

一种新型聚酯醚砜热致液晶高分子的合成与表征*

倪玉山 王云辉 李 光 金晓明

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 由对苯二甲酸、4,4'-双(4-羟基苯氧基)二苯砜和对羟基苯甲酸合成了具有液晶特性的一种新型聚酯醚砜。从反应介质预聚合和后聚合等因素讨论了提高聚合物粘度的途径,以 DSC、偏光显微镜和 X-线衍射仪等方法表征了其液晶特性。

关键词 热致液晶高分子,聚酯醚砜,4,4'-双(4-羟基苯氧基)二苯砜

由对苯二甲酸与各种双酚合成具有液晶性质的聚酯类高分子已有许多报道^[1-4]。在液晶高聚物与其他高分子材料共混加工的报道中,人们注意到,聚酯液晶与聚醚砜共混,不仅对加工成型可降低熔体粘度和降低加工压力,而且其共混材料的强度和模量也有明显提高^[5]。

以酚酞为侧基的聚芳醚砜(PES-C)^[6]与聚醚砜(PES)在结构上有很大的相似性。两种聚合物均具有熔体粘度高、流动性差、加工成型困难等问题,为了改进 PES-C 的加工特性和提高其性能,本工作设计了一种具有液晶性质的新型聚酯醚砜高分子。

1 实验部分

1.1 4,4'-双(4-羟基苯氧基)二苯砜(BHPDS)的合成

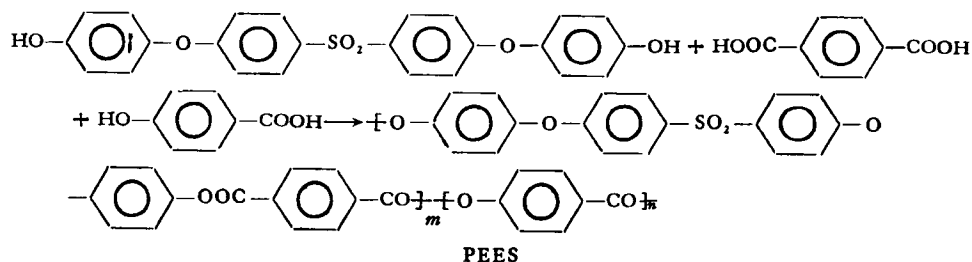
参考文献[7]的方法。在 1000ml 的三口烧瓶中,加入 500ml 二甲亚砜,99.1 克(0.9 mol)氢醌和过量固体 KOH 112.2g(2.0 mol)。在 N₂ 流下升温至 130—140℃,用甲苯做共沸脱水剂,搅拌下反应约 10 h,至分水器中不再有水析出为止。然后将 86.2g(0.3 mol) 4,4'-二氯二苯砜在 140ml 经干燥的 DMSO 溶液缓慢地加入反应体系,在 120—130℃下维持 3 h,停止加热并降至室温,把反应物倾入 2500 ml 蒸馏水中,用 100ml 浓盐酸酸化,得棕灰色粘稠状沉淀,经水洗得灰白色粉末 105g,收率 80.6%,mp: 193℃(DSC 法)和 189℃(毛细管法)。

元素分析: 计算值(%) C 66.37 H 4.17 S 7.36; 分析值(%) C 66.24 H 3.99 S 7.48

1.2 聚合物的合成

参考文献[8]的方法。称量 BHPDS 6.51 g(0.015 mol),对苯二甲酸(TPA) 2.493 g(0.015mol) 和对羟基苯甲酸(p-HBA) 4.188g(0.03mol),加入到 100ml 三口瓶中,再加 15ml 醋酸酐,当盐浴温度升至 200℃时,把盛有反应物的三口瓶置入浴中,搅拌下通 N₂ 温度升至 280℃维持 2h,反应物逐渐变稠,醋酐同时被蒸出,此刻要防止单体升华,再升温至 300℃维持 2—3h,产物趋于固体,停止搅拌,然后抽空,最后在 320℃/10—20Pa

维持 1.5h, 在熔态下取出聚酯醚砜 (PEES) 聚合体。反应式如下:



2 结果与讨论

由 BHPDS、TPA 和 p-HBA 缩聚制得的聚合物, 经 Na_2CO_3 稀溶液、 CHCl_3 浸洗、水洗干燥后的 PEES 粉末不溶于一般溶剂, 聚合物的组成与 T_g 、 T_m 的关系见表 1。

Tab. 1 Relation of PEES's T_g , T_m with monomer content (condensation method)

PEES No.	Monomer content mol(%)			$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
	BHPDS	TPA	p-HBA		
42	50.0	50.0	0	143	—
41	37.5	37.5	25.0	133	—
37	25.0	25.0	50.0	157	260
43	15.0	15.0	70.0	—	—

如果把 BHPDS 和 p-HBA 经醋酸酐乙酰化, 分别得到 4,4'-双(4-乙酰氧基苯氧基)二苯砜 (BAPDS) 和对乙酰氧基苯甲酸 (p-ABA), 再与 TPA 熔融法进行酯交换缩聚, 仍可得到与前述结构相同的聚酯醚砜, 结果列于表 2。

Tab. 2 Relation of PEES's T_g , T_m with monomer content (ester change method)

PEES No.	Monomer content mol(%)			$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
	BAPDS	TPA	p-ABA		
30	50.0	50.0	0	142	—
32	37.5	37.5	25.0	133	226
35	25.0	25.0	50.0	161	275
36	15.0	15.0	70.0	—	—

表 1 和表 2 相比较看出, 采用两种途径所得到的聚合物, 其 T_g 和 T_m 值很接近。

热失重实验结果表明, PEES 有较高的热稳定性, 360°C 失重量接近 1%。

实验结果表明, 如果将三种单体混合后直接置于 $210-240^{\circ}\text{C}$ 的环境中, 大量单体产生升华现象。因此, 防止单体升华是保证聚合物严格组成的必要环节, 方法是正确选择预聚介质。直接缩聚反应中以二苯醚做为预聚介质, 对甲苯磺酸为催化剂, 在反应初期, 可以防止单体升华, 以致当温度达 $250-260^{\circ}\text{C}$ 时, 也无升华现象。但聚合反应速度很慢, 延长反应时间至 5—6h, 其聚合物熔融指数仍很大。醋酸酐做为预聚介质是较为有效的, 但其沸点较低, 如控制不当, 随预聚合醋酸酐很快被蒸馏出来, 伴有少量单体升华。因此, 如

何选择较高沸点的极性溶剂,既可防止单体升华又能使反应彻底,以提高聚合物粘度是值得进一步探求的工作。

提高聚合物分子量的另一重要途径是后聚合,所谓后聚合是将前述方法得到的聚合物经粉碎后,置于反应瓶中重新在熔态下聚合。例如,把 PEES-37 后聚合后,不同温度下的熔融指数 (MI) 产生明显的变化,见表 3。

Tab. 3 MI Value of PEES at different temperatures (load 7kg)

Samples	MI ₂₃₀ (°C)	MI ₃₂₀ (°C)
Prepolymer PEES-37	26	53
Polymer PEES-37	0.6	8

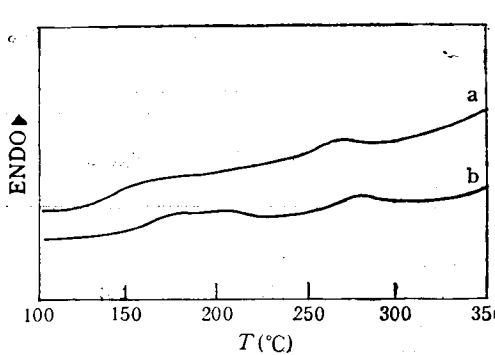


Fig. 1 DSC curves of PEES

- a. Ester exchange method;
- b. Condensation method

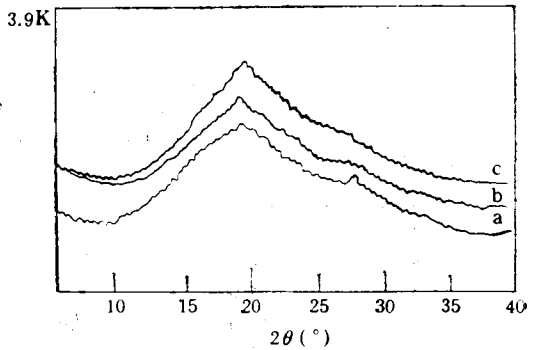


Fig. 2 X-ray diffraction of PEES

- a. Original powder; b. Sample heated to 310°C, pressed, quenched; c. Sample heated to 310°C pressed for 10min, quenched

经后聚合的聚合物其 MI 降低了若干倍,表明了其分子量明显提高的结果。其原因不难想象,因为在预聚合的后期在熔态下不能搅拌的情况下进行的,后聚合是把一次聚合的产物经粉碎后,使分子链端基增强接触而提供链间反应的机会。

PEES 液晶性的表征: DSC 分析表明,三元全芳聚酯醚砜共聚物中, p-HBA 含量达 50% 时,其 T_g 为 160°C 左右, T_m 介于 260—290°C 之间。DSC 曲线的热效应吸收峰见图 1。但未观察到 T_i 吸热峰。表明由液晶态向各相同性态的转变是不够明显。

图 2 为 PEES 的 WAXD 衍射图。从图可以看出,在 2θ 为 20° 有一明显的散射峰是向列相 TLCP 的特征。从三条曲线峰形的变化表明,经不同温度压片淬火后,其结晶状态发生一定变化,特别在 310°C 下保持一定时间,其峰型更锐,表明在该温度下,介晶元有充分时间取向,有序性增加而被冻结下来的结果。

以热台偏光显微镜观察了其熔融变化过程。当温度超过 T_m 后,开始有双折射现象,尤其在 300°C 左右制膜,在偏光显微镜下观察,可出现明显的黄绿红蓝等彩色图象,这与一般文献报道现象是相符的^[9],但继续升高温度,彩色逐渐变暗,而观察不到全消光现象,这一结果与 DSC 法观察不到 T_i 峰是一致的,试片经不同温度处理的偏光照片见图 3。

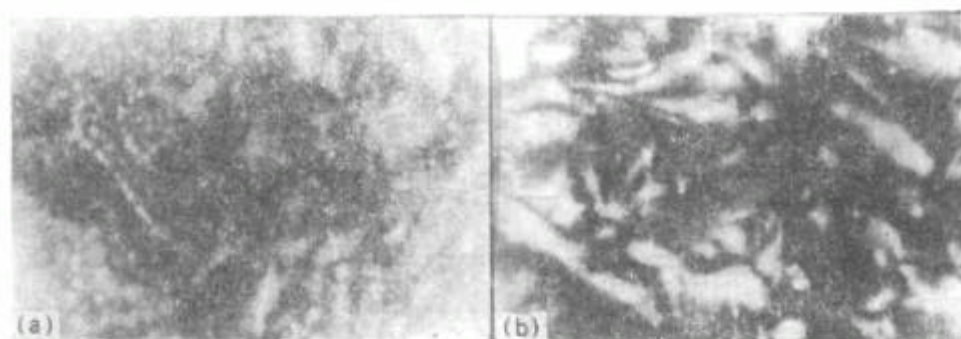


Fig. 3 PLM photograph of PEES in the melt state

a. 320°C, 400X; b. 350°C, 400X

参 考 文 献

- [1] Kricheldorf Hans R, Ilka Benemann, Gert Schwarz *Makromol. Chem, Rapid Commun*, 1989, 10: 211
- [2] Lenz R W, Jin J I, *Macromolecules*, 1981, 14: 1405
- [3] Jin Jung-li, Lee Suck-Hyun, Park Ho-Jin, et al. *Polymer Journal*, 1989, 21(8): 615
- [4] Jackson Jr W. J *Macromolecules*, 1983, 16(7): 1027
- [5] Kias G. *Polymer Eng Sci*, 1987, 27(6):410
- [6] 金晓明, 刘克静, 高分子学报, 1988, 3: 237
- [7] Chem Abstr, 75, 64580V, Chem Abstr 70, P87309Z
- [8] U S P 4431770, Feb, 14:1984
- [9] 孙为佐, 罗绍继, 王玉忠, 等. 第三次全国高分子液晶态学术会议, 预印集, 济南: 1991, 49

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYESTER-ETHER SULFONE

NI Yushan, WANG Yunhui, LI Guang, JIN Xiaoming

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

Abstract A new aromatic polyester-ether sulfone TLCP was prepared from 4,4'-bis(4-hydroxy phenoxy) diphenyl sulfone, terephthalic acid and p-hydroxybenzoic acid. Some factors which affected melting viscosity of the polymer, such as prepolymerization reaction medium and post-polymerization reaction, etc., were discussed. The liquid crystalline properties were characterized by DSC, polarizing microscope with a hot stage and X-ray diffractometer.

Key words Thermotropic Liquid crystalline polymer, 4,4'-bis(4-hydroxy phenoxy) diphenyl sulfone polyester-ether sulfone