

聚芳酯聚碳酸酯液晶共聚物的合成及表征*

饶袁桥 龚烈忠 刘德山 周其庠

(清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 采用聚合物改性合成方法,以聚碳酸酯和对羟基苯甲酸苯酯(PPHB)为原料,克服了聚碳酸酯高温下易酸解脱羧的现象,合成了链结构为 $(\text{OphCO})_x[\text{OPhC}(\text{CH}_3)_2\text{PhOCO}]_y$ 的液晶聚酯碳酸酯,并借助于DSC, $^1\text{H-NMR}$, FTIR, TGA, 热台偏光显微镜和X光衍射等手段表征了其性能。结果表明,所合成的液晶聚酯碳酸酯具有较高的对数比浓粘度;当 (OphCO) 结构单元含量大于或等于55mol%时,聚合物能呈现出向列型液晶行为;聚合物的 T_g 随着 (OphCO) 单元的增加而变大,并且聚合物拥有较好的溶解性能和热稳定性能。

关键词 液晶聚酯碳酸酯, 聚合物改性法, 热行为, 液晶性

目前,共聚酯是研究最多的热致主链高分子液晶^[1],有关液晶聚酯碳酸酯的少量研究,也都为联苯和苯的二元酚为原料的全芳液晶聚酯碳酸酯^[2~5]。

聚合物改性方法是一种重要的合成液晶高分子的方法,其基本过程是在柔性高分子链中引入刚性基元,从而使原来没有液晶性的高分子呈现出液晶行为。本文采取聚合物改性方法,以PC和对羟基苯甲酸苯酯为原料,合成了新型含双酚A结构单元的液晶聚酯碳酸酯,研究了合成规律,并表征了液晶行为。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

对羟基苯甲酸系上海梅陇实验化工厂产品,化学纯,含量>99.0%;苯酚系北京化工厂产品,分析纯,含量>99.0%;四氯乙烷系上海试剂一厂产品,化学纯;对羟基苯甲酸苯酯系自制,用乙醇-水(wt/wt=50:50)混合溶剂重结晶3次, $m_p=178\text{ }^\circ\text{C}$,聚碳酸酯系重庆长风化工厂产品,分子量为28000。

1.2 聚酯碳酸酯的合成

经严格干燥的PC、PPHB按要求的配比依次加入到带搅拌,通氮管及馏出装置的三颈瓶中,在 N_2 氛围下,将体系升温到210~230 $^\circ\text{C}$,0.5h后升温到250~280 $^\circ\text{C}$,反应0.5h,然后开始抽真空,使真空度缓慢升到2.7~4.0 $\times 10^2\text{Pa}$ 再反应合适时间。

1.3 聚酯碳酸酯的表征

1.3.1 聚酯碳酸酯的对数比浓粘度 用乌氏粘度计测定,溶剂为苯酚-四氯乙烷(wt/wt=50/50),浓度为0.5g/dl,测试温度为 $25\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.2 聚酯碳酸酯的热行为 聚合物热行为用DSC和TGA测定。DSC用DU PONT

* 1993-08-28 收稿;国家自然科学基金重点基金资助项目

990 型DSC 仪, 10mg, 氮气氛围, 升温速度10 °C /min. 温度用In 标准样校正. TGA 用 DU PONT 1090 热分析仪, 14mg, 空气氛围, 升温速度 20 °C /min.

1.3.3 聚酯碳酸酯的 X 光衍射分析 液氮沾火粉末样品用日本理学 D /MAX B 型 X 衍射仪测定 X 光衍射情况, 扫描角度 3 ~ 40°, CuKα 发射源, λ=0.1541nm, 电压 30kV, 电流 20mA, 扫描速度 8° /min.

1.3.4 液晶聚酯碳酸酯的液晶织构观察 使用西德 Leitz 带热台正交偏光显微镜.

1.3.5 聚酯碳酸酯的红外表征 聚合物粉末样品以三氯甲烷成膜, 用 NICOLET 公司的 FTIR 红外光谱仪进行分析.

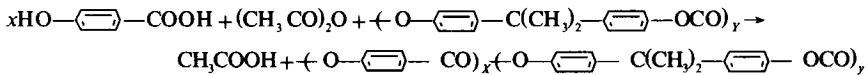
1.3.6 聚酯碳酸酯的组成测定 用 ¹H-NMR 方法, 2wt% 三氟乙酸溶液, 仪器为 AM-500(500MHz) 超导核磁共振仪.

2 结果与讨论

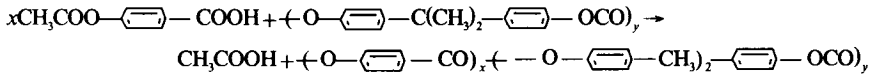
2.1 聚合物改性法合成液晶聚酯碳酸酯

为了实现普通聚碳酸酯到液晶聚酯碳酸酯的转变, 本文研究了以下三种可能的合成方法.

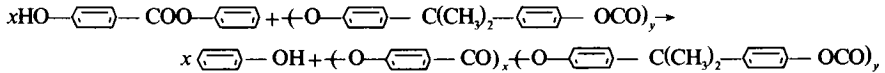
2.1.1 以对羟基苯甲酸(PHB)、醋酸酐改性聚碳酸酯



2.1.2 用对乙酰氧基苯甲酸(POB)改性聚碳酸酯



2.1.3 用对羟基苯甲酸苯酯(PPHB)改性聚碳酸酯



研究结果发现, 上述 2.1.1 和 2.1.2 方法都无法得到高粘度的聚合物, 而方法 2.1.3 则能够用来制备高粘度的聚酯碳酸酯, 而且当分子链中的对氧苯甲酰基团含量达到一定值时, 具有液晶性. 方法 2.1.1 和 2.1.2 不能得到高粘度的产物的原因, 可能是由于反应物中的酸性介质(如醋酸酐, 对羟基苯甲酸, 对乙酰氧基苯甲酸)在高温和催化剂的作用下会引起和加速聚碳酸酯链的脱羧降解, 从而使正常缩聚反应无法进行. 我们在聚合反应过程中检测到的一定量的二氧化碳的放出是上述分析的实证.

对由两种不同方法合成的产物的红外谱图的分析也说明反应中发生了脱羧现象.

从图 1 可以看出, 碳酸酯键的特征羰基峰在 1780cm⁻¹, 而酯键的特征羰基峰在 1745cm⁻¹. 如果同一配比, 两种方法都没有脱羧反应发生, 那么, 两个

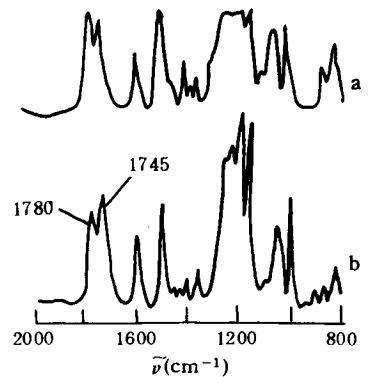
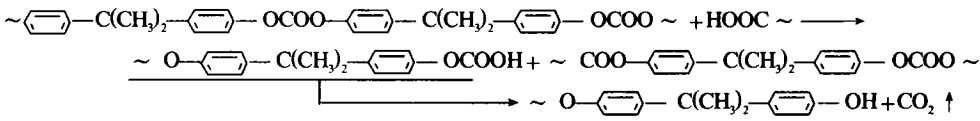


Fig.1 IR spectra of PC /60PHB synthesized by different methods

a. PC+PPHB; b. PC+PHB+Ac₂O

特征峰的比例应当不变，但图中可以明显看出用 PHB+Ac₂O+PC 合成的聚合物的两特征峰比例 1780cm⁻¹ / 1754cm⁻¹ 明显低于用 PPHB+PC 合成的值，该结果证实了用 PHB+Ac₂O+PC 为原料来合成聚酯碳酸酯，有脱羧反应的发生。

本文认为 PHB 或(POB) 改性聚碳酸酯降解脱羧的可能机制如下：



通过前面的分析，我们认识到脱羧反应是由于酸解引起的，如果将反应原料中的羧基团屏蔽起来，则有可能得到高粘度的聚合物。为此，我们用对羟基苯甲酸苯酯为原料改性聚碳酸酯，取得了较好的结果。表 1 介绍了用该方法所合成的聚合物的情况。

从表 1 中可见，PPHB 用量在 40 ~ 60mol% 之间时，能合成具有较高粘度的聚酯碳酸酯。

Tab.1 The relationship between η_{inh}(dl / g) of PC / xPHB and the amount of PPHB

PPHB(mol%)	0	40	43	50	55	60	62	65	70
η _{inh} (dl / g) of PC / xPHB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.74	0.43	0.2	insol.

2.2 聚酯碳酸酯的性能表征

2.2.1 聚酯碳酸酯的溶解性能 实验结果表明，合成的聚酯碳酸酯能够溶于三氯甲烷、二氯甲烷、苯酚－四氯乙烷和四氢呋喃等极性溶剂中。

Tab.2 The solubility of PC / xPHB in varied solvents

Solvents	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	THF	PTCE	CF ₃ COOH
PC / 40PHB		+	+	+	+
PC / 50PHB	+	+	+	+	+
PC / 60PHB	+	+	+	+	+
PC / 70PHB	-	-	-	-	-

THF: tetrahydrofuran; PTCE: phenol-tetrachoro ethane (wt / wt=1:1); +: good, -: poor

2.2.2 PC / xPHB 的组成分析 为了测定投料比与所合成的聚合物的组成比之间的关系，我们利用 ¹H-NMR 测定了所合成的 PC / xPHB 的组成。PC / xPHB 的 ¹H-NMR 谱图如图 2 所示。其中，δ=2.0 左右的峰对应于甲基的氢，δ=7 ~ 9 之间的峰对应于苯环上的氢。经过计算，得到表 3 结果，可以看出投料比与聚合物的组成符合得较好。

Tab.3 The relationship between the added amount of PPHB and the composition of PC / x PHB determined by ¹H-NMR

PPHB(mol%, added)	0	43	60	70
PHB(mol%, determined)	0	43.1	58.4	70

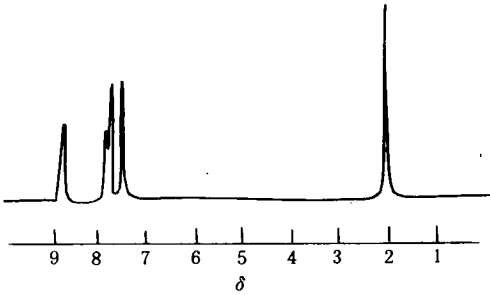


Fig.2 ¹H-NMR spectrum of PC / 60PHB

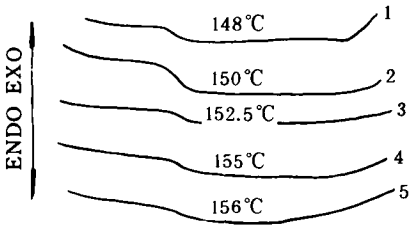


Fig.3 DSC traces of PC / xPHB
(1) PC / 50PHB; (2) PC / 55PHB; (3) PC / 57PHB;
(4) PC / 60PHB; (5) PC / 65PHB

2.2.3 聚酯碳酸酯的热行为 不同PPHB用量的 PC / PHB的DSC的谱图如图 3 所示，可以看到聚合物在 0 ~ 350 ℃ 之间只出现了一个玻璃化转变温度，而且没有明显的熔融转变峰。

Tab.4 The values of T_g of PC / xPHB with various PHB(mol%)

PHB(mol%)	50	55	57	60	65
T_g (℃)	148	150	152.5	155	156

从表 4 可见，随着 PPHB 的加入，聚合物的玻璃化转变温度逐渐提高。造成这种现象的原因是随着 PPHB 的加入，聚合物分子链的刚性加大了。

本文为了考察用于原位复合研究的液晶聚酯碳酸酯 PC / 60PHB 的热稳定性，对聚合物进行了 TGA 的分析，结果如图 4 所示。

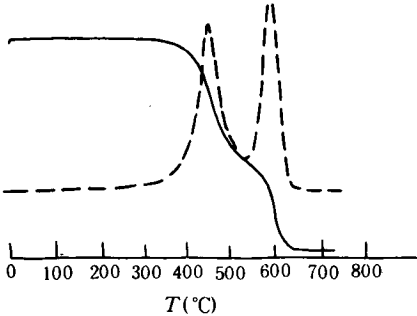


Fig.4 TGA trace of PC / 60PHB

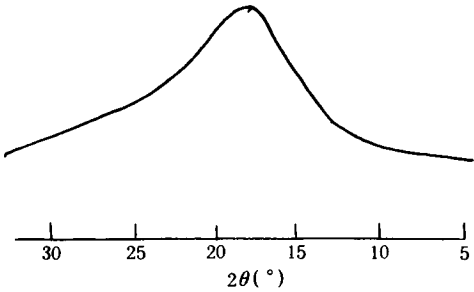


Fig.5 X-ray diffraction of PC / 60PHB powder

根据聚合物分解温度的定义， T_d 为在此温度下，聚合物的降解速率为每分钟百分之一，我们得出该液晶聚酯碳酸酯在空气中的分解温度为 $T_d=380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这表明在空气中聚合物的热稳定性较好。

2.2.4 聚酯碳酸酯的液晶性能 本文借助于热台偏光显微镜观察了聚合物的液晶行为，结果列于表 5 中。

表 5 说明，当 PHB 结构单元的摩尔含量小于 55% 时，聚合物没有液晶性。经热台观察，PC / 60PHB 样品在 220 ℃ 以上可以自由流动，在观察温度段 220 ~

Tab.5 Liquid crystallinity of PC /x PHB

PHB(mol%)	40	45	50	55	57	60	62	65	70	80
Liquid crystallinity	-	-	-	+	+	+	+	+	+	inful.

polymer melts can(+) /cannot(-) transmit cross polarizing light

380 °C 之间, 都能透过正交偏光, 也即在分解温度以下看不到清亮点. 随着 PHB 结构单元摩尔含量的增加到大于 65% 时, 其流动性变差. PC /80PHB 已经不能流动.

本文还进行了液晶聚酯碳酸酯的 X 衍射分析, 结果其谱图为一弥散峰(图 5), 与偏光显微镜的观察结合起来, 可以认为, 聚酯碳酸酯 PC /60PHB 为热致向列型液晶.

通过上面的讨论我们认为含碳酸酯键的聚合物在反应中碳酸酯键容易脱羧而降解, 其过程为酸性物质催化. 在对聚碳酸酯进行改性合成液晶聚酯碳酸酯的反应中, 通过屏蔽原料中的羧酸基团, 选用对羟基苯甲酸苯酯为原料, 可以有效地防止聚合物改性反应中聚碳酸酯在高温下的酸解脱羧, 并能够使对羟基苯甲酸的反应活性增大, 从而得以合成较高 η_{inh} 的以双酚 A 为二酚基元的新型液晶聚酯碳酸酯. 尽管 Goldberg^[6] 从单体出发, 用光气法合成了 PC /10PHB, PC /20PHB, PC /30PHB(wt%). 但由于光气法合成 PHB 含量高的 PC /PHB 难度大, 而在 PC 链中存在异丙基扭折键, 因此他未能合成具有液晶性的 PC /PHB. 本文由于采用 PC 切片、PPHB 为原料, 所以, 能够合成高 PHB 含量并具有液晶性的 PC /PHB.

本文利用热台偏光显微镜、FTIR、¹H-NMR、X 光衍射、DSC、TGA 等手段, 对合成的聚酯碳酸酯进行了表征. 结果发现当聚合物中 PHB 的含量 $\geq 55\%$ 时, 聚合物为向列型热致液晶高分子. 聚合物的玻璃化温度随 PHB 的含量从 55% 增加到 65%(mol), 而从 150 °C 提高到 156 °C. 聚合物具有较好的热稳定性, TGA 的研究结果表明 PC /60PHB 在空气中的热分解温度为 380 °C.

参 考 文 献

- [1] 龚烈忠. 清华大学硕士论文, 1991
- [2] Kawabe M, Yamacka I, Sugiyama K. *Polym Prepr*, 1989, 30(2): 467
- [3] 川辺正直, 木村正生. 芳香族ポリエステルカーネートおよびその製造方法. JP 特開昭, 01271427, 1989
- [4] 佐藤守之, 中土和康. JP 特開昭, 62212427, 1985
- [5] Brinkmeyer Hermann, Schmidt Manfred, Perrey Hermann DE 3325704
- [6] Goldberg E P. The Synthesis of Poly (estercarbonate) derived from Hydroxybenzic Acid, bisphenol-A and Phosgene. U. S. P. 3169121, 1965

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALLINE POLYESTERCARBONATE

RAO Yuanqiao, GONG Liezhong, LIU Deshan, ZHOU Qixiang

(Dept. of Chem. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A new kind of liquid crystalline Polyestercarbonates with chain structure— $(\text{OPhCO})_x-(\text{OPhC}(\text{CH}_3)_2\text{phOCO})_y$ —were synthesized for the first time by using polymer modification method. The liquid crystalline properties were studied by ^1H -NMR, FTIR, DSC, TGA, POM and X-ray diffraction. The results showed that Polyestercarbonates with higher inherent viscosities can be obtained by using of PPHB as one kind of raw materials and the polymers exhibit nematic thermotropic liquid crystalline behavior as the content of p-oxybenzoate units increases to and over 55mol%. The glass transition temperatures of the polymers increase from 150 to 156°C when the content of p-oxybenzoate units increases from 55mol% to 65mol%. PC/60PHB has good thermostability and will not degrade until 380°C.

Key words Polyestercarbonate, Liquid crystal property, Thermal behavior, Polymer modification method