

热致液晶性聚合物

——含萘环主成分为对羟基苯甲酸的全芳香族共聚酯*

谢萍 陆道惠 黄琦 郑树洪 宝净生

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

由对乙酰氧基苯甲酸、对苯二酚二乙酯、2,6-萘二甲酸及间苯二甲酸四种单体通过熔融缩聚反应,合成了全芳香族四组分共聚酯。在一定的组成范围内,共聚酯熔体有很好的液晶性。本文重点讨论了聚合物的组成与性质的关系,热谱特征和液晶相行为。

近年来,液晶性高聚物是个很活跃的研究领域。具有热致液晶性的聚合物如芳香族共聚酯,其基本结构为对位取代的苯环,由对称的刚性单体缩聚而成。但是单纯由对称性刚性单体制成的聚合物,熔点太高,难以加工,它在成为液晶相以前即分解。为了降低熔化和流动温度,改善加工性能,需引入其它结构成分进行共聚。

Jackson 等由对羟基苯甲酸 (PHBA) 和 PET 合成了第一个液晶性共聚酯^[1];嗣后文献中报道了一系列芳香族液晶聚酯的合成和相转变行为。这些液晶性聚酯多数由刚性的结构成分和柔性脂族链烷烃的成分构成。有些(当脂族链节适当长时)显示了与低分子液晶类相似的相转变行为,而全部由芳香族结构单元构成的全芳香族液晶性共聚酯,最初见于 Celanese 和 Du Pont 等公司发表的专利^[2]。据报道这类芳香族共聚酯具有很好的成纤性,其纤维有优良的力学性能。而对其液晶性质和相转变行为,报道较少。

本文介绍了含萘成分的全芳香族共聚酯的合成和性质,重点讨论了聚合物的结构组成和性质的关系,以及这类聚合物的热谱特征和液晶相行为。

实 验 部 分

1. 原料和单体

对乙酰氧基苯甲酸 (PABA): 将对羟基苯甲酸与过量的乙酸酐反应,回流若干时间后,将反应物倒入甲苯或醋酸正丁酯中,得白色沉淀物。粗产物用氯仿或醋酸正丁酯重结晶。熔点 190—192℃,元素分析(%): C,60.2, H,4.4; 理论值, C,60, H,4.4。

对苯二酚二乙酯 (HDT): 由对苯二酚与过量乙酸酐,滴入少许硫酸催化反应而生

* 1983年5月16日收到。

成。粗产物用乙醇-水重结晶。熔点: 120℃。元素分析(%): C, 62.2, H, 5.3; 理论值: C, 61.9, H, 5.2。

2, 6-萘二甲酸 (2,6-NDA) 浅驼色粉末, 熔点: 224.9℃ (用 DSC 测定)。元素分析(%): C, 67.2, H, 3.7, O, 29.4; 理论值: C, 67, H, 3.7, O, 29.6。

间苯二甲酸 (IPA): 北京化工厂产品, 白色粉末。元素分析(%): C, 58.1, H, 3.6, O, 39.3; 理论值: C, 58.2, H, 3, O, 38.8。

2. 熔融缩聚反应

装有搅拌、氮气入口和馏出装置的三颈瓶在 100℃ 以上用干燥氮气冲洗。在氮气保护下, 加入四种粉碎好的单体, 将反应瓶浸入加热到 250—270℃ 的盐浴中, 待馏出液几无馏出时, 逐步升高至 300—320℃, 无液体馏出后在 3—8mmHg 下抽空 15—30 分钟, 嗣后通氮恢复常压。在氮气保护下, 将聚合物取出。产物为亮褐色, 具有较强的液晶光泽的易抽丝熔体。冷却后呈有光泽的固体, 易熔压成膜片。

粘度测定: 以五氟苯酚为溶剂, 在 60℃, 以重量百分浓度为 0.1 克/100 毫升, 用乌氏粘度计测定 η_{inh} 。

3. 产物表征

DSC 测定: 用 Dupont-1090 型 DSC 测定装置, 样品量 3—6 毫克, 氮气流速 23 毫升/分, 计算机程序自动进行数据处理。热台偏光显微镜, 普通偏光偏显镜配以自制热台。用附加显微摄影装置录制熔体和骤冷液晶相织态的光学图象。X 光粉末衍射, 以 $\text{CuK}_\alpha\text{X}$ 射线为激发源, 由北京化工学院 X 光室测定。小角激光光散射: 仪器由本所工厂自制, 光源为单模氦-氖激光管 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$, 红光)。

结 果 与 讨 论

1. 聚合物分子结构组成与性质的关系

单纯由对称的刚性结构成分: 对羟基苯甲酸、对苯二酚和对苯二甲酸等组成的聚合物, 难以加工。本文在聚合体系中引入两种能使分子链产生扭曲的结构成分: 2, 6-位取代的萘环和间位取代的苯环。从表 1 所列的部分实验结果可见, 只有当两种引入的成分在

表 1 聚合物结构组成与性质的关系

样品 编号	单体 (mol%)				η_{inh}	M_p (℃)		搅动乳光 或双折射	成纤性
	PABA	HDT	2,6-NDA	IPA		热台显微镜 观察值	DSC 测定值		
1	50	25	12.5	12.5	1.03	236	237.3	很强	好
2	60	20	10	10	1.40	255	259.1	很强	好
3	50	25	5	20		230	224.9	较强	较差
4	50	25	20	5		275	266.5	强	较好
5	50	25		25		235	236.2	弱	无
6	50	25	TPA: 12.5*			固化			
7	20	40	20	20			254.8	弱	无

* 此样品用 TPA (对苯二甲酸) 代换 2,6-NDA, 聚合过程中逐渐固化, 340℃ 或更高温度不熔。

适当的组成范围内, 如四种结构成分的组成配比 (mol%) 为 PABA/HDT/2,6-NDA/IPA = 50/25/12.5/12.5 和 60/20/10/10 时, 能得到很强的光学各向异性和成纤性的液晶相熔体。当 PABA 含量减少至 20mol% 时, 熔体还保留有少许各向异性的特征。二种共聚成分的配比接近 1:1, 总含量低于 30mol% 时, 有利于液晶相形成。所以选择适当的结构组成是全芳香族聚酯形成液晶相的关键。

2. 热谱特征和液晶相行为

显示液晶性的低分子化合物, 其分子结构通常在极性很强的介晶基团 (mesogenic group) 二端接上柔性的正烷基或烷氧基构成。在升温过程中呈现出多重转变。由介晶段和柔性的酯族链烷烃组成的共聚酯往往出现二个或二个以上的吸热峰, 分别对应于固体-各向异性熔体的转变 (有时包含固相-近晶相-向列相的转变) 及各向异性相 (mesophase)-各向同性相 (isophase) 的转变, 与低分子液晶的行为相对照, 此点 (T_i) 亦可称之为清亮点或清澈点 (clearing point)。

介晶相的类型和转变温度与分子链整体的柔曲性有关。Strzelecki 和 Lenz 等^[3]系统地研究了柔性段长度 (次甲基的数目 n) 对液晶性及转变的影响。当 n 的数目越大, 其转变行为越接近低分子液晶化合物; 刚性部分比例越大, 中间相越安定, 即 T_{N-I} 越高。对于 PHB 和半刚性的 PET 组成的共聚酯, 当 PHB 的含量为 30mol% 时, 在 DSC 谱中出现固相-向列相熔体的转变与向列相各向同性相的转变二个吸热峰^[4], 当 PHB 的含量从 30mol% 逐步增加时, 乳光现象愈加明显, 含量增加到 60mol% 时, 因为分子链较为刚硬, 对于未经热处理的原始样品, 其 DSC 谱变得不具一般低分子液晶的特征, 而具有半晶或无规高聚物的特点, 转变峰不易检测, 只有借助热台偏光显微镜来鉴别。该组成的共聚物熔体在一定温度范围显示了较好的液晶性和成纤能力, 可以纺成模量较高的纤维^[5]。

对于全部由芳香族的结构单元构成的全芳香族共聚酯, 关于其热谱和转变行为的报道较少, 样品 1、2 的 DSC 曲线如图 1 所示。用水骤冷的样品, 熔化峰小而平缓, 经熔点下

20—30℃ 热处理数小时, 则熔化峰明显增大。为了研究其相转变的特点, 用热台偏光显微镜观察了夹在二盖玻片中的薄层样品在熔化温度以上和从熔体骤冷至室温的光学形态。图 2 为二种样品的熔体光学图象, 均显示出向列相液晶特征的 threaded-schiliren (交叉黑丝线状) 织态。热台继续升温到 340℃ 以上, 织态渐次模糊, 但仍保留有相当的光学各向异性 (退偏振性)。将各向异性态熔体骤冷至室温, 向列相液晶态在相当程度上被“冻结”。图 3 是由液晶态熔体骤冷的薄膜在正交偏光显微镜下呈现的光学织态, 与液晶相熔体的织态相类似, 只是线条变粗, “背景”变暗。

以上结果表明, 冻结液晶态的固体和熔体之间没有太大的结构变动, 由于分子的僵硬性,

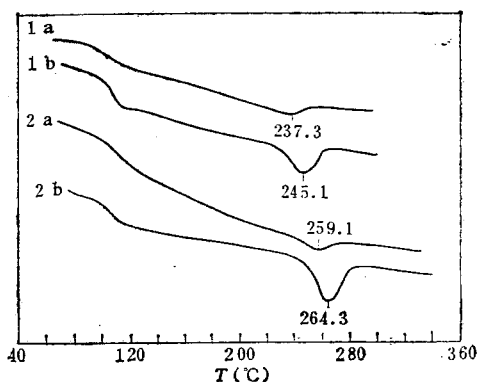


图 1 共聚酯的 DSC 曲线

- a. 骤冷样品; b. 220℃ 处理 6 小时
 曲线 1. PABA/HDT/NDA/IPA = 50/25/
 12.5/12.5;
 2. PABA/HDT/NDA/IPA = 60/20/
 10/10

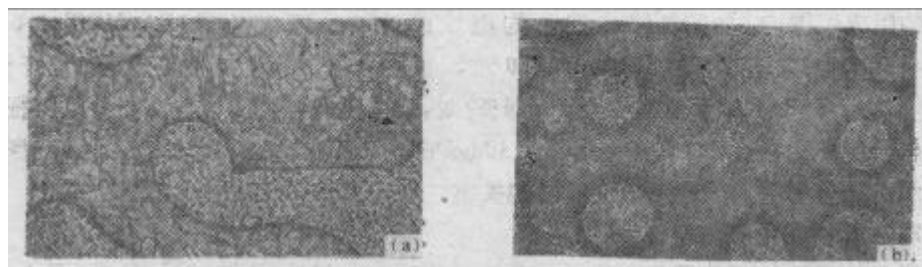


图2 共聚酯熔体的光学图象 (正交偏光 10×10)

a. PABA/HDT/NDA/IPA = 50/25/12.5/12.5, 254°C

b. PABA/HDT/NDA/IPA = 60/20/10/10, 300°C

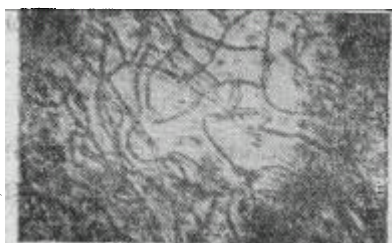


图3 骤冷液晶态薄膜的光学图象
正交偏光 10×40

从熔体冷却时,在相当程度上保留了原有的结构状态,所以全芳香族液晶共聚酯的骤冷样品和原始样品,其 DSC 谱一般只出现比较平缓的熔化峰,当骤冷速度很快时,如在干冰-乙醇中骤冷,则熔化峰几乎不易检测。

二种不同的共聚成分(含萘环成分和间位取代的苯环)导致了分子链扭结(kink)和弯曲(bent)^[7,8],主要是空间因素、二者的“协同”效应迫使分子链扭曲成为位能上较稳定的扭曲螺旋构象。螺旋状(helical)或蛇管状

(worm-like)模型为液晶高分子系统提供了理论解释。全部由刚性结构单元组成的分子链,从上述位能较为稳定的构象变为较为无规的构象是比较困难的。因此上述组成的液晶性共聚酯的液晶相能在相当宽的温度范围内保持稳定,DSC 谱中也不会出现向各向同性转变的吸热峰(T_i)。这对于液晶态成纤是非常有利的。

从液晶态熔体骤冷至室温的薄膜样品的激光小角光散射图象为强度由中心向半径方向渐次减弱的圆形光斑(见图4)。

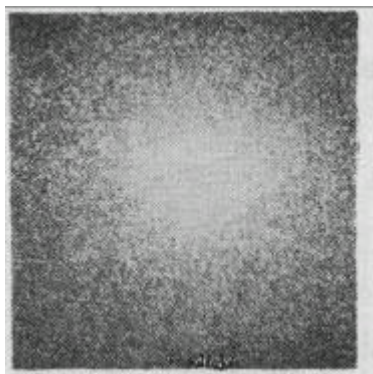


图4 共聚酯骤冷薄膜的小
角激光光散射图
 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ (红光)

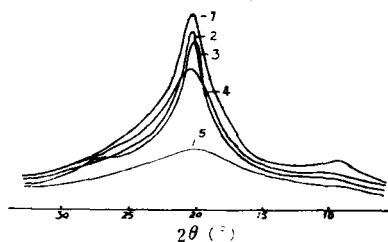


图5 不同组成共聚酯的X射线粉末衍射图
共聚酯样品组成; PABA/HDT/2, 6-NDA/
IPA 分别为

1. 50/25/12.5/12.5; 2. 60/20/10/10

3. 50/25/20/5; 4. 50/25/5/20

5. 20/40/20/20

不同组分的共聚酯原始样品的X射线粉末衍射图象的光密度曲线见图5。可以看出,与一般向列相液晶的图象相似,在 2θ 为 20° 和 28° 左右处有二个峰,在 20° 左右的强峰对

应于近程有序结构。所以它的固体结构基本上是一种冻结的液晶态, 而缺少三维有序结晶的特征。

3. 聚合物的热稳定性和氧化稳定性

从 TGA 曲线(图 6)可见, 聚合物在 480°C 以上才发生分解。

4. 聚合物的溶解性和粘度测定

该体系的聚合物不溶于一般聚酯溶剂, 如邻氯苯酚、间甲苯酚、苯酚-四氯乙烷等。文献介绍, 只能用五氟苯酚作为溶剂, 测定其 η_{inh} 。

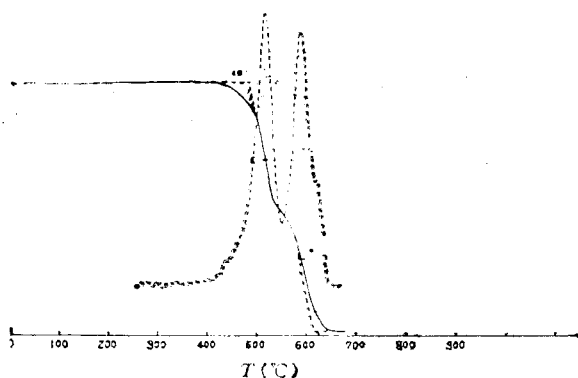


图 6 共聚酯的 TGA 曲线

参 考 文 献

- [1] Jackson, W. J. and Kuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 2043.
- [2] Calundann, G. W., Celanese Corp, *U. S. Pat.* 4,083, 829, 1978; 4,161,470, 1979.
- [3] 飯村一賀, 小出直之, 表面, 1982, 20, 481.
- [4] Lader, H. J. and Krigbaum, W. R., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1979, 17, 1661—1674.
- [5] Acierno, D., LaMantia, P. F. and Polizzotti, G. E., *Macromolecules*, 1982, 15 (6), 1455—1460.
- [6] Warner, S. B., Jaffe, M., *J. Crystal. Growth.*, 1980, 48, 184—190.
- [7] Demartino, R. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 1805—1810.
- [8] Huynh-ba, G., *Polym. Prepr.*, 1983, 24, 311.

THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMERS

——Wholly Aromatic p-Hydroxybenzoic Acid Copolyesters
Containing Naphthalene Rings

XIE Ping, LU Daohui, HUANG Qi, ZHENG Shuhong
and BAO Jingsheng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The wholly aromatic four-component copolyesters were prepared from p-acetoxybenzoic acid, hydroquinone diacetate, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and isophthalic acid by melting polycondensation. The melted copolyesters exhibit good liquid crystallinity in some range of the copolyester compositions.

The relationship of composition and properties, DSC thermogram characters and mesomorphic behavior were discussed.