

一类可纺丝的全芳香热致性液晶共聚酯的合成和表征*

池振国 许家瑞**

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室 广州 510275)

摘 要 利用 Higashi 芳香聚酯直接缩聚法的原理,采用一步混合投料直接缩聚的方法,以对羟基苯甲酸(PHB)、间苯二甲酸(MPA)、4,4'-二羟基二苯酮(DHBP)和对苯二酚(HQ)为单体原料,合成了全芳香共聚酯.该合成方法反应条件温和,简单易控,产物分子量高.用差热分析(DSC)、热重分析(TA)、偏光显微镜(PLM)、广角X-射线衍射(WAXD)等测试分析手段对共聚酯的热性能和液晶特性进行了表征.研究结果表明,利用此方法合成所得的聚合物呈明显的向列型热致液晶特性,热稳定性高,并具有极易成纤的特点,有望成为一种可用于纺丝的全芳香热致液晶共聚酯材料.

关键词 热致性液晶,全芳香共聚酯,直接缩聚法,一步投料,可纺丝性

作为一种具有微纤自增强作用的高分子材料,热致性液晶聚酯兼具良好的耐热性、耐腐蚀性和抗冲击性等优良的理化和加工性能^[1],逐渐在尖端科技领域得到应用,具有广阔的市场应用前景.

传统的聚酯合成方法,如溶液缩聚,界面缩聚和熔融酯交换法,一般须先将单体的羧基转变成酰氯以及把羟基转变成甲酸酯或乙酸酯等,增加了合成工艺步骤,加长了合成周期,且导致部分原料因收率等问题在转变过程中损失,影响了合成反应的收率.同时,溶液和界面聚合法所用的溶剂等介质往往比较特殊难找或价格较贵,限制了它的应用范围.采用溶液缩聚法所得聚合产物的分子量也往往较低.此外,对羟基苯甲酸是合成液晶聚酯的最常用的、几乎必不可缺的单体,但它不能被转变成酰氯,故一般情况下,传统的溶液或界面缩聚不能以对羟基苯甲酸单体参与聚合反应.

为了克服上述合成方法的缺点,Higashi 及其合作者^[2]在这方面做了大量的研究工作,并在 80 年代初提出了 Higashi 直接缩聚法合成芳香聚酯(也称作混合酸酐原位缩聚法).长春应化所的研究人员曾采用直接熔融酯交换缩聚法合成了对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、4,4'-二羟基二苯酮和间苯二酚组成的系列热致液晶共聚酯^[3].但该熔融酯交换反应需要在 300℃ 以上、严格的氮气氛条

件下进行缩聚;反应过程单体容易升华,影响到单体的等摩尔配比,对产物的分子量影响较大;所需的反应时间长,往往需要十几个小时,为了提高分子量,还需要进行长时间高真空的固相后聚合;所得产物颜色较深,且产物因高温容易炭化,反应产物大量粘附在反应器壁,造成较大的原料浪费;由于影响分子量的因素较多,反应重复性较差.因此这种方法不太适宜用于实验室制备.

迄今,除了 Higashi 的实验室仍继续在这方面开展研究工作外,很少发现其他人在这方面的工作,人们仍然采用传统的方法在实验室合成聚酯.本文在 Higashi 合成法的基础上,采用酚羟基单体一步投料法,合成了具有热致液晶性及优异成纤性的全芳香共聚酯,取得了较为满意的结果.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚(广州化学试剂厂,AR)、对羟基苯甲酸(PHB,上海五联化工厂,CP)、间苯二甲酸(常州市新华活性材料研究所,CP)、对苯二酚(广州化学试剂厂,AR)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,广州化学试剂厂,AR)、吡啶(Py,广州化学试剂厂,AR)和苯磺酰氯(BsCl,亨新化工试剂厂,CP)均为商品,直接使用不另纯化.

1.2 单体原料的合成

4,4'-二羟基二苯酮以苯酚和对羟基苯甲酸

* 2002-01-29 收稿,2002-06-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59625307)及广东省教育厅“千百十”人才培养基金和广东省自然科学基金团队项目资助;** 通讯联系人

等为原料按文献[4]方法合成,熔点和元素分析结果与文献一致.

1.3 聚合物的合成

在 250 mL 的磨口圆底烧瓶中加入 3.32 mL BzCl 、1.55 mL DMF 和 10 mL Py, 盖上瓶塞, 室温放置 30 min. 在电磁搅拌下, 加入 0.8306 g (5 mmol) MPA, 于室温下搅拌 10 min, 然后将圆底烧瓶移入已预热至 85℃ 的油浴中, 再搅拌 10 min. 在平衡滴液漏斗中称入 1.3812 g (10 mmol) PHB、0.5355 g (2.5 mmol) DHBP 和 0.2753 g (2.5 mmol) HQ, 加入 10 mL Py 溶解, 并在 10~20 min 内滴加入烧瓶中, 滴加完毕后, 将油浴温度升到 120℃, 连续搅拌 2 h, 加入 20 mL DMF 稀释、过滤, 产物用适量工业乙醇洗涤多次后, 置于远红外烘箱中烘干.

上述为 DHBP 在二酚单体中摩尔含量为 50% 时的共聚酯的合成, 其它配比的共聚酯合成与此相同(MPA 和 PHB 的量保持不变; 二酚单体 DHBP 和 HQ 总量也不变, 只是改变 DHBP 在二酚单体中的摩尔含量).

1.4 聚合物的表征

1.4.1 红外光谱 FT-IR Nicolet 210 傅立叶变换红外光谱仪, 溴化钾压片测定.

1.4.2 热失重温度的测定 用 Shimadzu TGA-50H 热重分析仪, 升温速率为 20 K/min, 在氮气气氛中测定.

1.4.3 DSC 的测定 用 TA Instruments MDSC 2910 差热分析仪, 氮气气氛, 升温 and 降温速率均为 10 K/min, 测试温度范围为 50~300℃, 进行一

个循环的测定.

1.4.4 广角 X-射线衍射 用 Rigaku XD-3A 型 X-射线衍射仪, 样品为粉末和薄膜, 测试衍射角 2θ 为 3°~50°.

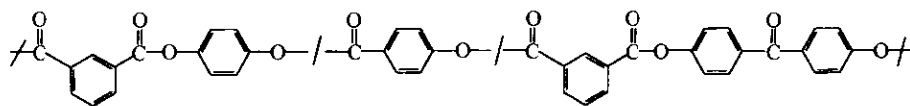
1.4.5 偏光显微镜 用 Leitz Orthoplan 偏光显微镜观察. 将聚合物样品放在载玻片上加热至熔融, 然后用刀片沿一定方向刮涂, 取出载玻片室温自然冷却后, 放在偏光显微镜下观察; 或将样品压于两盖玻片之间, 放在热台偏光显微镜热台上加热观察.

2 结果与讨论

2.1 合成方法及产物

从前节的合成方法描述不难看出, 利用 Higashi 芳香聚酯直接缩聚法的原理, 采用酚羟基单体一步混合投料法合成全芳香共聚酯, 具有反应条件温和、反应过程简单易控的明显优点, 所用的溶剂和原材料也普通易得. 由于采用了溶液聚合的方法, 产物的外观好, 分离和纯化也比较方便, 其分子量也较高. 此外, 对本工作所选用的共聚单体, 产物中各单体的组成比对其热致液晶性的影响不象其它体系那么敏感. 尤其值得指出的是, 在进行产物表征的过程中发现, 采用该方法合成的共聚酯具有十分优异的成纤性, 样品在熔融状态下, 极易将之拉伸成很细的连续丝. 关于纺丝性能方面的研究, 目前正在本实验室进行.

合成的聚合物是一个无规共聚物, 它的结构式见式 1:



Scheme 1

聚合物的红外光谱如图 1 所示. 结果表明, 聚合物的特征吸收峰比较明显, 如 1736 cm^{-1} 为酯羰基的伸缩振动吸收峰. 特别注意的是, 4,4'-二羟基二苯酮上的酮羰基 1654 cm^{-1} 特征吸收峰非常明显地随 4,4'-二羟基二苯酮含量的增加而增强, 红外光谱测定结果与 4,4'-二羟基二苯酮的投料量是一致的.

2.2 产物的偏光显微镜观察

熔融制膜的样品无论是在常温下观察还是在热台上加热到熔融流动状态下用偏光显微镜观

察, 各个二酚配比不同的聚合物样品均呈现明显的双折射现象, 均可观察到典型的向列型热致液晶的丝状结构. 经剪切的熔融制膜样品在垂直于剪切方向形成了明显的条带状结构.

在先前文献报道的采用直接熔融酯交换缩聚法合成的工作中^[3], 当 4,4'-二羟基二苯酮和 4,4'-二羟基二苯酮组成的二酚单体中的 4,4'-二羟基二苯酮相对摩尔含量大于 50% 时, 所得聚合物在热台偏光显微镜下便观察不到双折射现象, 即聚合物已不具有液晶性. 这是由于二羟基二苯酮

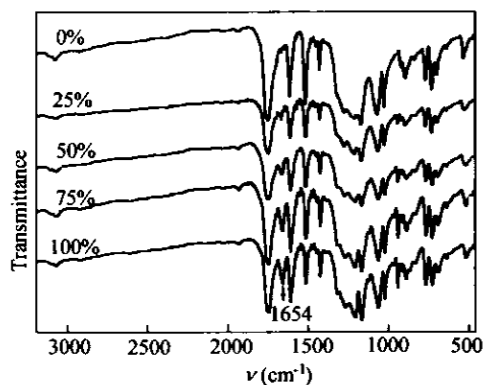


Fig. 1 IR spectra of the polymers

单体中的砒基团的空间四面体扭曲结构,不利于形成液晶所必需的临界长径比.而本文采用的对苯二酚和 4,4'-二羟基二苯酮就没有这种扭曲结构,因此,由其组成的二酚单体在各个不同的组

成比下,获得共聚酯聚合物都具有液晶性.

用带热台的偏光显微镜观察了不同温度下二酚单体比为 1:1 的共聚酯的织构变化情况(见图 2).当温度升到 205℃ 左右时,视场开始逐渐变亮,到 280℃ 时视场中的双折射色彩非常强而且清晰(图 2b),聚合物开始发生熔融流动;随着温度的进一步升高,视场变得更亮更清楚(图 2c);当温度升高到 310℃ 左右时,双折射开始逐渐减弱(图 2d);继续升高温度,双折射色彩变得很弱,视场变暗,到 380℃ 左右时基本上已经消光.这个变化过程与下面 DSC 的测试结果基本一致.

图 2(f)是样品经熔融并在载玻片上刮膜取向,再经自然冷却后在偏光显微镜观察到的形态,可以看到其条带织构和取向均非常清晰、明确,这显然可与该共聚酯具有十分优异的成纤性相联系.

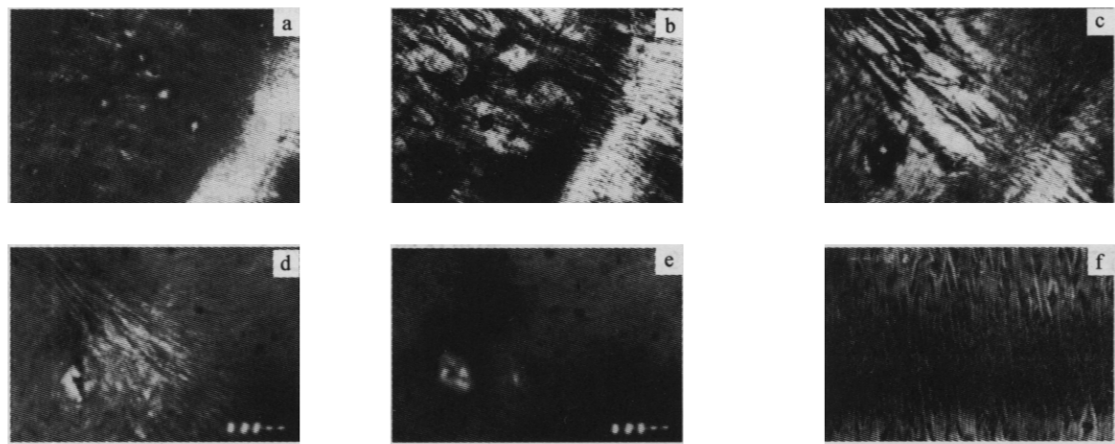


Fig. 2 Polarizing microscope photographs of polyester with 50% DHBP taken at different temperatures (× 500)

a) At room temperature; b) 284℃; c) 291℃; d) 309℃; e) 382℃; f) Sheared sample at room temperature

2.3 共聚酯的 X-射线衍射研究

图 3 是合成得到的聚合物原始样品的粉末 X-射线衍射图.从图中可以看到,所有共聚酯试样均具有一定的结晶性. DHBP 含量为 0% 和 100% 的两个样品的结晶度比较高,这显然是由于这两个组成的共聚酯均是三元聚合物,而其它试样则是四元聚合物,故其分子链的规整性比后者要高一些,结晶程度亦因此较高.由 HQ 组成的三元共聚酯与由 DHBP 组成的共聚酯相比,两者的衍射峰形也有较大的差别,这表明二酚单体的差别也直接影响到共聚酯的凝聚态结构,其结晶结构也产生差别.

图 4 是熔融压片样品的 WAXD 图.总体上看,与一般向列型液晶聚合物的特征谱相似,即在 $2\theta = 20^\circ$ 左右有一个弥散峰,同时在该峰的左右出

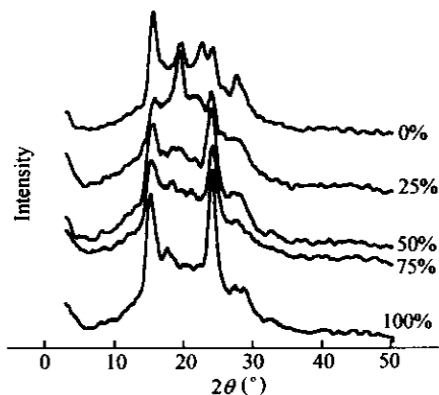


Fig. 3 WAXD powder patterns of as-synthesized samples with various DHBP contents

现较强的肩峰.将本工作合成产物的 WAXD 图与先前报道的以 PHB、DHBP、对苯二甲酸和间苯二

酚为单体用直接熔融缩聚法合成的共聚酯^[3]相对比,其 WAXD 谱也很相似,表明这两类聚合物具有类似的聚集态结构.但是两种方法合成的产物也存在一些明显的差别,如:(1)熔融缩聚所得的原始样品,只有在 DHBP 摩尔含量为 100%时,2 θ = 24°处才出现结晶衍射峰,而其它组成的样品的衍射图都与图 5 中的经淬火处理的样品相似;(2)熔融缩聚的样品经过 250℃ 下真空后聚合 8 h 的热处理之后, DHBP 含量为 50% 以上的样品的 WAXD 谱图上出现了 2 θ = 24°的结晶衍射峰;而用本文方法合成的样品,不须经过长时间的退火处理,只是自然冷却,含有 DHBP 的样品均在 2 θ = 24°有明显的结晶衍射峰.这可能是由本文方法合

成的共聚酯的分子链规整性要比熔融缩聚法合成的聚合物高的缘故.

从图 5 可见,熔融压片样品经冰水淬火处理后的 WAXD 谱图上,对应的结晶衍射峰已基本上消失,只剩下 2 θ = 20°的弥散峰.

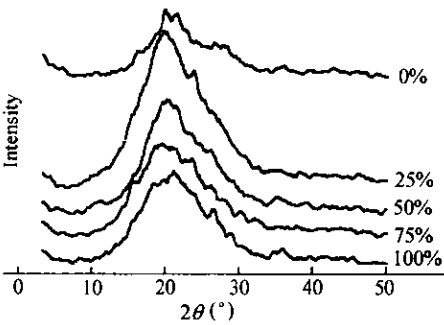


Fig. 5 WAXD patterns of quenched samples with various DHBP contents

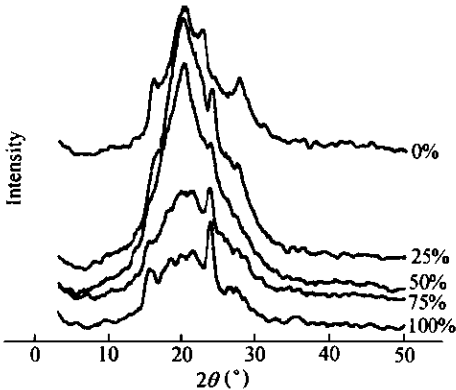


Fig. 4 WAXD patterns of filmed samples with various DHBP contents

2.4 聚合的热稳定性

从表 1 的数据和图 6 可以看到,所合成的共聚酯具有很高的热稳定性.失重 5 wt% 的温度约为 427 ~ 476℃. 聚合物发生最大分解速率的温度与二酚单体组成关系并不大.但是,对 DHBP 含量为 25% 的样品,其失重 5% 的温度明显高于其它组成的样品.

Table 1 TGA temperatures for copolyesters with various DHBP contents

DHBP (mol%)	0	25	50	75	100
Temperature at 5% weight loss (°C)	443.26	476.71	459.40	455.46	427.43
Temperature at the maximum decomposition rate (°C)	516.14	521.79	515.96	514.91	510.50

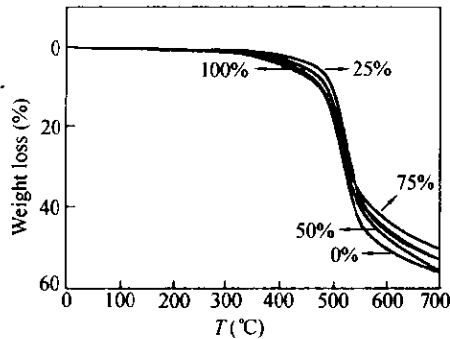


Fig. 6 TGA curves of polymers of various DHBP contents

2.5 DSC 研究

图 7、图 8 和图 9 分别为不同 DHBP 含量的共聚酯样品的第一次升温、降温和第二次升温 DSC

曲线. 聚合物在第一次升温过程中,均观察不到明显的玻璃化转变温度 T_g ,但是在降温和第二次升温过程中,在 110℃ 附近均能观察到明显的玻璃化转变.这可能是用溶液法合成的聚合物样品由于在溶液状态下结晶,其结晶度比较高所致.正如前面讨论 WAXD 结果时所看到的,含有不同二酚组成比的聚合物都具有比较强的结晶衍射峰,其无定形区也相应较少,而玻璃化转变主要是反映聚合物无定形区链段的运动,因此玻璃化转变在第一次升温过程的曲线上未能明显表现出来.同样,从 WAXD 结果可以看到,由于全芳香共聚酯的分子链较为刚硬,在熔融状态下聚合物熔体粘度很大,不利于分子链的规整排列,故不易结晶.因此,经过一次熔融之后,聚合物的结晶程度明显降低,此时其无定形区显著增加,因而在第二次

升温过程 DSC 谱图中就能较明显地观察到样品的玻璃化转变.从第二次升温图中可以看到,聚合物的玻璃化转变温度 T_g 与二酚组成关系不是很大,随 DHBP 含量增加,聚合物的玻璃化转变温度 T_g 略有增加.

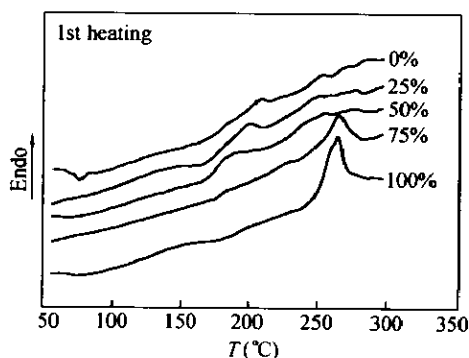


Fig. 7 DSC curves of the polyesters upon 1st heating

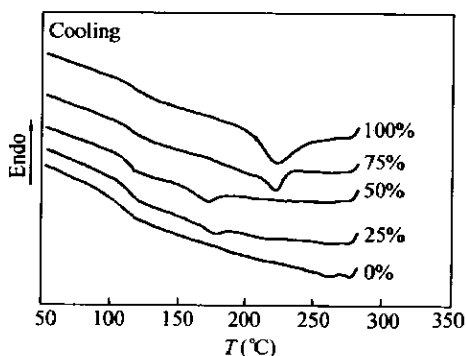


Fig. 8 DSC curves of the polyesters upon cooling

在第一次升温过程中,聚合物在 200℃ 和 270℃ 附近出现较明显的吸热峰.第一个温度转变对应于偏光显微镜观察到的视场开始变亮的温度,而第二个温度转变则对应于偏光显微镜观察时视场变得更加明亮时的温度区.值得注意的是,当温度升至 270℃ 附近时,试样的双折射更清晰而且熔体开始发生流动,但这并不是通常情况下观察到的液晶的清亮点温度 T_i ,因为在 300℃ 之

后该聚合物在偏光显微镜下才观察消光现象.因此,270℃ 应该是该聚合物的可熔融加工温度.

从 DSC 升温谱图中可以看到,随着 DHBP 相对含量的增加,聚合物在 270℃ 左右的熔融转变峰增强;而在 DSC 降温谱图中,也可以看到随着 DHBP 相对含量的增加,结晶转变峰也随之增强.这些结果都与前面 X-射线衍射的实验结果基本相一致.

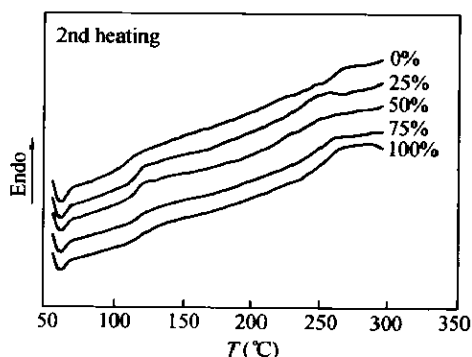


Fig. 9 DSC curves of the polyesters upon 2nd heating

将两次升温过程的 DSC 谱图相比较,可见在第二次升温过程中,200℃ 附近的转变峰基本消失,270℃ 附近的转变峰变弱,这可能与样品的高分子链凝聚成固体所处的环境有关.第一次升温时起始的样品是直接从溶液状态下沉淀所得到的原始样品,而第二次升温时的起始样品则是由第一次升温后样品从熔体状态冷却后凝聚得到,由于凝聚的条件和热历史不同,所产生的凝聚态结构也不同,因此两次升温过程 DSC 曲线也明显不同.

本文在 Higashi 合成法的基础上,采用一步混合投料法,合成出具有较高分子量的全芳香热致液晶共聚酯.所得聚合物具有较高的热稳定性,其热分解温度在 427℃ 以上.该共聚酯产物具有明显的热致液晶性,在熔融状态下具有十分优异的成纤性,很有可能成为一种可用于纺丝的高分子全芳香热致液晶共聚酯材料.

REFERENCES

- 1 Huang Jia(黄嘉).Plastics Industry(塑料工业),1988,(2):4~11
- 2 Higashi F, Akiyama N, Takahashi I, Koyama T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1984, 22: 1653~1660
- 3 Dong Dewen(董德文), Ni Yushan(倪玉山), Chi Zhenguo(池振国). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (2): 153~158
- 4 Lester N S. US patent 3,073,866. 1963-01-15

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE AROMATIC POLYESTERS WITH EXCELLENT FIBER-FORMING PROPERTY

CHI Zhenguo, XU Jiarui

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education,
Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract A series of all-aromatic polyesters with high molecular weight derived from *m*-phthalic acid, 4,4'-dihydroxybenzophenone, hydroquinone, and *p*-hydroxybenzoic acid were synthesized by direct polycondensation method in sulfonyl chloride (BsCl), dimethylformamide (DMF) and pyridine (Py) at various bisphenols ratios. The liquid crystalline behaviors and thermal properties of the all-aromatic polyesters have been characterized by polarized light microscopy (PLM), wide angle X-ray diffraction (WAXD), thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the all-aromatic polyesters with high molecular weight can be synthesized in an easily controlled mild condition as compared with the usual ester exchange reaction. Under polarizing optical microscope, all the synthesized polyesters with different ratios of bisphenols show a very high degree of birefringence with threaded nematic texture in the molten state and strip texture after shearing from the melt. Comparing the polyesters with those synthesized by melt ester exchange reaction, the polyesters have a good crystallinity from the result of WAXD studies. All the polymers show high thermal stability and the decomposition temperature range for 5% weight loss is from 427 °C to 476 °C, but there is no significant difference between their temperature of maximum decomposition. The results of DSC show that the glass transition can not be obtained in the first heating process, and can be observed in the cooling and second heating processes. In the first heating run, there exist two evident endothermal transitions in *ca.* 200 °C and 270 °C, and in the second run, only one in *ca.* 270 °C. The polyesters have excellent fiber-forming capability with a potential for melt spinning.

Key words All-aromatic polyester, Thermotropic liquid crystal, Direct polycondensation method, Fiber-forming capability