination in nematic phase for LCP hybrid with OMt is more complicated than that for pure polymer.

Key words Liquid crystal polyester, Nanocomposites, Montmorillonite, Intercalation polymerization