

酯和 $0.01(a+1)/a$ mol 对苯二甲酰氯于装有温度计、搅拌器及回流冷凝管的 50 mL 小三颈瓶中, 加入 30 mL 四氯乙烷作溶剂, 少许吡啶作催化剂, 采用油浴加热至 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 再缓慢升温至 $140 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 反应 10 h. 待反应完毕后, 蒸出溶剂, 将产物倒入 100 mL 无水甲醇或石油醚中沉淀、洗涤、过滤, 于 100°C 下真空干燥, 产物收率大于 80%.

3 双酚 A 环氧预聚物(BPAEP)的合成

准确称取 0.025 mol 环氧氯丙烷于装有搅拌器和恒温水浴的 50 mL 小三颈瓶中, 加入 $0.025(b+1)/b$ mol 双酚 A, 再加入 10% 的氢氧化钠水溶液 20 mL, 在 25°C 下搅拌 0.5 h, 然后缓慢升温至 50°C 反应 2 h, 将产物倒入水中洗涤至中性后, 用 1 mol/L 的盐酸调节 $\text{pH} = 2$, 再用搅拌器高速搅拌 4 h, 抽滤, 然后用蒸馏水洗涤至中性, 50°C 下真空干燥, 产物为白色粘稠物.

4 液晶环氧嵌段共聚物(BCPE)的合成

准确称取 0.001 mol 液晶聚酯(PBHT)于装有温度计、搅拌器及回流冷凝管的 50 mL 小三颈瓶中, 加入 30 mL 四氯乙烷作溶剂, 随后加入 0.001 mol 双酚 A 环氧预聚物(BPAEP), 采用油浴加热到 140°C 反应 5 h, 将产物倒入无水甲醇中洗涤、沉淀、抽滤, 于 100°C 下真空干燥, 产物收率大于 80%.

5 分析测试

红外光谱 (FTIR) 采用 KBr 压片法, 在 Perkin-Elmer Spectrum One 型红外光谱仪上进行; 示差扫描量热 (DSC) 在 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪上进行, 氮气氛, 升温速率 20 K/min ; X 射线衍射 (WAXD) 在日本理学 D/max-RB 全自动 X 射线衍射仪上进行, 扫描范围为 $0 \sim 50^{\circ}$; 偏光显微镜观察在 Olympus BH-2 型偏光显微镜 (配 Mettler FP82 型热台) 上进行, 并拍照.

6 聚合物的合成方法及条件

在制备液晶性聚酯(PBHT)时, 基本采用文献^[5]所使用的方法和条件, 所不同的是本文为了制备具有反应活性较强的端基为酰氯的聚合物, 在设计投料比时, 使单体对苯二甲酰氯过量, 过量的多少由所需重复单元的长度 a 来决定. 同样, 在制备双酚 A 环氧预聚物(BPAEP)时, 为了得到酚羟基为端基的双酚 A 环氧预聚物, 使用双酚 A 过量, 过量的程度由重复单元数 b 来决定. 本文在进行合成反应时, 设计重复单元数 a 为 6, b 也

为 6.

在合成液晶环氧嵌段共聚物时, 采用等摩尔量(理论量)的 PBHT 和 BPAEP 反应, 反应体系必须干燥无水, 否则 PBHT 的端基酰氯会与水反应而失活; 有水存在时反应体系会浑浊, 完全干燥无水时反应体系澄清, 最终得到淡黄色固体产物.

7 聚合物的表征

聚酯(PBHT)和聚酯/环氧嵌段共聚物(BCPE)在一般有机溶剂中都不溶解, 仅溶于四氯乙烷和苯酚混合溶剂, 所以不便于用 GPC 等方法测定其分子量. 我们用四氯乙烷和苯酚混合溶剂, 在 25°C 下用乌氏粘度计测定了聚合物的特性粘度, 其结果列于表 1. 从表中看出, 由于在合成液晶聚酯(PBHT)时设计分子链的重复单元数为 6, 所以它的分子量较小, 其特性粘数仅为 0.16 dL/g ; 而当 PBHT 与双酚 A 环氧预聚物(BPAEP)继续反应后, 其产物聚酯/环氧嵌段共聚物(BCPE)的分子量明显加大, 其特性粘数达 0.46 dL/g , 表明按预计反应生成了嵌段共聚物.

图 1 是聚酯(PBHT)、双酚 A 环氧预聚物(BPAEP)和聚酯/环氧嵌段共聚物的红外光谱, 由于 PBHT 的端基为酰氯, 在 1789 cm^{-1} 处可看到 $-\text{COCl}$ 的伸缩振动; 而 BPAEP 为酚羟基封端, 在 3504 cm^{-1} 处出现酚羟基和双酚 A 环氧中的醇羟基的 OH 伸缩振动宽峰; 最终产物聚酯/环氧嵌段共聚物中 $-\text{COCl}$ 的伸缩振动峰消失, 表明 PBHT 的酰氯端基已与 BPAEP 末端的酚羟基完全反应.

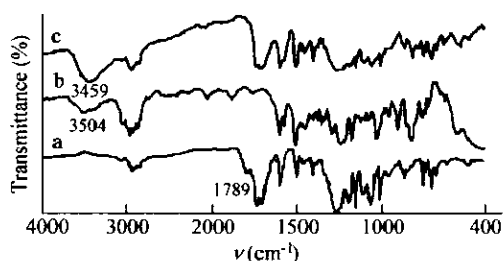


Fig. 1 FTIR spectra of polymer

a) PBHT; b) BPAEP; c) BCPE

图 2 是聚酯(PBHT)和聚酯/环氧嵌段共聚物(BCPE)的 DSC 升温曲线, 表 1 列出了它们的测试结果. 由于设计 PBHT 的重复单元数较小 (n 为 6), PBHT 的 DSC 升温曲线只在 208.9°C 出现一个不大的熔融峰, 热焓为 12.51 J/g . PBHT 与双酚 A 环氧预聚物(BPAEP)聚合后, 由于其产物聚酯/环氧嵌段共聚物的结构规整性不如 PBHT, 它的熔点

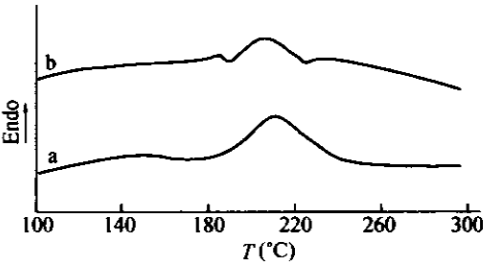


Fig.2 The DSC curves of polymer
a)PBHT;b)BCPE

有所降低,熔融峰出现在 205.9℃,比 PBHT 降低 3℃,热焓值也更小,仅为 2.16 J/g,并且做降温曲线时不出现冷结晶峰.说明聚酯(PBHT)与双酚 A 环氧预聚物(BPAEP)聚合后,由于非晶组份的引入,其结晶能力有所下降.

Table 1 Intrinsic viscosity and thermal properties of polymers			
Polymer	$\eta_{inh}(\text{dL/g})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
PBHT	0.16	208.9	12.51
BCPE	0.46	205.9	2.16

从聚合物的广角 X 射线衍射测试结果看(图 3 和表 2),聚酯(PBHT)和聚酯/环氧嵌段共聚物(BCPE)在 2θ 角为 $19^{\circ}\sim 25^{\circ}$ 范围内有一组不很尖锐的衍射峰.表明两种聚合物除了无定形部分外,还有一定量的结晶.PBHT 和 BCPE 的衍射峰位置和形状基本相似,衍射角(2θ)和晶面间距(d)相近,说明二者属同一晶系;只是 BCPE 的晶面间距(d)比 PBHT 稍大,表明聚酯(PBHT)与双酚 A 环氧预聚物(BPAEP)聚合后,由于非晶组份的引入,其结晶完善程度变差,这与由 DSC 测试的结果相符.

将聚酯(PBHT)和聚酯/环氧嵌段共聚物(BCPE)放在偏光显微镜下观察时,当加热到聚合物熔点以上都可看到发亮的向列型液晶丝状结构

Table 2 The WAXD results of PBHT and block copolymer						
Sample	A		B		C	
	2θ	d	2θ	d	2θ	d
PBHT	19.70	4.50	20.74	4.28	24.04	3.69
BCPE	19.25	4.61	20.65	4.29	23.30	3.81

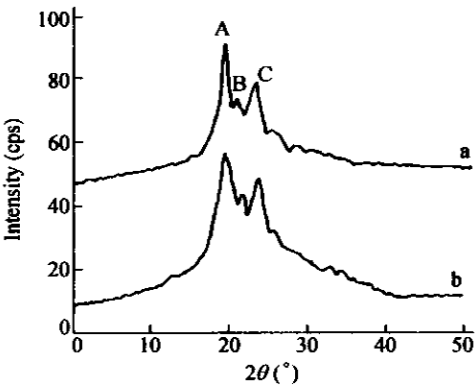


Fig.3 The WAXD of PBHT and block copolymer
a) PBHT; b) BCPE

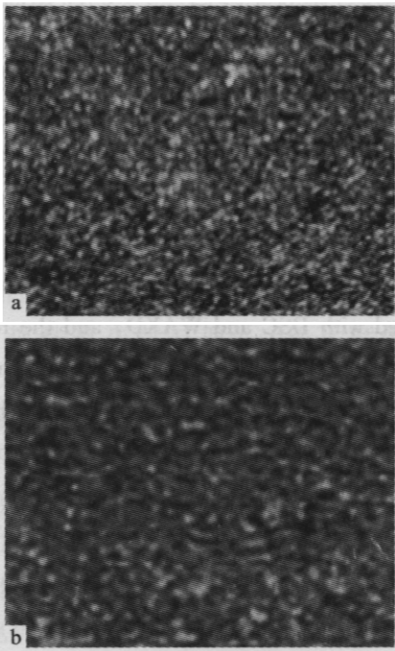


Fig.4 Photomicrographs of PBHT and BCPE at 260℃ (400×)
a) PBHT; b) BCPE

(见图 4),只是 PBHT 的液晶亮区更密集,并且加热到 300℃都不消失;而 BCPE 的液晶丝状结构在 280℃即消失变为暗区,说明在聚酯/环氧嵌段共聚物中由于环氧嵌段的引入,使聚合物的液晶区间变窄.

REFERENCES

- 1 Sue H J, Earls J D, Hefner R E. *Polymer*, 1998, 39 (20): 4707 ~ 4714
- 2 Takashi M, Yasuhiro N, Naoyuki K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68: 1979 ~ 1990
- 3 Carfagna C, Nicolais L, Amendola C. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44: 1465 ~ 1471
- 4 Zhang B L, Tang G L, Shi K Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71: 177 ~ 184
- 5 Tan Songting (谭松庭), Zhang Hailiang (张海良), Wang Xiayu (王霞瑜). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1998, (2): 167 ~ 171

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIQUID CRYSTALLINE POLYESTER AND EPOXY BLOCK COPOLYMER

TAN Songting^{1,2}, WEI Chun¹, WANG Yong¹, WANG Xiayu¹

(¹ *Institute of Polymer Material, Xiangtan University, Xiangtan 411105*)

(² *Laboratory of Polymer Composite and Functional Materials, The Ministry of Education of China, Guangzhou 510275*)

Abstract A liquid crystalline block copolymer (BCPE) was synthesized from bis-phenol-A epoxy oligomer and liquid crystalline polyester (PBHT) which was prepared from polyhexamethylene-bis-(4-oxybenzoates) and terephthaloyl dichloride by solution polymerization. The intrinsic viscosity (η_{inh}) of the polymers was determined using an ubbelohde viscometer in phenyl hydroxide/1,1,2,2-tetrachloroethane mix solvent (1:1) at 30 °C, and the results showed that the η_{inh} values of PBHT and BCPE are 0.16 dL/g and 0.46 dL/g respectively. FTIR analysis identified the reaction between bis-phenol-A epoxy oligomer and PBHT. The crystalline properties of polymers were investigated with DSC and WAXD, and the results found that the crystallinity of BCPE is inferior to that of PBHT due to addition of amorphous epoxy. Thermotropic liquid crystalline nematic phase textures of polymers were observed under a polarizing microscope with hot stage.

Key words Liquid crystalline polyester, Epoxy, Block copolymer