

热致液晶性聚合物

——含单取代苯环和扭曲成分的全芳香族共聚酯*

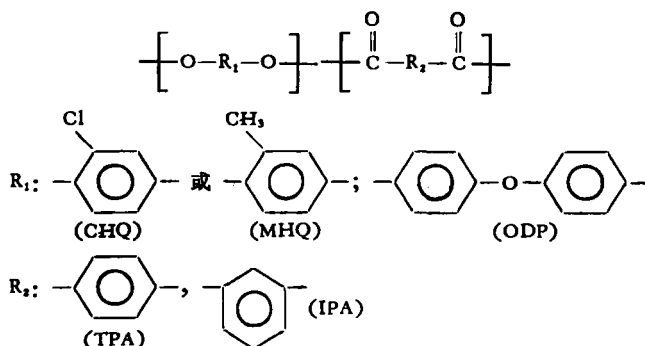
谢 萍 陆道惠 宝净生

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文报道了由氯代对苯二酚/甲基代对苯二酚和对苯二甲酸以及二种能导致分子链扭曲和弯折的成分——4, 4'-二羟基二苯醚和间苯二甲酸等合成的全芳香族共聚酯。一定组成范围的四元共聚酯具有低熔点, 宽液晶相区, 易成纤的特点。重点讨论了分子组成-转变行为-液晶性和成纤性的关系, 并对液晶相的形态结构进行了表征。

前文^[1]报道了以对乙酰氧基苯甲酸为主成分的含萘环的全芳香族共聚酯, 该系列聚合物在一定的组成范围内表现出明显的液晶特征和成纤能力。近年来报道的带取代苯环的液晶性共聚酯^[2,3], 多系三元共聚酯, 一般液晶相区窄。本文报道了由氯代对苯二酚(或甲基代对苯二酚)和对苯二甲酸, 以及二种能导致分子链产生扭曲和弯折的成分——4, 4'-二羟基二苯基醚(半刚性扭曲)和间苯二甲酸(硬性弯折)合成的全芳香族共聚酯。通过分子组成和配比的选择, 制成了有低熔点, 宽(稳定的)液晶相区特点的易成纤的聚合体。该系列聚合物的一般结构式如下:



* 1984年3月5日收到。

本文重点讨论了共聚酯的分子组成-转变行为-液晶性和成纤性的关系;并用偏光显微镜,小角光散射,X光衍射等,对合成的液晶性共聚酯进行了液晶相形态结构表征。

实 验 部 分

1. 聚合物的制备

各种组成的共聚酯均由相应二酚(甲基代或氯代对苯二酚)的二乙酰氧酯与二酸(对苯二甲酸,间苯二甲酸)熔融共缩聚而制得。聚合方法同前文^[1]。制得的聚合物在一般聚酯溶剂中均不溶或不能完全溶解。成纤性试验采用不锈钢匙沾取熔体直接拉丝的方法。

2. 聚合物表征

聚合物的热谱行为用 Du Pont 公司 1090 型热分析仪偶联的 DSC 装置进行测定,在氮气流保护下,升温速度 20°C/分。数据由预定计算机程序自动记录并计算。

液晶相形态特征用偏光显微镜附显微照相装置摄制。将少量样品夹在二片盖玻片间加热到熔化温度以上熔流成熔体膜或施以剪切,再很快冷至室温,在正交偏光下摄得“冻结”的液晶相织态。小角激光光散射用本所自制小角激光光散射仪。光源为单模氩-氦激光管($\lambda = 6328 \text{ \AA}$, 红光)。X光粉末衍射采用 $\text{CuK}\alpha$ 为发射源。

结 果 和 讨 论

1. 分子组成-转变行为-液晶性和成纤性的关系

合成了甲基代-和氯代-二个系列的共聚酯,实验结果表明,尽管甲基和氯原子这二种侧基的极性不同,但这二个系列的共聚酯的分子组成-转变行为的相关性特点非常相似。

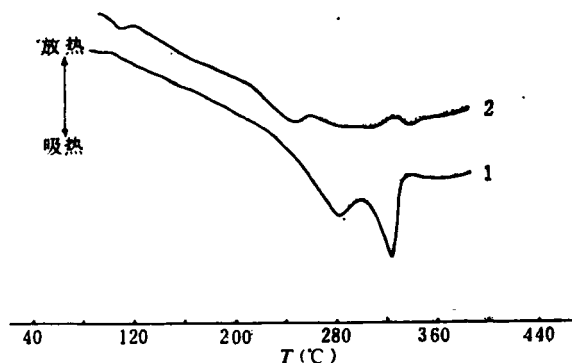


图1 CHQ/TPA/IPA 三元共聚酯的 DSC 谱图组成为(克分子%)
1.100/80/20 2.100/70/30

看来,在分子液晶化合物中,基团的空间效应是主要因素。下面着重讨论二种扭曲成分的影响。

(1) 只包含硬性弯折成分-间苯二甲酸的三元共聚酯 二种组成不同的共聚酯的热谱见图1。热谱曲线上出现多重吸热峰,熔体乳光不强,不能成丝。

(2) 含有带扭曲基(醚)双酚(4,4'-二羟基二苯醚)的三元共聚酯 图2是一组氯代-三元共聚酯的 DSC 曲线,它表明了含醚双酚的含量对熔融转变的影响。醚成分较少

(如谱线 1) 时, 呈现一个较尖锐的熔融峰; 醚成分较多时(如谱线 3), 呈现多重熔融峰, 表明无稳定相区; 只有当 ODP 的含量为 30 克分子%(谱线 2) 时, 共聚酯显示有某种程度的液晶乳光, 但介晶相存在的温度范围窄, 熔体流动性不好。

有趣的是当我们在上述三种组分的基础上, 用适量硬性弯折成分如间苯二甲酸取代部分对苯二甲酸, 所得到的四元共聚酯熔体在很宽的温度范围呈现稳定的液晶态。这对于液晶态成纤是非常有利的。

(3) 三元和四元共聚酯性质比较 图 3 和图 4 是二组含 30 克分子% ODP 的氯代和甲基代共聚酯的 DSC 谱线。谱线 0 对应三元共聚酯 (ODP = 0), 有二个吸热峰, 一个是熔化峰, 在稍高温度的另一个吸热峰对应于各向异性向各向同性的转变 (T_i)。谱线 1—4 是含有不同 IPA 成分的四元共聚酯谱图。图 5 是含 20 克分子% ODP 的另一组氯代共聚酯的谱线。

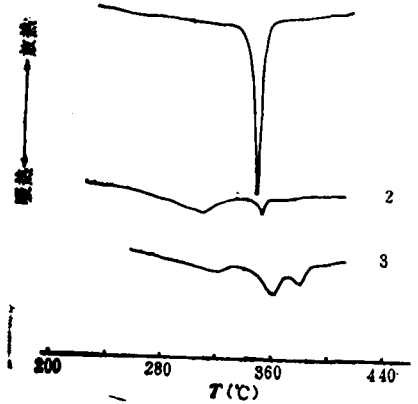


图 2 CHQ/ODP/TPA 三元共聚酯 DSC 谱图

组成为: 1. 80/20/100 (克分子%)
2. 70/30/100 3. 60/40/100

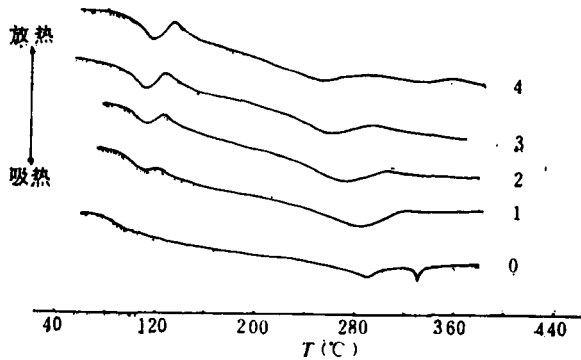


图 3 CHQ/ODP/TPA/IPA 共聚酯 DSC 谱图

(ODP = 30 克分子%), IPA 的含量(克分子%):
谱线 0(0), 1(10), 2(15), 3(20), 4(25)

与三元共聚酯相对照, 在四元共聚酯(在一定的组成范围内)骤冷样品的热谱图上, 从低温到高温的方向, 依次出现玻璃化转变 (T_g), 冷结晶 (T_c) 和一个宽而平缓的熔化峰 (T_m), 扫描至较高温度, 检测不到向各向同性转变。T. O. A (退偏振热-光分析), 试验至仪器极限 ($>360^\circ\text{C}$), 各向异性度没有太大变化, 从表观上看, 熔体乳光很强, 熔流性好, 易成纤, 丝条富有光泽。表 1 列举了三元和四元共聚酯在熔化温度(峰值)、液晶性和成丝性的差别。

螺旋-蛇管状 (Helical Wormlike) 模型 (HW) 为介晶性聚合物系统提供了有效的理论解释^[4,5], HW 链包含弯折 (bending) 和扭变 (torsional) 能, 并且使总的构象能位最低。用 HW 模型可以唯象地讨论上述实验结果: 同时引入二种能引起链弯折 (bending)

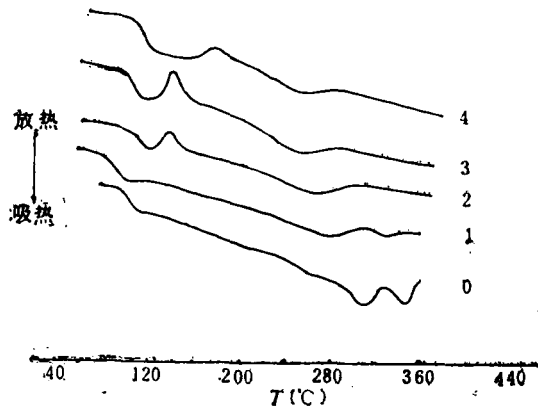


图 4 MHQ/ODP/TPA/IPA 共聚酯的 DSC 谱线
ODP = 30 克分子%, IPA 含量(克分子%):
谱线 0(0), 1(10), 2(15), 3(20), 4(25)

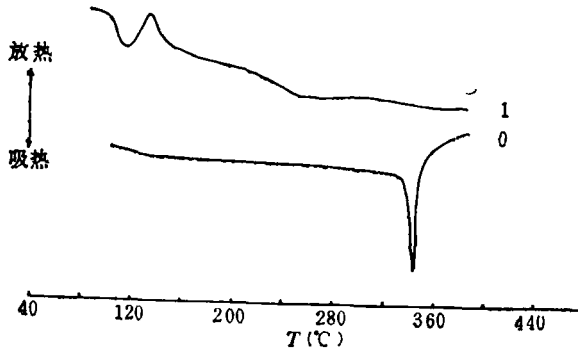


图 5 CHQ/ODP/TPA/IPA 共聚酯的 DSC 谱图
ODP = 20 克分子%, IPA 含量(克分子%): 谱线 0(0), 1(30)

表 1 三元和四元共聚酯性质比较

编号	组成(克分子%)					T_m (°C)	T_i (°C)	搅动乳光 或双折射	成纤能力
	CHQ	MHQ	ODP	IPA	TPA				
C-1	70		30	0	100	308.6	351.3	较强	差
2	70		30	10	90	289.1	—	很强	好
3	70		30	15	85	266.9	—	很强	好
4	70		30	20	80	256.8	—	很强	好
5	80		20	0	100	346.5	—	—	—
6	80		20	30	70	254.7	—	很强	好
M-1		70	30	0	100	307.4	346.0	较强	差
2		70	30	10	90	291.2	347.0	较强	较差
3		70	30	15	85	259.4	—	很强	好
4		70	30	20	80	250.9	—	很强	好

和扭结 (Kinking) 的成分——间苯基和含扭曲基醚的双酚, 在主干上的“协同”扭曲效应有助于形成位能上较为稳定的扭曲螺旋构象, 因而能形成较为稳定的液晶相。这是有趣

并有实际意义的结果。

(4) 四元共聚酯中间苯二甲酸含量对转变的影响 观察图 3, 4, 5, 可以注意到对于四元液晶性共聚酯, 冷结晶峰 (T_{cc}) 和熔化峰 (T_m) 随第 IV 组分(间苯基)的含量呈有规律的变化。当第 IV 组分含量逐渐增加(10—35 克分子%)时, 冷结晶峰逐渐向右(高温)移动, 而熔融峰逐渐向左(低温方向)移动(见表 2)。

冷结晶是区域有序化的结果, 对于液晶性的聚酯, 骤冷样品的冷结晶可以归结为: 刚性的介晶段 (mesomorphic Segments) 可以作为诱导区域有序化的“晶核”, 在 T_g 以上分子链局部重排就可以产生不完善的介稳态微晶^[6,7]。随着硬性弯折成分增加, “螺旋”将“变紧”, 分子链段的局部有序化变得困难, 故冷结晶移向高温; 另一方面链的刚直性和分子间相互作用能变小, 故熔融峰移向低温。

表 2 硬性弯折成分(间苯基)含量对 T_{cc} , T_m 的影响*

间 苯 基 含 量 (克分子%)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
10	121.2	289.1
12.5	124.5	279.7
15	127.3	266.9
20	127.7	256.8
25	133.3	251.4
30	135.0	248.5
35	139.9	235.4

* 取自 CHQ/ODP/IPA/TPA 四元共聚酯骤冷样品的 DSC 测试结果。

2. 液晶相形态特征

用偏光显微镜, 小角光散射, X 光衍射等对上述液晶性共聚酯进行了形态结构表征。

利用液晶相的超冷性质, 将夹在二片盖玻片间的共聚酯的熔流膜骤冷至室温, 液晶形态被冻结下来, 用正交偏光显微镜可以观察到向列相特征的黑丝线状 (thread-Schlieren) 光学图象。对于受到剪切力的薄膜, 可以观察到特征的彩虹般排状 (row-like) 或称条带状 (banded) 结构(条痕与剪切力相垂直), 与溶致液晶系统的情况相类似。骤冷熔体膜的小

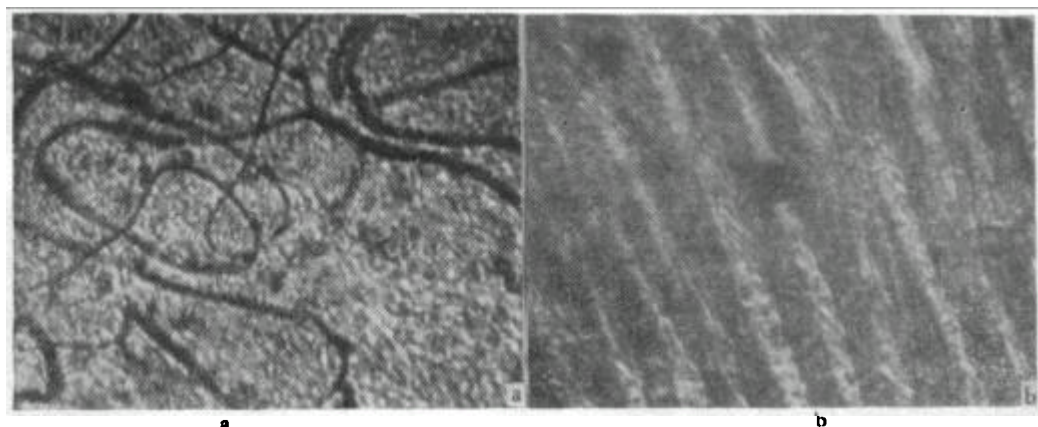


图 6 共聚酯骤冷液晶态的光学图象

a. thread-Schlieren 织态 b. 排状结构

角光散射图象 (H_V) 为大的圆形光斑(见图 7a), 剪切取向薄膜的散射光斑在剪切方向得到增强(见图 7b)。

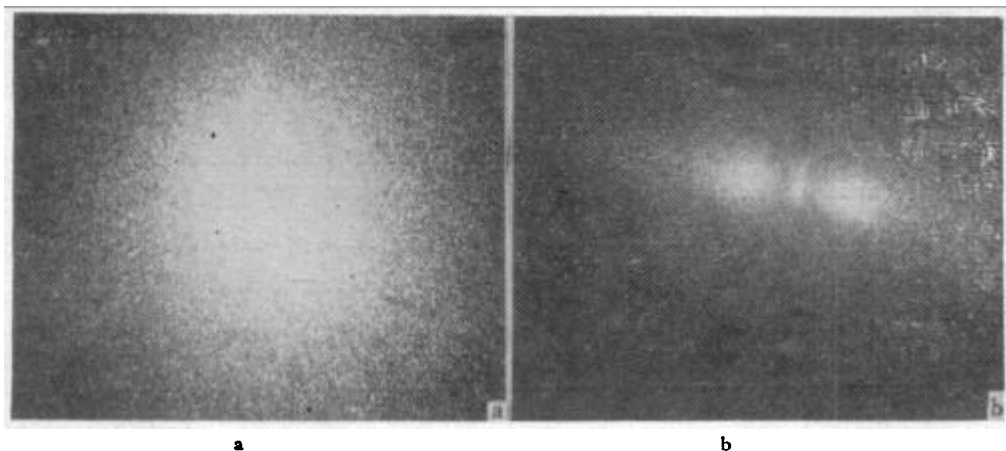


图 7 液晶共聚酯骤冷熔体膜的小角光散射图象(H_V)

对于骤冷和热处理样品进行了 X 光粉末衍射测定(见图 8)。冰水中骤冷样品的 X 光衍射图类似于无定形固体, 有一个位于 $2\theta \approx 20^\circ$ 的宽的弥散峰。对照液晶化合物 X 光衍射结果^[3], 此峰对应于区域有序结构, 为“冻结”向列型液晶特征, 热处理后结晶程度得到改善。

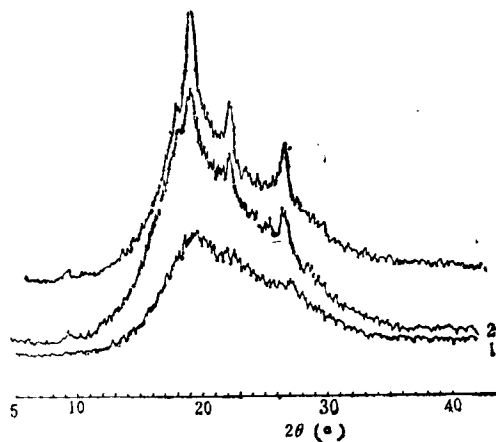


图 8 液晶共聚酯的 X 光粉末衍射图

条件: $\text{CuK}\alpha$, 40 KV, 20 mA;

1. 冰水冷, 2. 自来水骤冷, 3. 热处理(255°C , 6.5 小时)

致谢 X 光衍射实验由北京冶金研究所测定, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 谢萍、陆道惠、黄琦、郑树洪、宝净生, 高分子通讯, 1985, (4), 269.
- [2] Kleinschuster. J. J., Pletcher. T. C., U. S. P. 4,066, 620, 1978.
- [3] Lenz. R. W. and J. -I. Jin. *Macromol.*, 1981, 14, 1405—1411.
- [4] Bosch. A. Ten., Maissa. P., Sixou. P., *Polym. Pre.*, 1983, 24, 246.

- [5] Motoharu Fujii, Kyosuke Nagasaka, Jiroshimada and Hiromi Yamakawa., *Macromol.*, **1983**, *16*, 1613—1623.
- [6] Vittorio Frosini, Augusto Marchetti, Silvano de petris., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1982**, *3*, 795—801.
- [7] Janusz Grebowicz and bernhard Wunderlich., *J. Polym. Sci. Phys.*, **1983**, *21*, 141—150.
- [8] Bata. L. "ADVANCES IN LIQUID CRYSTAL RESEARCH AND APPLICATIONS" (Proc. Third. Liq. Crys. conf.), **1979**, 943.

THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

—AROMATIC COPOLYESTERS CONTAINING MONOSUBSTITUTED BENZENE RINGS AND KINKING COMPONENTS

XIE Ping, LU Daohui and BAO Jingsheng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The series of copolyesters were prepared from Chloro-Hydroquinone or Methyl-Hydroquinone, Terephthalic acid and two kinds of comonomers, which could provide kinking and bending in chain: Oxy-4,4'-diphenol and Isophthalic acid. The four-components copolyesters in certain range of compositions have low melting temperature, steady mesophase in a broad temperature range and fiber-forming tendency. This report is focus on the relations of molecular composition-transitions-liquid crystallinity and fiber-forming tendency, and the morphologic features of mesophase.