

文章编号:1007-2780(2010)03-0311-05

全芳热致性液晶高分子/玻纤原位 复合材料的合成与表征

张传吉, 黄志雄, 石敏先

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 以对羟基苯甲酸(HBA)、4,4'-联苯二酚(HB)、1,3-二溴丙烷(DP)、对苯二甲酸(TA)为共聚物单体, 玻纤为增强共聚组分, 采用原位熔融缩聚的方法, 一步混合直接投料聚合出全芳香族液晶共聚酯/玻纤原位复合材料。用核磁共振(¹H NMR)、差热分析(DSC)、偏光显微镜(POM)、扫描电镜(SEM)等测试分析手段对复合材料的结构、热性能和液晶特性进行了表征。研究表明, 合成所得的复合材料呈现明显的向列性热致液晶的特性, 取代基的引入降低了复合材料的熔点, 而取代基链长直接影响复合材料的熔点。玻纤的加入增强了复合材料的强度, 在 TLCP 的基体中, 玻纤拥有良好的取向性, 同时 TLCP 也有自纤化现象的产生。

关 键 词: 全芳香共聚酯; 热致性液晶; 原位复合; 玻纤; 增强

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Synthesis and Characterization of All-Aromatic Thermotropic Liquid Crystalline Polymer/Glass Fiber In-Situ Composites

ZHANG Chuan-ji, HUANG Zhi-xiong, SHI Min-xian

(Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Melt poly-condensation reaction has been applied for the synthesis of a new all-aromaite thermotropic liquid crystalline polymer derived from 4-acetoxybenzoic, 4,4'-diacetoxy-biphenyl, 1,3-dibromobutane and terephthalic acid. All the obtained composites were characterized by conventional spectroscopic methods. Their liquid crystalline behaviors and thermal properties of the all-aromatic polyesters were characterized with polarized optical microscopy (POM), thermogravimetric analysis, and differential scanning calorimetry (DSC). An obvious birefringence phenomenon with nematic texture was found. The wholly rigidity backbone aromatic series ester has a high glass transition, when substituent is leaded-in, the glass transition will reduce obviously. The mechanical properties of TLCP/GF had been improved greatly as the content of glass fiber was increased. That's because glass fiber formed oriented structures and TLCP also show a self-fibrosis phenomenon.

Key words: all-aromatic polyester; thermotropic liquid crystal; in-situ; glass fiber; reinforce

1 引 言

复合材料以其比强度高、比刚度高与质量轻等特点, 在航空航天、军事、船舶、汽车和民用建筑

等领域日益发挥重要的作用。热致液晶高分子(TLCP)是一种高模量、高强度、在液晶态下呈现特有的流动性和稳定性等优良综合性能的新型高分子材料, 它与玻纤制成的复合材料具有高强度、

高耐腐蚀性与绝缘性等优点,成为材料研究领域的热点^[1,2]。

目前国内的热致性液晶共聚酯工业化依然处于发展阶段,绝大部分聚合技术与复合材料的制备方法都掌握在国外各大公司手中,市售的 TLCP 基本来源于进口,所以相关的研究十分必要。进一步改进聚合工艺、降低成本以及提高性能等问题将是我国热致液晶高分子研发的主要方向^[3]。

原位增强是在复合材料成型的过程中产生增强纤维的一种加工方法。与一般的增强加工工艺相比,增强组分在加工过程中处于熔体状态,两种材料的结合好,因而具有很好的加工性能^[4]。本文研制了一种具有高强度高模量的全芳族液晶高分子,在合成反应的后期,将短切纤维直接加入共聚物中,原位复合,获得了综合性能较好的 TLCP/GF 复合材料。通过 POM、DSC、SEM 等方法对复合材料进行了表征。

2 实验材料及测试仪器

2.1 材料

对羟基苯甲酸(HBA,国药集团化学试剂有限公司);4,4'-联苯二酚(HB,美国阿尔法公司);1,3-二溴丙烷(DP,美国阿尔法公司);1,4-二溴丁烷(美国阿尔法公司,AR);对苯二甲酸(TA,国药集团化学试剂有限公司);二甲基亚砜(DMSO,国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钾(国药集团化学试剂有限公司,AR);吡啶(Py,国药集团化

学试剂有限公司);硫酸(国药集团化学试剂有限公司,CP);乙酸酐(国药集团化学试剂有限公司,AR);玻璃纤维(重庆国际复合材料有限公司,单丝直径:13~24 μm)。

2.2 分析测试仪器

(1)采用德国 BRUKER 公司生产的 SXP4-100 型高功率脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪测试聚合物结构,聚合物溶解于氘代二甲基亚砜和五氟苯酚的混合溶液中进行表征;

(2)用 TA Instruments MDSC2910 差热分析仪分析复合材料热性能,升温 and 降温速率均为 10 K/min,测试温度范围为室温至 500 ℃,氮气气氛,进行一个循环的测定;

(3)用 Leitz Orthoplan 偏光显微镜观察复合材料的织构,将聚合物样品放到载玻片上加热至熔融,然后用刀片沿一定方向刮涂,取出载玻片室温自然冷却后,放在高温偏光显微镜下升温观察;

(4)采用 JEO LJSM-5610LV 扫描电子显微镜对复合材料的结构进行表征,加速电压为 20 kV;

(5)采用长春试验机研究所生产的 CSS44020 电子拉伸试验机测试复合材料力学性能,试样尺寸为 80 mm×10 mm×2 mm,拉伸。

3 全芳香族液晶共聚酯/玻纤原位复合材料的合成

3.1 全芳热致液晶聚酯的合成路线

全芳热致液晶聚酯的合成是本文的主要工作,其路线如下^[1]:

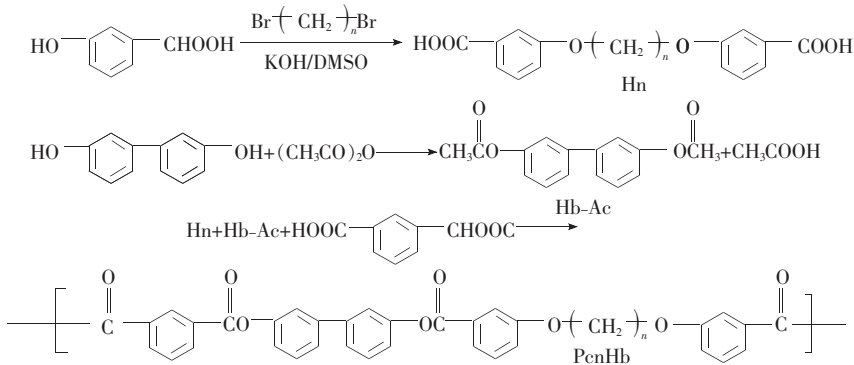


图 1 全芳热致液晶聚酯的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of all-aromatic thermotropic liquid crystalline polyester

3.2 单体原料的合成

3.2.1 偏 1,3 对羟基苯甲酸丙烷(Cn)

将 4.15 g 对羟基苯甲酸、3 g 氢氧化钾、3.28 g

1,3 二溴丙烷及 40 mL 二甲基亚砜加入到 250 mL 的圆底烧瓶中,抽真空通氮气 4 次,维持氮气氛围,升温至 90 ℃,5 h 后将混合物倒入饱和冰

盐水中,放入-5℃环境至少12 h,第二天取出,用冰水反复洗涤过滤,最终产物真空烘干,备用。

3.2.2 偏 1,3 乙酰氧基苯甲酸丙烷(Cn-Ac)

在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 6 g 制得的 Cn,12 mL 乙酸酐与少量催化剂,抽真空通氮气 4 次,维持氮气氛围,升温至 95℃,3 h 后冷却至室温,混合物倒入冰水中,用冰水反复洗涤过滤,最后在丙酮溶液中重结晶后真空烘干,备用。

3.2.3 4,4 二乙酰氧基联苯撑(Hb)

在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 7.5 g 的 4,4 联苯二酚、20 mL 乙酸酐与少量硫酸,抽真空通氮气 4 次,维持氮气氛围,升温至 85℃,3 h 后冷却至室温,混合物倒入冰水中,用冰水反复洗涤过滤,最后在丙酮溶液中重结晶后真空烘干,备用。

3.3 聚合物的合成(PCnHb)

将质量比为 1:0.5:0.25 的 Cn-Ac、Hb、TA 与适量催化剂放入熔融聚合装置,打开真空连接气阀,抽真空后关闭真空连接气阀,打开氮气通入气阀,通入氮气,然后关闭氮气通入气阀,打开真空连接气阀,抽真空,循环 4 次后,通入微小的氮气气流,1 h 左右缓慢升温至 220℃,维持 3 h 后,在 1 h 内升温至 260℃,微微加大氮气流量,将体系内的乙酸酐等杂质排出。打开搅拌装置,加入一定数量的短切玻纤,维持反应 1 h 后关闭氮气气阀,打开真空连接气阀,抽真空,保持高真空 3 h 后停止反应。产物从聚合装置中取出后,溶解于自制溶剂中提纯后,置于真空烘干装置内 24 h 后得到呈微黄色的最终产物。

3.4 复合材料样条制备

将反应得到的复合材料移至模具中加热至熔融,压实,维持 10 min 后冷却至室温,取出。

4 实验结果与讨论

4.1 核磁分析

对所合成的 TLCP 进行了核磁共振光谱的表征,7.93 处的二重峰(6H)为苯环上与羰基相邻的质子的化学位移,7.12 处的二重峰(6H)为苯环上其余质子的化学位移,3.36 处的单重峰(1H)为次甲基上质子的化学位移,2.58 处的单重峰(9H)则为甲基上质子的化学位移。

以上核磁光谱表明,TLCP 的苯环上均有一个氢为乙酰基所取代,且取代位置为次甲基的对位。

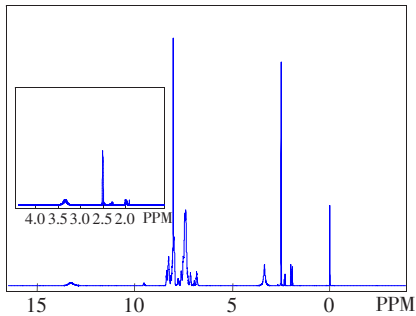


图 2 PC₃Hb 的核磁共振光谱图
Fig. 2 ¹H NMR spectra of PC₃Hb in DMSO-d₆/C₆HOF₅

4.2 材料的液晶性能

PC₄Hb,PC₃Hb 的 DSC 曲线见图 3,其相转变温度与 POM 观察结果基本一致。

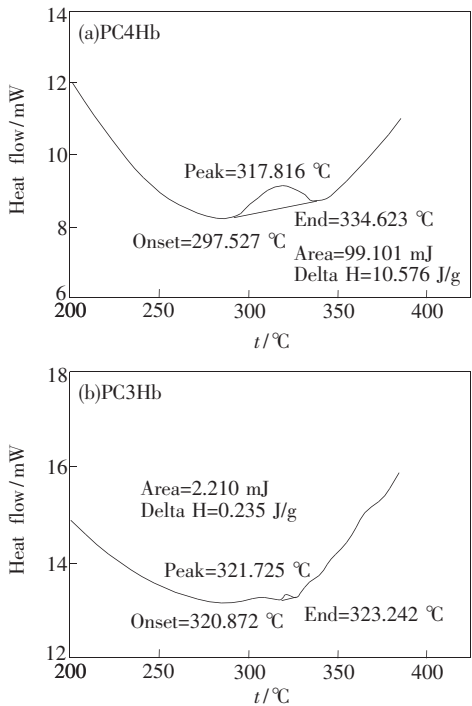


图 3 PC₄Hb 与 PC₃Hb 的 DSC 曲线图
Fig. 3 DSC thermograms for PC₄Hb and PC₃Hb

全芳族热致性液晶高分子的主链刚度大,大分子高度取向排列,分子链间堆积紧密,主链大分子间作用力较大,大分子的运动困难,这些因素导致材料的热变形温度很高^[5]。PC₃Hb 是由对羟基苯甲酸、4,4'-联苯二酚、1,3-二溴丙烷及对苯二甲酸合成,由于丙烷基的引入,使得聚酯链的结晶受到影响,从而降低了熔点。PC₃Hb 的 T_g 为 320.8℃,熔融吸收峰比较窄,峰值大约为 321.7℃。

而 PC4Hb 则是由对羟基苯甲酸、4,4'-联苯二酚、1,4-二溴丁烷及对苯二甲酸合成出,丁烷基的引入有效降低了聚酯的熔点,PC4Hb 的 T_g 为 259.5℃,熔融吸收峰较宽,同时峰值为 317.8℃。

相比于 PC3Hb,PC4Hb 拥有更低的 T_g 。这证明在主链热致液晶共聚酯中,引入的取代基链长对材料的熔点有非常重要的影响。在刚度骨架中,短的链长比长链拥有更高的 T_g 。链的长度对聚酯结晶有直接的影响,链长越大,对于聚酯结晶的影响就越大,熔点也就越低^[6]。为了能够得到更加适宜的加工温度,显然引入长链的取代基将会是一个发展趋势。

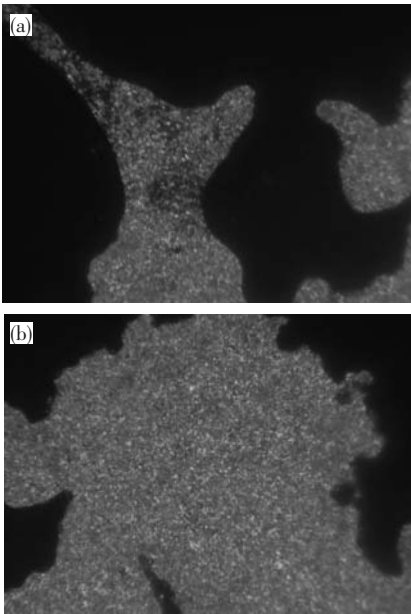


图 4 PC4Hb 在 260℃ 和 PC3Hb 在 320℃ 的偏光显微镜图
Fig. 4 Optical polarized micrographs for (a) PC4Hb at 260℃, (b) PC3Hb at 320℃ (magnification 200×).

从图 4 可以观察到明显的液晶区。随着温度的升高,在 TLCP 的熔点附近将会出现液晶相,PC4Hb 的 T_g 为 259.5℃,在 260℃ 附近即开始出现液晶相分布,且液晶区的范围越来越大,表明了合成产物的热致性液晶特征。

4.3 结构分析

在复合材料内,纤维分散在基体之中,在纤维方向增强基体。因为玻璃纤维是刚性材料,本身就是一种高强度、高模量的高性能材料,所以对液晶树脂基体起到了较好的补强作用。一般来说,随着玻璃纤维的含量增加,可承载荷的玻纤根数

增加,增强效果也就越发明显。

图 5 是 PC3Hb/GF 和 PC4Hb/GF 复合材料的表面扫描电镜图^[7]。图 5(a)与(b)分别是 PC4Hb 与体积分数为 10% 和 30% 的玻纤共聚复合产物,由图中可以看出,玻纤具有较好的取向性,且在液晶树脂基体中分布均匀,有着较好的界面结合。图 5(c)和(d)是 PC3Hb 与体积分数为 10% 和 30% 的玻纤共聚复合产物,同样可以明显观察到玻纤的取向性和基体之内的均匀分布性。整个液晶聚合物层内部也出现一定的取向,从照片中可以很容易观察到层状结构的出现。

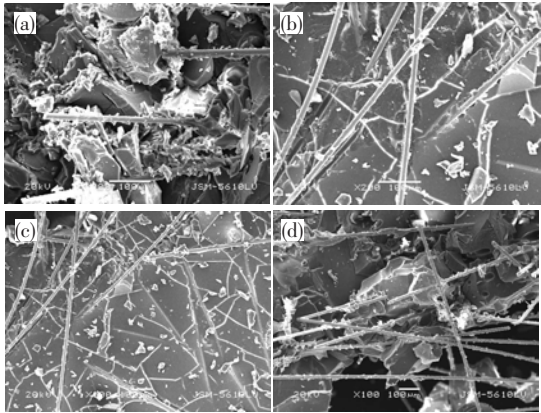


图 5 PC4Hb 与 10% 玻纤(a)和 30% 玻纤(b)、PC3Hb 与 10% 玻纤(c)和 30% 玻纤(d)复合材料的扫描电镜图。
Fig. 5 SEM micrographs of the glass fibres in the PC4Hb/GF composite with 10% (a) and 30% (b), PC3Hb/GF composite with 10% (c) and 30% (d).

Chung T S^[8] 认为,纤维可以引发液晶形成横晶的能力,这种横向的结晶效应增强了界面的黏结性,使得液晶沿纤维方向取向成为结构中最稳定的状态。

相比于聚合好的液晶高分子再与玻纤或者其他高强度纤维通过熔融挤出、热压成型等工艺制备的复合材料^[9,10],本实验一次投料成型,在反应容器内完成原位复合的过程,不仅可以减少对反应器的损害,而且生产步骤也大为缩减。通过 SEM 对内部结构的表征,可以看出所合成的材料与其他工艺制备的复合材料拥有相似的结构。

4.4 复合材料的力学性能

由图 6 可知,随着玻纤含量的增加,复合材料的弯曲强度与冲击强度都有显著的增加^[11]。当添加的玻纤含量超过 30% 后,复合材料的相应强

度增长都趋于平缓,故而实验中选用的玻纤添加量为 30%。由于液晶高分子沿着玻纤的轴向方向自纤化取向以及液晶高分子层状取向的综合作用,以及玻纤本身的高强度与高模量,使得复合材

料的强度产生了巨大的变化。

5 结 论

(1) ^1H NMR 与 POM 的表征证明了复合材料中液晶高分子的结构符合合成路线的设计,所合成的材料具有明显的热致液晶性。取代基的引入有效降低了液晶高分子的熔点,获得了合适的加工温度。

(2) 一次投料原位复合出的 TLCP/GF 复合材料中液晶高分子形成了较好的微纤结构,同时液晶基体也呈现层状取向。

(3) 聚合工艺简单、温和,得到的 TLCP/GF 复合材料具有良好的综合力学性能。随着 GF 含量的提高,复合材料的力学性能逐步提升,在 GF 含量为 30% 时,得到的复合材料具有最佳的性能,其冲击强度与拉伸强度能够与市售的 Sumitomo 住友与宝理等品牌液晶材料相媲美。

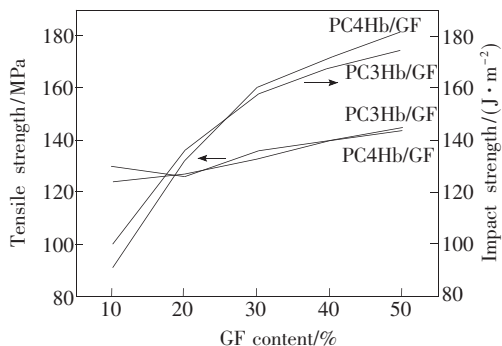


图 6 PC4Hb/GF, PC3Hb/GF, PCHb/GF 的拉伸强度与冲击强度图。

Fig. 6 Tensile strength and impact strength of the PC4Hb/GF, PC3Hb/GF.

参 考 文 献:

- [1] 吴兵, 范程士, 章于川. 一种丙烯酸酯型侧链液晶高分子的合成及液晶性的研究 [J]. 液晶与显示, 2007, 22(1): 21-25.
- [2] Jackson W J, Kufuss H F. Liquid crystal polymers I [J]. *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1976, 14(8): 2043-2058.
- [3] 张兴, 唐洪, 杨增家. 二氟甲氧基苯酚酯类液晶的合成 [J]. 液晶与显示, 2008, 23(3): 409-412.
- [4] 秦岭. The study on PET-TLCP in-situ composites [D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
- [5] Demus D, Goodby J, Gray G W, et al. *Handbook of Liquid Crystals* [M]. New York: Wiley VCH Press, 1998: 1-102.
- [6] Massoumeh B, Reza Z R. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyesters with biphenyl unit in the main chain [J]. *Reace & Func. Polym.*, 2008, 68: 613-633.
- [7] 孙东成, 黄中元. 基于磺酸盐的阴/非离子型高固含量聚氨酯分散体的合成与表征 [J]. 化工学报, 2009, 60(2): 496.
- [8] Chuan T S, Gurion Z, Stmatoff J B. Induced orientational behavior of liquid crystal polymer by carbon fiber [J]. *Polymer Composites*, 1990, 6(3): 183-184.
- [9] Chiversa R A, Moorea D R. Influence of fibre reinforcement on the mechanical anisotropy of liquid crystal polymer [J]. *Polymer*, 1991, 32(12): 2190-2198.
- [10] Garcia M, Eguiazabal G I, Nazabal J. Two scale reinforcement in hybrid composites based on poly(ether sulfone), glass fiber and liquid crystalline polymer [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 2163-2170.
- [11] 梁玉蓉, 谭英杰, 张立群. 熔体法制备有机黏土/橡胶纳米复合材料的结构及性能 [J]. 化工学报, 2008, 59(6): 1571-1577.