

· 研究简报 ·

含二羟基二苯酮的系列热致液晶共聚酯的合成和表征

III. 含4,4'-二羟基二苯砜结构的共聚酯*

董德文 池振国 倪玉山** 丁孟贤

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

陈 玉

(东北师范大学分析测试中心 长春 130024)

关键词 4,4'-二羟基二苯酮,热致液晶共聚酯,4,4'-二羟基二苯砜,聚酯酮砜

自 Jackson 等合成了第一个实用型热致液晶芳香共聚酯以来^[1],以聚酯为代表的液晶聚合物进入了空前发展时期。但多数芳香共聚酯熔融温度高,加工困难,且高分子液晶刚性单体来源困难,到目前为止,能商品化的液晶品种是有限的,人们正在设法找寻更经济更合适的单体和更好的合成方法。本实验室利用含刚性扭接基团 (rigid kink group) 的 4,4'-二羟基二苯酮作为主要单体,合成了系列热致液晶芳香共聚酯^[2,3]。本文由对羟基苯甲酸 (PHBA)、对苯二甲酸 (TPA)、4,4'-二羟基二苯酮 (BHP) 和 4,4'-二羟基二苯砜 (DPS) 为单体,通过直接熔融酯交换和固相聚合,合成了具有全芳结构的多元共聚酯—聚酯酮砜 (PEKS)。以 DSC、热台偏光显微镜和 X-射线衍射仪等手段初步表征了该共聚酯的液晶行为。

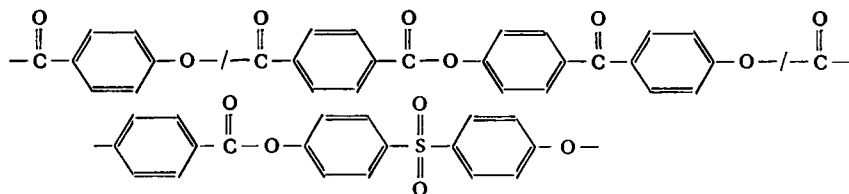
1 聚合物的合成

将相应摩尔比例(见表1)的 PHBA、TPA、BHP、DPS 及适量的乙酸酐、三氧化二锑及醋酸锌加入一装有搅拌器、回流冷凝管、水分离器和氮气出入口的 250 ml 三颈瓶中。反应瓶浸入 220℃ 的盐浴中,氮气氛下回流 2 h。除去反应产生的水、醋酸以及过量的乙酸酐,迅速升温到 300℃,反应 2 h。减压抽空 20 min (666.61 Pa) 后取出,所得样品粉碎后在 250℃、400 Pa 下固相缩聚 4 h。

2 仪器

所得样品经由美国 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描热分析仪,南京江南光学仪器厂 XPR-2 型热台偏光显微镜,日本理学电机公司 D/max-IIB 型 X-射线衍射仪进行表征。

本文所合成的全芳结构共聚酯——聚酯酮砜 (PEKS) 可用下式表示:



* 1993-04-16 收稿;国家自然科学基金资助项目;**通信联系人

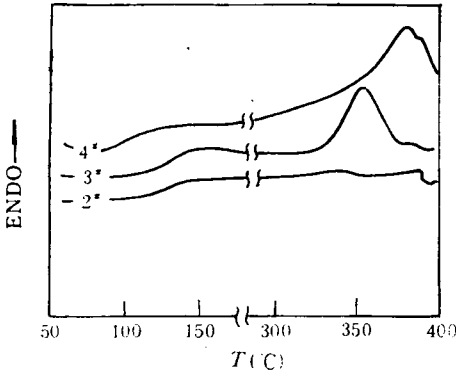


Fig. 1 DSC curves (endo) of the samples 2#—4#

3 二酚单体相对含量对聚合物的影响

在保持对苯二甲酸和对羟基苯甲酸摩尔含量不变的情况下,改变单体 BHP 和 DPS 的相对含量对共聚酯的液晶性和热转变温度具有显著的影响(见表 1 与图 1)。从图表可见,随着 BHP 相对含量的增加,聚酯样品的熔融温度有明显的升高趋势。在热台偏光显微镜下观察到的双折射现象增强,即聚酯的液晶性增强,当 BHP 的相对含量为零时,聚酯样品(1#)薄膜观察不到双折射现象,样品不再具有液晶性。在前文中的 PTBR 系列共聚酯中也得到了类似的结果。

Jin^[4,5] Dike^[6] 等人曾以含扭接基团二酚单体合成了系列液晶共聚酯,指出该类液晶聚酯具有一些比较优异的性能。在研究 $\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—OOC—C}_6\text{H}_4\text{—CO—}$ 和 $\text{—O—C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{—OOC—C}_6\text{H}_4\text{—CO—}$ 共聚酯时指出:这些芳香聚酯的液晶性质,很大程度上依赖于二酚的结构和参加共聚的二酚的含量,X 基团体积大的比体积小的更容易破坏液晶性,由共聚单体引入到聚酯分子链骨架的立体效应是影响芳香聚酯液晶性的最重要的控制因素。

类似的,在液晶聚碳酸酯中,在含甲基取代的和氯取代的对苯二酚或联苯醚及二苯酮单元的共聚物及三元聚合物中,可以看到向列型液晶现象。在联苯类单元 $\left(\text{—C}_6\text{H}_4\text{—X—C}_6\text{H}_4\text{—}\right)$ 中,当 X 为 O,CO 时,所得的共聚物及三元聚合物也有液晶性,而其它聚合物则无液晶性。他们认为 X 为 O,CO 的联苯类中心部的键角 $>120^\circ$, 对向列型液晶有稳定作用^[7,8]。

Tab. 1 Relationship between the monomer molar ratio and the properties of the copolyesters

No.	monomer molar ratio (mol%)				T_g (°C)	T_m (°C)	Birefringent
	PHB	TPA	BHP	DPS			
1#	50	25	0	25	140	290	none
2#	50	25	12.5	12.5	143	332	strong
3#	50	25	18.75	6.25	137	348	very strong
4#	50	25	25	0	118	381	very strong

在本工作中,由含扭接基团单体引起了聚合物的分子链的延续与原伸展链方向有一定的角度,从而使芳香族聚酯的相转变温度、热致液晶性及取向能力均降低。单体 BHP 中 X 基团体积较小,对聚合物的理化性能影响较小,而 DPS 中 X 基团体积较大,几何与立体效应增强,致使聚合物的熔融温度下降,液晶性变差,当 DPS 在聚合物中含量占

25mol%时(1#), 聚合物不再具有液晶性, 结果与 Jin 等人所得结论是一致的。

4 PEKS 的液晶态结构

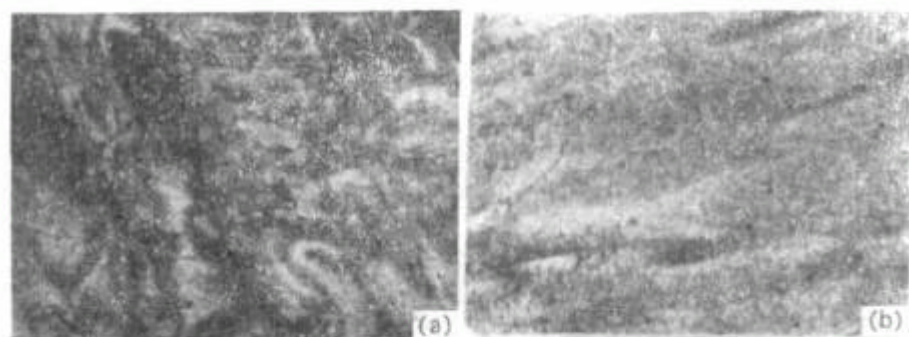


Fig. 2 Polarized light micrographs of quenched sample 3#($\times 160$)
(a) uniaxially sheared (b) sheared

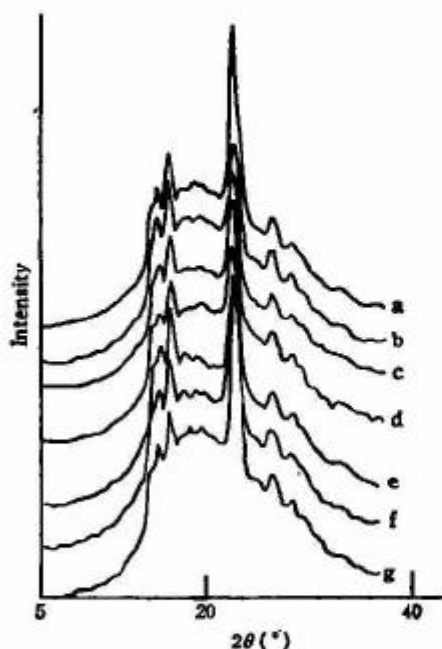


Fig. 3 WAXD patterns of PEKS (3#)
at different conditions

a. original sample; b. at 304°C for 2.0h;
c. at 304°C for 5.5h; d. at 304°C for 5.5h;
then 360°C for 3.5h; e. at 360°C for 3.5h;
f. at 304°C for 3.5h; then 360°C for 5.5h;
g. at 360°C for 5.5h

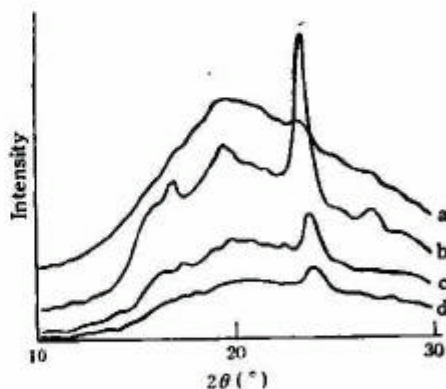


Fig. 4 WAXD patterns of PTBD at
different condition

a. original sample; b. at 244°C for 3h;
c. at 280°C for 3h; d. melted sample;
cooling to 242°C then kept 3h

将样品在高于熔融温度 (T_m) 5—10°C 下制膜, 液氮淬火, 所得膜置于热台偏光显微镜下观察, 或将聚合物直接置于热台偏光显微镜下加热到熔融温度以上观察, 样品 2#—4# 进入熔融态后仍有较强的双折射现象, 直至 400°C 不消光, 未能观察到样品的清亮点, 这是由于全芳聚酯分子主链刚性大, 熔融温度高, 样品在出现液晶相到各向同性态 (T_{ni})

转变之前就发生了分解 (Td)。样品 2#—4# 具有典型的向列型液晶特征的丝状织构,经剪切取向的聚酯样品极易形成明显的条带织构(Fig. 2),条带织构是液晶高分子特有的向列取向态,是在剪切停止后液晶高分子链重排或松弛过程中形成的,条带的宽度有序性等受剪切力、剪切速度、剪切温度等诸多因素的影响,在前文系列液晶共聚酯 PTBD 及 PTBR 中也发现了该类织构。

5 PEKS 的聚集态结构

利用 X-射线衍射法对不同处理条件下的 PEKS 样品 (3#) 的聚集态结构进行了研究(图 3)。从图中可以看到,这些处理条件对 PEKS 的结晶状态几乎没有影响。而处理条件对 PTBD 的结晶状态则有较大的影响(图 4)。聚合物的结晶性与分子链运动难易有关,即主要决定于聚合物分子链结构^[9]。由于 PEKS 是全芳刚性的分子链结构,分子链运动相对比较困难,因此,它的聚集态结构就不太容易改变。而 PTBD 由于分子链中含有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 柔性间隔基团,分子链相对来说容易运动,所以处理温度对它的影响较大。

参 考 文 献

- [1] Jackson W J, Jr, Kuhfuss H F, *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1976, 14: 2043
- [2] 倪玉山,董德文,池振国,金晓明. 高分子学报,待发表
- [3] 池振国,董德文,倪玉山,丁孟贤. 高分子材料科学与工程,1994,4: 28
- [4] Jin J-I, Antoun S, Ober C, et al. *Br Polym J*, 1980, 12 (4): 132
- [5] Lenz R W, Jin J-I. *Macromolecules*, 1981, 14: 1405
- [6] Dicke H R, Bottenbruch L, Freitag D. *U. S. Pat., US 4600764*
- [7] 敬松. 化工新型材料,1992,8: 12
- [8] 佐藤守之,向井田健一. 高分子加工(日),1991,40(10): 13
- [9] 何曼君,陈维孝,董西侠. “高分子物理”,复旦大学出版社,上海,1982

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS CONTAINING BIS (4-HYDROXYPHENYL) METHANONE

III. COPOLYESTERS CONTAINING DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE MOIETY

DONG Dewen, CHI Zhenguo, NI Yushan, DING Mengxian

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022*)

CHEN Yu

(*Northeast Normal University Analysis and Testing Centre, Changchun 130024*)

Abstract Thermotropic liquid crystalline copolyesters were synthesized from bis-(4-hydroxyphenyl) methanone (BHP), terephthalic acid (TPA), p-hydroxybenzoic acid (PHB) and dihydroxydiphenyl sulfone(DPS). The properties of the copolyesters were characterized by polarized microscope with a hot stage, wide angle X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The results show that the copolyesters containing the BHP exhibit nematic liquid crystallinity.

Key words Bis (4-hydroxyphenyl) methanone, Thermotropic liquid crystalline copolyester, 4,4'-Dihydroxydiphenyl Sulfone, Poly (ester-ketone-sulfone)