

聚4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯复配物的制备

屈琦超

(重庆工业职业技术大学化学与制药工程学院,重庆 401120)

[摘要]本文以对苯二酚、苯甲酸为主要原料,制得液晶分子所需的刚性环,再引入十一烯酸作为碳链(长径比 >1),提供了液晶分子所需的柔性链。将改性后的碳纳米管通过原位聚合法加入聚合物中,由于改性后的碳纳米管管壁有缺陷的地方和管两端都被氧化出极性基团,其与高分子液晶聚合物形成键结合,解决基相与掺杂相间复配不充分、热工作中两相易分离等传统复配材料两相间的物理混合的缺点。利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)及核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)对单体与聚合物的分子结构进行表征分析,利用差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TG)、偏光显微镜(POM)探究复配物的热性能与液晶织构。结果表明:单体合成过程简单,收率高,聚合物分子量分布均匀;复配体系中,1.5%的多壁碳纳米管与液晶单体原位聚合复配时,复配物热分解温度提升至 326°C ,液晶相温区拓宽了 86°C ,加工流动性提高27%,兼具良好的热稳定性、液晶有序性与成型加工性,为功能液晶高分子复合材料的制备与应用提供实验依据。

[关键词]液晶;聚合物;复配;原位聚合法

[作者简介]屈琦超(1981—),男,重庆人,重庆工业职业技术大学化学与制药工程学院讲师,工学硕士,研究方向:有机合成。

[基金项目]本文系重庆市教委科学技术研究项目“噻吩类液晶高分子碳纳米管复合材料的性能研究”(项目编号:KJQN202303204)。

[DOI] <https://doi.org/10.62662/kjxk0203001>

[中图分类号] O6

[本刊网址] www.oacj.net

[投稿邮箱] kjxk999@163.com

液晶分子的分子排列呈现出介于三维有序晶体与各向同性液体之间的独特介晶态,兼具液体的宏观流动性与晶体的各向异性特征,因此被学术界普遍定义为“物质的第四态”。侧链型液晶高分子通过柔性间隔基将小分子液晶基元键合至聚合物主链,从而兼有小分子液晶的光电响应特性与高分子材料优异的力学性能及加工成型能力,在光学信息存储、柔性显示器件及智能驱动材料等前沿领域展现出重要的应用价值。苯甲酸苯酯类液晶基元具有刚性强、液晶相稳定性高、易于官能化修饰等结构优势,经长链不饱和烷基(如10-十一烯酰基)接枝改性后,可有效引入可聚合双键,通过自由基聚合的方式,将侧链引入,形成液晶高分子。该类聚合物分子结构设计性强,能够通过调控侧链长度、末端基团及柔性间隔基等参数,实现对液晶相

温区、热稳定性及光电响应行为等关键性能的精准优化,是高性能液晶高分子材料开发的重要体系。

聚4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯作为典型的侧链苯甲酸酯类液晶高分子,存在热加工窗口窄、高温易降解、与其他基材相容性差等问题,限制其工程化应用。复配改性是解决上述问题的有效途径,通过与改性多壁碳纳米管复配,可协同提升材料的热稳定性、流动性与界面相容性,同时保留液晶有序结构。目前,该聚合物复配体系的制备工艺、结构与性能关联研究尚不完善,缺乏系统的合成与复配优化方案。

基于此,本文设计合成4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯单体,优化自由基聚合工艺制备均聚物,探究4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯、改性多壁碳纳米管通过原位聚合法复配的比例与

工艺条件,系统表征复配物的结构、热性能与液晶行为,揭示复配组分对材料性能的调控机制,为高性能液晶高分子复合材料的开发提供技术支撑。

一、实验部分

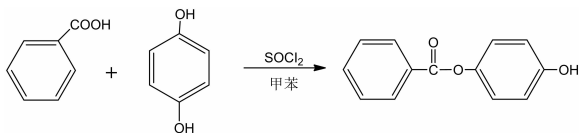
(一)原料与试剂

4-苯甲酸、对苯二酚(阿拉丁,分析纯);10-十一烯酸(上海麦克林,分析纯);二氯亚砷(国药集团,分析纯);无水二氯甲烷(经氯化钙干燥除水);多壁碳纳米管(上海麦克林试剂)。偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯)使用前经乙醇重结晶纯化。无水乙醇、甲苯、乙酸乙酯等均为分析纯,未经进一步处理。

(二)仪器与表征

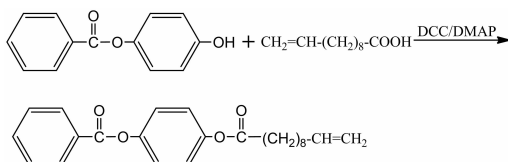
采用 Nicolet 6700 型红外光谱仪(上海涉科光电科技)进行 KBr 压片测试,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;采用 Bruker AVANCE 400 MHz 核磁共振波谱仪(德国布鲁克),以 CDCl_3 为溶剂、TMS 为内标记氢谱;差示扫描量热仪(DSC 2500,美国 TA 仪器公司),氮气氛围,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试范围 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$;热重分析仪(TG 550,美国 TA 仪器公司),氮气氛围,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试范围 $室温 \sim 600^\circ\text{C}$;偏光显微镜(BX51,日本奥林巴斯公司),配热台,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$;凝胶渗透色谱仪(GPC,美国沃特斯公司),四氢呋喃为流动相,标样为聚苯乙烯。

(三)羟基苯基苯甲酸酯的合成



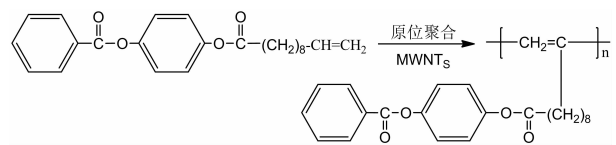
参照文献方法,在带有温度计、回流装置的 200 mL 三口烧瓶中,加入苯甲酸、对苯二酚和 60 mL 甲苯,待反应物溶解,氮气保护下,加入 SOCl_2 ,搅拌升温至 70°C 反应,薄层色谱跟踪检测,反应毕,将反应液用配制好的 Na_2CO_3 溶液中和至水层 pH 值为中性。再用水洗 2~3 次,分液将有机层蒸用乙醇溶液重结晶处理、抽滤、干燥,得到白色晶体。

(四)4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯的制备



将 4-羟基苯基苯甲酸酯加入 250 mL 单口烧瓶中,加入 100 mL 二氯甲烷中溶液,搅拌溶解,加入 4-二甲氨基吡啶(DMAP)和十一烯酸,超声搅拌至所有固体完全溶解后,加入溶有 N,N-二环己基碳酰亚胺(DCC)的 80 mL 二氯甲烷溶液,外接干燥管,室温超声搅拌反应后,可以观察到固体物质出现,反应毕,减压抽滤,将滤液蒸发溶剂结晶得到初产品,用无水乙醇进行重结晶后,经过滤获得白色晶体。

(五)多壁碳纳米管/聚 4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯复配物的制备



采用自由基溶液聚合:将 4.0 g(4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯)单体、0.06 g(占比约 1.5%)多壁碳纳米管、0.02 g AIBN(偶氮二异丁腈)加入 80 mL 干燥甲苯中,通氮气 30 min 除去氧气,密封后置于 65°C 油浴中超声 30 min,停止超声然后室温搅拌反应 6 h。反应结束后,将产物缓慢滴入过量无水乙醇中沉淀,过滤后真空干燥,超声作用下重复沉淀提纯 3 次,除去未反应单体和低聚物,即得深灰色固体聚合物。

(六)树脂产品的制备

将碳纳米管/4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯复配物与增塑剂环己烷二甲酸二辛酯(10%)、固化剂过氧化苯甲酰(1%)及炭黑(5%)加入双螺杆挤出机中,在 220°C 、螺杆转速 $100 \sim 300 \text{ r}/\text{min}$ 条件下共混 15 min。在熔融状态下,借助双螺杆挤出机的强剪切与混炼作用,使树脂基体与各添加剂在机械剪切力作用下进一步均匀分散,形成均一熔体。随后将熔融共混物经模头挤出为条状试样,通过水槽或冷却带冷却定型,最终将冷却后的条料切粒,制得均匀的预制塑料粒子。

采用 FTIR 和 NMR 表征聚合物结构,以 GPC 测定其分子量及分布。通过 TGA 与 DSC 分析复配物的热稳定性及热转变行为,采用动态热机械分析(DMA)及万能材料试验机对其力学性能进行系统测试。

二、结果与讨论

(一) 单体与聚合物的结构表征

1. FT-IR 分析

单体红外光谱: 3076 cm^{-1} 处为末端双键 $\text{C}=\text{H}$ 伸缩振动峰, 2925 cm^{-1} 、 2854 cm^{-1} 为长链烷基 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰, 1738 cm^{-1} 为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 强伸缩振动峰, 1603 cm^{-1} 、 1511 cm^{-1} 为苯环骨架振动峰, 1652 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动峰, 1270 cm^{-1} 、 1185 cm^{-1} 为酯基 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰, 表明目标单体已通过酰化反应成功合成。

聚合物红外光谱: 3076 cm^{-1} 、 1632 cm^{-1} 处双键特征峰显著减弱, 1738 cm^{-1} 酯基峰、苯环骨架峰保留, 长链烷基峰强度增强, 表明单体发生自由基聚合, 双键参与反应形成聚合物主链, 目标聚合物合成成功。

2. $^1\text{H-NMR}$ 分析

单体 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): $\delta 7.21-7.53$ (m, 9H, 苯环氢); $\delta 5.81-5.92$ (m, 1H, 末端双键 $-\text{CH}=\text{}$); $\delta 4.95-5.04$ (m, 2H, 双键 $=\text{CH}_2$); $\delta 4.23$ (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$); $\delta 2.52$ (t, 2H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$); $\delta 1.26-1.68$ (m, 14H, 长链烷基 $-\text{CH}_2-$)。各质子化学位移与目标单体结构一致, 无杂质峰, 证明单体纯度达标。

聚合物 $^1\text{H-NMR}$: 双键氢特征峰 ($\delta 5.81$ 、 $\delta 4.95$) 消失, 主链 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ 质子峰 ($\delta 1.42-1.85$) 增强, 苯环与酯基质子峰保留, 进一步证实聚合物结构正确。GPC 测试表明, 聚合物数均分子量 $M_n = 21500$, 分子量分布 $\text{D} = 1.87$, 分布均匀, 适合后续复配改性。

(二) 复配物的热性能分析

1. DSC 分析

纯聚合物的玻璃化转变温度 $T_g = 242^\circ\text{C}$, 清亮点 $T_i = 268^\circ\text{C}$, 液晶相温区 60°C , 热加工窗口较窄。复配体系中, 多壁碳纳米管的加入可降低液晶高分子 T_g 、提高 T_i , 拓宽液晶相温区; 多壁碳纳米管通过物理交联、化学氢键作用提升热稳定性, 同时改善流动性。

当液晶单体添加量 98.5%、多壁碳纳米管添加量 1.5% 时, 复配物 $T_g = 208^\circ\text{C}$, $T_i = 328^\circ\text{C}$, 液晶相温

区 86°C , 较纯聚合物拓宽 26°C , 低温加工性提升, 高温液晶有序性保留。继续增加纳米粒子添加量, 会出现团聚现象, 导致液晶相温区变窄, T_g 升高, 加工流动性下降。

2. TG 分析

纯聚合物的热分解温度 (5% 失重) $T_5\% = 283^\circ\text{C}$, 复配物的热稳定性随多壁碳纳米管加量增加先提升后下降。最优复配比例下, $T_5\% = 326^\circ\text{C}$, 较纯聚合物提升 43°C , 归因于多壁碳纳米管的阻隔效应抑制聚合物链段热降解, 同时多壁碳纳米管与液晶基体形成互穿网络, 增强热稳定性。复配物在 326°C 以下无明显失重, 满足高温加工与使用要求。

(三) 复配物的液晶织构分析

POM 观测 (见图 1、图 2) 表明, 纯聚合物呈现典型的向列相液晶纹影织构, 织构均匀性较差, 高温下易消失。最优复配物在 $200 \sim 322^\circ\text{C}$ 范围内保持稳定的向列相织构, 纹影织构更清晰、有序度更高, 无明显团聚缺陷。用碳纳米管束作为柔性高分子液晶材料的中心, 其液晶高分子可以很好地沿核中心规律排列, 热循环过程中的观测表明, 多壁碳纳米管的复合显著提升了液晶相在升降温过程中的清晰度, 且材料在熔融进入液晶态后仍能维持稳定的内部结合。这一方面归因于两者相近的热膨胀系数, 有效削弱了热失配效应; 另一方面, 碳纳米管与液晶基体间良好的相容性, 加之高分子液晶对碳纳米管的自发取向与有序排列能力, 共同促进了复合体系的稳定构筑, 多壁碳纳米管均匀分散于基体中, 不破坏液晶有序排列, 同时提升织构稳定性, 实现热性能与液晶性能的协同优化。



图 1 升温到 256°C POM 织构图
(未加多壁碳纳米管复配)

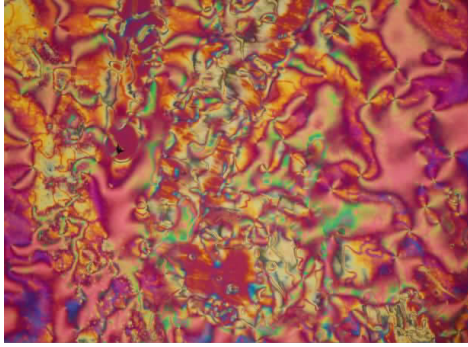


图2 升温到 256℃ POM 织构图
(加入多壁碳纳米管复配后)

(四)复配工艺优化

复配工艺中,超声分散时间、溶剂比例直接影响多壁碳纳米管分散性与体系均匀性。超声时间 30 min、二氯甲烷用量为物料总质量 5 倍时,多壁碳纳米管分散均匀,无团聚;搅拌时间 6 h 可保证各组分充分混合。过量溶剂会延长干燥时间,超声时间过长会破坏液晶有序结构,因此确定最优工艺:超声 30 min,室温搅拌 6 h,真空干燥 12 h。

三、结论

以 10-十一烯酰氯和 4-羟基苯甲酸苯酯为原料,于低温下经酰化反应制得 4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯类液晶单体,收率 82.3% (纯化后)。随后采用自由基溶液聚合法实现该单体的高效聚合,得到分子量分布均匀且结构可控的目标聚合物,为后续复合材料的制备提供了良好基础。

采用原位聚合法制备了聚 4-(十一碳-10-烯酰氧基)苯甲酸苯酯/多壁碳纳米管复配体系。通过系统优化复配组成与工艺条件,确定最优配方为:液晶单体 98.5 份、聚硅氧烷类液晶 1.5 份;最优制备工艺为:经超声分散 30 分钟,继而在室温下机械搅拌 6 小时后,碳纳米管在液晶基体中的分散均匀度与界面相容性均得到有效提升。

性能表征结果表明,最优复配物的玻璃化转变温度(T_g)为 208℃,清亮点(T_i)为 328℃,液晶相温区跨度达 86℃,热分解温度(T_d)为 400℃。与纯聚合物相比,复配物的加工流动性提升了 27%,显示出优异的加工性能。同时,该复配体系兼具宽液晶相温区、高耐热性与良好加工性,液晶织构稳定有序,表现出典型的向列相或近晶相液晶特征。

机制分析表明,多壁碳纳米管在复配体系中不仅显著拓宽了液晶相的稳定温区,还有效改善了材料的熔体加工流动性。采用原位聚合法进行复配,可增强碳纳米管与聚合物基体间的界面相互作用,进而提高材料整体的热稳定性。碳纳米管与液晶高分子之间的协同效应实现了对材料热性能、液晶性能及加工性能的多重调控。本研究为苯甲酸酯类液晶高分子的功能化改性及其在光电、传感及高性能复合材料等领域的应用提供了可行的技术路径与理论依据。

参考文献:

- [1] Saeva F. D. *Liquid Crystals: The Fourth State of Matter*[M]. New York: M. Dekker, 1997.
- [2] 张宝岩,谭惠民. 侧链聚丙烯酸酯液晶聚合物的合成[J]. 北京理工大学学报,1994(3):256-261.
- [3] 谭丹,李启贵,李娜. 4-(ω -丙烯酸丁酯氧基)苯甲酸酯类液晶的合成[J]. 应用化学,2008,25(6):726-730.
- [4] 袁勇杰,吴钊,陈磊. 无柔性间隔基侧链型液晶高分子复合定相变材料的制备与性能[J]. 高分子学报,2017(10):1641-1649.
- [5] 黄勇,陈鸣才. 苯甲酸苯酯类侧链液晶高分子的合成与液晶行为[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(8):1-4.
- [6] 易岚,宁平,陈伟,等. 热致液晶高分子与热塑性工程塑料合金的研究进展[J]. 合成纤维工业,2002,24(2):40-43.
- [7] 蔡雨洁,从怀萍. 双层复合液晶弹性体的制备及光磁驱动性能[J]. 液晶与显示,2025,40(6):789-797.
- [8] 刘德山,周其庠. 液晶嵌段共聚物的合成及结构与性能[J]. 高分子学报,2002(4):456-461.
- [9] Guan Xiaoxiao, Cao Bo, et al. Design and Synthesis of Polysiloxane Based Side Chain Liquid Crystal Polymer for Improving the Processability and Toughness of Magnesium Hydrate/Linear Low-density Polyethylene Composites [J]. *Polymers*, 2020, 12(4).
- [10] 张海良,黎金娣. 侧链型液晶聚合物接枝碳纳米管的制备及性能[J]. 东北大学学报(自然科学版),2015,36(8):1146-1150.
- [11] 窦庆伟,陈妍,黄绍勇. 新型手性液晶单体、交联剂及其弹性体的合成与表征[J]. 高分子通报,2014(11):67-73.
- [12] 刘密,冯柏成,安忠维. 4-羟基苯甲酸-2'-辛酯的合成[J]. 化工新型材料,2005(1):36-38.

Preparation of Poly(4-(10-undecenoyloxy) benzoic acid phenyl ester) Compound

QU Qi-chao

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Chongqing Industry Polytechnic University,
Chongqing 401120, China)

Abstract: In this paper, hydroquinone and benzoic acid were used as the main raw materials to obtain the rigid ring required for the liquid crystal molecule, and undecenoic acid was introduced as the carbon chain (aspect ratio > 1) to provide the flexible chain needed for the liquid crystal molecule. The modified carbon nanotubes were added to the polymer through in-situ polymerization. Polar groups oxidized at the defect sites on the tube wall and at both ends of the modified carbon nanotubes formed a bond with the polymer liquid crystal, solving the problems of insufficient blending between the matrix phase and the doped phase and the easy separation of the two phases during thermal work in traditional blending materials. The molecular structure of the monomer and polymer was characterized and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). The thermal properties and liquid crystal texture of the composite were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), and polarizing optical microscopy (POM). The results show that the synthesis process of the monomer is simple, with a high yield, and the molecular weight distribution of the polymer is uniform. When 1.5% multi-walled carbon nanotubes are in-situ polymerized with the liquid crystal monomer in the composite system, the thermal decomposition temperature of the composite increases to 326°C, the liquid crystal phase temperature range is broadened by 86°C, and the processing fluidity is improved by 27%. The composite has good thermal stability, liquid crystal order, and processing formability, providing experimental basis for the preparation and application of functional liquid crystal polymer composites.

Key words: liquid crystal; polymer; blending; in-situ polymerization