

含聚碳酸酯、4-羟基苯甲酸、己二醇和 1,4-苯二甲酸结构的嵌段共聚物的合成与表征*

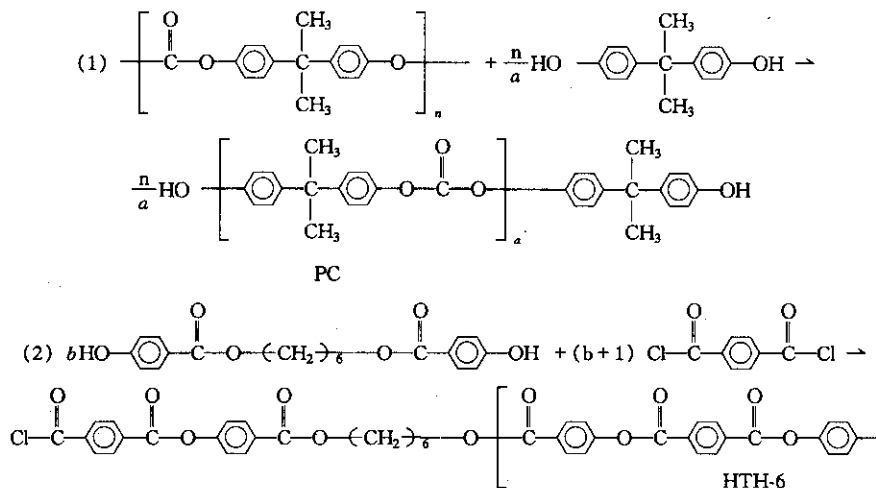
张海良 肖 军 范 忠 王霞瑜

(湘潭大学高分子科学与工程系 湘潭 411105)

摘 要 以端酰氯基团的热致液晶共聚酯 HTH-6 和端酚羟基的聚碳酸酯(PC)齐聚物为原料,通过溶液缩聚法制备了含 PC 和 HTH-6 的嵌段共聚物,并用 IR、POM、DSC、WAXD 等手段对共聚物结构、热行为和结晶行为进行了表征。DSC 和 POM 结果证明这些嵌段共聚物都属向列型热致性液晶。在 280℃ 以下的温度范围内无相分离,而在较高温度(>280℃)为两相结构。共聚物的结晶结构与 HTH-6 相同,结晶度随 HTH-6 含量增加而增加,结晶速度也受到 PC 含量的影响。

关键词 嵌段共聚物,热致性液晶,聚碳酸酯,向列相

热致性液晶聚合物(TLCP)和热塑性聚合物(TP)共混以形成原位复合材料是近十几年来在学术界和工业界都引人瞩目的课题之一,已研究过的体系有三十多种^[1,2],然而,迄今为止,还没有一个这样的共混体系商品化,主要原因是两相的界面粘接性差、TLCP 在基体中成纤性差,力学性能的改进受到限制。为增加两相的相容性,加入增容剂在近几年的研究中显示出了较大的优越性。文献^[8]中选用不同长度的 PET-液晶中介基元的嵌段共聚物作为 PET-PHB/PET 共混体系的增容剂,发现其相容性和力学性能都有较大的改进。PC-TLCP 原位复合材料的研究具有重要的意义,前人已作了大量的研究工作,大部分 PC-TLCP 共混体系为部分相容体系^[4,5]。本文按下列步骤合成出 PC/HTH-6 有规嵌段共聚物:



测定. IR 用 Perkin Elmer 1710 型傅里叶变换红外光谱仪, 涂膜法和 HBr 压片法测定. DSC 用 Perkin Elmer DSC-7 型热分析仪, In 校正温度和热焓, 在 N_2 气保护下, $20^{\circ}C/min \cdot L$, 降温下测定. POM 用 Olympus BH-2 型偏光显微镜(配 Mettler FP82 热台)观察并拍照. WAXD Rigaku D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪, Cu K α 辐射, 测定角度 $40 \sim 5^{\circ}$.

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物的合成

在嵌段共聚物的合成时, 我们曾采用一次投料的办法, 即将 PC(a) 齐聚物和 BHBH、TPC 一次投入反应釜中反应, 这一方法反应时间较短, 但由于反应一开始 PC(a) 齐聚物的端羟基和 BHBH 的羟基与酰氯基团的竞争反应, 随着反应的进行 HTH-6 链段的长度的分布比分步投料的方法所得聚合物的要宽得多. 测试结果表明一步投料法所得共聚物在 DSC 图谱上的 $220^{\circ}C$ 左右看到一个很宽的熔融峰, 且峰面积很小, 而二步投料法在 $240^{\circ}C$ 左右出现一个尖的熔融峰, 热焓也较大. 这一熔融峰为 HTH-6 结晶熔融峰. 本文采用二步投料法制备嵌段共聚物, 其组成如表 1.

Table 1 Composition of block copolymer

Sample	Xn of oligomer (calcd)		Content in copolymer(W%)		
	PC	HTH-6	PC	Link	HTH-6
B1	$a = 5$	$b = 10$	15.6	16.9	67.5
B2	$a = 15$	$b = 10$	39.3	12.2	48.5
B3	$a = 5$	$b = 6$	22.3	24.1	53.6
B4	$a = 15$	$b = 6$	50.1	15.5	34.4

2.2 聚合物的表征

2.2.1 共聚物的结构 用 PC 的良溶剂二氯甲烷对共聚物样品进行抽提, 实验表明所有共聚物样品重量损失均小于 1%, 抽提液加入大量甲醇也无 PC 沉淀出来, 而将抽提后的样品(B2)、PC(15)粉末样品及 HTH-6(10)的 TCE 溶液涂膜样品进行 IR 测试, 结果见图 1. 从图我们可以看出 PC(15)在 $3450cm^{-1}$ 处较明显的存在端酚羟基吸收峰. HTH-6(10)在 $1778cm^{-1}$ 处存在酰氯基的 $-C=O$ 伸缩振动吸收峰, 而无端酚羟基吸收峰, 两者反应后的产物 $3450cm^{-1}$ 处的酚羟基吸收峰基本消失, 说明 PC(15)的端酚羟基基本上与 HTH-6(10)的端酰氯基反应完全, 且共聚物中同时存在 $1776cm^{-1}$ 的 PC 中酯基特征吸收峰和 $1738cm^{-1}$ 、 $1710cm^{-1}$ 液晶聚酯 HTH-6 中酯基的特征吸收峰, 说明共聚物分子链是由 PC 链段和 HTH-6 链段所组成. 表 2 是 PC(a) 齐

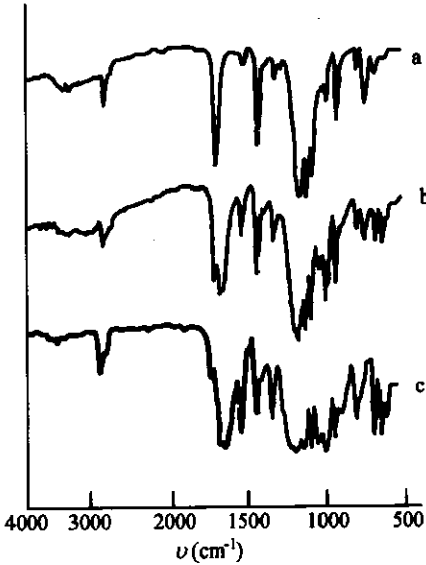


Fig. 1 IR spectra of polymer
a. PC(15); b. B2 c. HTH-6(10)

聚物和共聚物的特性粘度 $[\eta]$ 数据,从表 2 数据可以看出四个共聚物的特性粘度都远大于 PC(a) 齐聚物的特性粘度.表明 PC 和 HTH-6 连接成嵌段共聚物.

Table 2 Inherent Viscosity of polymer

Sample	PC(5)	PC(15)	B1	B2	B3	B4
$[\eta](\text{dl/g})$	<0.1	0.13	0.35	0.38	0.32	0.31

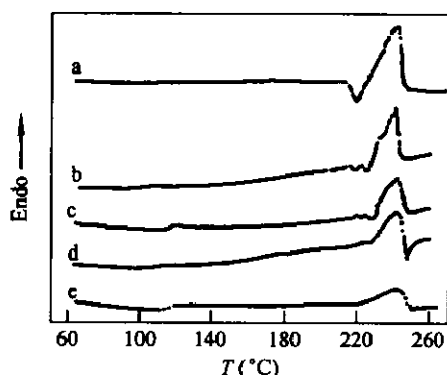


Fig.2 The second heating DSC curves of HTH-6 and four block copolymers

a. HTH-6; b. B1; c. B2; d. B3; e. B4

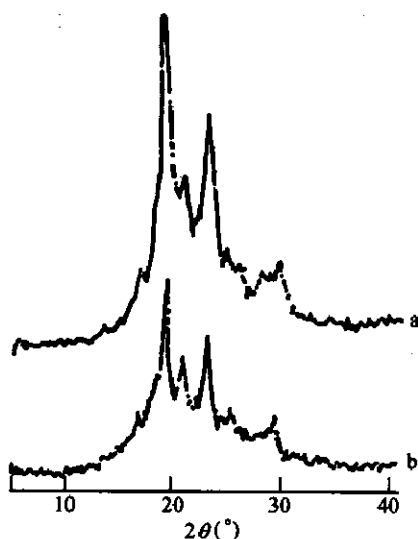


Fig.3 WAXD curves of HTH-6(a) and B2(b)

2.2.2 嵌段共聚物的液晶性和相分离 图 2 是 HTH-6 和四个嵌段共聚物经熔融之后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度降温至 50°C , 再升温记录的 DSC 曲线. 四个嵌段共聚物都有一个玻璃化温度和一个熔点. 嵌段共聚物的 T_g 均小于相应齐聚物的 T_g , 说明在无定形区 PC 和 HTH-6 有较好的相容性, 但由于 HTH-6 的 T_g 值无文献值也没有测出. 故无法用 T_g 值的变化情况说明无定形区 PC 和 HTH-6 是否完全相容. 嵌段共聚物的熔点仍约等于 HTH-6 的熔点, 而清亮点没能用 DSC 测出.

将嵌段共聚物的粉末样品置于带热台的偏光显微镜的载物片上, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温, 所有嵌段共聚物均在 240°C 左右熔化, 表现出液晶向列相典型的丝状结构. $240^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 结构基本不变, 只是丝状条带越来越粗, 向列态结构更加明显, 整个视野均匀一致, 看不出明显的宏观相分离. 温度进一步升高 ($>280^\circ\text{C}$) 以后, 视野内开始有暗区, 但暗区内仍存在亮的丝状结构. 随着温度的进一步提高或在高温下处理的时间延长, 暗区透过光强减弱而亮区透过光强增加, 这种现象一直保持到 300°C 以上, 说明在 300°C 下没有转变为各向同性液体, 而是出现了 HTH-6 相和 PC 相的部分相分离.

2.2.3 嵌段共聚物的结晶行为 图 3 是 HTH-6 和 B2 粉末样品于 260°C 下熔融 2 分钟后自然冷却所得样品的 X 射线衍射图谱, 可以看出嵌段共聚物的 X 射线衍射峰和 HTH-6 样品的 X 射线衍射峰基本一致, 说明嵌段共聚物中 PC 链段对 HTH-6 的结晶结构没有明显的影响. 共聚物中的 HTH-6 晶相与纯 HTH-6 晶相仍属同一晶系.

表 3 是聚合物样品在 260°C 下处理 3min 后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温所得的数据. 从表可以看出嵌段共聚物的结晶热焓随嵌段共聚物中 HTH-6 含量的增加而增加, 折算成每

克 HTH-6 的热焓则基本接近纯 HTH-6 的冷结晶热焓. 表明共聚物的冷结晶热焓来源于嵌段共聚物中 HTH-6 的结晶. 从冷结晶温度数据可以看出嵌段共聚物的嵌段长度和组成对共聚物结晶速度的影响. HTH-6 平均嵌段长度增加, 结晶速度增加. 如 B1 的 $T_c > B3$ 的 T_c , B2 的 $T_c > B4$ 的 T_c , 而 HTH-6 平均嵌段长度一定时, 嵌段共聚物中 PC 的含量增加, 结晶速度降低. 如 B1 的 $T_c > B2$ 的 T_c , B3 的 $T_c > B4$ 的 T_c . 另外, PC 含量的增加也使 HTH-6 的结晶能力稍有下降, 如 B₂ 的 ΔH_c (J/gHTH-6) $<$ B1 的 ΔH_c (J/gHTH-6). B3 和 B4 也有同样的结果.

Table 3 Data taken from the cooling DSC curves of polymers

Sample	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_c (J/gHTH-6)
HTH-6	199.5	24.5	24.5
B1	199.3	16.7	24.7
B2	198.0	11.3	23.3
B3	193.6	13.3	24.8
B4	189.3	7.8	22.7

REFERENCES

- 1 Heino M T, Seppala J V. J Appl Polym Sci, 1993, 48:1677~1687
- 2 Dutta D, Fruitwala H, Kohli A, et al. Polym Eng Sci, 1990, 30(17):1005~1018
- 3 Yan Qing, He Jiasang. Polym Bulltin, 1995, 34:441~447
- 4 Porter R S, Jonza J M, et al. Polym Eng Sci, 1989, 29(1):55~62
- 5 Kyu T, Zhuang Ping. Polym Commun, 1988, 29(4):99~102
- 6 Bilibin A Yu, Ten' Kovtsov A V, Piraner O W, et al. Polym Sci USSR, 1984, 26(12):2882~2890
- 7 Zhang Hailiang(张海良), Tan Songting(谭松庭), Wang Xiayu (王霞瑜), et al. Chem J Chin Univ, in press

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BLOCK COPOLYMERS WITH POLYCARBONATE, 4-HYDROXYBENZOIC ACID, 1,6-HEXANEDIAL AND TEREPHTHALIC ACID

ZHANG Hailiang, XIAO Jun, FAN Zhong, WANG Xiayu

(Department of Polymer Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Block copolymers containing different compositions of terephthaloyl bis(4-oxybenzoyl) (triad) mesogen and polycarbonate (PC) units were synthesized by polycondensation of two oligomers. The structure thermal properties and crystallization behaviour of the block copolymers were investigated by IR, POM, DSC, WAXD. Thermotropic liquid crystalline nematic phase of these block copolymers were identified by DSC and POM with a hot stage. It is shown that for the copolymers no phase separation at lower temperature and biphasic behaviour above 280°C is observed. The copolymers are crystalline polymers similar to HTH-6. The crystallinity measured by DSC decreases with decreasing HTH-6 content. The rate of crystallization is affected by PC content.

Key words Block copolymers, Thermotropic liquid crystalline, Polycarbonate, Nematic