

· 研究简报 ·

一种基于联苯二甲酸为介晶基元的含磷液晶共聚酯的合成与表征*

阮超 杨荣 钟海艺 陈力** 王玉忠**

(四川大学化学学院 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室 环境友好高分子材料教育部工程研究中心 成都 610064)

摘 要 以联苯二甲酸二甲酯、二甘醇和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-对苯二酚二羟乙基醚(DOPO-HQ-HE)为单体,通过无规共聚合成了一种新型含磷液晶共聚酯(PDEBP).用¹H-NMR对共聚酯的结构进行了表征,用TGA、DSC和POM对其热性能及液晶行为进行了研究.结果表明,阻燃单体DOPO-HQ-HE的引入不会降低共聚酯的热稳定性,含7.5 mol% DOPO-HQ-HE的共聚酯PDEBP7.5在700℃的氮气氛中的残余物(W_r⁷⁰⁰)可达31.9 wt%,并且具有很好的阻燃性.DOPO-HQ-HE含量的增加对共聚酯的结晶性有较大的破坏,5 mol% DOPO-HQ-HE的共聚酯PDEBP5的清亮点温度为154.2℃,焓变为4.64 J/g,而PDEBP7.5在POM测试中在升温及降温过程中均难观察到液晶相的双折射现象.

关键词 液晶聚合物, 联苯二甲酸, 含磷单体, 合成, 阻燃

联苯二甲酸作为近晶型热致液晶的介晶基元,已被广泛研究^[1-4].由于介晶基元自身具有很强的刚性,因此大部分液晶聚酯都需要引入柔性链段来降低其相转变温度和清亮点温度^[5-7].例如,二甘醇与联苯二甲酸聚合得到的聚酯清亮点温度在200℃左右^[8,9],有利于与其他低熔点材料进行成型加工.如果在液晶聚酯大分子中引入含磷的结构单元,可赋予其高阻燃性,从而可望作为其他热塑性高分子材料的高分子阻燃剂和可能的原位增强材料^[10-13].9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲-对苯二酚二羟乙基醚(DOPO-HQ-HE)是一种具有很好热稳定性的高效阻燃单体^[14],具有良好的阻燃性能.本文通过无规共聚的方法将阻燃单体DOPO-HQ-HE引入到聚联苯二甲酸二甘醇酯(PDEB)的分子主链中,并对共聚酯的热稳定性、阻燃性能及液晶相行为进行了研究.

1 试剂与仪器

联苯二甲酸二甲酯,分析纯,上海邦成化工有限公司;碳酸乙烯酯,分析纯,阿拉丁试剂(中国)有限公司;其余试剂均为分析纯.

核磁共振仪 NMR, Varian Inova 400 型;差式扫描量热仪 DSC, Q200, 美国 TA 热分析仪器, N₂ 气氛下(50 mL/min)升温速率 10 K/min 的一次降温曲线和二次升温曲线;热重分析仪 TGA,

Q500, 美国 TA 热分析仪器, 空气和 N₂ 气氛下(50 mL/min)升温速率 10 K/min;偏振光显微镜 POM, Elipse Lv100pol, 日本 Nikon;极限氧指数 LOI, HC-2C 型氧指数测定仪(参照标准: GB/T2406-1993).

2 合成

2.1 阻燃单体 DOPO-HQ-HE 的合成

DOPO-HQ-HE 按文献[14]合成.将 32.4 g (0.1 mol) DOPO-HQ, 26.4 g (0.3 mol) 碳酸乙烯酯, 50 g *N,N'*-二甲基乙酰胺和 0.4 g 催化剂碘化钾加入到三口瓶中, 氮气保护下油浴加热至 160℃, 同时开启机械搅拌;当反应进行至三口瓶内熔融物中基本没有气泡冒出后停止, 反应全程约 8 h. 降至室温后将溶液慢慢滴入一定量水中, 同时剧烈搅拌, 至产生粉末状沉淀, 抽滤, 将产物用少量甲醇洗涤两次, 45℃ 下烘干后得白色粉末状固体, 产率 70%. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 4.89 (t, 1H, OCH₂CH₂OH), 4.48 (t, 1H, OCH₂CH₂OH), 3.97 (m, 2H, OCH₂CH₂OH), 3.70 (q, 2H, OCH₂CH₂OH), 3.50 (t, 2H, OCH₂CH₂OH), 2.96 (q, 2H, OCH₂CH₂OH). 氢核磁共振表明, 阻燃单体 DOPO-HQ-HE 已被合成.

2.2 含磷液晶共聚酯的合成

PDEBP_n (*n* 为阻燃单体 DOPO-HQ-HE 在共

* 2012-04-14 收稿, 2012-06-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 50933005, 20824024)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: chen.scu@gmail.com; yzwang@scu.edu.cn

聚酯组成中的单体摩尔百分数)的制备方法如图 1 所示. 以 PDEBP5 的合成为例, 先将 8.1000 g, (0.03 mol) 联苯二甲酸二甲酯, 1.2360 g (0.003 mol) DOPO-HQ-HE 和 0.0272 g 催化剂 $Zn(Ac)_2$ 加入到反应瓶中, 将反应瓶通氮气 10 min 后, 开始搅拌并升温至 220℃, 此时反应瓶中出现强烈的升华现象, 这是由于联苯二甲酸二甲酯单体在一定温度下升华; 220℃ 下反应 1.5 h 后, 加入 4.2900 g (1.5×0.027 mol) 过量二甘醇, 反应瓶中的升华

现象很快消失, 伴随气泡产生, 表明酯交换反应的进行; 继续在 220℃ 下反应 3 h 后, 并加入催化剂钛酸四丁酯 0.0409 g, 随后开始抽真空, 并升温至 260℃, 先在 70 Pa 的真空条件下缩聚 1 h, 最后在高真空条件下 ($p < 40$ Pa) 继续缩聚 2 h, 直至反应瓶中基本没有气泡产生; 停止反应, 在高真空条件下降温至室温. 将所得产物溶于苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷 (1:1 W/W) 溶液中, 然后用甲醇沉淀, 抽滤, 在 45℃ 下烘干得到微黄色粉末状固体.

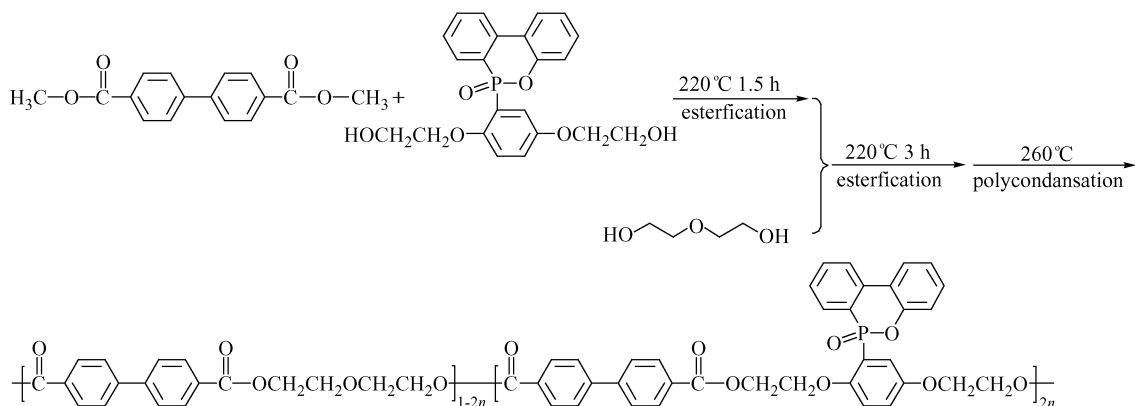


Fig. 1 Synthesis of PDEBPn

3 结构表征

3.1 含磷液晶共聚酯的核磁共振表征

利用氢核磁共振对所得含磷液晶共聚酯 PDEBP 的结构进行了表征. 将所得的微黄色粉末状固体经 CF_3COOD 溶解后, 进行核磁共振氢谱和磷谱测试. PDEBP5 的主要氢和磷核磁峰归属

如图 2 所示, 其中磷谱中只在 $\delta = 31.40$ 处出现了一个单峰, 表明阻燃单体 DOPO-HQ-HE 已经成功的引入到分子主链中, 通过氢核磁峰面积比可以计算得到 DOPO-HQ-HE 的实际接入量. 计算公式为:

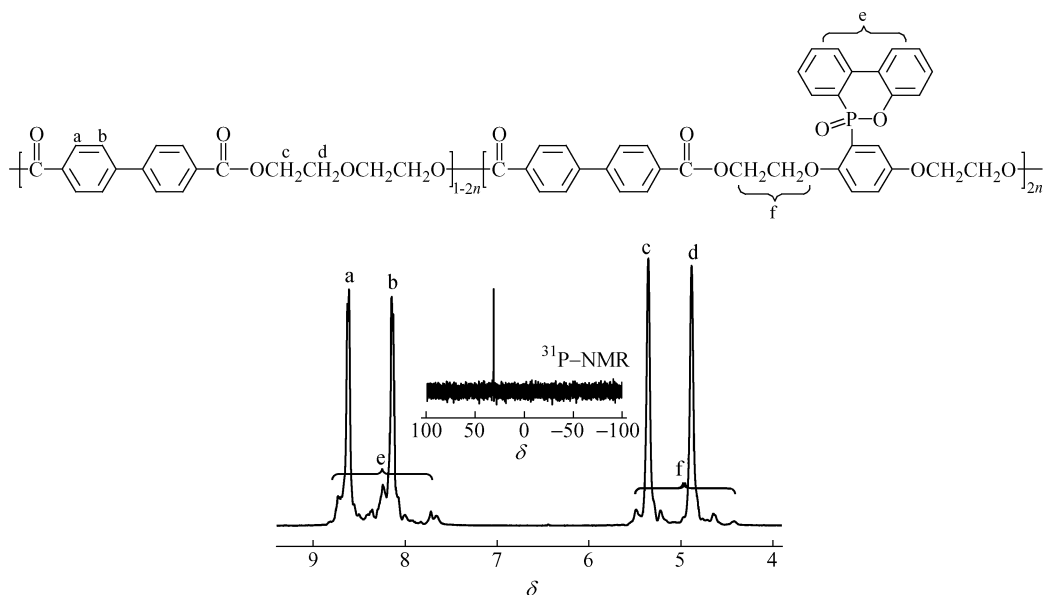


Fig. 2 1H and ^{31}P -NMR spectra of copolymer PDEBP5

$$\begin{cases} 8x + 8y + 11x = S_1 \\ 8x + 8y = S_2 \end{cases}$$

$$P\% = \frac{x}{x+y} = \frac{8(S_1 - S_2)}{11S_1}$$

其中 S_1 和 S_2 分别对应的是苯环上氢的峰面积和亚甲基上氢的峰面积, x 和 y 分别为共聚酯中联苯二甲酸二甲酯与 DOPO-HQ-HE 反应得到的重复单元数量和联苯二甲酸二甲酯与二甘醇反应得到的重复单元数量. 计算得到的结果如表 1 所示.

Table 1 The characteristic parameters of the synthesized copolyesters

Samples	$[\eta]$ (dL/g)	P^a (mol%)	P^b (mol%)
PDEBP2.5	0.72	2.50	2.80
PDEBP5	0.84	5.00	5.01
PDEBP7.5	0.68	7.50	7.65

^a Theoretical phosphorus mol content of the resulting polymer;

^b Experimental phosphorus mol content of the resulting polymer calculated from ¹H-NMR data

4 热分解行为与阻燃性

利用热重分析仪对共聚酯的热稳定性进行了研究. 图 3 中 a 和 b 分别为样品在氮气氛下和空气氛下的热重曲线, 测试结果分别列于表 2 中. 从

Table 2 TGA data of samples

Sample	N ₂ atmosphere			Air atmosphere			
	$T_{5\%}^a$ (°C)	T_{max}^b (°C)	Wt_{R}^{700c} (wt%)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	Wt_{R}^{700} (wt%)
PDEBP2.5	400.3	434.2	26.4	376.4	425.8	585.4	1.0
PDEBP5	400.2	433.5	30.4	379.8	433.7	591.3	1.6
PDEBP7.5	401.3	434.5	31.9	384.2	429.9	594.0	2.9

^a Temperature of 5 wt% weight loss; ^b Temperature at the max rate of weight loss; ^c Weight residue at 700°C

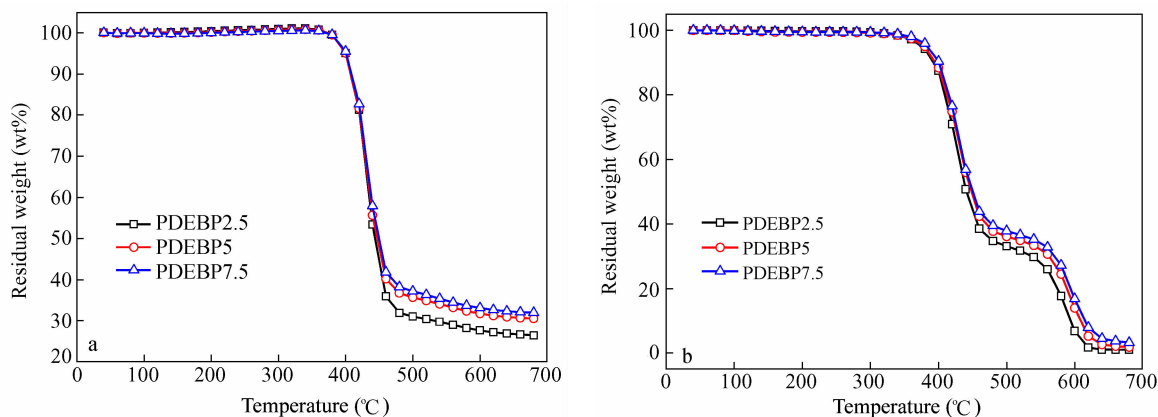


Fig. 3 TGA thermograms of samples in N₂ (a) and air (b)

共聚酯的极限氧指数 LOI 的测试结果进一步证实了阻燃性的提高. 例如, 在不加阻燃单体的聚酯 PDEBP0 的 LOI 只有 25.0, 而当引入 5 mol% 的 DOPO-HQ-HE 后共聚酯 PDEBP5 的 LOI 可以达

到 32.0. 可见, 阻燃单体 DOPO-HQ-HE 的加入, 可以明显改善共聚酯的阻燃性能.

到 32.0. 可见, 阻燃单体 DOPO-HQ-HE 的加入, 可以明显改善共聚酯的阻燃性能. 表 2 中可以看到, 在氮气氛围中, DOPO-HQ-HE 含量的多少对共聚酯的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 并没有多大影响, 但对高温残余物有较大的影响. 通过比较表 2 中样品在 700°C 下的残炭 (Wt_{R}^{700}) 可以看到, 共聚酯的残炭量随着阻燃剂含量的增加而逐渐增大, 在 7.5 mol% DOPO-HQ-HE 的引入之后达到了 31.9 wt%; 说明 DOPO-HQ-HE 能促进聚酯在高温下的成炭, 大幅提高共聚酯的残炭率.

从表 2 中可以看到, 在空气氛中共聚酯分两步热失重, 分别对应受热成炭和炭随着温度升高继续失重的过程. 从图 3 (b) 可以看出, 随着 DOPO-HQ-HE 含量的增加, 共聚酯的初始分解温度、第二次最大热分解温度及 700°C 的残炭量均呈上升趋势, 主要是磷含量的增加导致了成炭性的上升, 有利于隔热隔氧能力的上升, 从而提高阻燃性. 相对于氮气氛围下的 $T_{5\%}$, 空气氛围中的 $T_{5\%}$ 有所下降, PDEBP5 在空气氛围中的 $T_{5\%}$ 为 379.8°C, 而在氮气氛围中的 $T_{5\%}$ 为 400.2°C, 这主要是由于氧气的氧化降解作用导致质量的损失.

5 液晶行为

利用差示扫描量热仪对共聚酯的液晶相转变

行为进行研究. 图 4(a)和(b) 分别为共聚酯 DSC 测试的一次降温曲线和二次升温曲线, 表 3 为 DSC 测试的数据. 从二次升温曲线可以发现一个玻璃化转变温度(T_g)和一个比较宽的吸热峰. 共聚酯的玻璃化转变温度随着阻燃单体含量的增加而增大, 例如从 PDEBP2.5 的 58.4℃ 增大到了 PDEBP7.5 的 86.2℃. 这是由于 DOPO-HQ-HE 的引入, 使得分子主链中的刚性部分和柔性部分的比例增大. 同时, DOPO 大侧基的存在, 阻碍了分子主链的旋转, 导致分子链段的运动更加困难^[15]. 因此, 共聚酯的 T_g 随着阻燃单体含量的增加而增大.

二次升温曲线中的吸热峰对应的是液晶相至各向同性的转变^[16], 随着 DOPO-HQ-HE 含量的

增加吸热峰所在的温度和焓变都逐渐降低. 清亮点温度(T_i)从 PDEBP2.5 的 176.3℃ 下降到了 PDEBP5 的 154.2℃, 同时, 吸热焓(ΔH_i)从 PDEBP2.5 的 9.01 J/g 下降到了 PDEBP5 的 4.64 J/g. 从一次降温曲线也可以看出, 共聚酯在降温过程中的各向同性向液晶相的转变温度和焓变也是随着 DOPO-HQ-HE 含量的增加而减小. 这是由于阻燃单体的引入虽然使得分子主链中的刚性部分和柔性部分的比例增大, 但是 DOPO 大侧基以及两个醚键的存在, 共聚酯的分子链结构及聚集态结构发生了变化, 分子链的有序排列受到破坏, 从而破坏了聚合物的结晶性, 故 T_i 以及对应的焓变都随着阻燃单体含量的增加而减小.

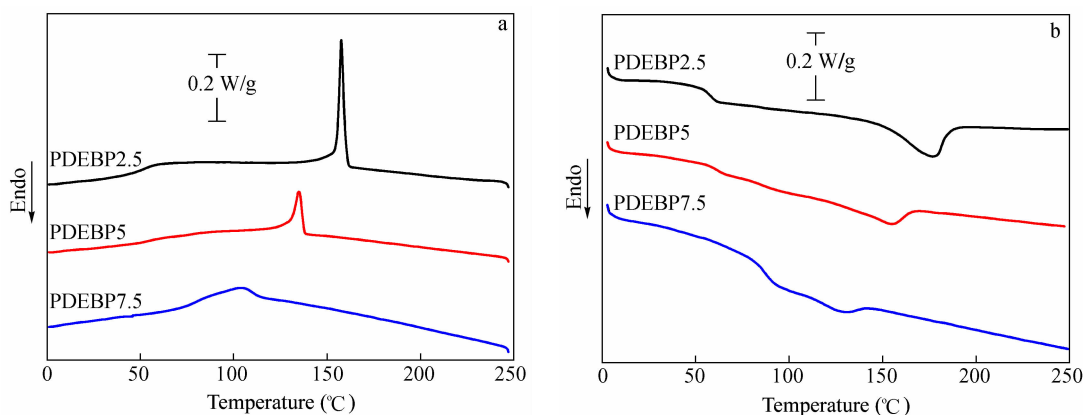


Fig. 4 DSC curves of copolyesters for the first cooling scans (a) and the second heating scans (b) at a ramping rate of 10 K/min

Table 3 Date of Samples obtained from DSC

Sample	T_g^a (°C)	T_i^b (°C)	ΔH_i^c (J/g)	T_c^d (°C)	ΔH_c^e (J/g)
PDEBP2.5	58.4	176.3	9.01	157.6	9.22
PDEBP5	61.9	154.2	4.64	134.9	4.54
PDEBP7.5	86.2	129.0	1.60	105.0	1.52

^aGlass transition temperature; ^bTemperature of nematic-to-isotropic transition; ^cHeat of endothermic; ^dTemperature of isotropic-to-nematic transition; ^eHeat of exothermic

利用广角 X-射线衍射仪 (WAXD) 对共聚酯的液晶行为进行了研究. 图 5 为共聚酯粉末状样品的 XRD 曲线. 从图中可以看出, 其在 2θ 为 11° 和 27° 附近出现衍射峰, 其衍射峰的强度随着阻燃单体含量的增加而逐渐较小, 且在 20° 附近的无定形衍射峰随着阻燃单体含量的增加逐渐变宽, 说明阻燃单体的无规引入严重破坏聚酯的规整结构, 使得聚合物中无定形区域增多, 并最终导致共聚酯液晶相转变双折射现象逐渐消失.

按照文献[17]方法脱溶剂制备得到测试薄

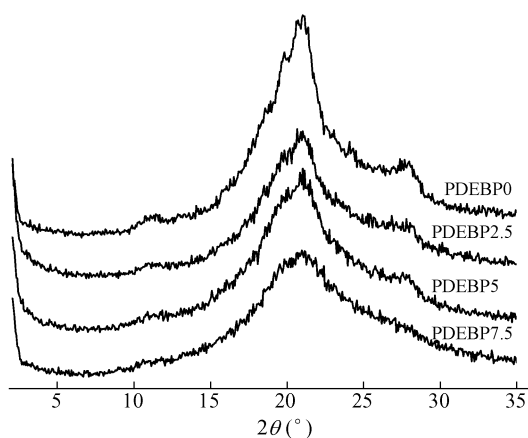


Fig. 5 WAXRD patterns of copolyesters

膜, 利用偏光显微镜 (POM) 对共聚酯的液晶行为进行了研究. 由 POM 观察得到, 共聚酯的清亮点温度随着阻燃单体含量的增加明显下降, 与 DSC 的测试结果相一致; 且能够形成清晰细腻的织构图案 (图 6 为利用 POM 观察到的共聚酯

PDEBP2.5 的织构),从图 6(b)中可以看出,具有典型的细小的向列相织构^[18].另外,从共聚酯随着温度升高的偏光图可以说明 DSC 升温曲线中的吸热峰为液晶相向各向同性转变的吸收峰.但

是,PDEBP7.5 在 POM 测试的升温及降温条件下都无法观察到双折射现象,可能是由于体系自身转变引起的双折射变化不明显以及测试仪器的限制,故在偏光显微镜下很难观察得到.

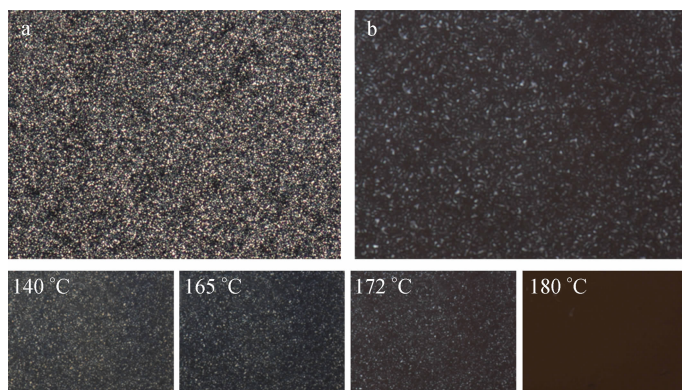


Fig. 6 POM micrographs of PDEBP2.5 taken at different temperatures: (a) room temperature and (b) second heating to 168 °C (500 magnification)

6 结论

将阻燃单体 DOPO-HQ-HE 分子引入到液晶聚酯主链中,在不影响共聚酯的热稳定性的情况下,可以提高共聚酯在高温下的残炭率,共聚酯 PDEBP7.5 在氮气氛下 700 °C 残炭达 31.9 wt%,阻燃性也有较大的提高.同时,阻燃单体 DOPO-HQ-HE 含量的增加,使得共聚酯的清亮点温度及

所对应的焓变都逐渐减小.共聚酯 PDEBP5 的清亮点温度为 154.2 °C,对应的焓变为 4.64 J/g,但当阻燃单体含量提高到 7.5% 时,共聚酯 PDEBP7.5 在 POM 测试的升温 and 降温过程中都很难观察到液晶相的双折射现象.对该液晶共聚酯的系统研究正在进行中,相关结果将另文报到.

REFERENCES

- 1 Krigbaum W R, Watanabe J. *Polymer*, 1983, 24: 1299 ~ 1307
- 2 Watanabe J, Hayashi M, Tokita M. *React Funct Polym*, 1996, 30: 191 ~ 196
- 3 Garcia-Bernabe A, Diaz Celleja R, Sanchis M J, Del Campo A, Bello E, Perez E. *Polymer*, 2004, 45: 1533 ~ 1543
- 4 Fernandez-Blazquez J P, Bello A, Perez E. *Macromol Chem and Phys*, 2007, 208: 520 ~ 528
- 5 Tan Chibing(谭赤兵), Zhang Shufan(张树范), Xu Mao(徐懋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 240 ~ 243
- 6 Chen Li(陈力), Huang Hengzhen(黄恒圳), Wang Yuzhong(王玉忠), Jinder Jow, Kenny Su. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (5): 493 ~ 498
- 7 Zhang Shuyuan(张淑媛), Zhang Xiaojing(张晓静), Jia Tiangang(贾天刚), Hao Guoliang(郝国亮), Li Zifa(李自法). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (5): 403 ~ 408
- 8 Perez E, Perena J M, Benavente R, Bello A, Lorenzo V. *Polym Bull*, 1992, 29: 233 ~ 237
- 9 Perez E, Benavente R, Cerrada M L, Bello A, Perena J M. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 2155 ~ 2162
- 10 Wang Y Z, Chen X T, Tang X D, Du X H. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1248 ~ 1249
- 11 Zhao C S, Chen L, Wang Y Z. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 5752 ~ 5759
- 12 Chen L, Huang H Z, Wang Y Z, Jinder J, Kenny S. *Polymer*, 2009, 50: 2743 ~ 3056
- 13 Yang R, Chen L, Zhang W Q, Chen H B, Wang Y Z. *Polymer*, 2011, 52: 4150 ~ 4157
- 14 Wang C S, Lin C H, Chen C Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 3051 ~ 3061
- 15 Chen H B, Chen L, Zhang Y, Zhang J J, Wang Y Z. *Phys Chem Chem Phy*, 2011, 13: 11067 ~ 11075
- 16 Hu Y S, Schiraldi D A, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2003, 36: 3606 ~ 3615
- 17 Chang S, Han C D. *Macromolecules*, 1996, 29: 2383 ~ 2391
- 18 Wang Xinjiu(王新久), Zhou Qifeng(周其凤). *Liquid Crystalline Polymers(液晶聚合物)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1994

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHORUS-CONTAINING LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS BASED ON BIPHENYL-4,4'-DICARBOXYLIC ACID

Chao Ruan, Rong Yang, Hai-yi Zhong, Li Chen, Yu-zhong Wang

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials, College of Chemistry, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract Novel phosphorus-containing liquid crystalline copolyesters based on biphenyl mesogenic monomer (PDEBP) were synthesized by polycondensation of dimethyl biphenyl-4,4'-dicarboxylate (DBD), diethylene glycol (DEG) and a phosphorus-containing diol, 2-(6-oxido-6H-dibenz < c, e > < 1, 2 > oxaphosphorin-6-yl)-1,4-phenylenebis(oxy) diethanol (DOPO-HQ-HE). Chemical structure of the PDEBP was characterized by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, and the thermal and liquid crystalline behaviors of the copolyesters were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and hot-stage polarizing optical microscope (POM). TGA results suggested that char formation of the copolyesters was improved with the introduction of DOPO-HQ-HE without destroying the initial thermal stability of the polymer, and the residue at 700°C in N_2 (W_{R}^{700}) of PDEBP7.5 (7.5 mol% of DOPO-HQ-HE in copolyester) reached 31.9 wt%, having a positive influence on flame retardance of the copolyesters. DSC tests suggested that the crystallinity of the copolyesters was destroyed by incorporating DOPO-HQ-HE into the main chain due to the bulky pendent group. The isotropic temperature (T_i) and endothermic heat (ΔH_i) were decreased by increasing the amount of DOPO-HQ-HE, and the T_i and ΔH_i of PDEBP7.5 reached 129°C and 1.61 J/g, respectively. POM observations showed that a typical birefringence phenomenon of nematic schlieren structure could be found in the processes of both heating and cooling, in accord with the results of DSC tests except these of PDEBP7.5, for which it was hard to find the birefringence phenomenon during heating and cooling by POM, indicating the further introduction of the phosphorus-containing diol could destroy the liquid crystalline behavior of the resulting copolyester.

Keywords Liquid crystalline polymer, Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, Phosphorus-containing monomer, Synthesis