

液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC 的合成及结构与性能*

张慧卿 杜新宇 刘德山 周其库

(清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 采用 PET 齐聚物的原位乙酰化法通过加入少量乙二醇(EG)合成了端羟基液晶聚合物 PET/60PHB,并将其作为大单体,与双酚 A 及碳酸二苯酯通过熔融酯交换法,进一步制得了液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC. 研究了合成规律,并借助粘度测定、DSC、偏光显微镜、X-光衍射和红外光谱分析等手段对合成的液晶嵌段共聚物进行了表征. 研究表明,当 PET 齐聚物的 $\eta_{inh} = 0.05 \sim 0.07 \text{ dL/g}$, $\text{Ac}_2\text{O}/\text{PHB}(\text{mol/mol}) = 1.3$, $\text{EG}/\text{PET}(\text{mol/mol}) = 0.06$ 时能获得颜色、液晶性、溶解性均很好的端羟基液晶聚合物 PET/60PHB,以此液晶聚合物为原料,采用合适的配方与工艺,能获得粘度较高、液晶性较好,并且熔体流动性很好的液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC. 通过偏光显微镜与 X-光衍射观察,证明此嵌段共聚物呈现向列型液晶结构,但其液晶态结构与纯 PET/60PHB、PET/60PHB 和 PC 的混合物明显不同. 此外,还初步建立了用红外的分析手段鉴定液晶聚合物 PET/60PHB 端基的方法.

关键词 PET/60PHB, PC, 液晶嵌段共聚物, 端基分析

近几年来,热致液晶高分子原位复合材料受到学术界和工业界的高度重视,它为高分子材料的高性能化开辟了新途径. 然而要使液晶聚合物在基体中起有效的增强作用,要求两组份有合适的相容性,而大部分液晶聚合物与热塑性基体的相容性很差. 在原位复合材料中,提高相容性的有效办法是添加液晶嵌段共聚物作为增容剂. 这种增容剂的液晶段与原位复合材料中的液晶组分相容性较好,而非液晶段与基体组分相容性较好,从而在液晶聚合物和基体间搭起桥梁,有效提高其相容性. 另外,液晶嵌段共聚物还是一种新型的分子复合材料,有关研究近年来发展很快,是涉及聚合物合金和高分子液晶的新的研究领域,具有重要的理论和实际研究价值^[1-4].

本文直接从单体出发,采用一种新的工艺,合成了一种新型的液晶嵌段共聚物,即由非液晶段(PC)和热致液晶聚酯段(PET/60PHB)组成的液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC,研究了合成反应规律,表征了其结构与性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

对苯二甲酸二甲酯(DMT),化学纯,含量大于 98.5%;乙二醇(EG),分析纯,含量 96%;对羟基苯甲酸(PHB),工业品,热水重结晶,活性炭脱色;醋酸酐(Ac_2O),分析纯,含量大于 97%;三氧化二锑(Sb_2O_3),含量大于 99.0%;二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析纯;双酚 A(BPA),日本进口分装;碳酸二苯酯(DPCB),聚合级;苯酚,1,1,2,2-四氯乙烷,分析纯.

1.2 合成

1.2.1 端羟基液晶聚合物 PET/60PHB 的合成 采用原位乙酰化法,并加入少量乙二醇,且控制醋酸酐的用量,合成端羟基液晶聚合物 PET/60PHB.

1.2.2 液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC 的合成 严格干燥的双酚 A,碳酸二苯酯按一定比例加入到带搅拌的三颈瓶中,以 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (双酚 A 的 3×10^{-4} 倍) 和 Sb_2O_3 (双酚 A 的 3×10^{-4} 倍) 为催化剂,在 N_2 保护下,缓慢加热,升温至 180°C ,反应 15min 后,开始抽真空,真空度为 $6.66 \times 10^3 \text{Pa}$,反应约 2h;随后在 1.5h 内缓慢升温至 250°C ,并将真空度逐渐调为 $2.67 \times 10^3 \text{Pa}$,恒温反应约 30min;最后在 20min 内升温至 $270^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$,加入液晶聚合物 PET/60PHB,真空度为 $1.60 \times 10^3 \text{Pa} \sim 8.00 \times 10^2 \text{Pa}$,再继续反应约 2~2.5h,体系粘度增大到一定程度后出料,得棕黄色固体.将所得产物溶于 1,4-二氧六环中,分离,滤液用甲醇沉淀,并洗涤数次,过滤,将滤饼烘干,得浅黄色粉末状固体.

1.3 表征

1.3.1 红外光谱法分析鉴定 PET/60PHB 的端基 采用模型化合物的方法,分别测定了自制的对乙酰氧基苯甲酸(POB),自制的 PET 齐聚物,对苯二甲酸,对羟基苯甲酸,乙二醇及 PET/60PHB 的红外光谱,将上述谱图对比,从而判断 PET/60PHB 的端基.

1.3.2 粘度的测定 采用苯酚-四氯乙烷(W/W = 50/50)混合溶剂,溶液浓度为 0.5g/dL ,温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$,用乌氏粘度计测定聚合物的粘度.

1.3.3 红外分析 用 Nicolet 5DXFT-IR 付立叶变换红外光谱仪测定.聚合物粉末与 KBr 混合压片.

1.3.4 织构观察 用西德 leitz 带热台的正交偏光显微镜进行观察和拍照.

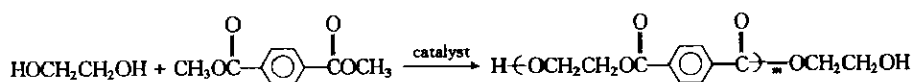
1.3.5 X-光衍射分析 在理学(Rigaku D/max-2400)全自动 X 射线衍射仪上测定 X-光衍射情况. $\text{CuK}\alpha$ 发射源, $\lambda = 15.4 \text{nm}$,电压 40KV,电流 100mA,广角测量范围 $5^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$;小角测量范围 $0.7^\circ \sim 5^\circ$,扫描速度 $0.5^\circ/\text{min}$.

2 结果与讨论

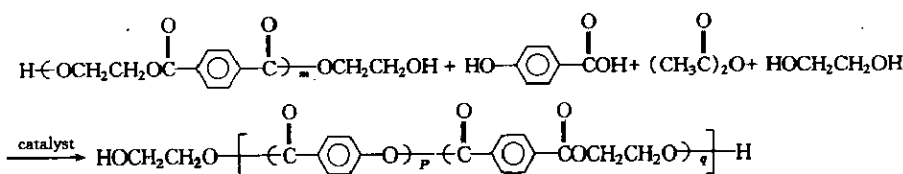
2.1 端羟基液晶聚合物 PET/60PHB 的合成方法及工艺

采用 PET 齐聚物的原位乙酰化法(在第二步中通过加入少量乙二醇控制端基)合成端羟基 PET/60PHB,合成反应分为两步进行:

第一步:先合成端羟基的 PET 齐聚物



第二步:PET 齐聚物的原位乙酰化法合成 PET/60PHB(加入少量乙二醇)



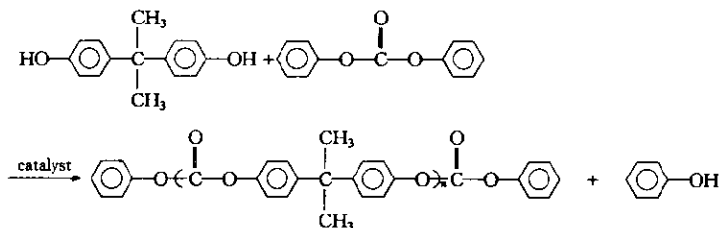
经过多次实验发现,在第二步中,当 $\text{EG}/\text{PET}(\text{mol}/\text{mol}) = 0.06$, $\text{Ac}_2\text{O}/\text{PHB}(\text{mol}/$

mol) = 1.3, PHB% = 60mol% 时, 产物颜色较浅, 溶解性较好, 红外分析为端羟基, 于是采用此配方合成液晶聚合物 PET/60PHB, 并用它来进一步合成液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC.

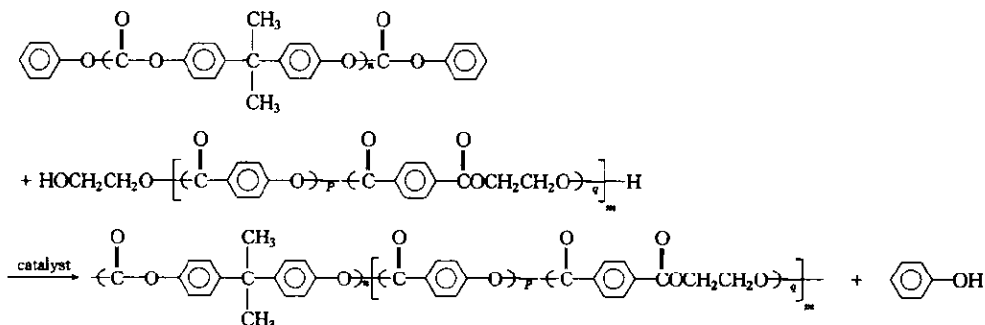
2.2 液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC 的合成方法及工艺

本实验采用将液晶聚合物 PET/60PHB 作为和双酚 A 一样的端羟基大单体, 并采用中间加料的方式, 用熔融缩聚的方法合成了液晶嵌段共聚物, 反应总的工艺路线和 PC 相同^[5]. 反应过程可概述为下式:

初期先合成碳酸苯酯基终止的具有一定分子量的 PC



碳酸苯酯基终止的 PC 与中间加入的端羟基液晶聚合物 PET/60PHB 反应生成液晶嵌段共聚物



我们曾经改变液晶聚合物的分子量. 反应温度以及反应物的摩尔比, 合成了一系列的液晶嵌段共聚物, 结果见表 1.

Table 1 The effect of different conditions on the polycondensation of PET/60PHB-b-PC

Block copolymer	PET/60PHB		PET/60PHB-b-PC		DPCE/(BPA + PET/ 60PHB)	
	η_{inh} (dL/g)	M_n	PET/60PHB:PC (link ratio)	$T(^{\circ}\text{C})$	η_{inh} (dL/g)	(mol/mol)
1	0.54	8106.9	1.5/1	270	0.69	1.2/1
2			1/1	270	0.53	1.2/1
3			1/1	250	0.51	1.2/1
4	0.55	8266.3	1.5/1	250	0.69	1.2/1
5			1/1	250	0.66	1.18/1
6			1/1	250	0.52	1/1
7	0.64	10429.5	1/1	270	0.61	1.1/1

2.3 液晶嵌段共聚物的结构与性能

2.3.1 用红外光谱法分析鉴定 PET/60PHB 的端基 在 PET/60PHB 的反应体系中存在着三种端基,羟基(—OH),羧基(—COOH)和乙酰氧基(CH₃COO—).通过测定羟基与羧基的特征吸收,并加以比较,即可确定 PET/60PHB 的端基组成.为此,我们采用建立模型化合物的方法分别测定了以下几种物质的红外光谱结果见表 2 及图 1.

Table 2 IR spectrum of different model compounds

Compound	Carbonyl in ester	Carbonyl in carboxyl	—COOH	—OH	—CH ₂ —
POB	1756	1685	2662 2553	—	—
PHB	—	1685	2662 2553	3394	—
TA	—	1685	2662 2553	—	—
PET oligomer	1719	—	—	3456	2943.7 2881.2
EG	—	—	—	3363	2943.7 2881.2
PET/60PHB	1731	—	—	3456	2962.5 2881.2

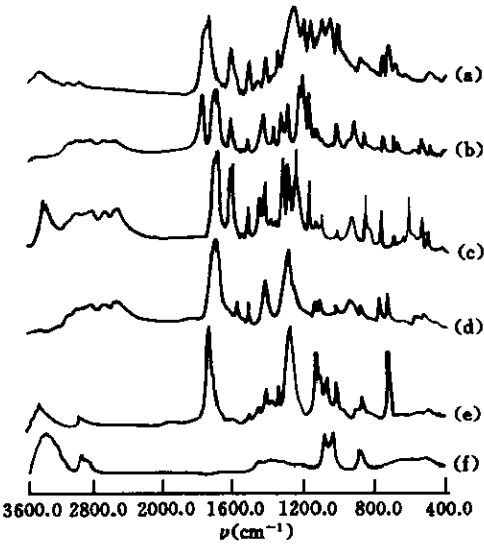


Fig. 1 IR spectrum of different model compounds
(a)PET/60PHB; (b)POB; (c)PHB; (d)TA; (e)PET; (f)EG

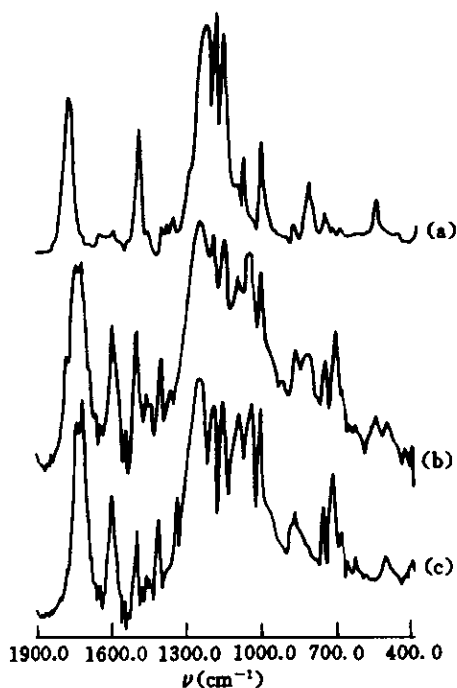


Fig. 2 IR spectra of polymers

(a)PC; (b)PET/60PHB-b-PC; (c)PET/60PHB

果发现,这些产物均没有羧基峰,而出现较明显的羟基峰。

综上所述,用本文的方法可以合成端羟基的液晶聚合物 PET/60PHB。

2.3.2 液晶嵌段共聚物的溶解性 将经过提纯后的液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC 分别溶于四氢呋喃、环己酮、二氯甲烷、三氯甲烷、二氧六环和二甲基甲酰胺中,发现其均能全部溶解。由此可见, PET/60PHB-b-PC 的溶解性明显好于液晶聚合物 PET/60PHB, 而与 PC 的溶解性相当。由液晶嵌段共聚物的溶解性亦可看出,其结构中含有较长的 PC 段。

2.3.3 液晶嵌段共聚物的红外观察 在液晶嵌段共聚物的谱图上 ($\eta_{inh} = 0.66 \text{ dL/g}$), 可明显看出此物质既含有液晶段 PET/60PHB, 又含有 PC 段(图 2), 如含液晶段吸收峰 (1731 cm^{-1} 、 1603 cm^{-1} 、 1411 cm^{-1} 和 511 cm^{-1} 等), PC 段吸收峰 (1774 cm^{-1} 、 828 cm^{-1} 、 555 cm^{-1} 等), 此外, 由于液晶段与 PC 段相互作用, 使许多峰的峰高以及峰的位置发生了变化, 如在 1102 cm^{-1} 、 1060 cm^{-1} 处的两峰。

2.3.4 液晶性的观察 将分离提纯后的样品置于带有热台的偏光显微镜下观察, 加热使之熔融, 在暗场中可观察到黑区(PC 区)中分散着无数亮的液晶小微区(PET/60PHB 区), 此液晶微区呈星状分布, 每个微区均具有环状结构, 并且产物粘度愈大, 亮点液晶区越多, 熔体流动性好, 在外力作用下易取向, 使液晶区连接起来。将 PET/60PHB-b-PC 的偏光照片与纯 PET/60PHB 以及 PET/60PHB 和 PC 混合物的相比较, 初步观察发现其结构有一定的差别(如图 3)。由液晶嵌段共聚物的液晶性可说明其含有较长的液晶段 PET/60PHB。

由以上表中数据可看出, 酯基中的羰基吸收峰位置 ($1750 \text{ cm}^{-1} \sim 1715 \text{ cm}^{-1}$) 与羧基中羰基吸收峰位置 ($1680 \text{ cm}^{-1} \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$) 有明显区别; 羧基在 2662 cm^{-1} 、 2553 cm^{-1} 存在有两个特征的小峰, 因此可以根据这些差别鉴定聚合物的端基类型。为此我们测定了液晶聚合物 PET/60PHB ($\eta_{inh} = 0.33 \text{ dL/g}$, 分子量 $M = 3925.1$) 的红外光谱, 结果发现其羰基吸收峰的位置在 1731 cm^{-1} 附近, 并且

很明显此峰为 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 与 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$ 中酯基峰的叠加。而且在 2662 cm^{-1} 、 2553 cm^{-1} 处没有明显的峰, 由此我们可以初步判断聚合物不含羧基。此外, 在 3456 cm^{-1} 附近出现了一个小峰, 我们认为它是羟基峰, 由于聚合物分子量较高, 羟基含量很少, 所以峰形较小。同时, 我们合成了一系列分子量不同的液晶聚合物 PET/60PHB, 并将其红外光谱加以比较。结果

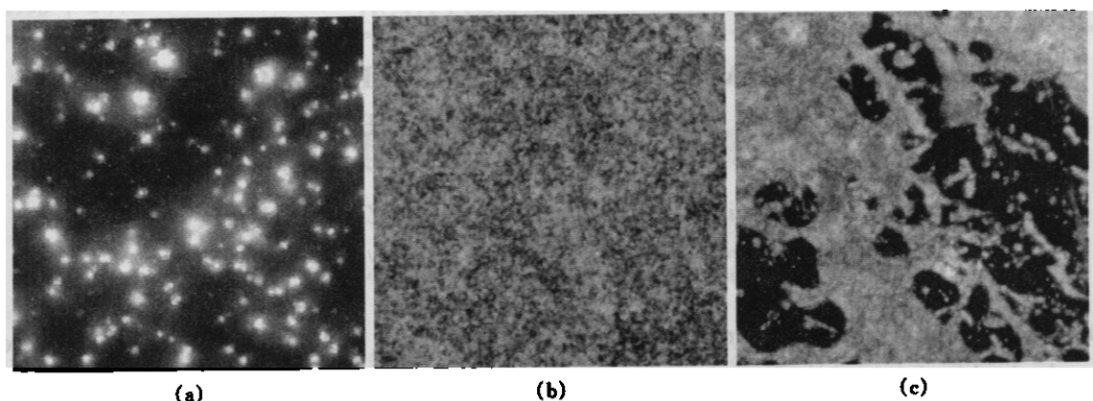


Fig.3 Polarizing microscope photographs of polymers ($\times 200$, 270°C)
(a)PET/60PHB-b-PC; (b)PET/60PHB; (c)PET/60PHB and PC blend

2.3.5 液晶嵌段共聚物的液晶类型 由广角 X 衍射图谱可看出在 $2\theta = 20^{\circ}$ 附近有一个比较弥散的宽峰,而在小角 X-射线衍射图谱上无明显的峰(如图 4),由以上结果并结合偏光观察,可初步说明所合成的液晶嵌段共聚物 PET/60PHB-b-PC 为典型的向列型液晶。

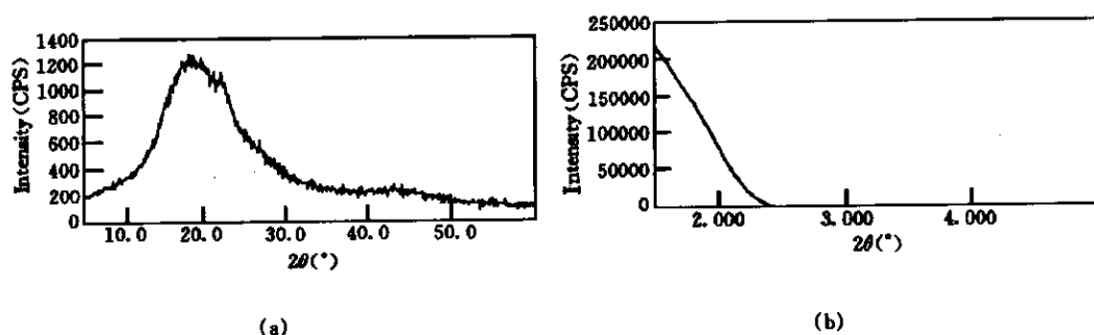


Fig.4 WAXD and SAXD(wide and small angle X-ray diffraction) of PET/60PHB-b-PC
(a)WAXD; (b)SAXD

综上所述,通过红外分析证明我们所合成的聚合物是 PET/60PHB 与 PC 的共聚物,同时根据偏光显微镜,溶解性,X-射线衍射等辅助手段证明了是嵌段液晶共聚物。

REFERENCES

- 1 Zhang Zhibing(张志斌), Zhang Hongzhi(张鸿志). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (4): 420~425
- 2 Brain C. Auman, Virgil Percec. Polymer, 1988, 29: 938~949
- 3 Angeloni S, Bignozzi M C, Laus M, et al. Polym Bull, 1993, 31: 387~392
- 4 Ignatious F, Kantor S W, Lentz R W. Polym Prepr, 1993, 34(2): 586~587
- 5 晨光化工厂编. 聚碳酸酯, 北京: 燃料化学工业出版社, 1973. 16~20

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIQUID CRYSTALLINE BLOCK COPOLYMER PET/60PHB-b-PC

ZHANG Huiqing, DU Xinyu, LIU Deshan, ZHOU Qixiang

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Liquid crystal polymer segments with hydroxyl end group PET/60PHB were synthesized by in-situ acetylation method in which the PET oligomer, p-hydroxy-benzoic acid and a little amount of EG were used. Then the liquid crystalline block copolymers PET/60PHB-b-PC were prepared by using LCP segment PET/60PHB obtained as a macromonomer and ester exchange synthetic technology of PC. The liquid crystalline block copolymers were also characterized by the aids of determination of inherent viscosity, DSC, polarizing microscope, X-ray diffraction and FTIR etc. . It is found that when the inherent viscosity of PET oligomer is $0.05 \sim 0.07 \text{ dL/g}$, $\text{Ac}_2\text{O/PHB}(\text{mol/mol}) = 1.3$, $\text{EG/PET}(\text{mol/mol}) = 0.06$, the hydroxyl terminated LCPs PET/60PHB with light colour, good solubility and liquid crystalline properties can be obtained. The liquid crystalline block copolymers with high inherent viscosity and good liquid crystalline properties can be synthesized with above LCPs as a raw material through melt copolycondensation. It is indicated that the liquid crystalline block copolymers are nematic, but the texture of liquid crystalline state of the block copolymer is quite different from either the pure LCPs PET/60PHB or the mixture of PET/60PHB and PC. Furthermore, the analysis method of end group of LCP PET/60PHB is also established.

Key words PC, PET/60PHB, Liquid crystalline block copolymer, End group analysis