

含柔性间隔基的热致液晶性共聚酯的合成*

黄健 潘智存 王慧芬 刘德山 周其庠

(清华大学化工系, 北京)

摘 要

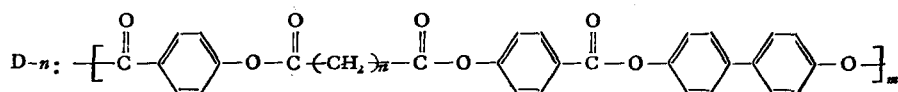
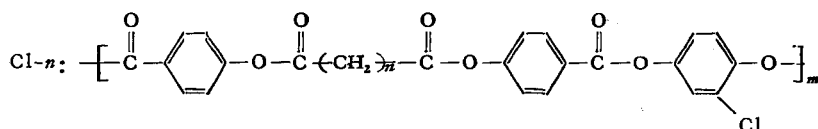
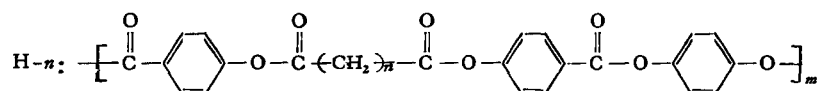
将己二酸、辛二酸、癸二酸、1, 10-十二烷基羧酸经酰氯化后, 分别与对羟基苯甲酸合成, 得到了四种二元羧酸以及与其相应的四种二元酰氯, 并发现前者具有热致液晶性。

将上述单体与对苯二酚、氯代对苯二酚以及联苯二酚用溶液缩聚的方法合成了十二种规则共聚酯, 并用热台偏光显微镜、DSC、X-光衍射等方法对共聚酯进行了表征。结果发现各共聚酯均为向列型热致液晶, 并都具有较宽的液晶态温度范围。通过改变分子结构可使共聚酯的熔点在 150—300℃ 之间变化。

关键词 共聚酯、热致液晶、柔性间隔基

近年来, 热致液晶性共聚酯是一个相当活跃的研究领域。由于其能通过液晶态熔体加工制得高性能的纤维、薄膜和自增强塑料并具有原料易得、合成方法成熟等特点而引起了广泛的重视。按其分子结构, 这类聚合物可分为两种类型: 一是具有芳香族结构单元的无规共聚酯; 二是具有介晶单元和柔性间隔基交替排列的规则共聚酯^[1-4]。后者因具有规整的分子结构而特别适合于系统研究各种结构因素对其液晶性质的影响。

我们制备了四种单体并合成了具有下列结构的三个系列共十二种含柔性间隔基的热致液晶性规则共聚酯, 分别用符号 H-*n*、Cl-*n*、D-*n* 表示:



其中 $n = 4, 6, 8, 10$ 。

* 1987年9月11日收到。

我们用热台偏光显微镜、DSC、X-光衍射等方法对其共聚酯进行了表征。

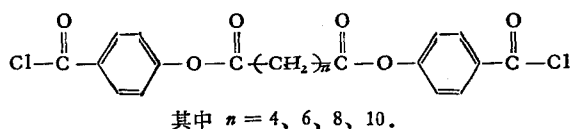
实 验 部 分

1. 原料

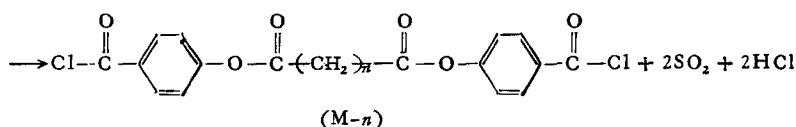
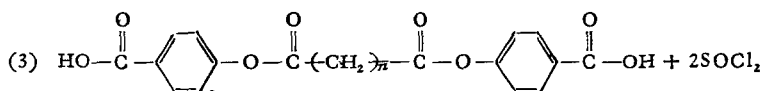
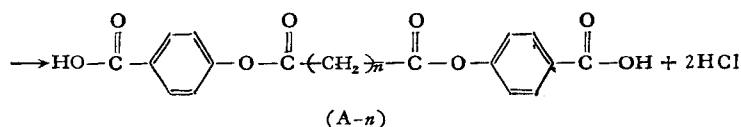
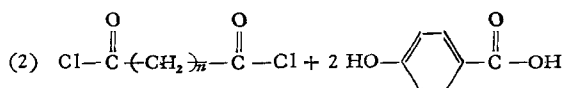
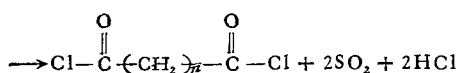
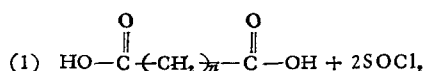
己二酸和对苯二酚;北京化工厂产品,化学纯;辛二酸:北京化工厂进口分装产品;癸二酸:荷兰 J. T. Baher Chemicals B. V. 产品,熔点: 132—134℃; 1,10-十二烷基羧酸: 英国 Aldrich Chemical Co. Ltd. 产品,熔点: 128—130℃; 对羟基苯甲酸: 英国 Aldrich Chemical Co. Ltd. 产品,熔点: 214—215℃, 氯代对苯二酚: 实验室自制,熔点: 104—105℃; 4, 4'-二羟基联苯: 上海试剂厂产品,化学纯。

2. 单体的制备

缩聚反应所需的二元酰氯单体:



参照文献[5]用下列方法制备:



在下面的讨论中,上述各二元羧酸用 A- n 表示,各二元酰氯用 M- n 表示,其中 $n = 4, 6, 8, 10$.

3. 共聚酯的合成

参照文献[6]用溶液缩聚的方法合成。以对苯二酚与 4, 4'-(己二酸二酯)二苯甲酰氯 (M-4) 反应为例列出制备方法,其余聚合物按类似方法合成。

将 0.5505g (0.005mol) 的对苯二酚溶于有氮气保护并不断搅拌的 70ml、100℃、邻二氯苯中,加入 0.8ml 的吡啶,再加入 2.1162g(0.005mol) 的 M-4,在 100℃ 下搅拌 12 小时,反应过程中再不断滴加 1.7ml 的吡啶。反应完成后将所得混合物在室温下放置约 10 小时。析出的聚合物经过滤,分别用甲醇、热水和四氢呋喃洗涤,然后将聚合物真空(1mmHg、室温)干燥 24 小时。

4. 表征

(1) 粘度测定 以重量比为 1:1 的四氯乙烷和苯酚混合液为溶剂,用乌氏粘度计于 30℃ 下测定浓度为 0.5g/dl 的共聚酯溶液的对数比浓粘度 η_{inh} 。

$$\eta_{inh} = \frac{1}{c} \ln \frac{t}{t_0}$$

(2) 热台偏光显微镜 用西德 Leitz 热台偏光显微镜观察复合单体及共聚酯的相转变行为和液晶态的织构,并拍摄了照片。

(3) DSC 测定 用 Du Pout-1090B 型热分析仪测定,样品量为 4—6mg,氮气流量为 60ml/min,升温速度为 10℃/min。

(4) X-光衍射 用共聚酯液晶态熔体在冰水中淬火所得的片状样品以及用控温样品池将处于液晶态的共聚酯,以 CuK_α 为发射源,在日本-理学 D/MAX-3A 型 X-光衍射仪上测定。

结果与讨论

1. 单体的性质

用 DSC 和热台偏光显微镜测定了各单体的熔点并研究了其熔体的性质。结果发现各二元羧酸均为热致液晶,图 1 为 A-4 熔体的偏光显微镜照片。偏光显微镜观察还证明二元酰氯均非液晶。

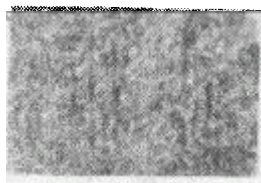


图 1 A-4 熔体的液晶织构

二元羧酸具有液晶性可以用熔体分子间形成氢键

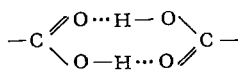


表 1 单体的熔点

化合物	A-4	A-6	A-8	A-10	M-4	M-6	M-8	M-10
熔点(℃)	273	271	250	238	114	114	93	92

来解释^[5,7]。二元羧酸酰氯化后,分子间不能形成氢键,因此,二元酰氯不能形成液晶。各单体的熔点见表 1。

2. 共聚酯的溶解性

我们所制得的十二种规则共聚酯的对数比浓粘度列于表 2。

表 2 共聚酯的对数比浓粘度

共 聚 酯 $\eta_{inh}(dl/g)$	H-4 0.205	H-6 0.354	H-8 0.301	H-10 0.385
共 聚 酯 $\eta_{inh}(dl/g)$	Cl-4 0.400	Cl-6 0.389	Cl-8 0.330	Cl-10 0.361
共 聚 酯 $\eta_{inh}(dl/g)$	D-4 0.225	D-6 0.342	D-8 0.540	D-10 0.474

在配制共聚酯溶液时,我们发现共聚酯的分子结构对其在重量比为 1:1 的苯酚和四氯乙烷混合溶剂中的溶解性能影响很大。在实验过程中,加入溶剂后 Cl-*n* 共聚酯在室温下只需要几小时就可溶解,而 H-*n* 和 D-*n* 系列的共聚酯在室温下则需要几天才能溶解,其中 D-4 和 H-4 共聚酯还需要加热至 100℃ 以上才能溶解,以上现象说明:(1) 苯环上引入氯取代基使共聚酯的溶解性大大增强;(2) 对同一系列的共聚酯,柔性间隔基越短,共聚酯的溶解性越差。前者是由于苯环上引入氯取代基后,使共聚酯的结构和溶剂的结构相似(两者都带有极性的取代基),从而提高了共聚酯的溶解性。后者是由于共聚酯柔性降低而使其溶解性变差。

3. 热台偏光显微镜

所合成的十二种共聚酯都在带热台的偏光显微镜上观察了相变过程和液晶态的光学图象。可以看到,各共聚酯均显示了向列型液晶的线条状结构,图 2 是 Cl-8 共聚酯熔体的液晶结构。当把共聚酯熔体冷至室温后,液晶态的结构基本保留下来,见图 3。说明该类共聚酯液晶态结构在很大程度上被“冻结”下来,成为一种“液晶玻璃态”。



图 2 Cl-8 共聚酯熔体的液晶结构



图 3 Cl-8 共聚酯液晶玻璃态的结构

从偏光显微镜上还观察到各共聚酯一般在 150—300℃ 之间熔融,进入液晶态后,继续加热至 340℃ (此时有些聚合物开始分解),各共聚酯熔体仍保持各向异性。这说明所合成的共聚酯的清亮点高于其分解温度(DSC 测得分解温度约为 350℃)。因此,我们所合成的共聚酯绝大多数都有较宽的液晶态温度范围,这对共聚酯的成型加工是很有利的。

4. X-光衍射分析

我们用 X-光衍射法对上述液晶态的共聚酯以及“液晶玻璃态”的共聚酯进行了研究。不同样品的 X-光衍射谱线见图 4。这些谱线都是在 2θ 等于 20 度左右有一个衍射峰, 与一般向列型液晶的 X-光衍射谱线相同, 这进一步证明了我们所合成出的规则共聚酯均为向列型的液晶。

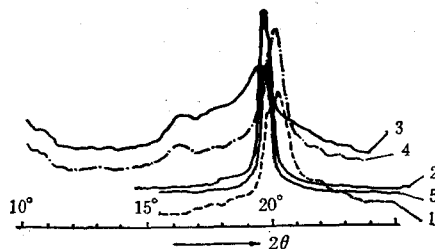


图 4 共聚酯的 X-光衍射谱图

- (1) H₆ 液晶态样品, $T = 245^{\circ}\text{C}$; (2) H₆ 熔体淬火样品; (3) Cl₆ 液晶态样品, $T = 175^{\circ}\text{C}$;
(4) Cl₆ 熔体淬火样品; (5) D₆ 熔体淬火样品。

比较“液晶玻璃态”共聚酯样品的 X-光衍射谱图 (曲线 2、4、5) 可以看出, H-6 和 D-6 的 X-光衍射峰很尖锐, 而 Cl-6 共聚酯的衍射峰较弥散。在 2θ 等于 20.5 度左右的衍射峰对应于分子链之间的链间距, 由 Bragg 方程 $2d \cdot \sin \theta = n\lambda (\lambda = 1.5418 \text{ \AA})$ 可算得链间距 $d = 4.33 \text{ \AA}$ 。H-6 和 D-6 共聚酯样品的衍射峰较尖, 说明其分子链之间距离分布很窄。Cl-6 共聚酯的衍射峰较弥散, 说明其分子链之间的距离分布较宽。这是因为当苯环上引入氯取代基后, 由于氯取代基的体积和极性效应, 使得分子链之间的距离分布变宽, 从而使得 Cl-6 共聚酯熔体淬火样品的 X-光衍射峰较弥散。

比较液晶态共聚酯样品的 X-光衍射谱图 (曲线 1、3), 其结果与不同类型共聚酯在“液晶玻璃态”所得的结果相同。当把曲线 (1)、(3) 与 (2)、(4) 相比较时, 我们发现同一共聚酯样品液晶态与“液晶玻璃态”的 X-光衍射谱图不完全相同。虽然它们衍射峰的位置相同, 但是液晶态的衍射峰均比“液晶玻璃态”的衍射峰要弥散, 这说明当冷却时共聚酯的液晶织构只能部分地被冻结下来。

参 考 文 献

- [1] Ober, C. K., Jin, J. I. and Lenz, R. W., *Polym. J.*, 1982, 14, 9.
- [2] Bilibin, A. Yu., Scheplevsky, A. A., Frenkel, S. Ya. and Skorokhodov, S. S., *Vysokomol. Soedin., Ser.*, 1980, B22, 739.
- [3] Zhou, Q-F. and Ph. D. Thesis, University of Massachusetts, 1983.
- [4] HO-Jin Park, Jung-Il Jin and Lenz, R. W., *Polymer*, 1985, 26, 1301—1306.
- [5] Bilibin, A. Yu., Tenkortsner, A. V. and Skorokhodov, S. S., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1985, 6, 209—213.
- [6] Bilibin, A. Yu., Schepelevsky, A. S., Skorokhodov, S. S. and Frenkel, S. Ya., *USSR Auth. Cert.*, 1978, 765289.
- [7] Kelker, H. and Hatz, N., “Handbook of Liquid Crystals,” Verlag Chemie, Weinheim, 1980, p. 55.

SYNTHESIS OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE REGULAR COPOLYESTERS WITH FLEXIBLE SPACERS

HUANG Jian, PAN Zhicun, WANG Hangfen, LIU Deshan and ZHOU Qixing

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing)

ABSTRACT

By reactions of p-hydroxybenzoic acid with the chlorides of adipic acid, suberic acid, sebacic acid and 1,10-decanedicarboxylic acid respectively four new diacids, and then their dichlorides, were obtained. The four diacids were found to be thermotropic.

Twelve regular copolyesters were synthesized by solution polycondensations of the four monomers with hydroquinone, chlorohydroquinone, 4,4'-dihydroxy biphenyl. The copolyesters were characterized by polarized microscope with hot stage, DSC and X-ray diffraction. It was found that all copolyesters are thermotropic nematic liquid crystals with wide mesomorphic temperature range. The melting temperature of copolyesters vary from 150°C to 300°C with the change in molecular structure of the polymers.

Key words Copolyester, thermotropic liquid crystalline, flexible spacer