

热致性液晶嵌段共聚酯的合成及表征*

谭松庭

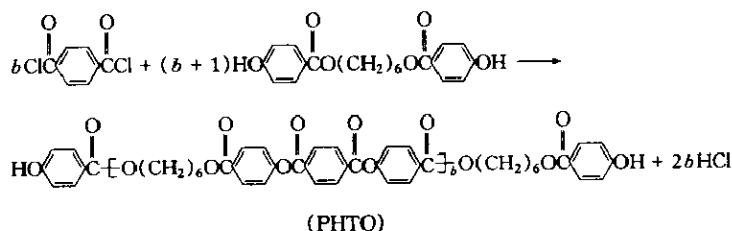
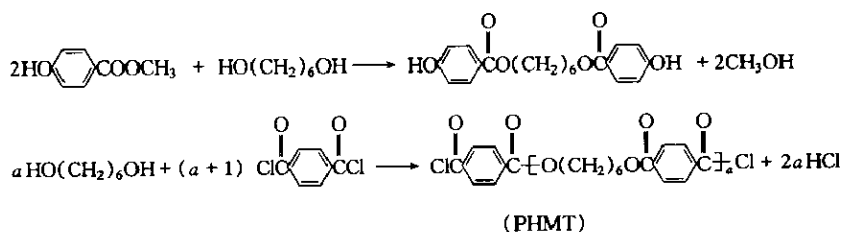
张海良 王霞瑜**

(中山大学材料科学研究所 广州 510275) (湘潭大学化学系 湘潭 411105)

摘 要 以对羟基苯甲酸甲酯和乙二醇为原料,通过熔融酯交换反应合成中间体(I);双(对一羟基苯甲酸)乙二醇酯.用溶液缩合法合成了三种不同嵌段长度的液晶嵌段共聚酯(P247、P277、P274)作为液晶聚合物与热塑性聚合物的“增容剂”.FTIR, H-NMR 分析表明,嵌段共聚酯的结构和组成与分子设计基本相符;偏光显微镜证实,嵌段共聚酯在一定温度范围内为热致性向列型液晶,在较低温度为均相,在较高温度为两相结构.

关键词 液晶聚合物,嵌段共聚酯,熔融酯交换反应

以热塑性聚合物为基体,热致性液晶聚合物为增强剂,通过共混得到“原位复合材料”,既为液晶聚合物大大地拓宽了应用领域,降低了成本;又改善了热塑性基体的性能,从而提高了应用层次;这一研究领域引起了人们极大的兴趣^[1,2].然而遗憾的是,已工业化的液晶聚合物与大多数热塑性基体之间由于界面粘结性差,液晶聚合物在热塑性基体中分散不好,使共混物的性能不尽人意;要改善共混物的性能,关键在于改善二者的相容性^[3],其有效途径之一是添加由柔性链段和刚性链段组成的液晶嵌段共聚酯作为增容剂.本文报道了三种嵌段长度不同的液晶嵌段共聚酯的合成方法,其合成路线如下:



用 IR, H-NMR 分析了嵌段共聚酯的结构和组成,用 DSC, 偏光显微镜等方法对聚合物进行了表征.

* 1996-12-20 收稿, 1997-12-01 修稿; ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 单体对苯二甲酰氯的合成

用对苯二甲酸与过量氯化亚砷反应,吡啶作催化剂,产物经石油醚重结晶,熔点 81.5°C 。

1.2 中间体(I):双(对-羟基苯甲酸)己二醇酯的合成

将对羟基苯甲酸甲酯和 1,6-己二醇按 2.01/1 摩尔比混合,用钛酸甲丁酯作催化剂,在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 进行酯交换反应,待收集到接近理论的甲醇后,将反应物倒入蒸馏水中洗涤,再用 80% 含水乙醇加热洗涤 3 次,过滤后于 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥。产率 85%,产物熔点 183°C 。元素分析:Found: C 66.89%, H 6.12%; Calcd: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$, C 67.06%, H 6.14%。

1.3 预聚物 PHMT, PHTO 及嵌段共聚酯的合成

准确称取 0.01mol 1,6-己二醇于装有温度计,搅拌器及回流冷凝管的 50mL 小三口瓶中,加入 $0.01(a+1)/a$ 对苯二甲酰氯和 15mL 四氯乙烷,用油浴加热至 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 反应 2h,再逐渐升温至 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 反应 4h。

准确称取 $0.01b/a$ 对苯二甲酰氯于另一反应瓶中,加入 $0.01(b+1)/a$ mol 中间体(I)和 20mL 四氯乙烷,用油浴加热于 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 反应 2h,再逐渐升温至 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 反应 10h。

趁热将两反应器内反应物合并,用少量四氯乙烷洗涤后一起倒入反应瓶内,在油浴加热下于 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 继续反应 10h。反应完毕后,蒸出大部分溶剂,将产物倒入 100mL 95% 乙醇洗涤后,过滤,聚合物用蒸馏水浸泡,再用 95% 乙醇处理,过滤后,于 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,产物收率都大于 95%。

1.4 分析测试

红外光谱(FTIR)。取反应结束前聚合物溶液于 KBr 晶片上成膜,真空干燥后在 Perkin-Elmer 1710 型付里叶红外光谱仪上测试。

核磁共振($^1\text{H-NMR}$)。以氘代三氯乙酸作溶剂,在 Bruker AM-300 型(300Hz)核磁共振谱仪测试。

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 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

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,并用 GA-14 记录解偏振光强(DIL)曲线。

2 结果与讨论

2.1 中间体(I):双(对-羟基苯甲酸)己二醇酯的合成

国内外都采用文献[4]的方法,该方法以对羟基苯甲酸和二醇为原料,需经甲酸乙酯封端,酰氯化,酯化,水解四步才能得到中间体(I),反应步骤多,周期长,总产率不高。本文采用对羟基苯甲酸甲酯和 1,6-己二醇为原料进行熔融酯交换反应,一步即得到中间体(I)。用钛酸四丁酯作催化剂,催化效率高,反应速度快。

2.2 聚合反应探讨

本文采用两步法合成嵌段共聚酯,先用两个反应器通过控制反应物的摩尔比,制得预

计长度的两种预聚物 PHMT 和 PHTO, 其中 PHMT 为酰氯封端, PHTO 为酚羟基封端, 两者混合后继续反应得到嵌段共聚酯. 反应在四氯乙烷的回流温度下进行, 副产物 HCl 由反应器顶端逸出, 不需加吡啶作 HCl 的吸收剂.

2.3 聚合物的表征

2.3.1 聚合物特性粘度 用 1,1,2,2-四氯乙烷和对氯苯酚(1:1)混合溶剂, 在 25℃ 下用乌氏粘度计测定了所有聚合物的特性粘度(外推法).

Table 1 Inherent viscosities of the polymers

Sample	PHTO	P274	P277	P247	PHMT
η (dL/g)	0.18	0.28	0.37	0.33	0.12

从表 1 中数据可看出, 均聚物 PHTO 或 PHMT 特性粘度较小, 这是因为它们的分子量受配比控制(理论平均聚合度 $n=7$), 由于过量组份封端, 即使反应时间再长, 分子量也不会再增加. 而三个嵌段共聚物的特性粘度都比 PHTO 和 PHMT 大, 并随反应时间延长而增大. 说明 PHTO 和 PHMT 反应后生成了嵌段共聚物.

2.3.2 聚合物的结构和组成 我们测定了预聚物 PHMT, PHTO 和三个嵌段共聚物的红外光谱, 由于 PHMT 为酰氯封端, 在 1778cm^{-1} 处可看到 $-\text{COCl}$ 特征吸收峰. PHTO 为酚羟基封端, 在 3440cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 伸缩振动较明显; 由两种预聚物混合反应一定时间后所得到的嵌段共聚物(P247、P277、P274)中, 上述两种末端基团的特征峰基本消失, 说明预聚物反应基本完全. 此外, 三个嵌段共聚物的红外谱图基本相似, 说明结构相似.

通过核磁共振谱既可以分析共聚物的结构, 又可以定量分析它们的组成. 图 1 是三个嵌段共聚酯的 H-NMR 谱, 峰 1 是 HTO 嵌段中三个相连苯环中对苯二甲酸苯环上的四个质子共振所产生, 其强度与聚合物中 HTO 嵌段含量成正比, 即该峰的强弱反应了生成三个苯环数量的多少. 从图上看, P274 中该峰最强, 其次是 P277、P247 最弱; 表明 P274 中 HTO 嵌段含量最高, P247 中 HTO 含量最低; 实验结果与分子设计相符. 峰 3 由对羟基苯甲酸苯环上靠近酚羟基一端的两个质子所产生^[5], 它存在于 HTO 嵌段和二元连接过渡段 Diad 中, 其变化规律与峰 1 相同. 峰 2 是由其它苯环上几种质子所产生, 所以产生了分裂现象.

表 2 是由合成时设计(理论值)和由 H-NMR 测定的嵌段共聚物组成.

Table 2 Compositions of block copolymers(mol%)

Sample	Theoretical			H-NMR Experimental		
	HMT (%)	Diad (%)	HTO (%)	HMT (%)	Diad (%)	HTO (%)
P274	31	15	54	32	21	47
P277	44	12	43	48	13	39
P247	54	15	31	67	9	24

从表 2 中看, 按 P274、P277、P247 的顺序, HMT% 依次增加, HTO% 依次减少, 实验值和理论值变化规律相同, 但数值不完全一致. 其原因是要想制备出与理论设计相符的嵌段共聚物, 不仅要严格控制反应物的摩尔比, 而且与反应条件(温度、时间)密切相关.

Ignacious^[5]等在合成 PBT-Diad-PHBT 嵌段共聚酯时,也得到相似的结果.

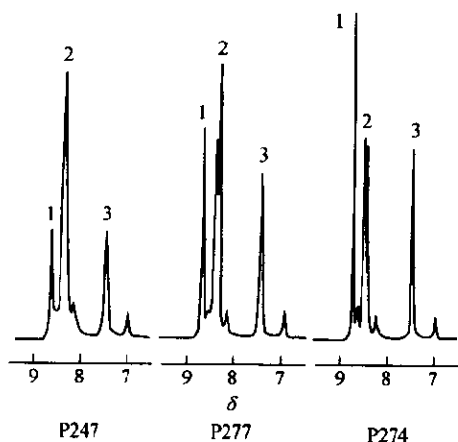


Fig. 1 H-NMR spectra of block copolyesters

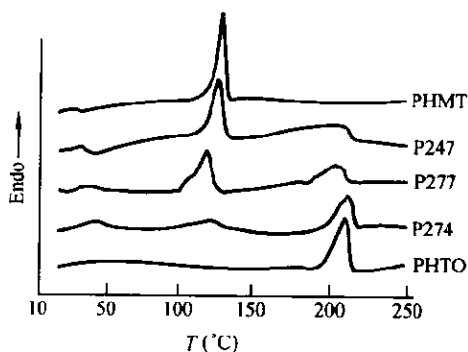


Fig. 2 The DSC curves of polymer and block copolyesters

2.3.3 嵌段共聚酯的性能 图 2 是预聚物 PHMT、PHTO 和嵌段共聚酯的 DSC 曲线.从表 2.3 中热分析数据看,预聚物 PHMT(重复单元 $a=7$ 时)熔点为 141.9°C ,PHTO(重复单元 $b=7$ 时)熔点为 231.8°C .两者反应生成嵌段共聚酯后,出现两个相应于 PHMT 和 PHTO 的熔融峰,且熔融峰的大小随组成变化,即随 HMT 和 HTO 嵌段含量增加,其相应的熔融热增大,但熔点比相应的均聚物稍有降低.

偏光显微镜是表征液晶聚合物最直观且有效的方法.所合成的三种共聚物粉末样品升温到 HTO 嵌段熔点(230°C)后开始发亮, $240\sim 260^{\circ}\text{C}$ 全部变为亮区并均匀分布于整个视场中,亮区内有向列型液晶典型的丝状结构.继续升温以后亮区减弱并缩成一团.三种嵌段共聚酯升温到 300°C 后,亮区并不全部消失,表明它们的各向同性温度都高于 300°C .

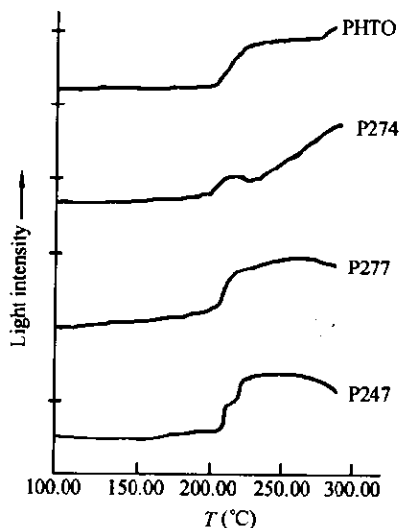


Fig. 3 Light intensities of depolarizing transmittance of polymers

Table 3 Thermal properties of polymers

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{m1}(\text{J/g})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{m2}(\text{J/g})$
PHMT	26.4	141.9	42.73	—	—
P247	28.3	138.4	20.56	230.0	7.24
P277	30.7	137.7	7.23	230.3	12.96
P274	30.9	120.0	4.15	231.0	14.89
PHTO	—	—	—	231.8	15.77

解偏振光强(DLI)是判断液晶聚合物相转变温度的另一有效方法,它是通过测定样品在受热过程中解偏振光强的变化来判断转变(结晶,熔融,液晶相转变)过程.图 3 是聚合物粉末样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

升温时所记录的 DLI 图,从图上看,所有聚合物在 200℃ 以下基本为直线,解偏振光强没有发生变化.在 230℃ 左右都有一个较大台阶,表明聚合物在 HTO 嵌段熔融后即转变为液晶态,解偏振光强增大;除 P247 外,其余聚合物解偏振光强直到 300℃ 仍未下降,表明它们的各向同性温度高于 300℃,与 DSC 和偏光显微镜观察的结果一致.

REFERENCES

- 1 Gabor Kiss. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(6):410~423
- 2 weiss R A, Huh W, Nicolais L. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(9):684~691
- 3 Chung L W, Dibenedetto A T. *Polymer Engineering and Science*, 1992, 32(6):400~408
- 4 Ober C, Jin J-I, Lenz R W. *Polymer Journal*, 1982, 14(1):9~17
- 5 Ignatious F, Kantor S W, Lenz R W. *Polymer Prepr*, 1993, 34:586~587

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE BLOCK COPOLYESTERS

TAN Songting

(*Material Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

ZHANG Hailiang, WANG Xiayu

(*Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105*)

Abstract The intermediate(I), polymethylene bis(*p*-ethoxycarbonyloxy benzoates), was prepared from solbrol and hexandiol by melting transesterification reaction. The block copolyesters with different block length were synthesized from terephthaloyl dichloride, hexandiol and (I). The structure and compositions of these block copolyesters were analysed by FTIR and H-NMR. The liquid crystalline behaviors of the block copolyesters were characterized by DSC, POM.

Key words Liquid crystalline polymer, Block copolyesters, Melting state transesterification reaction