

嵌有长聚醚软段液晶共聚酯的合成*

张鸿志 刘福荣 阎丰琪 潘景岐

(北京大学化学系,北京,邮政编码: 100871)

摘 要

本文用对苯二甲酰氯、对苯二酚、己二醇及分子量为1000或2000的聚丁二醇醚,经溶液缩聚制备了嵌段聚醚聚酯,其介晶单元含量只为21.2重量%(或37.5mol%)即可在宽的温度范围内呈现明显的液晶性。¹H-NMR谱表明,产物的聚酯段呈嵌段微观序列分布。

关键词 嵌段聚醚聚酯、液晶共聚酯、微观序列分布

在聚合物的硬链中嵌入聚醚软段,可得性能良好的弹性体,如嵌段聚醚聚酯及嵌段聚醚聚氨酯等已为人们所熟知。但在液晶聚酯链中嵌入聚醚,常难保持其液晶性,如Lenz^[1]指出只有嵌入聚合度小于10的聚乙二醇醚软段时,液晶共聚酯才呈现液晶性。嵌入聚丙烯二醇醚时也有类似的规律性^[2]。

在以前工作^[3]中我们曾指出共聚酯(包括嵌入长硬非介晶段如聚砜的共聚酯)的液晶性是与介晶单元的平均序列长度与含量有关,介晶单元含量在10—20mol%时,即可呈现液晶性。但在Lenz等人工作中,介晶单元含量已高达50mol%,嵌有长的聚醚段的共聚酯不呈液晶性。我们注意到Lenz等人是以双(4-甲酰苯基)对苯二甲酸酯的基元为介晶单元,以交替的形式与聚醚段键合。如采用无规共缩聚的办法,加长共聚酯中介晶段的序列长度,其呈现液晶性所需的介晶单元含量有可能会降低,亦即在即使嵌有较长聚醚软段的情况,共聚酯仍有可能呈现液晶性。

实 验 部 分

原料: 对苯二酚(HQ)用水重结晶,熔点170—171℃;己二醇(HD)以丙酮溶解,在石油醚中沉淀,熔点42—43℃;对苯二甲酰氯(TPC,上海试剂三厂),加过量二氯亚砷及少许二甲基甲酰胺于60—70℃回流14h,赶去过量的二氯亚砷,于60—90℃馏程的石油醚中重结晶两次,熔点81—84℃;聚丁二醇醚(PTMG)按文献[4]合成,分子量(\bar{M}_n)分别为1173及1951两种。

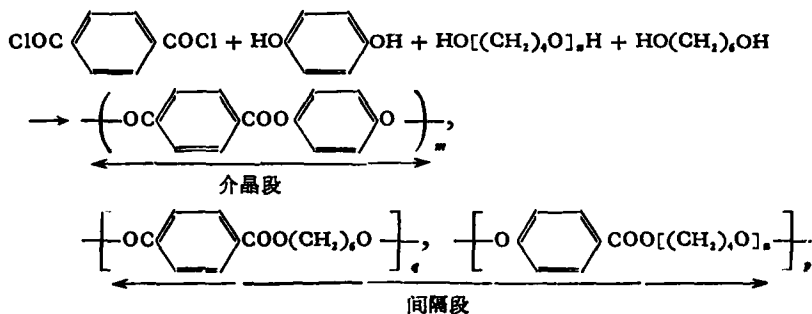
聚合物制备: 以HD₉为例,将16mmol TPC溶于20ml二氯乙烷中,通氮,加1mmol PTMG,15 ml吡啶,1滴亚磷酸三苯酯及8mg硫化二丙酸月桂酯(DLTP),于60℃搅拌2h,加6mmol HQ及9mmol HD,继续反应1h,室温搅拌15h,反应液倾入95%乙醇中沉淀,用乙醇、水、乙醇依次洗涤,真空干燥,得白色粉末。

* 1991年4月30日收到;国家自然科学基金资助项目。

聚合物表征: 特性粘度 $[\eta]$ 是在对氯苯酚 (PCP) 中于 45°C 测定; $^1\text{H-NMR}$ 谱是以 $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ (体积比 1:1) 为溶剂, 在 Varian FT-80A 型核磁共振仪上测得; 偏光显微镜照片是在 X6 型偏光显微镜熔点仪上拍摄; DSC 谱是在 CDR-1 差热分析仪(上海天平仪器厂)上测定, 升温速度为 20°C/min.

数据与讨论

1. 嵌段共聚酯的合成与可溶性



初始时共聚酯是在不加稳定剂情况下按上式于 200°C 熔融缩聚制备的, 尽管产物的 $[\eta]$ 可达 0.5—0.6, 熔体也呈明显的液晶性, 但在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中与酯相联的 CH_2 ($\delta \text{COOCH}_2\text{C}$ 4.53 ppm) 的峰面积大于与醚键相联的 CH_2 ($\delta \text{OCH}_2\text{C}$ 3.65 ppm) 峰面积. 这一反常现象是由于反应体系呈酸性又经 200°C 高温反应, 醚键断裂所致. 加入亚磷酸三苯酯及 DLTP 稳定剂后制得的 HQ6, 其 NMR 谱所示的酯与醚键旁的 CH_2 比大体与投料比符合 (图 1).

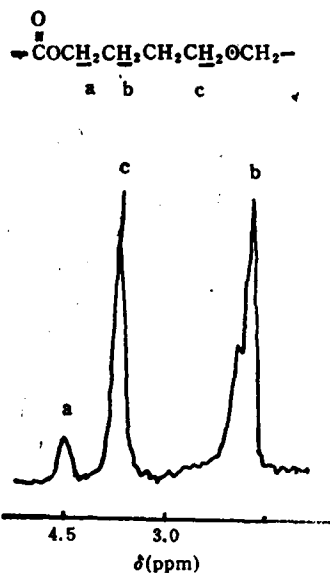


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of HQ₆.

纯化后共聚酯的 DSC 谱图表明在 175°C 以上时开始分解. 因之, 对流动温度 (T_f) 高的样品, 是先将偏光显微镜加热台调到所需温度, 再将样品放上, 于 3—5min 内观测 T_f 及熔体的双折射现象. 由表 2 可见 HQ6 样

在其余熔融缩聚试验中, 尽管加有稳定剂, 仍不能完全排除醚键断裂. 在以后的制备试验中改用 60°C 溶液缩聚的较温和的反应条件, 结果列为表 1. 产物的 NMR 图谱表明无明显醚键断裂现象. 共聚酯可溶于三氟乙酸-氯仿溶剂中, 加有 HD 的共聚酯, 其可溶性明显改善.

应当指出在文献 [6] 中曾有以酯交换法用对羟基苯甲酸与含 PTMG 的嵌段聚醚聚酯制成共聚酯并对其液晶性进行了研究的报道. 制备是经 270°C 高温缩聚, 且未加稳定剂. 文中未提及醚键断裂的现象. 由于该文未给出 NMR 谱图, 特别是未给出约为 4.5ppm 及 3.6ppm 的峰面积, 因之不好对其是否有醚键断裂现象加以判断.

2. 共聚酯的液晶性质

Tab. 1 Solubility of copolyester(+soluble; -insoluble)

No	Feed ratio (mol)				[η] dl/g	Solubility			
	TC:	HQ:	HD:	PTMG*		TCE/PCP*	PCP	TFA/CHCl ₃ *	TFA
HQ ₂	7	6	0	1	—	—	—	+	—
HD ₁₂	21	8	12	1	0.14	+	+	+	—
HD ₃	16	6	9	1	0.19	+	+	+	—
HD ₆	11	4	6	1	0.29	+	+	+	—
HD ₃ '	16	6	9	(1)	0.12	+	+	+	—
HD ₆ '	11	4	6	(1)	0.06	+	+	+	—

TCE-tetrachoroethane; TFA-trifluoroacetic acid; *1:1, by volume; *MW of PTMG was 1173 and for those in parenthesis was 1951;^bprepared by melt polycondensation in the presence of stabilizer⁽¹⁾

品的 T_f 过高。引入 HD 可明显降低 T_f 值, HD 的加入量是参考前工作⁽⁵⁾使 HQ:HD 的 mol 比为 2:3, 以确保聚酯段的液晶性。引入 PTMG 可使 T_f 由 330°C 降到 100°C 左右。用分子量为 1173 或 1951 的 PTMG 均制得了具有液晶性的共聚酯(见图 2), 如采用分子量为 1951 的 PTMG 制得的共聚酯 HD₆', 其介晶单元含量只为 21.2 重量%, 聚醚-对苯二甲酸酯软段单元含量达 46.0 重量%, 在 125 到 350°C 之间的宽温度范围内熔体呈显光学各向异性。

Tab. 2 Properties of segmented polyether-ester

Copolyester	T_f (°C)	T_i (°C)	Melt anisotropy
HQ ₆	310 ^a	350	yes
HD ₁₂	150	350	yes
HD ₃	125(112,124) ^b	350	yes
HD ₆	170	350	yes
HD ₃ '	100	350	yes
HD ₆ '	125	350	yes

a can be pressed into sheet with hard fluidity; ^b T_f and T_i were observed under polarizing microscope, T_m expressed in parenthesis was determined by DSC

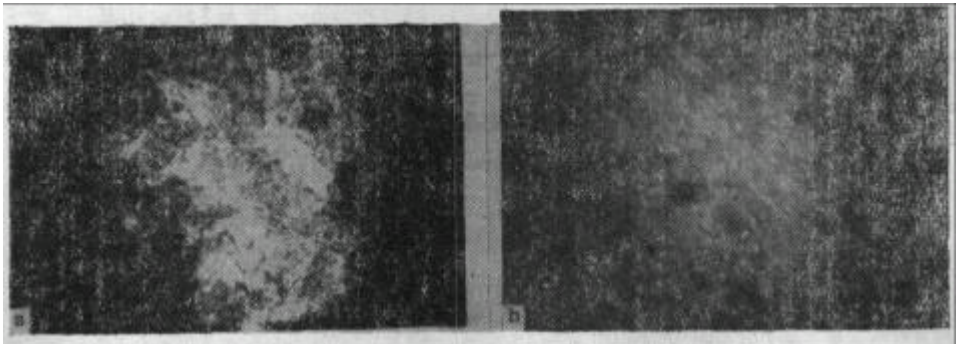


Fig. 2 Photomicrographs of melts (magnification×100)

3. 共聚酯的序列分布

Lenz 等人^(1,2)曾以聚乙二醇醚或聚丙二醇醚(分子量分别小于 500 或 600, 即聚合度不大于 10)与双(4-甲酰氯苯基)对苯二甲酸酯反应, 制得的嵌段聚醚聚酯有液晶性, 但当

聚醚链再增大则失去液晶性。而我们用 PTMG 分子量高达 2000, 聚合度达 27, 且是由 4 个碳原子相连而成的链节单元, 比聚乙二醇醚的链节单元长约一倍, 在介晶单元含量只为 21.2 重量% (37.5mol%) 时即可呈明显的液晶性, 这必与微观结构的序列分布有关。为此我们用 $^1\text{H-NMR}$ 谱对共聚酯链的序列分布进行了研究。在 NMR 谱中与对苯二甲酸相连的脂肪或芳香基团不同而形成三个不同峰(图 3), 由峰面积可计算序列分布^[3](表 3)。



Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HD_6

所得聚醚聚酯的无规度界于 1—0 之间 ($B = 1$, 为无规共聚物; $B < 1$ 为嵌段共聚物), 说明产物不只对聚醚为嵌段聚醚结构, 对对苯二甲酸而言, 也与芳香酚成嵌段型序列分布。其平均序列长度 \bar{L}_{AT} 值都在 2.6 以上, 远高于前文^[3]报道的共聚酯呈现液晶性所必需的 1.5。这是因为醚链过长, 使介晶段所占的重量分数较小, 为呈现液晶性必须加长 \bar{L}_{AT} 的长度。但 \bar{L}_{AT} 值过长(如 $\text{N}_0 \text{HQ}_6$) 会出现熔点过高, 溶解性差等现象。

Tab. 3 Composition and microstructure parameters of copolyesters

No	Content of mesogenic units		Triad fraction			Mean seq. length		Randomness B
	(wt%)	(mol%)	P_{RTR}	P_{RTA}	P_{ATA}	τ_{AT}	τ_{RT}	
HQ ₆	52.5	85.7	0.10	0.39	0.45	3.2	1.8	0.86
HD ₆	29.5	37.5	0.64	0.20	0.16	2.6	7.7	0.51
HD ₁₂	31.0	38.1	0.30	0.39	0.31	2.6	3.2	0.70
HD ₆ '	21.2	37.5	0.19	0.39	0.41	3.1	2.0	0.83
HD ₆ '	25.0	36.4	0.19	0.40	0.41	3.0	1.9	0.85

参 考 文 献

- [1] Lenz, R.W., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1985, 79, 21
- [2] Galli, G., Chiellini, E., Ober, C.K., Lenz, R.W., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2693
- [3] Zhang, H., Ning, X., Wang, P., Zhang, Z., Guan, Z., *ibid.* 1988, 189, 1987
- [4] 张鸿志、董修智、冯新德, 高分子通讯, 1978, 119
- [5] 张鸿志、汪平平, 科学通报, 1987(18), 1396
- [6] 吴美琰、张栋、凌毅, 高分子学报, 1987(5), 352

SYNTHESIS OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS SEGMENTED WITH LONG POLYETHER BLOCKS

ZHANG Hongzhi, LIU Furong, YAN Fengqi, PAN Jingqi

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing, Post code: 100871*)

ABSTRACT

A series of segmented polyether polyesters was prepared by solution polycondensation of terephthalic chloride, hydroquinone, 1,6-hexanediol and polytetramethylene glycol (PTMG). The anisotropy of melts was observed through the polarizing microscope, such as the melt of copolyester based on PTMG of molecular weight of 2,000 with a mesogen content of 21.2 wt-% (37.5 mol-%) showed anisotropy in a wide liquid crystalline temperature range of 65° and beyond 350°C, ¹H-NMR studies revealed that all the products segmented with long polyether blocks have microstructure of polyester block sequence distribution.

Key words Segmented polyether polyester, Liquid crystalline copolyester, Microstructure sequence distribution