

研究简报

含有烷基取代基的热致液晶性 全芳香共聚酯的合成*

李天胜 周其凤
(北京大学化学系, 北京)

聚对苯二甲酸对苯二酚酯具有类似于聚对苯二甲酰对苯二胺的刚性棒状分子结构, 其分子的相关长度甚至还大大超过后者^[1], 这就使得有可能由此聚合物纺制出高强度的纤维。遗憾的是, 聚对苯二甲酸对苯二酚酯的熔点太高^[2], 又尚未找到能使它溶解从而制成浓度适当溶液的溶剂, 故至今尚未能实际开发利用。近年来, 大量的研究工作是合成熔点较低的热致液晶聚合物。许多分子中含有柔性链段的液晶共聚物具有较低的熔点(例如 150—200°C)和较稳定的液晶相态^[3], 为理论研究提供了良好的对象, 但是工业部门对这类聚合物的兴趣则更小^[4]。其原因主要是柔性链段的存在缩短了分子的松弛时间, 液晶态的分子取向不易在加工(纺丝)过程中固定下来, 而且聚合物的结晶度较小, 制品的机械性能较差^[5]。

既能使聚合物的熔点降低到便于加工的程度而又能保持分子的刚性的方法是在分子链上引入取代基团。Goodman 等^[6]首先合成了苯环上带有一 CH_3 、 —OCH_3 、或卤素的聚对苯二甲酸对苯二酚酯, Payet 等^[7]则发现若在苯环上引入较大的苯基可使该聚合物的熔点下降到适于加工的 330°C 左右。其它较大的取代基如正己基或环己基的引入也都能使它的熔点降到 350°C 以下^[8,9]。最近 Krigbaum 等^[10]则发现若在聚对苯二甲酸对苯二酚酯的两种苯环上同时引入 Cl 、 Br 、 C_6H_5 、或 C_6H_{13} 等取代基可以进一步使聚合物由晶体变为液晶体的温度降至 205—235°C。

我们在研究取代基效应时曾发现乙基、丙基等烷基对降低聚合物的熔点有很大的作用^[11]。最近我们以丙基对苯二酚、乙基对苯二酚、对苯二酚和对苯二甲酰氯等为原料合成了一系列含有乙基或丙基的共聚型对苯二甲酸对苯二酚酯。本文介绍含有丙基的全芳香共聚酯的合成和它们的热致液晶性。

1. 单体

对苯二甲酰氯(北京化工厂)、乙基对苯二酚和丙基对苯二酚均重结晶, 按文献[11]方法制备, 甲基对苯二酚(和光纯药工业株式会社)及溴代对苯二酚均重结晶。元素分析结果:

乙基对苯二酚理论值: $\text{C} = 69.48\%$, $\text{H} = 7.30\%$
实测值: $\text{C} = 69.26\%$, $\text{H} = 7.57\%$

* 1985年12月31日收到。

度范围内(如 324°C) 有较好的流动性。以乙基对苯二酚或溴代对苯二酚代替甲基对苯二酚进行共聚也得到了具有较低熔点和较宽液晶范围的聚合物。

作为一个例子, 图 1 是显示了这类共聚酯的向列织态结构。

表 1 共聚物的物理性质

聚合物	取代基	聚合方法	η_{inh}	T_m (°C)	T_i (°C)	ΔT (°C)	熔点仪观测结果
	C_3H_7/H						
1	0/10		—	600*			
2	3/7	溶液缩聚	—	418	—	—	427°C 熔融后进入 LC 态
3	4/6	溶液缩聚	—	284	362	78	340°C 流动较好
4	5/5	溶液缩聚	—	305	353	48	310°C 流动较好
5	7/3	溶液缩聚	0.58	295	340	45	308°C 流动较好
6	9/1	溶液缩聚	0.61	294	350	56	305°C 流动较好
7	10/0	溶液缩聚	0.37	275	343	68	300°C 流动较好
8	7/3	熔融缩聚	2.55	310	376	66	325°C 流动较好
9	C_3H_7/CH_3 0/10	—	—	>400*			
10	3/7	溶液缩聚	0.63	272	328	46	308°C 流动较好
11	4/6	溶液缩聚	0.43	255	328	73	290°C 流动较好
12	5/5	溶液缩聚	0.65	279	335	56	308°C 流动较好
13	6/4	溶液缩聚	0.68	296	351	55	320°C 流动较好
14	7/3	溶液缩聚	0.66	288	335	47	325°C 流动较好
15	9/1	溶液缩聚	0.52	295	334	39	310°C 流动较好
16	5/5	熔融缩聚	2.0	303	351	48	324°C 流动较好
17	C_3H_7/C_2H_5 7/3	溶液缩聚	0.61	302	359	57	345°C 流动较好
18	C_3H_7/Br 7/3	溶液缩聚	0.83	295	360	65	330°C 流动较好

* 引自文献[2]的数据。



图 1 R 为 H , $x/y = 9/1$ 的共聚物在正交偏光显微镜下呈现的织态结构(335°C, 160×)

参 考 文 献

- [1] Erman, B, Flory, P. J. and Hummel, J. P., *Macromolecules* 1980, 13, 484.
- [2] Jackson, Jr., W. J., *Br. Polym. J.*, 1980, 12, 154.
- [3] Ober, C. K., Jin J-I, Zhou Qifeng, and Lenz, R. W., *Advances in Polymer Science*, 1984, 59, 103—145.
- [4] Wood, B. 关于1984年7月美国 Gordon Conference 情况的私人通信.
- [5] Acierno, D., La Mantia, F. D., Polizzotti, G, Ciferri, A., Krigbaum, W. R. and Kotek, R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 2027.
- [6] Goodman, I., McIntyre, J. E. and Aldred, D. H., *Bri. Pat.*, 993, 272, 1975.
- [7] Payet, C. R., *U. S. Pat.*, 4, 159, 365, 1979.
- [8] Majnusz, J., Catala, J. M. and Lenz, R. W *Eur. Polym. J.*, 1983 19, 1043.
- [9] Dicke, H-R and Lenz, R. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, 21, 2581.
- [10] Krigbaum, W. R., Hakemi, H. and Kotek, R., *Macromolecules*, 1985, 18, 965.
- [11] Zhou, Qifeng, Lenz, R. W. and Jin, J-I, *Polym. Sci. Technol. (Plenum)*, 1985, 28, (*Polym. Liq. Cryst.*) 257—64.

SYNTHESIS OF THERMOTROPIC WHOLLY AROMATIC POLYESTERS WITH ALKYL SUBSTITUTED MESOGENS

LI Tiansheng and ZHOU Qifeng

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Copolyesters from terephthaloyl Chloride and 1,4-dihydroxybenzene, 2-alkylhydroquinone were prepared. Propyl and ethyl substitutions on the hydroquinone units were found very effective on depressing melting temperatures of the polymers and thus favoured the formation of a stable liquid crystalline state of the wholly aromatic polyesters.