

侧链型液晶聚合物接枝碳纳米管的制备及性能研究

徐新宇, 翟玉春

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 合成了一种侧链型液晶单体 4-(4'-烯丙氧基)苯甲酰氧基联苯单酯, 将不同含量的 CNT 接枝到侧链液晶单体上, 然后液晶单体发生聚合反应生成液晶复合材料. 采用偏光显微镜(POM)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)等考察了碳纳米管的分散排列情况以及复合材料的热性能, 测试结果显示, 少量的碳纳米管能够较好地分散在复合材料基体中; DSC 结果显示, CNT 的引入提高了复合材料的清亮点, 增加了液晶区间.

关 键 词: 复合材料; 向列相; 液晶聚合物; 碳纳米管; 接枝

中图分类号: O 631.5

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)08-1146-05

Synthesis and Property of Side-Chain Liquid Crystalline Polymer Grafted Carbon Nanotubes

XU Xin-yu, ZHAI Yu-chun

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XU Xin-yu, E-mail: xu_xinyu@hotmail.com)

Abstract: A side-chain liquid crystal 4-allyloxybenzoyl-4'-hydroxyl-p-biphenyl ester (M) was synthesized using an in-situ polymerization method. Then we grafted different amounts of carbon nanotubes (CNTs) onto it. A series of liquid crystalline polymers generated liquid crystal composite materials because of polymerization reaction. The liquid crystalline composites were characterized by polarized optical microscopy, scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that a little CNTs are well dispersed in the liquid crystalline composites matrix, and they cannot change the texture of the original polymer. The DSC results show that the clear point and mesomorphic temperature range increase with the adding of CNTs.

Key words: composite material; nematic phase; liquid crystalline polymer; carbon nanotube; graft

液晶发展到今天,人们对它的要求越来越高,但其应用主要还是偏向于液晶分子与纳米材料方面的复配材料^[1]. 近年来,越来越多的研究者试图将液晶分子和纳米材料通过物理掺杂^[2-12]或化学接枝的方法混合,构建有序的有机/无机杂合体(特别是掺杂具有特殊光、电、磁和生物相容性的客体). 该类由不同性质组分复合得到的杂合体系,除表现出各组分自身的性质外,更由于它们之间的相互作用而展现出新的特性. 目前,研究的主要方向包括碳纳米管掺杂铁电液晶^[2-3,10]、向

列型液晶^[4-5,12]、盘状液晶^[6-7],以及液晶高分子^[8-12].

本文设计合成了一种侧链型液晶单体 4-(4'-烯丙氧基)苯甲酰氧基联苯单酯,并以四氢呋喃、吡啶为溶剂,采用原位聚合法合成了不同含量的 CNT 接枝侧链型液晶聚合物的复合材料,然后在引发剂存在下,经过分子链自身双键打开,发生聚合反应生成高分子复合材料. 通过偏光显微镜(POM)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)等手段观察碳纳米管在液晶基体中

收稿日期: 2014-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273035).

作者简介: 徐新宇(1979-),女,吉林蛟河人,东北大学博士后研究人员; 翟玉春(1946-),男,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师.

的分散,分析改性后复合材料的热性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

多壁碳纳米管(MWNTs-COOH)用CVD法制备,外径为10~20 nm,长度为10~30 μm . 溴丙烯、对羟基苯甲酸、4,4'-二羟基联苯、氯化亚砷、无水乙醇、氯仿、四氢呋喃、吡啶等试剂购自阿拉丁试剂有限公司,用前干燥处理,所有试剂均是化学纯.

1.2 制备方法

1.2.1 液晶单体(M)的制备

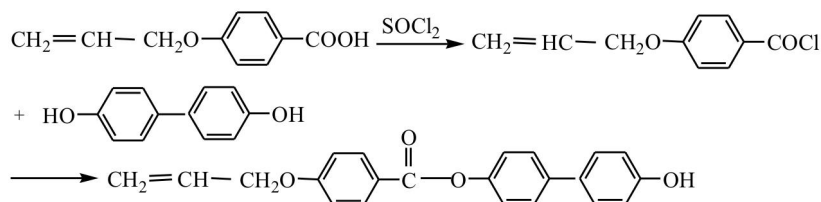


图 1 4-(4'-烯丙氧基)苯甲酰氧基联苯单酯(M)的反应式

Fig. 1 Scheme of 4-allyloxybenzoyl-4'-hydroxyl-*p*-biphenyl ester (M)

1.2.2 MWNTs/液晶高分子复合材料的制备

MWNTs-COOH 的处理(以 SLCP-CNT-5 为例): 于三口烧瓶中加入 MWNTs-COOH 0.5 g,四氢呋喃适量,超声处理 30 min,然后加入 20 mL 氯化亚砷,升温至 70 $^{\circ}\text{C}$,同时搅拌,反应时间为 6 h;然后减压蒸馏,除去三口烧瓶中多余的氯化亚砷,得产物 MWNTs-COCl.

于三口烧瓶中加入液晶单体 M 10 g (0.029 mol),加入 MWNTs-COCl 0.5 g,适量四氢呋喃,升温至 70 $^{\circ}\text{C}$,冷凝回流,搅拌反应时间为 10 h. 用水清洗产物,抽滤烘干得复合材料. 接下来合成步骤同上,添加质量见表 1,共合成 5 组目标产物.

液晶复合材料的制备: 取引发剂少量,以适量

于三口烧瓶中加入实验室自制的烯丙氧基苯甲酸^[13] 58 g (0.326 mol), 100 mL 氯化亚砷,升温至 70 $^{\circ}\text{C}$,冷凝回流 6 h,得 4-烯丙氧基苯甲酰氯,同时减压蒸馏抽出多余氯化亚砷,备用. 在三口烧瓶中加入 4,4'-二羟基联苯 61 g (0.328 mol), 四氢呋喃 180 mL,吡啶 20 mL; 用搅拌桨搅拌,逐滴加入 4-烯丙氧基苯甲酰氯,待全部滴加完毕,插入温度计并将反应升温至 70 $^{\circ}\text{C}$,反应持续 10 h. 将三口烧瓶中全部物质倒入清水中,反复清洗,滤去水,并加入乙醇,反复使用抽滤泵抽滤,然后将抽滤产物热过滤,重结晶,抽滤烘干得液晶单体 M. 反应式见图 1.

表 1 两种反应物的添加质量

Table 1 Content of two kinds of reactants

样品	$m(\text{MWNTs}-\text{COOH})$ g	$m(\text{M 单体})$ g	w %	产率 %
SLCP-CNT-1	0.005	10	0.05	80.6
SLCP-CNT-2	0.03	10	0.3	81.7
SLCP-CNT-3	0.1	10	1	80.9
SLCP-CNT-4	0.3	10	3	85.2
SLCP-CNT-5	0.5	10	5	82.8

注: w 为 MWNT 的质量分数.

甲苯为溶剂,取样品置于三口烧瓶中,冷凝回流,升温至 70 $^{\circ}\text{C}$,反应 48 h,用乙醇热过滤处理产物,之后重结晶,过滤掉乙醇,烘干得液晶复合材料. 反应式见图 2.

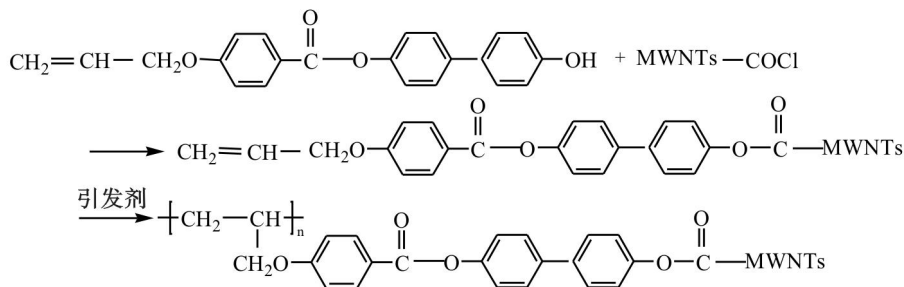


图 2 液晶聚合物接枝碳纳米管的反应式

Fig. 2 Scheme of liquid crystalline polymer grafted CNTs

1.3 测试仪器

差示量热扫描分析(DSC)测试:德国 STA 449C 型热分析仪,试样 10 mg, N_2 气氛,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,扫描范围为 $30\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$.

热失重分析(TGA)测试:采用德国 NETZSCH 公司的 TGA - 290 热失重分析仪, N_2 流速 $30\text{ mL}/\text{min}$,升温速度 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围 $20\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$.

偏光显微镜(POM)测试:OlympusBX51 型偏光显微镜,于 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 在载玻片上热压骤冷制样.

扫描电镜(SEM)测试:采用 JSM - 7001F 场发射扫描电子显微镜,分辨率: 1.2 nm (加速电压 30 kV), 3.0 nm (加速电压 1 kV);放大倍数: $10\sim 500\text{ }000$.

2 结果与讨论

2.1 SLCP - CNT 复合材料的热性能分析

表 2 显示了 4 - (4' - 烯丙氧基) 苯甲酰氧基联苯单酯接枝 CNT 后聚合生成液晶复合材料的 DSC 数据. 由表可见,随着 CNT 含量的增加,熔融温度出现了略有升高的趋势,这可能是由于将 CNT 先引入液晶小分子后而发生的聚合反应,反应时间比较长, CNT 有足够的时间在液晶基体中取向和排列,因此 CNT 没有明显干扰分子链的运动,液晶聚合物的熔融转变温度略有升高. 随着温

度的升高,清亮点出现了先增加后降低的趋势,这是由于温度越高,液晶分子链的运动越剧烈,这时接枝在液晶分子链的 CNT 在分子链中形成缠绕或聚集,明显限制了分子链的运动,从而使清亮点升高,液晶区间也略有拓宽;然而随着 CNT 的含量继续增加,过剩的 CNT 发生了自身团聚,对液晶聚合物分子链的运动减弱,因此,清亮点略有降低. 这说明少量 CNT 的引入没有破坏液晶聚合物的液晶性,反而会拓宽液晶区间. 表 2 也显示了液晶复合材料热分解温度的变化规律,可以观察到,由于加入的 CNT 含量较少,热重损失没有发生明显的变化,因此没有对液晶聚合物的热稳定性造成影响.

表 2 SLCP - CNT 的热分析结果

Table 2 Thermal analysis of polymers SLCP-CNT

样品	$t_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_d/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$
SLCP	240.4	22.4	316.6	321.9	76.2
SLCP - CNT - 1	238.6	23.6	315.4	322.8	76.8
SLCP - CNT - 2	239.5	22.5	321.3	335.4	81.8
SLCP - CNT - 3	242.6	24.5	324.6	339.8	82
SLCP - CNT - 4	242.9	27.6	322.7	336.4	79.8
SLCP - CNT - 5	244.1	26.2	320.9	333.1	76.8

注: t_m —液晶的熔融温度; t_i —液晶的清亮点; t_d —液晶的热分解温度.

2.2 SLCP - CNT 复合材料的 POM 分析

图 3 为 SLCP 和 SLCP - CNT 液晶复合材料的

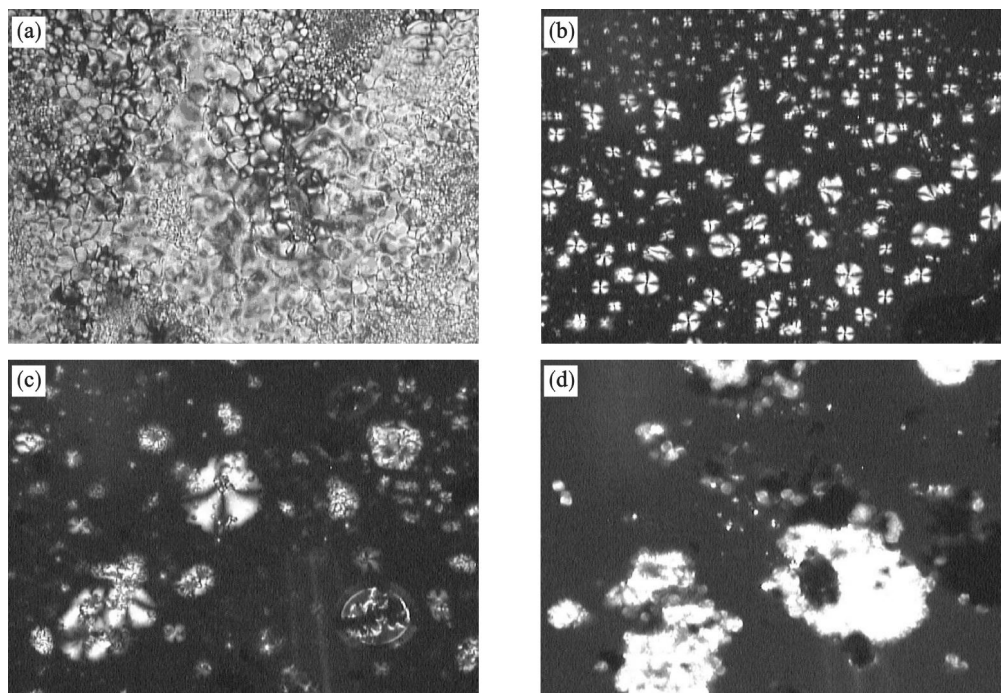


图 3 SLCP 和 SLCP - CNT 液晶聚合物的 POM 照片

Fig. 3 POM images of SLCP and SLCP-CNT composites

(a)—SLCP($276\text{ }^\circ\text{C}$); (b)—SLCP - CNT - 2($248\text{ }^\circ\text{C}$); (c)—SLCP - CNT - 4 ($256\text{ }^\circ\text{C}$); (d)—SLCP - CNT - 5 ($269\text{ }^\circ\text{C}$).

的 POM 照片, SLCP 当温度升至熔融温度以上时, 液晶聚合物开始出现颜色鲜艳的大理石织构 (见图 3a), 大理石织构和纹影织构是向列相液晶的典型织构, 因此, 本文合成的液晶聚合物为向列相液晶。图 3b ~ 3d 显示了 SLCP 接枝 CNT 后的 POM 照片。由图 3b 可见, 当加入少量的 CNT 后, 液晶聚合物的织构是十字消光小球, 是典型的向列相液晶织构; CNT 的引入没有改变液晶聚合物

的织构类型。当 CNT 质量分数达到 3 % (见图 3c) 时, 可以观察到照片中的球晶逐渐变暗, 且织构类型也变得越来越不明显, 这是由于少量的 CNT 对液晶复合材料的液晶织构的形成没有产生明显作用, 但是当加入过量的 CNT 后, 会对液晶聚合物织构的形成产生干扰, 织构图案不明显。

2.3 LCP - CNT 复合材料的 SEM

图4中显示了不同含量的CNT在液晶聚合

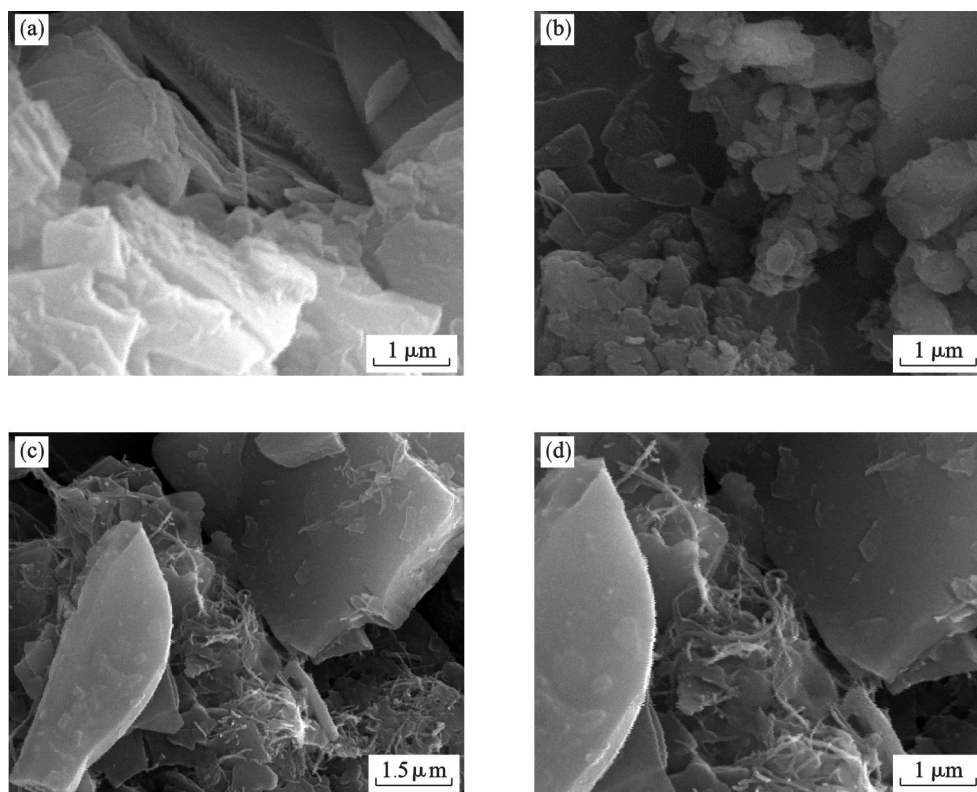


图4 SLCP - CNT 液晶聚合物的 SEM 图像
Fig. 4 SEM images of SLCP-CNT composites

(a)—SLCP - CNT - 1; (b)—SLCP - CNT - 3; (c)—SLCP - CNT - 5; (d)—SLCP - CNT - 5.

物中分散的 SEM 图像。由图可见, 当 CNT 的含量较少时, CNT 在液晶聚合物基体中的数量较少; 随着 CNT 含量的增加, 照片中可以观察到的 CNT 数量也随之增加。可以观察到 CNT 与液晶基体之间的界面模糊, 并且分散均匀, 没有发现 CNT 聚集现象, 说明两相的相容性增加, 这是由于用化学接枝方法将 CNT 接枝到液晶聚合物的分子链中, 使 CNT 的聚集现象减弱, CNT 可以均匀地分散在液晶基体中。图 4c 为继续增加 CNT 质量分数至 5 % 时的 SEM 图像。由图 4d 可以明显观察到 CNT 的团聚现象, 可见 CNT 在液晶聚合物中的分散变差, 两相界面清晰, 相容性较差, 说明过量的 CNT 在液晶聚合物中的分散变差。

3 结 论

1) 合成了一种侧链型液晶单体 4 - (4' - 烯丙氧基) 苯甲酰氧基联苯单酯, 将不同含量的 CNT 接枝液晶单体, 通过原位聚合反应生成液晶复合材料。

2) DSC 和 TG 检测结果显示, 添加一定量的 CNT 后, 熔融温度没有发生明显变化, 清亮点先升高后略有降低, 液晶区间也略有拓宽, 这说明少量 CNT 的引入没有破坏液晶聚合物的液晶性, 反而会拓宽液晶区间。

3) 从 POM 照片中可以看出, 本文合成了向
(下转第 1169 页)