

聚砜-聚芳酯嵌段共聚物的合成及其液晶性*

张志斌** 张鸿志
(北京大学化学系, 北京)

摘 要

本文以对苯二甲酰氯(TC)、对苯二酚(HQ)及不同分子量的端羟基聚砜低聚物(PSF)为原料,通过熔融缩聚法制得了一系列含有聚砜间隔段的三组分嵌段共聚酯。对产物用偏光显微镜下的双折射、搅动乳光和X-光衍射等手段研究了其液晶行为。分别以分子量为 1.05×10^3 和 2.05×10^3 的PSF为原料,所得其聚酯出现液晶性所需介晶单元的最小用量各为30和50mol%,若以双酚A(BPA)或双酚S(BPS)残基单元代替PSF基元计算,则为8.3和9.9mol%。

关键词 聚砜-聚芳酯、液晶共聚酯、嵌段共聚芳酯

聚芳酯液晶由于具有优异的加工及机械性能而引起人们的重视^[1]。聚芳酯液晶主链中引入软段作为间隔段的研究已有不少报道,但引入较硬的间隔段则研究报道极少。Lenz等人^[2]曾在以氯代氢醌(CHQ)、TC制得聚芳酯主链中引入BPA或BPS,结果指出,当BPA用量大于40mol%或BPS高于50mol%时,产物将不再呈现液晶性。如果在聚芳酯主链中引入较长的由BPA或BPS缩聚而成的聚砜链段,对液晶的形成影响将会如何?另外,聚砜是一种耐热性能高的、用途广的工程塑料,使之与液晶链段嵌段共聚,将具有潜在应用的可能。

实 验 部 分

1. 原料及纯化

双酚A(BPA)及4,4'-二氯二苯砜(DCDPS): 缩聚级,上海曙光化工厂,分别用苯及95%乙醇重结晶^[3],熔点为156—157℃及148—149℃;对苯二甲酰氯(TC): 上海试剂三厂,用沸程为30—60℃及60—90℃的石油醚(体积比为1:1)重结晶^[4],熔点为81—84℃;对苯二酚(HQ): 分析纯,北京北郊化工厂,用水重结晶,熔点为170—173℃。

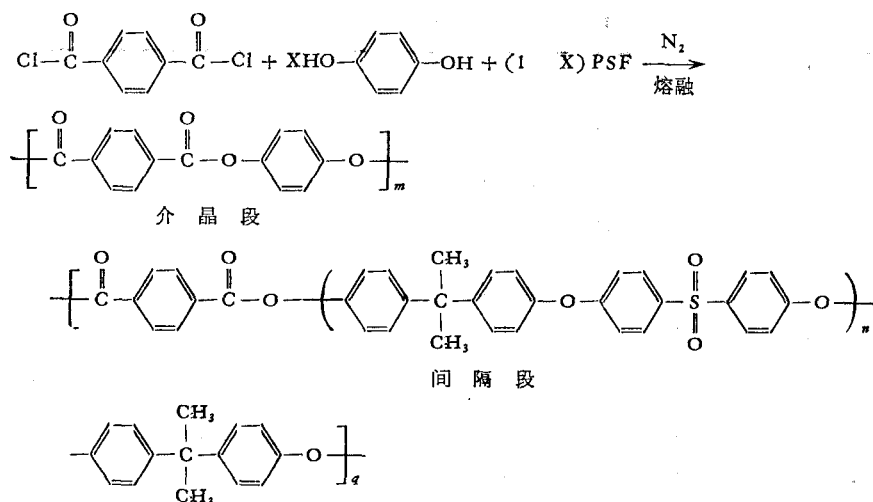
端羟基聚砜低聚物(PSF): 根据文献上的方法^[5]制得,用三氯甲烷溶解,倒入无水乙醇中沉淀、过滤、干燥。用VPO法测定分子量为 1.05×10^3 的PSF其粘流温度为135—150℃;分子量为 2.05×10^3 的PSF,其粘流温度为170—190℃。

2 聚砜-聚芳酯嵌段共聚物的合成

合成反应式:

* 1988年12月23日收到;

** 现在中国科学院成都有机化学研究所工作。



合成步骤:

PSF 分子量为 1.05×10^3 的共聚酯的合成:

9.5mmol TC 和 5.0mmol PSF, 通 N_2 下加热到 $130-140^\circ\text{C}$, 反应 0.5—1 小时, 体系变为粘稠, 再加入 4.5mmol HQ, 升温到 $180-190^\circ\text{C}$, 反应 2 小时, 此时已经固化, 不能搅拌。继续升温到 $250-260^\circ\text{C}$, 反应 2 小时, 这时产物开始软化, 可以搅动, 最后升温到 $290-300^\circ\text{C}$, 反应 1 小时, 此间产物熔化, 能够搅拌。反应中产生的 HCl 气用氢氧化钠溶液吸收。产物在通 N_2 下冷至室温, 用丙酮、三氯甲烷洗涤、过滤干燥、得棕褐色产物。

所得不同配比的聚合物, 称为 A 系列产物。由分子量为 2.05×10^3 的 PSF 制得的共聚酯称为 B 系列产物。

3. 聚合物的表征

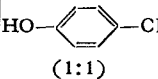
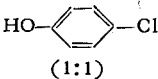
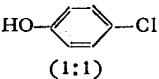
A、B 系列共聚物的对数比浓粘度 (η_{inh}) 是以三氟甲基磺酸为溶剂, 在 25°C 下测定的; 偏光显微镜照片是在 X-6 型偏光显微镜熔点仪(北京第三光学仪器厂制造, 放大 100 倍)下拍摄的, 并用此仪器观测了共聚酯的粘流温度 (T_f) 和消光温度 (T_i); 共聚酯的玻璃化转变温度 (T_g) 是在 CDR-1 型差动热分析仪(上海)上测定的; 共聚物的 X-光衍射是在 BD-74 型 X-射线衍射仪上测定的; 共聚物的红外光谱 (IR) 是在 Shimadzu IR-408 红外光谱仪上测定的; 聚合物的分解温度 (T_d) 是在 Shimadzu DT-30 型热分析仪上测定的。

结果与讨论

1. 嵌段共聚酯的合成及溶解性

A、B 系列嵌段共聚物的 η_{inh} 值以及在各溶剂中的溶解情况列于表 1。共聚物不溶于三氯甲烷、四氯乙烷、对一氯苯酚及三氟乙酸等溶剂。由表 1 可见, A、B 系列共聚物全溶于三氟甲基磺酸, 说明其中不含有 TC 和 HQ 的二组分共聚物, 因为后者是不溶的。A 系列共聚物的 η_{inh} 值比 B 系列共聚物者高, 即随 PSF 分子量的增大, 所得产物

表 1 共聚酯的 η_{inh} 值与溶解性

编 投料 mol 比 号 TC:HQ:PSF	η_{inh}	溶 解 性*				
		$\text{CHCl}_3 /$  (1:1)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 /$  (1:1)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 /$ CF_3COOH (1:1)	$\text{CF}_3\text{COOH} /$  (1:1)	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
PSF 分子量 1.05×10^3						
A ₁ 100:10:90	0.28	+	+	△	+	+
A ₂ 100:20:80	0.45	+	+	△	+	+
A ₃ 100:30:70	0.39	+	△	—	+	+
A ₄ 100:40:60	0.87	△	△	—	△	+
A ₅ 100:50:50	0.70	△	△	—	△	+
A ₆ 100:60:40	0.43	—	—	—	—	+
A ₈ 100:80:20	0.25	—	—	—	—	+
PSF 分子量 2.05×10^3						
B ₀ 100:0:100	0.15	△	△	—	—	+
B ₁ 100:10:90	0.21	+	+	+	+	+
B ₂ 100:20:80	0.41	+	+	△	△	+
B ₃ 100:30:70	0.20	+	+	+	—	+
B ₄ 100:40:60	0.19	+	+	△	+	+
B ₅ 100:50:50	0.24	△	△	△	△	+
B ₆ 100:60:40	0.28	—	—	—	—	+
B ₇ 100:70:30	0.53	—	—	—	—	+
O ₁ 100:100:0	—	—	—	—	—	—

* + 为可溶; — 为不溶; △ 为微溶; 溶剂配比为体积比

分子量偏低,这可能是因为 PSF 遥爪低聚物分子量增高时,其反应活性降低所致。

2. 产物组成分析

根据红外光谱的数据, TC、HQ、PSF 的特征峰在共聚物上都有表现, 如 PSF 中 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 为 $1215, 1195\text{cm}^{-1}$; $-\text{SO}_2-$ 为 $1400-1310, 1230-1120\text{cm}^{-1}$; $\text{Ar}-\text{CO}-\text{O}$ 为 1720cm^{-1} ; $\text{Ar}-\text{O}$ 为 $1180, 1365\text{cm}^{-1}$ 等,说明生成了三元共聚物。

嵌段共聚物的元素分析结果列于表 2。

表 2 元素分析数据

编号	投料 X 值	C (%)		H (%)		S (%)	
		理论值	实测值	理论值	实测值	理论值	实测值
A ₄	0.4	73.91	72.82	4.80	4.86	4.48	4.31
A ₅	0.5	73.70	72.33	4.71	4.78	4.23	4.26

由表 2 可见, 按投料量计算得产物含 C、H、S 的理论值与由产物直接分析的实验值吻合较好,说明共聚物组成与反应开始时三组分投料比是一致的。

3. 嵌段共聚酯的液晶性

A、B 系列嵌段共聚物的物理性能列于表 3, 共聚物的分解温度都在 450℃ 以上, 我们在观察共聚酯的液晶性及转变温度时, 都在 390℃ 以下, 所以观测温度不会导致聚合物的分解。由实验结果可知, 对 PSF 分子量为 1.05×10^3 的共聚酯出现液晶性所需介晶单元

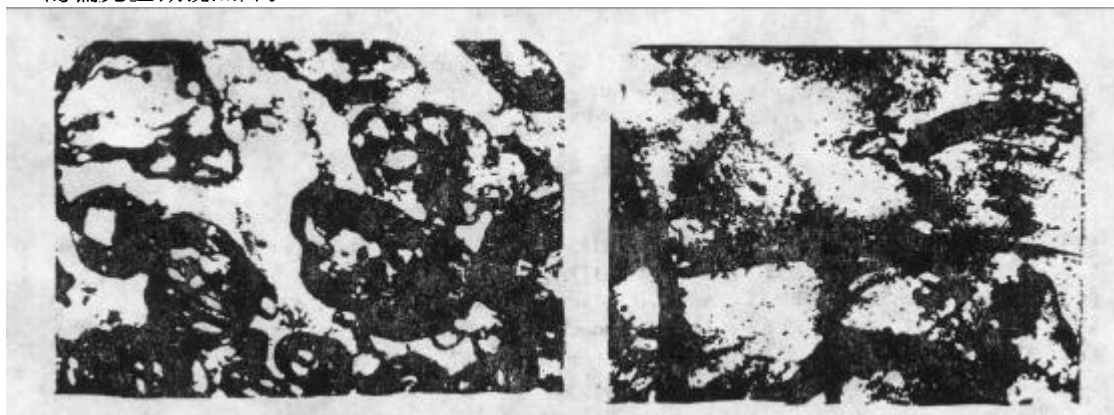
表 3 嵌段共聚酯的物理性能

编号	PSF/ PSF + HQ (%)	介晶单元 用量 ^(a) (%)	T _g (°C)	T _f (T _m ^(c)) (°C)	T _i (°C)	T _d (°C)	搅动 乳光	熔体 双折射
A ₁	90	2.3	170	210	—		无	无
A ₂	80	5.0	185	190(215)	—		无	无
A ₃	70	8.3	193	210(225)	280		弱	有
A ₄	60	12.3	190	240(250)	340		弱	有
A ₅	50	17.4	185(187 ^(b))	270	380	>470	较强	有
A ₆	40	24.0	190	320	>390	>460	弱	有
A ₈	20	45.7	200	>390	—		较强	有
B ₀	100	0	192	220	—		无	无
B ₁	90	1.2	195	210(222)	—		无	无
B ₂	80	2.6	185	200(205)	—		无	无
B ₃	70	4.4	190	210	—		无	无
B ₄	60	6.7	190	230	—		无	无
B ₅	50	9.9	180	250	>390		弱	有
B ₆	40	14.0	190	280	>390	>470	弱	有
B ₇	30	20.1	200	330	>390		弱	有

(a) 指 HQ 占 HQ 和 PSF 的 mol% (其中 PSF 按 BPA 或 BPS 单元计), 为 HQ 分数/(2 × PSF 分数 × $M_{\text{PSF}}/442$ + HQ 分数); (b) 指粘弹谱测定数据; (c) T_m 为 DSC 测定的熔点。

的最小用量为 30mol%, 而以 PSF 分子量为 2.05×10^3 的共聚酯出现液晶性所需介晶单元最小用量则为 50mol%, 若其中 PSF 按 BPA 或 BPS 残基单元计算, 则对于两种分子量的 PSF 合成的共聚酯, 出现液晶性所需介晶单元的最低用量分别为 8.3 和 9.9mol%。

图 1 和图 2 是 A、B 系列中出现液晶性所用介晶单元最少配方的共聚酯 (A₃ 及 B₅) 的偏光显微镜照片。

图 1 A₃($\times = 0.3$) 在 260℃ 拍摄的偏光显微镜照片 ($\times 100$)图 2 B₅($\times = 0.5$) 在 300℃ 拍摄的偏光显微镜照片 ($\times 100$)

X-光实验进一步证实了共聚酯的液晶性。图 3 和图 4 分别是 A₃ 及 B₅ 的 X-光衍

射图. 图中(a)为室温的X-光衍射图, (b)为高温熔融淬火后的X-光衍射图. A_3 及 B_3 在室温为程度不同的结晶样品, 由于 B_3 结晶程度低而在DSC的测定中未能测到 T_m 值(见表3). 加热熔融后, X-光谱图呈弥散峰, 峰包中心位置约在 $2\theta = 20^\circ$ 左右, 与一般向列型液晶的链间堆积给出的衍射峰相当^[6]. 由于熔体为非结晶结构, 因此, 在偏光显微镜下观察到的双折射现象, 是由样品的液晶性所致.

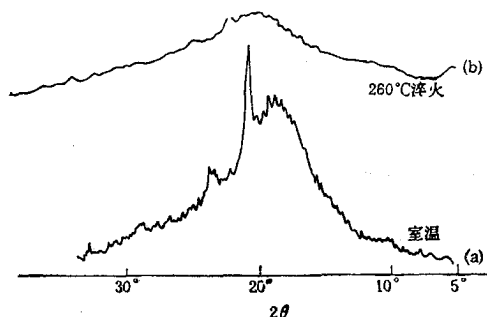


图3 A_3 ($X = 0.3$) 在室温和高温淬火后的X-光衍射图

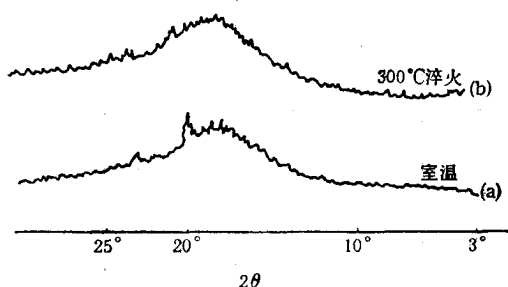


图4 B_3 ($X = 0.5$) 在室温和高温淬火后的X-光衍射图

图5是A、B系列共聚酯的转变温度(T_g 、 T_f)对组分(X)的关系图. T_f 的变化呈现低共熔规律, T_g 在 $X = 0.6$ 以前基本上为常数, 与无介晶单元的共聚酯的 T_g 值相当, 对这一现象的进一步研究正在进行中.

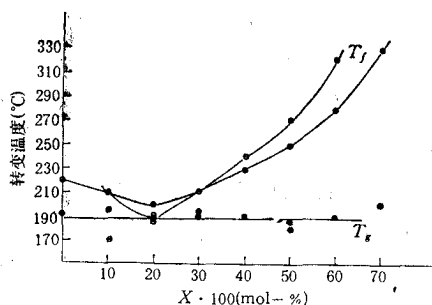


图5 共聚酯的转变温度(T_g 、 T_f)与组分(X)的关系
 $\ominus$ $MW(PSF) = 1.05 \times 10^3$; $\oplus$ $MW(PSF) = 2.05 \times 10^3$

参 考 文 献

- [1] 张鸿志, 塑料, 1987, (1), 19.
- [2] Lenz R. W., Jin, J. I., *Macromol.*, 1981, 14, 1405.
- [3] 丁有骏、王锡烈, 高等学校化学学报, 1985, 6(2), 177.
- [4] Subramanyam, R. and Pinkus, A. G., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1985, A22(1), 23-31.
- [5] Keller, T. M., Price, T. R., *Polym. Commun.*, 1984, 25, 42.
- [6] Zhang Hongzhi, Ning Xin, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1987, 4(3), 248.

SYNTHESES AND LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF POLY (POLYSULFONE-B-1,4-PHENYLENE TEREPHTHALATE)

ZHANG Zhibin* and ZHANG Hongzhi

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing*)

ABSTRACT

A series of block copolyesters based on terephthaloyl chloride, hydroquinone and hydroxy terminated telechelic polysulfone were synthesized. The copolyesters showed composition-dependent liquid crystalline properties within a wide temperature range. The mesomorphic properties were examined by visual observation of stir-opalescence, birefringence and X-ray diffraction. The minimum mole fraction of mesogenic units needed for appearance of melt anisotropy is not higher than 0.10. The glass transition temperature of the copolyesters are close to that of polymers merely of spacers.

Key words Poly (polysulfone-b-1,4-phenylene terephthalate), Liquid crystalline copolyester, Block aromatic copolyester

* Present address: Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu.