

PBT-PHB 热致性液晶共聚酯的合成研究

李小兰 王久芬 黄福生

(中北大学化学工程系,太原 030051)

摘要 以对羟基苯甲酸甲酯和 1,4-丁二醇为原料,在稳定剂、催化剂存在条件下,合成双-对羟基苯甲酸丁二酯(BBHB);以对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇为原料,合成对苯二甲酸二丁二酯(DBT);采用熔融缩聚法由 BBHB 和 DBT 合成含柔性间隔基的液晶共聚酯 PBT-PHB。由正交实验确定最佳反应条件和实验配方。用带有偏光显微镜的熔点仪、傅立叶红外光谱仪分别测定熔点、液晶温度范围和结构,并利用粘度与粘均相对分子质量间的对应关系计算出该液晶共聚酯的粘均相对分子质量。

关键词 热致性液晶共聚酯 熔融酯交换 热稳定剂 合成

液晶是指一些物质的结晶结构受热熔融或被溶剂溶解后,表观上虽然失去物质的刚性,变成了具有流动性的液体,但结构上仍然保持着一维或二维有序排列,从而在物理性质上呈现出各向异性^[1],形成一种兼有晶体和液体性质的过渡状态的物质。若高分子溶液或熔体呈现液晶态,则称为液晶高分子(LCP)。由于液晶高分子既具有高相对分子质量和高分子化合物的特性,又兼有液晶相所特有的分子趋向序和位置序,两者的有机结合赋予液晶高分子独特的性能,如高强度、高模量、很小的线胀系数和优异的光电性质等^[2]。

笔者通过在刚性结构单元中引入柔性间隔基,使高分子链的刚性降低,同时降低了形成液晶的温度,制成的液晶高分子可用于材料改性,满足熔融挤出的加工要求,并在增加材料强度和弹性模量等方面有很高的应用价值。

1 实验部分

1.1 原材料

对羟基苯甲酸甲酯:化学纯,天津市化学试剂一厂;

1,4-丁二醇:化学纯,上海化学试剂公司;

钛酸四丁酯:分析纯,北京长城化学试剂厂;

二月桂酸二正丁基锡:分析纯,北京化学三厂;

三丁胺:分析纯,北京化学试剂公司;

亚磷酸三苯酯:分析纯,上海化学试剂公司;

95%乙醇:化学纯,芳庄第三助剂厂;

四氯乙烷:化学纯,上海化学试剂公司;

对苯二甲酸二甲酯:化学纯,北京化工厂;

苯酚:化学纯,天津市化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

熔点测定仪:X6型,北京光电设备厂;

偏光显微镜(POM):XPO-6型,南京光学仪器厂;

傅立叶红外光谱(FT-IR)测定仪:FTS-25PC型,美国Digitab公司;

乌氏粘度计:BZ19型,天津玻璃仪器厂。

1.3 双-对羟基苯甲酸丁二酯(BBHB)的合成与精制

(1) 合成

按配方在装有搅拌器、温度计(0~300℃)和回流冷凝器的四口烧瓶中加入催化剂、稳定剂、对羟基苯甲酸甲酯和 1,4-丁二醇,总量不超过 130 g。采用加热套加热至 140℃回流 1.5 h,实验过程需严格控制温度和搅拌速度,反应 2 h 后,在 180℃下开始减压蒸馏,并在冷凝器末端安装上尾接管和梨形烧瓶防止甲醇挥发,当收集到与理论量接近的甲醇时停止蒸馏。

(2) 精制

将从四口烧瓶中倒出的反应物冷却至 90℃,加入 95%乙醇进行溶解,以充分溶解未反应的低分子物,再加入 400 mL 的水沉淀出产物、过滤。过滤后的产物再加入乙醇溶解,用水沉淀、过滤,如此反复 4 次,而后在 75℃下进行真空干燥 12 h,得到精制的中间体 BBHB。

1.4 对苯二甲酸二丁二酯(DBT)的合成与精制

将一定量 1,4-丁二醇、对苯二甲酸二甲酯、催化剂和稳定剂加入到四口烧瓶中,将温度控制在 150℃反应 1 h,再将温度控制在 175℃回流反应 3 h 之后开始减压蒸馏,待蒸馏完后将反应物倒出,冷却至 80℃直接加入 500 mL 水洗涤、沉淀、过滤。如此

反复 4 次, 而后在 80℃ 下进行真空干燥 24 h, 得到白色纯净的 DBT。

1.5 PBT-PHB 共聚酯的合成

在合成 PBT-PHB 共聚酯过程中, 使用了两种合成装置: 一种是烧瓶; 另一种是聚合釜。按实验配方加入 BBHB 和 DBT, 待反应物熔化后再进行搅拌, 搅拌速度要适中, 若搅拌太慢, 易导致受热不均而出现烟状物; 若搅拌太快, 则会降低反应程度。同时应将反应温度控制在 220 ~ 240℃、回流反应 4 ~ 5 h。而后进行减压抽滤, 因生成的对羟基苯甲醛为针状易挥发物质, 易附着于瓶壁, 因此控制搅拌速度至关重要。反应完毕后, 将反应物冷却至 90℃ 左右, 把它倒入盛有 95% 乙醇的烧杯中溶解, 用水沉淀、洗涤、过滤, 如此反复 3 ~ 4 次, 将所得产物在 85℃ 下进行干燥。

2 结果与讨论

2.1 BBHB 的合成工艺及表征

(1) BBHB 的合成工艺

采用文献[3]的方法以对羟基苯甲酸和 1,4-丁二醇为原料, 需经乙酸酐封端、酰氯化、酯化、水解 4 步才能制得中间体 BBHB。其反应步骤多、周期长, 且总产率低。谭松庭等^[4]发现添加二月桂酸二丁基锡作为反应催化剂时会增加混合物的粘度, 使分散相的尺寸变小。笔者合成 BBHB 的过程中, 从两个方面进行改进: 其一, 以对羟基苯甲酸甲酯代替对羟基苯甲酸, 以它为原料可简化反应步骤, 缩短反应周期; 其二, 分别以钛酸四丁酯与三丁胺混合物(摩尔比为 1.2 : 1.0) 和三氧化二锡作为催化剂进行对比实验, 通过对不同催化剂制得产品的纯度和产率的比较, 得出用三氧化二锡作催化剂的产品纯度高, 产率比其它催化剂提高了 20%, 因此选用三氧化二锡作催化剂。

加入少量的热稳定剂亚磷酸三苯酯可使 BBHB 的纯度提高, 反应过程平稳, 减少副反应的发生。在制备 BBHB 的过程中真空干燥也起着至关重要的作用, 单体精制后必须至少真空干燥 24 h, 如果不进行真空干燥, 则会使共聚酯的熔点比文献[5, 6]所提供的熔点低, 且熔程大。

(2) BBHB 的 FT-IR 谱图分析

图 1 为 BBHB 的 FT-IR 谱图。由图 1 可看出, 在 1730、1260 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 处有很强的吸收峰, 这是酯基上羰基伸缩振动的特征吸收峰, 在 760、956.6 cm^{-1} 处有很强的吸收峰说明存在 C—H

的面外振动, 1500 cm^{-1} 处的峰是苯环的特征峰, 在 1270 cm^{-1} 和 1240 cm^{-1} 处的吸收峰则说明形成了 C—O 单键, 在 3400 cm^{-1} 处有很强的吸收峰说明有 O—H 的伸缩振动, 存在羟基, 这些都说明 BBHB 的结构与理论结构一致。

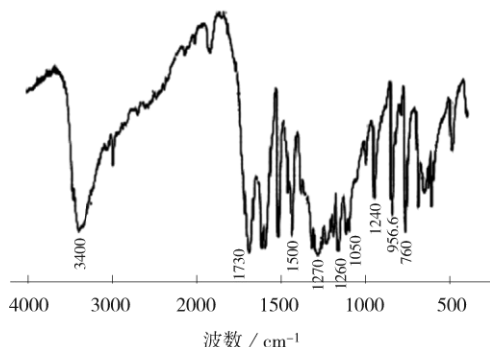


图 1 BBHB 的 FT-IR 谱图

(3) 熔点表征

采用熔点测定仪分别对以二月桂酸二丁基锡与钛酸四丁酯为复合催化剂和以三氧化二锡为催化剂合成的 BBHB 进行测定, 其熔点均为 124.6℃。

2.2 DBT 的合成工艺及表征

(1) DBT 的合成工艺

通过对 DBT 的合成发现用三氧化二锡作为酯交换反应的催化剂时其产率高且产品纯净, 在合成过程中 1,4-丁二醇的量相对较多, 生成的对羟基苯甲醛溶解在 1,4-丁二醇中形成低熔点的混合物, 很容易附着在瓶壁上, 对反应产率和反应程度造成不良的影响。

(2) DBT 的 FT-IR 谱图分析

图 2 为 DBT 的 FT-IR 谱图。由图 2 可明显看出存在酯键上羰基的伸缩振动、苯环及 C—H 面外振动的特征吸收峰, 在 1270 cm^{-1} 和 1193.85 cm^{-1} 处的吸收峰说明形成了 C—O 单键, 在 2900 cm^{-1} 处的峰是 C—H 键伸缩振动吸收峰, 在 3400 cm^{-1} 处也有吸收峰, 证明有 O—H 的伸缩振动, 这说明所合成

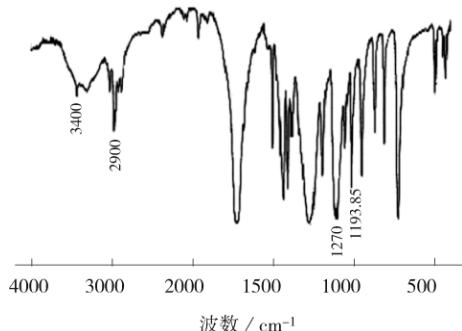


图 2 DBT 的 FT-IR 谱图

的 DBT 结构与理论结构一致。

(3) 熔点表征

采用熔点测定仪对以三氧化二锑为催化剂合成的 DBT 进行测定,其熔点为 132℃。

2.3 PBT-PHB 共聚酯的表征和性能测试

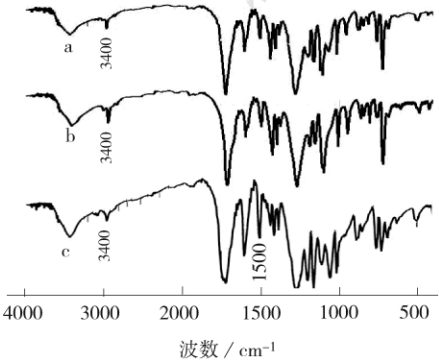
(1) PBT-PHB 共聚酯的合成工艺

采用熔融缩聚法合成 PBT-PHB 共聚酯,从所得的正交实验结果可知,反应温度对 PBT-PHB 共聚酯的特性粘度影响最大,其次与反应单体的物质的量之比有关,再次为反应时间,影响最小的是催化剂用量。由于该共聚酯的特性粘度与其相对分子质量具有一定的对应关系,也就是说各因素对共聚酯特性粘度的影响程度反映了它们对共聚酯相对分子质量或聚合度的影响。

从实验结果可知,反应的最佳温度为 230℃,BBHB:DBT 的最佳物质的量之比为 40:60,催化剂的质量分数为 0.3%,最佳反应时间为 9 h,最佳搅拌的转速为 180 r/min。

(2) PBT-PHB 共聚酯的 FT-IR 谱图分析

图 3 为 3 种 PBT-PHB 共聚酯的 FT-IR 谱图。对比图 3 中的 a、b、c 可以发现酯基、苯环、C—O 单键的吸收峰,其分析理由如上所述,并且在 1 500 cm⁻¹处强度增加,说明苯环增多,由于共聚使得出现的吸收峰互相影响,C—H 键的伸缩振动吸收峰减弱,说明脱去了 1,4-丁二醇而发生了共聚。



a—BBHB 与 DBT 的物质的量之比为 40:60(烧瓶合成);
b—BBHB 与 DBT 的物质的量之比为 40:60(聚合釜合成);
c—BBHB 与 DBT 的物质的量之比为 30:70(聚合釜合成)

图 3 3 种 PBT-PHB 共聚酯的 FT-IR 谱图

通常,其共聚物中出现的特征官能团在 FT-IR 谱图上都能找到与之对应的吸收峰。由图 3 还可看到,在 3 400 cm⁻¹处 a 的 O—H 基吸收峰强度比 b 的要弱,说明采用聚合釜的反应程度比烧瓶合成的反应程度高。由峰的面积可知,苯环的含量增加,这与共聚酯的合成机理相同。

(3) PBT-PHB 共聚酯的相对分子质量

在配方相同的条件下,分别对烧瓶、聚合釜合成的 PBT-PHB 共聚酯进行测试。测试特性粘度时,其溶剂是 1,1,2,2-四氯乙烷-苯酚(质量比为 1:4)和混合溶剂,测定温度为(25±0.1)℃,所用粘度计中毛细管的直径为 0.5~0.6 mm,纯溶剂平均流出时间为 50.1 s。

PBT-PBH 共聚酯的相对分子质量由特性粘度 $[\eta]$ ^[7]求得,计算公式为:

$$[\eta] = KM_n^\alpha$$

式中:K——常数,为 2.10×10⁻² mL/g;

α——常数,为 0.8。

测试结果如表 1 所示。由表 1 可知,聚合釜合成产品的粘均相对分子质量(M_v)比烧瓶合成产品的 M_v 明显增大,这主要是因为烧瓶合成产品在进行减压反应时真空度不能达到太高,并在反应过程中产生的低分子物不能及时排出,使得缩聚反应的聚合度小,而在聚合釜合成中,反应设备的密封性较好,真空度能达到很高,产生的低分子物能得以及时排出,从而提高了聚合度, M_v 提高了 1~2 倍,达到了应用要求。

表 1 烧瓶与聚合釜合成的 PBT-PHB 共聚酯的 M_v 比较

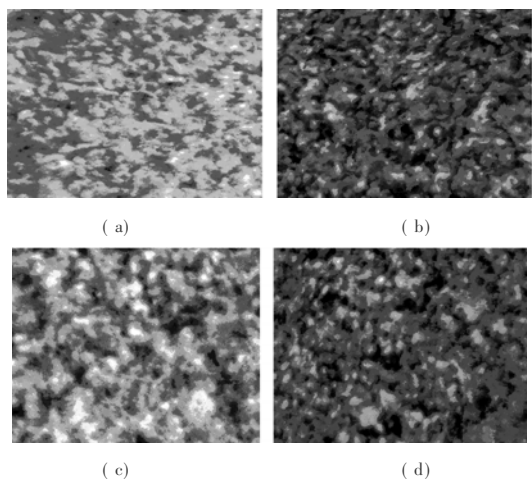
序号	烧瓶合成	聚合釜合成
1	6 360	19 301
2	9 974	20 369
3	11 834	26 351
4	13 732	30 426

(4) PBT-PHB 共聚酯液晶性的测定^[8,9]

液晶具有光学各向异性,而在高分子液晶中较为常规的向列液晶都是单轴液晶,在偏振光的作用下晶体部分为明亮的亮场,而非晶体部分则为暗场,所以在熔点仪升温的过程中,要注意观察亮场和暗场的变化规律。图 4 为典型样品的 POM 照片。从图 4 可以看到液晶的结构,即它们为球状粒子,其液晶性很好,随着温度升高,样品出现分相,球状粒子越来越多,并逐渐长大,其各向异性也越来越大,直至消失。经测试,所合成的 PBT-PHB 共聚酯的液晶范围为 160~270℃。

(5) PBT-PHB 共聚酯的熔点分析

将具有液晶性的 BBHB 和 DBT 共混聚合生成的 PBT-PHB 共聚酯的熔点约 118℃,比 DBT 的熔点(为 144.7℃)低,这说明对 DBT 的改性达到一定的效果。



a—210 °C; b—230 °C; c—250 °C; d—270 °C

图 4 PBT-PHB 共聚酯的 POM 照片

3 结论

(1) 合成 BBHB 的最佳反应温度是 140 °C, 最佳反应时间是 4 h, 当分别用等物质的量的钛酸四丁酯和二甲基锡的混合物及三氧化二锡为催化剂时, 所得 BBHB 的熔点均为 124.6 °C。

(2) 合成 DBT 时, 以三氧化二锡为催化剂, 亚磷酸三苯酯为稳定剂, 先将反应温度控制在 150 °C 反应 1 h, 再将温度控制在 170 °C 反应 3 h, 可提高反应的产率, 其熔点为 132 °C。

(3) 将 BBHB 和 DBT 通过熔融缩聚合成具有液晶性的 PBT-PHB 共聚酯。由正交实验可确定实验的最佳配方为 40/60, 最佳反应温度为 230 °C, 催

剂的质量分数为 0.3%, 最佳反应时间为 9 h, 最佳搅拌的转速为 180 r/min。其偏光显微镜照片证明其具有液晶性, 从 FT-IR 谱图说明其结构与理论结构相符。由带有偏光显微镜和加热台的熔点仪测定其熔点为 118 °C, 液晶范围为 160 ~270 °C。

总之, 所合成的 PBT-PHB 共聚酯具有液晶性, 并且其熔点比单一的聚对苯二甲酸丁二酯的熔点 (225 ~230 °C) 要低很多, 这使得该热致性液晶共聚酯用于改性其它聚合物成为可能。

参考文献

- 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社, 2001. 241
- 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2001. 21
- 张海良, 谭松庭, 王霞裕. 含柔性间隔基液晶聚酯合成的新途径. 高等学报化学报, 1997(11): 1883
- 谭松庭, 张海良, 王霞裕. 热致性液晶共聚酯的合成与表征. 高分子学报, 1998(6): 167
- 和融, 李世缙. 热致性液晶聚合动力学. 高分子学报, 1993, 6(3): 19
- Aly K I, Hamman A S. Liquid crystalline polymers: I. Main chain thermotropic poly(acrylidene-ether)s containing cyclopentanone moiety linked with polymethylene spacers. European Polym Journal, 2000, 36: 1933
- 王久芬. 高分子化学实验. 北京: 兵器工业出版社, 1998. 187
- Silverstein M S, Hiltner A, Baer E. Hierarchical structure in LCP/PET blends. Journal of Polymer Science, 1991(43): 1683
- 张鸿志, 管志斌. 热致性共聚酯液晶的研究. 高等学校化学学报, 1989(2): 218

SYNTHESIS OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL COPOLYESTER OF PBT-PHB

Li Xiaolan, Wang Jiufen, Huang Fusheng

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT 1,4-butanediol bi-hydroxybenzoate (BBHB) was synthesized from methyl p-hydroxybenzoate and 1,4-butanediol with the existence of catalyst and stabilizer; di-butanediol terephthalate (DBT) was prepared from dimethyl p-phthalate and 1,4-butanediol. Copolyester of PBT-PHB were synthesized from BBHB and DBT. The best reaction condition and formula were decided by orthogonal experiment. The melting point, liquid crystal temperature range and structure of the copolyester were determined by melting point determination apparatus collocating polarizing microscope and infra-red spectrometer. The viscometric average molecular weight (M_v) was calculated by using the coincidence relation between viscosity and M_v .

KEYWORDS thermotropic liquid crystal copolyester, melting ester exchange, heat stabilizer, synthesis

杜邦研制成功新型 PBT 改性剂

美国杜邦公司近日推出其最新研制的 Elvaloy PT862 改性剂。这种改性剂既能增强 PBT 的韧性, 提高其冲击强度, 又能保持原材料的主要性能指标, 属于杜邦应用于聚合物改性的 Elvaloy 和 Fusabond 添加剂系列。

实验数据显示, Elvaloy PT 862 改性剂可以最大程度地保留 PBT 的硬度、拉伸强度与热变形温度。与一般改性剂

相比, Elvaloy PT 862 更能提高物料的流动性和材料的断裂伸长率, 添加 15% 的新改性剂可使其悬臂梁冲击强度提高 10 ~12 倍; 在 23 °C 加入 30% 玻纤和 10% 新改性剂, 其悬臂梁冲击强度可提高 2 倍以上, 而在 -20 °C, 其冲击强度则提高 4 倍以上。如果用 5% ~10% 新改性剂也对冲击强度有明显改善。采用 Elvaloy PT 862 的 PBT 在注塑时的熔融效果比一般改性剂更理想。

(郁红)