

硬段含介晶的多嵌段共聚物的合成和研究*

吴美琰 张林 凌毅
(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

通过对-乙酰氧基苯甲酸或对-乙酰胺基苯甲酸和聚酯-聚醚多嵌段共聚物的硬段 PET 进行酸解反应,和随后的乙酰氧基或乙酰胺基,和羧基间的缩聚反应,分别合成了硬段含介晶的共聚酯-聚醚多嵌段共聚物和聚酯酰胺-聚醚多嵌段共聚物,研究了它们的热致液晶行为。

关键词 热致液晶共聚物、多嵌段共聚物、液晶、聚酯-聚醚

在主链型热致液晶聚合物中,较短的柔性链节常被当作柔性间距 (Flexible Spacer) 将液晶单元隔开,以降低链的刚性,降低由固相转变为液晶相的转变温度。有关这类共聚物的研究报道已有很多^[1-3]。本文研究以较长的柔性链,即分子量为 1000—2000 的聚醚为软链段,以含有介晶单元 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ (PHB) 或 $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ (PAB) 的共聚酯或聚酯酰胺为硬链段,组成热致液晶多嵌段共聚物。研究其合成和软段结构及分子量对热致液晶性的影响。

在这类多嵌段共聚物中,软链段的含量高于硬段,成为连续相,含介晶的硬段为分散相,分散在软段介质之中,在室温下起物理交联作用。因此可以设想,这类多嵌段共聚物可能是具有特殊热致液晶行为的热塑弹性体。

实 验 部 分

1. 对-乙酰氧基苯甲酸的合成

对-乙酰氧基苯甲酸参照文献[4]的方法合成。氯仿重结晶,熔点 189—191℃。

2. 对-乙酰胺基苯甲酸的合成

用 Schotten Bauman 方法制备,此法较快速简便。反应在分液漏斗中进行。将 1mol 对-氨基苯甲酸溶于 250ml NaOH 水溶液 (对-氨基苯甲酸:NaOH(mol 比)=1:1)。漏斗处用冷水淋洗冷却。加入 110 克醋酸酐后,迅速剧烈振摇。反应几乎在瞬间完成。生成的白色固体,以蒸馏水洗至中性,二甲基甲酰胺重结晶。熔点 255℃,得率 65%,元素分析(%): C 60.7, N 7.82, H 5.11[(理论值%:C60.4,N 7.82, H5.03)]。

3. DSC 分析

在 Mettler TA 2000 仪器上测定。样品测试前,先在熔点以下 20℃,氮气保护下退火 30 分钟,并慢慢冷却,升温速度 10℃/min。

4. $[\eta]$ 测定

* 本工作得到国家自然科学基金的资助,1987年4月6日收到。

以间甲酚为溶剂, 在 30℃ 下测定。

5. 聚合方法

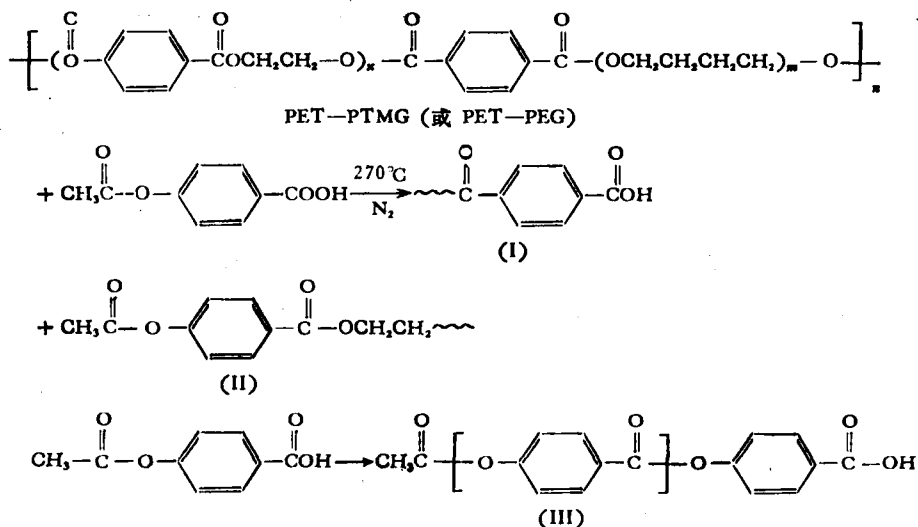
将聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物 (PET-PTMG) 或聚对苯二甲酸-聚乙二醇醚多嵌段共聚物 (PET-PEG) 和计算量的对-乙酰氧基苯甲酸, 置于三口烧瓶, 经三次抽真空和充氮处理后, 在 100℃、0.1 torr 减压下脱水 30min, 然后在 270℃, 氮气下熔融搅拌 1 小时, 再在此温度抽真空, 在 0.1 torr 进行缩聚反应 2 小时, 得到硬段含 PHB 的共聚酯-聚醚多嵌段共聚物。

结果与讨论

Jackson 等曾以对-乙酰氧基苯甲酸或对-乙酰胺基苯甲酸和对苯二甲酸乙二酯 (PET) 进行酸解和缩聚反应, 在 PET 主链中引入介晶单元, 制得热致液晶共聚酯, 并制成高强度、高模量的纤维^[5-6]。本文通过类似反应在以 PET 为硬链段, 聚四亚甲基醚 (PTMG) 或聚乙二醇醚 (PEG) 为软链段的聚酯-聚醚多嵌段共聚物的硬段 PET 中, 引入介晶单元, 制备了热致液晶共聚酯-聚醚多嵌段共聚物和聚酯酰胺-聚醚多嵌段共聚物。反应分两步进行:

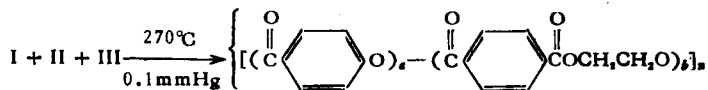
1. 酸解反应

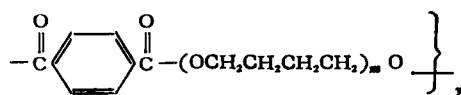
对-乙酰氧基苯甲酸和聚酯-聚醚多嵌段共聚物进行酸解反应生成羧基断端 (I), 和乙酰氧基断端 (II)。对-乙酰氧基苯甲酸如部分自聚, 也将生成带有羧端基和乙酰氧基端基的低聚体 (III)。



2. 缩聚反应

以上反应生成的 I、II、III, 通过羧基和乙酰氧基间的缩聚反应, 释出 CH_3COOH , 得到硬段含 PHB 的共聚酯-聚醚多嵌段共聚物 [(PHB-PET)-PTMG]:





(PHB-PET)-PTMG 多嵌段共聚物

产物溶于 CHCl_3 , 未发现有不溶于氯仿的 PHB 均聚物。 $^1\text{H-NMR}$ 谱表明, 在 δ 7.35ppm 和 8.3 ppm 有酚酯邻位和间位的质子峰, 证明分子链中存在 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ 结构。由 DSC 测定硬段熔点, 表明随 PHB 的引入量增加, 硬段熔点下降 (见表 1), 也证明 PHB 和 PET 硬段发生了无规共聚反应。

表 1 含介晶的多嵌段共聚物的组成和性能

样品 No.	PET 硬段		软段		介晶单元* (mol %)	[η] (dl/g)	T_m^{**} (°C)	T_i (°C)
	(Wt%)	聚合度 ⁿ	结构	分子量				
4-11	21	1.6	PEG	1000	PHB 30	0.61	95	无双折射
4-16	21	1.6	PTMG	1000	30	0.65	107	250
6-18	21	1.6	PTMG	1000	60	0.66	104	287
5-1	21	3	PTMG	2000	30	0.76	140	无双折射
5-3	35	6	PTMG	2000	30	0.71	175	230
5-4	35	6	PTMG	2000	40	0.80	163	240
5-8	35	6	PTMG	2000	60	0.79	145	280
4-12	28	3	PEG	1000	40	0.63	143	237
A-2	21	1.6	PTMG	1000	PAB 30	0.6	110	双折射弱
A-4	21	1.6	PTMG	1000	{ PAB 20 PHB 20	0.5	126	264

* 以 PET 的 mol% 计算; ** DSC 测定。

如果以对-乙酰胺基苯甲酸代替对-乙酰氧基苯甲酸, 按上述反应, 就可得到硬段含 PAB 介晶的聚酯酰胺-聚醚多嵌段共聚物。产物由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的 143.1 ppm 特征峰证明, 对-氨基苯甲酸和 PET 的对苯二甲酰基相连, 证明 PAB 介晶单元进入 PET 硬段。

表 1 结果表明, 软段的结构和分子量对多嵌段共聚物的热致液晶稳定性有很大影响。当软段 PTMG 以 PEG 代替 (比较表 1 No. 4-11 和 4-16), 多嵌段共聚物的热致液晶现象消失。当软段 PTMG 的分子量从 1000 增至 2000 (比较表 1 No. 6-18 和 5-1), 同样也失去热致液晶性。软段分子量增加, 液晶稳定性下降, 符合一般热致液晶共聚物的规律, 所不同的是热致液晶多嵌段共聚物的硬段聚合度可任意改变。我们发现, 只要在增加软段分子量的同时, 相应增加硬段的聚合度, 就可使之重新获得热致液晶性 (比较 No. 5-1 和 No. 5-3)。以 PEG 为软段, 不显示热致液晶性的多嵌段共聚物 (No. 4-11), 在增加硬段聚合度后, 也获得同样效果, No. 4-12 即是这样的例子。

表 1 结果还表明, 随着 PHB 含量增加, 熔点 T_m 下降, 而清亮点 T_i 增高。至于含 PAB 介晶单元的多嵌段共聚物, 其熔体在偏光显微镜下只显示弱的双折射。

热致液晶多嵌段共聚物熔体的液晶织态, 可在带热台的偏光显微镜下, 清楚地观察到 (图 1)。特别有意思的是, 可在硬段含量较低的样品 (No. 6-16) 中, 观察到介晶分子的流动取向过程。在熔点 (T_m 110°C) 过后 4°C, 介晶微区的取向就已形成 (图 2), 并且在较宽的温度区间内 (直至 190°C), 取向不会消失。众所周知, 热致液晶 PHB-PET 无规

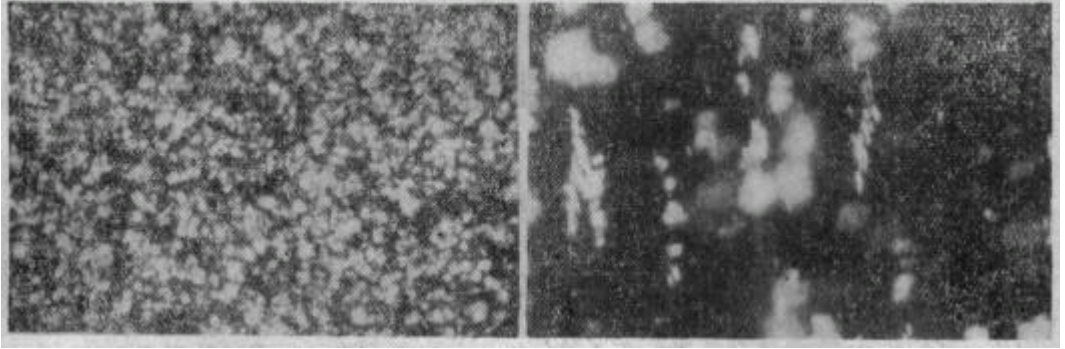


图1 样品 No. 6—18 织态的偏光显微镜图
110°C (T_m 107°C)×300

图2 偏光显微镜下介晶微区的取向
样品 No. 6—16, 114°C 时的织态(T_m 110°C)×300

共聚酯的高强和高模性能,正是由液晶分子的取向所贡献的,然而却未能在偏光显微镜下直接观察到这种取向过程。显然,在热致液晶多嵌段共聚物中可观察到此现象,可能要归功于多嵌段共聚物的硬段 PHB-PET 较短,并且是分散在软段介质之中。软段介质可能使液晶微区易于形成,取向易于发展。

致谢 参加合成工作的还有曲欣同志。

参 考 文 献

- [1] Antoun, S., Lenz, R. W., Lin, J.-I., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 1091.
- [2] Calli, G., Chiellini, E., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2693.
- [3] Aquilera, C., Bernal, L., *Polymer Bulletin*, 1984, 12, 383.
- [4] Tsay, J., Volksen, W., Economy, J., *ACS Polymer Preprints*, 1984, 23(1), 266.
- [5] Jackson, W. J., Fuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 2043.
- [6] Jackson, W. J., Fuhfuss, H. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 1685.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MULTIBLOCK COPOLYMERS WITH MESOGENIC UNITS IN THE HARD SEGMENTS

WU Meiyan, ZHANG Dong and LING Yi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The copolyester-polyether (or polyesteramide-polyether) multiblock copolymers with mesogenic units in the hard segments were synthesized by the acidolysis of a polyesterpolyether multiblock copolymer with p-acetoxybenzoic acid (or p-acetamidobenzoic acid) followed by polycondensation reaction through the acetoxy (or acetamido) and carboxyl groups. The optically anisotropic textures of these multiblock copolymers in the melt have been studied.

Key words Thermotropic copolymer, Multiblock copolymer, Liquid crystalline, Polyester-polyether