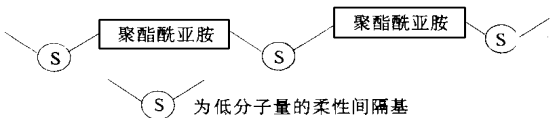


产物保持了 LCP 的液晶性。

这种合成方法产物结构明确,便于控制嵌段的组成、长度,便于分子设计的实现。但由于齐聚物的反应性端基的活性很低,其链增长需要的条件相对而言比较苛刻,而扩链反应的扩链剂又比较难以选择,故而实现起来有较大的难度。

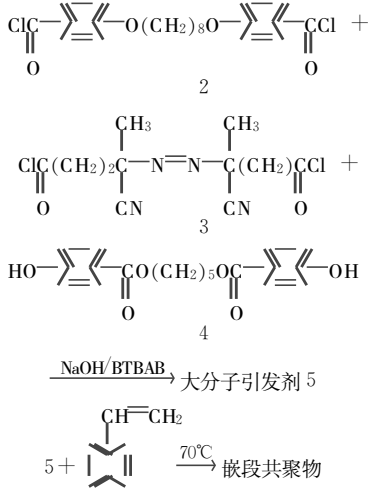
1.2 液晶性齐聚物与形成非液晶性聚合物的多官能团单体之间的反应

Gruber^[8]等依此方法合成了液晶聚酯酰亚胺共聚物,但他们的产品从严格意义上讲并不能算作是嵌段共聚物。他们合成的产物的结构示意图如下:



引入柔性的间隔基的目的是为了降低聚酯酰亚胺的刚性,使其在可观察的范围表现出液晶性。间隔基的柔性越大得到的产物液晶性越明显。

Angeloul 等人^[7]利用相转移缩聚,以溴化(三丁基苯基)铵(BTBAB)为催化剂,在低温下(0~5℃)、氮气氛围中反应,生成带有偶氮基团的大分子引发剂。再引发苯乙烯自由基聚合,得到的产物具有良好的液晶性,用热分析可以证明该产物为两相体系。合成的机理如下:



Ignatiness 等^[9]将合成的 Trida-4 液晶齐聚物用酚羟基封端,再与聚对苯二甲酸二丁酯

(PBT)的单体单元聚合,也可以得到多嵌段的液晶共聚物。

这种合成方法的优点在于体系的液晶性可以预先设计,但由于介晶基元的刚性使齐聚物的活性仍然较低,反应条件苛刻,反应途径较复杂,收率也不高。

1.3 非液晶性齐聚物与形成液晶性聚合物的多官能团单体之间的反应

这一类反应由于非液晶性齐聚物易于合成甚至有的可以买到,因而在嵌段液晶高分子的合成领域中比较常用,合成的品种也比较多。表 1 是目前已经有报道的嵌段液晶高分子的组成。

McGrath 的研究小组采用了过量某一组分的方法,合成了聚醚砜^[10]、聚醚酮^[11,12]、聚醚醚酮^[13]等的端羧基或端羟基齐聚物,用乙酸酐活化端基后与刚性单体进行缩聚,可以得到嵌段液晶共聚酯。产品的机械性能和热性能都比原有的工程塑料有很大提高。Hsu 和 Chen^[17]也利用了过量单体的方法,在合成聚醚砜(PES)时过量了双酚 A,得到了酚羟基封端的 PES 齐聚物,再引入形成研究链段的单体进行缩聚,就可以得到带有 PES 嵌段的液晶共聚酯。作者认为得到的产物是 ABA 型的三嵌段共聚物,但并未作明确的表征。从他们的反应机理上看,产品更应该是(AB)_n 型的多嵌段物。

表 1 用非液晶性齐聚物与形成液晶聚合物的单体合成嵌段液晶高分子一览

柔性段	液晶段组成	研究内容	参考文献
PES	TA, BP, HBA	组成、合成方法、热性能	[10]
PEK	HBA, BP	合成方法、热性能	[11~13]
PES	TA, HQ	合成方法、溶剂性、热性能	[14]
聚醚	TA, MFIQ	组成、热性能、织构	[15, 16]
PES	HBA, TA	组成、织构、热性能	[17]
PES	CTA, 环己烷	组成、热性能、织构	[18]
聚醚	HQ, TA	组成、热性能	[19]
PEK	PEphH	合成方法、热性能	[5]
聚酰胺	对氨基苯甲酸	合成方法、热性能	[20]

TA—对苯二甲酸;BP—双酚 A;HBA—对羟基苯甲酸;
HQ—对苯二酚;MFIQ—甲基对苯二酚;CTA—氯代对苯二甲酸

由于普通工程树脂的合成工艺较液晶高分子更为成熟,并且大多数工程树脂合成都通过缩聚的途径。按照 Carothers 的官能度理论^[21],只要过量其中的某一种组分,就可以得到官能团封端的齐聚物,而且有些齐聚物品种已有商品出售,这更给合成工作带来便利。因而大多数研究者都把这一方法作为合成嵌段液晶高分子的首选方法。但单从方法上看,并不意味着这种合成途径优于其他几种,它同样存在着反应过程长、中间步骤多等缺点。并且这种方法也很难得到结构明确的 AB 或 ABA 型嵌段物。

1.4 形成液晶性聚合物的单体与形成非液晶性聚合物的单体之间直接反应

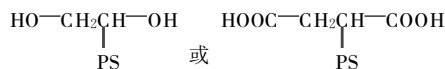
这种合成方法一步就可以完成,不需要任何中间步骤,也因此而省去了中间产物的提纯、分离,避免了中间环节对产品带来的不良影响。但是,该方法得到的产物结构复杂,可能有多种共聚物同时存在,从而要求单体选择性差异较大。

这方面的工作目前报道的很少,主要是 Sato 等为理论研究所做的工作^[22,23],合成时多采用联苯类单体,以保证产物的液晶性。

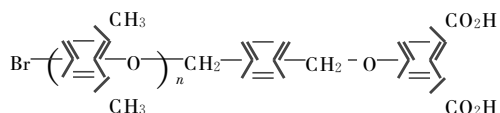
2 接枝液晶高分子的合成

目前的接枝液晶高分子多是在液晶性主链上接上柔性的支链,但有时也可以在液晶性主链上嵌入柔性段,同时接入液晶性支链。合成的手段主要是利用了一端带有双官能团的柔性链分子齐聚物。

Sato 等人在这方面做了大量的工作^[24~28]。利用一端带有二醇或二酸终端的聚苯乙烯齐聚物:



或者通过双羧端基的 PPO 齐聚物:



再利用刚性单体如 TA、BP 等与之缩聚,就可

以合成液晶性聚酯碳酸酯或聚酰胺接枝聚苯乙烯或聚醚的接枝液晶高分子。

Bahattacharya 等^[29~31]合成了具有刚性嵌段的星形聚合物。首先用离子聚合的方法合成聚二甲基硅烷并利用不同官能度的硅烷封端,得到多官能度的聚硅烷齐聚物,然后再与刚性单体进行缩聚,可以得到端部为刚性链段的星形液晶聚合物,其在偏光显微镜下具有明显的向列型织构。Sato 等还合成了一类他们称为“嵌段-接枝”液晶共聚物的材料,即在主链上具有液晶嵌段的性质,在侧链上为柔性链。其出发点和合成接枝液晶共聚物一样,都是利用活性端基的聚苯乙烯,通过缩聚来合成最终的产物^[26,32]。

3 嵌段及接枝液晶高分子在原位复合材料中的增容作用

专门为原位复合材料而设计的嵌段及接枝液晶高分子相容剂并不多,但合成的嵌段或接枝液晶高分子对原位复合材料都具有比较好的增容作用。

Sato 将合成的 LCP-g-PS 共聚物应用在液晶聚碳酸酯与聚乙烯的共混体系中,使得到的材料力学性能有了很大的提高,并且从形貌上观察,二者的相容性有了很大改进^[33]。

仲野等^[6]合成的 PET-b-LCP 产物在 PET 与 LCP 共混中也能起到良好的增容作用,得到的产物的力学性能明显高于一般的 PET 与 LCP 共混物,这说明该产物的加入明显改善了两相的界面粘合力。

4 展望

嵌段及接枝液晶高分子能够有效地改进原位复合材料的界面的相互作用,对提高制品的性能有突出作用。因而,开展对嵌段或接枝液晶高分子的研究有十分重要的意义。但是,由于在合成嵌段共聚物时常以液晶齐聚物为反应中间体,而这种齐聚物的反应性较差,从而需要一些比较苛刻的反应条件和特殊的方法。另外,由于反应常为缩聚反应,且很少能得到单活性官能团的齐聚物,所以合成的产品多为

(AB)_n型而很少有一般意义上的AB型或ABA型共聚物,而后者无论在理论还是在应用上都具有较前者高得多的价值;对接枝共聚物的研究也存在这种情况,在理论上和方法上都有许多不够完善的地方。因而,对嵌段以及接枝液晶共聚物的研究尚有很多工作需要进行。

5 参考文献

- 1 Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27, 410
- 2 佐藤守之. ポリマ-グイヅエスト, 1991(10): 9
- 3 佐藤守之. ポリマ-グイヅエスト, 1991(11): 37
- 4 Chung K Y, Lee Y D. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1993, 31, 2775
- 5 Brenda S, Heitz W, Karbach A, Wehronann R. Macromol Chem Phys, 1994, 159, 1327
- 6 仲野幸弘, 牧野诚, 山根秀树, 木村良晴, 北尾敏男. 高分子论文集(日), 1992, 49, 653
- 7 Angeloni A S, Bignozzi M C, Lans M, Chiellini E, Galli G. Polym Bull, 1993, 31, 387
- 8 Eck T, Gruber F. Macromol Chem Phys, 1994, 195, 3541
- 9 Ignatiness F, Kauter S W, Lentz R W. Polym Prepr, 1993, 34(2):
- 10 Lambert J M, Yilgor E, Wilkes G L, McGrath J E. Polym Prepr, 1985, 26(2): 275
- 11 Waehamand W, Cooper K L, McGrath J E. Polym Prepr, 1989, 30(2): 441
- 12 Waehamand W, Cooper K L, McGrath J E. Polym Prepr, 1989, 30(2): 252
- 13 Kumpf R J, Pielartzik H, Wicks D, Nerger D, Wehrman R. Polym Prepr, 1991, 32(2): 168
- 14 张志斌, 张鸿志. 高分子学报, 1990(4): 420

- 15 李自法, 张子勇, 周其凤, 李吉吉. 高分子学报, 1989(2): 139
- 16 李自法, 张子勇, 周其凤, 李吉吉. 高等学校化学学报, 1989(10): 634
- 17 Hsu C S, Chen L B. Mater Chem Phys, 1993, 34, 28
- 18 Auman B C, Percec V. Polymer, 1988, 29, 938
- 19 张鸿志, 刘福荣, 阎丰琪, 潘景歧. 高分子学报, 1993(1): 61
- 20 Sugiyama K, Oda T, Yobhimitsu Y. Polym J, 1993, 25, 769
- 21 潘祖仁编. 高分子化学, 北京: 化学工业出版社, 1989
- 22 Sato M, Koumastau F, Takeno N, Mukaida K. Makromol Chem Rapid Commun, 1990, 12, 167
- 23 Sato M, Tomihisa N, Komastau F, Yahata T, Shoji Y. Eur Polym J, 1990, 26, 467
- 24 Dickstein W H, Lillia C P. Macromolecules, 1989, 22, 3886
- 25 Sato M, Mangyo T, Nakadera K, Mukaida K, Yazaki F, Oyanagi Y. Macromol Chem Phys, 1994, 195, 243
- 26 Sato M, Kobayash T, Komatsu F, Takeno N. Makromol Chem. Rapid Commun, 1991, 12, 269
- 27 Kobayash T, Sato M, Takeno N, Nakaida K. Eur Polym J, 1992, 28, 1105
- 28 Sato M, Yanahara M, Kobayashi T, Nakaida K. Makromol Chem, 1992, 193, 991
- 29 Dickstein W H, Lillia C P. Macromolecules, 1989, 22, 3882
- 30 Dickstein W H, Lillia C P. Macromolecules, 1989, 22, 3886
- 31 Bahattacharya S K, Smith C A, Dickstein W H. Macromolecules, 1992, 25, 1373
- 32 Sato M, Tomihisa N, Komatsu F, Yahata T, Shoji Y. Eur Polym J, 1991, 26, 467
- 33 Kobayashi T, Sato M, Takeno N, Mukaida K. Eur Polym J, 1993, 29, 1625

The Synthesis of Block and Graft Liquid Crystalline Polymer and the Compatibility in In-situ Composites

Du Xinyu, Zhang Huiqing, Zhou Qixiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Summary In this paper, the synthetic methods of block and graft liquid crystalline polymer (LCP) have been reviewed. The advantages and defecation of the different methods have also been proposed. At last, the applications of block and graft liquid crystalline polymers as the compatibilizer of in-situ composites have been introduced simply.

Key words Block, Graft, Liquid crystalline polymer, Synthesis, Application