

序列结构对液晶共聚酯性能的影响*

林庆煌 周其庠 王慧芬 刘德山

(清华大学化工系, 北京, 邮政编码: 100084)

摘 要

本文通过熔融酯交换和 Schotten-Baumann 缩聚反应合成了两类组成相同而序列结构不同的基于对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和二元酚的三元共聚酯, 用热台偏光显微镜、DSC 和 X-射线衍射, 较详细地研究了序列结构对液晶相类型、转变温度和固态结构等的影响。结果表明, 无规共聚酯较规则共聚酯的熔化温度普遍降低; 但序列结构的差异并不改变液晶相类型, 规则共聚酯和无规共聚酯均为热致向列型液晶, 两类共聚酯固态结构的差异可用结构单元的相似性进行解释。

关键词 共聚芳酯、序列结构、液晶性能、固态结构、结构单元相似性

近十几年来, 人们对液晶聚合物的分子结构与性能的关系进行了很多研究, 但序列结构与液晶聚合物性能的关系尚不清楚。可以预计, 序列结构将影响液晶聚合物固态和液态的结构、转变温度以及转变的动力学等, 但目前有关这方面的研究报道很少。Lenz 等^[1]在研究脂肪-芳香族液晶共聚酯时, 曾合成了序列结构不同的共聚酯, 发现介晶单元交替取向的规则共聚酯不具有液晶性。Jin 等^[2]试图通过控制单体的投料方式以合成具有不同序列结构的液晶共聚酯, 也未获成功。直到最近, Martin 和 Stupp^[3]才合成了规则和无规聚合物都具有液晶性的脂肪-芳香族共聚酯, 并对这两类聚合物进行了一定的研究。结果表明, 序列结构对液晶聚合物的相变温度有很大的影响, 规则聚合物具有明显的相转变, 但无规聚合物出现较宽的两相区, 在与处理的表面接触时, 规则共聚酯更易于形成单个微区。但它们的研究未涉及序列结构对液晶相类型和固态结构的影响。

本文以对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和二元酚为单体, 通过熔融酯交换和 Schotten-Baumann 缩聚反应合成了一系列三元共聚酯, 用热台偏光显微镜、DSC 和 X-射线衍射较系统地研究了结构单元^[4]、组成^[5]和序列结构对液晶聚合物性能的影响。着重讨论序列结构对液晶共聚酯的液晶相类型、转变温度和固态结构的影响。

实 验 部 分

规则和无规共聚酯的合成参见文献^[6]。

DSC 的测定使用 Du Pont 9900 热分析仪, 样品用量约 10 毫克, N₂ 气氛, 升温速度 20°C/min。

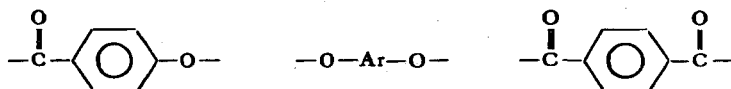
聚合物的液晶相织态用 Leitz 热台偏光显微镜观察并拍摄照片。

* 1990 年 1 月 9 日收到。

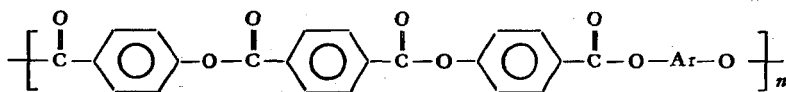
X-射线衍射的测定使用日本理学 D/max IIIB 型(带变温附件),发射源为 Ni 过滤的 $\text{CuK}\alpha$, 室温 WAXD 用聚合物粉末样品, 液晶态 WAXD 是把聚合物加热至熔化温度以上 30°C , 恒温 10 分钟后扫描。SAXD 是在日本理学 D/max RB 型 X-射线衍射仪上测定, 发射源为 Ni 过滤的 $\text{CuK}\alpha$, 样品为从液晶态用液氮淬火的样品。

结 果 与 讨 论

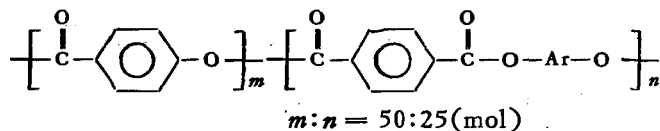
本文所研究的二类液晶共聚酯均由下列三种结构单元组成



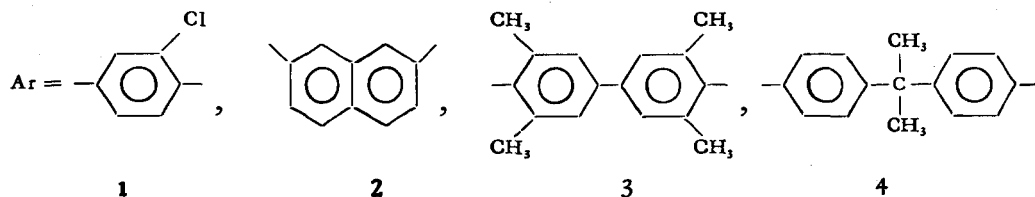
其中对羟基苯甲酸的结构单元含量为 50mol%, 两类聚合物的结构可表示为
规则共聚酯



无规共聚酯



其中



无规共聚酯是把三种单体均匀混合, 加热熔融缩聚, 由于三种单体均为芳香族化合物, 对苯二甲酸和二元酚单体上的基团活性应与对羟基苯甲酸相应基团的反应活性相似, 因此所得的共聚酯应为序列结构服从统计规律的无规共聚酯。Blackwell 等^[5]用 X-射线衍射实验证实, 通过酯交换合成的聚芳酯为无规共聚酯。规则共聚酯则是根据分子设计的原理, 先把对羟基苯甲酸和对苯二甲酸合成为端酰氯的复合单体, 再与二元酚进行 Schotten-Baumann 缩聚而得的聚合物, 由于是活性单体进行的快速缩聚反应, 因此认为所生成的聚合物基本上是具有确定的规则序列结构的共聚酯, 对羟基苯甲酸结构单元交替地分布在分子链中。无规共聚酯及规则共聚酯分别以 D 和 O 表示。以苯酚/对氯苯酚/均四氯乙烷混合液为溶剂, 测得规则共聚酯 O-4 的 $\eta_{inh} = 1.22\text{dl/g}$, 无规共聚酯 D-2 的 $\eta_{inh} = 0.85\text{dl/g}$, 两种系列中的其它聚合物因溶解性较差而未测定其分子量。

图 1 为规则和无规共聚酯的液晶相织态结构, 均为黑丝状纹理。规则和无规共聚酯的液晶相的 WAXD 图如图 2 所示, 两者都只是在 2θ 约为 20° 处出现一个弥散峰, 同向列型的 WAXD 图类似。液晶相的 SAXD 图上均无衍射峰出现, 表明规则共聚酯分子链结构的有序并没有导致液晶相从无规共聚酯的向列型变为更为有序的近晶型, 两类共聚

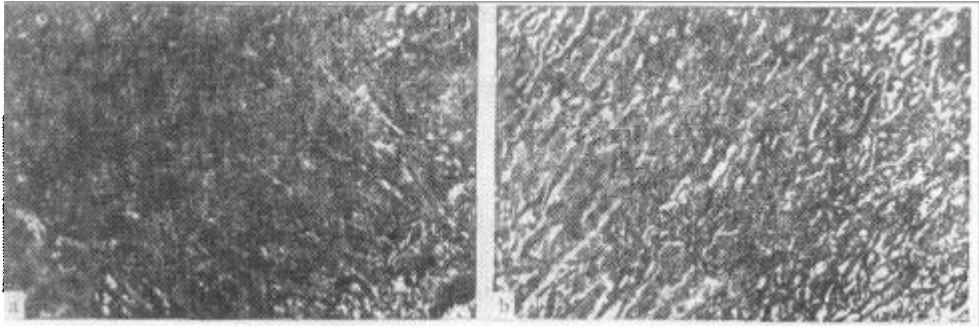


图 1 规则和无规共聚酯的液晶相织态
a: O-2; b: D-2

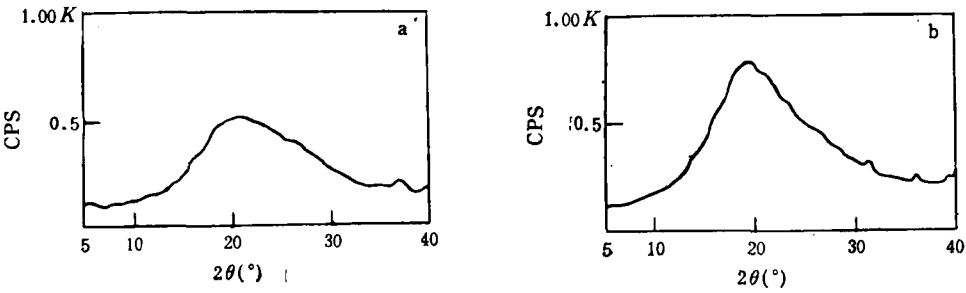


图 2 规则和无规共聚酯液晶相的 WAXD 图
a: O-2 400°C; b: D-2 360°C

酯均为热致向列型液晶。实验中还发现,当共聚酯熔体温度与熔化温度差值相同时,无规共聚酯熔体的粘度较低,更易于剪切。

本文所研究的规则和无规共聚酯,对应聚合物具有相同的结构单元,各结构单元的含量也相同,但其转变温度却不相同,其差别可归结为序列结构的不同所致。图 3 给出了规则和无规共聚酯典型的 DSC 升温曲线。各共聚酯的热性质见表 1。

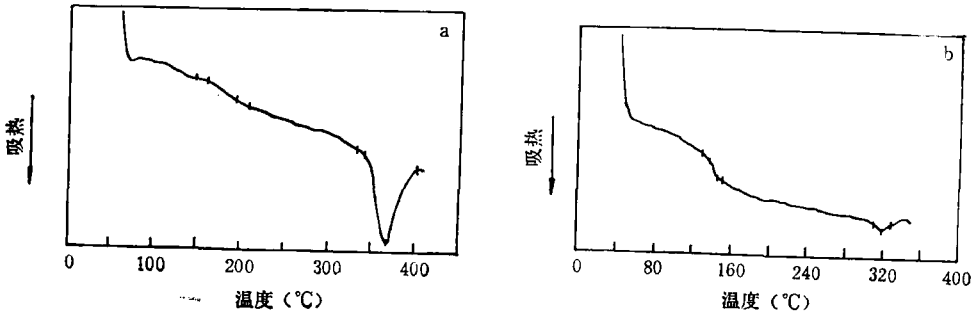


图 3 规则和无规共聚酯的 DSC 升温曲线
a: O-2; b: D-2

由表 1 可见,无规共聚酯与组成相同的规则共聚酯比较,除了含有中心桥键的共聚酯 O-4 和 D-4 外,无规共聚酯的玻璃化转变温度 T_g 、熔化温度 T_m 及熔化焓变 ΔH_m 均

低于规则共聚酯,从而表明无规共聚是降低液晶聚芳酯熔融温度的有效途径。

表 1 规则和无规共聚酯的热性质

Ar	规则共聚酯 (O)			无规共聚酯 (D)		
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
1	176	386	19.44	130	354	11.02
2	156	370	17.69	134	317	6.94
3		409	39.44	169	368	1.27
4		323	2.77	159	341	0.44

我们还采用 WAXD 对共聚酯原始样品进行表征,研究规则和无规共聚酯聚集态结构的差异。图 4 为序列结构不同的共聚酯的 WAXD 图。可以看出,随着共聚酯中双酚结构单元的不同,由序列结构不同而引起的聚集态的变化略有不同。O-1 和 D-1 具有十分相象的 WAXD 图,主要衍射峰的 d 值分别为 $4.41\text{ \AA}$, $2.81\text{ \AA}$ 和 $4.60\text{ \AA}$, $2.81\text{ \AA}$, 由此

表明两者具有类似的结晶结构。规则共聚酯 O-2 和 O-3 与相应的无规共聚酯 D-2 和 D-3 的 WAXD 图则有所不同,规则共聚酯有尖锐的衍射峰,表明具有较完善的结晶,结晶度也较高;而无规共聚酯的 WAXD 图比较象无定型聚合物。我们认为这是由于规则共聚酯的分子链结构有序,分子链更易于规整排列所引起。然而从 O-4 和 D-4 的 WAXD 图可以看到,无规共聚酯 D-4 似乎比规则共聚酯 O-4 结晶更完善些,这可能与分子链中双酚 A 结构的中心桥键有关,尚待进一步研究。对照前面所述规则共聚酯与无规共聚酯熔化温度的差异来看,显然与其结晶结构的不同有关^[6]。

结构单元不同的共聚酯因序列结构不同而造成的 WAXD 图的不同可用结构单元的相似性进行解释。所谓结构单元的相似性是指组成分子链的各结构单元的几何形状、连接方式(间、对位等)、长度(l)、宽度(D)及长宽比(l/D)等的差异,差异愈小,相似性愈高。表 2 为共聚酯中各结构单元的尺寸。

共聚酯 O-1 和 D-1 中,2-氯代对苯二酚的结构单元虽然在宽度 D 上与其它两个结构单元有差别,但形状、连接方式和长度的差别较小,即三种结构单元具有较高的相似性,因此,2-氯代对苯二酚结构单元在分子链中的位置(即序列结构)对形成的聚合物结晶影响相对较小,从而使得规则和无规共聚酯具有相似的结

晶结构。其余三种双酚单元与对羟基苯甲酸、对苯二甲酸的结构单元的相似性较低,因而共聚物的序列结构对结晶形成有较大影响,在 WAXD 图上表现为衍射峰大小不同。

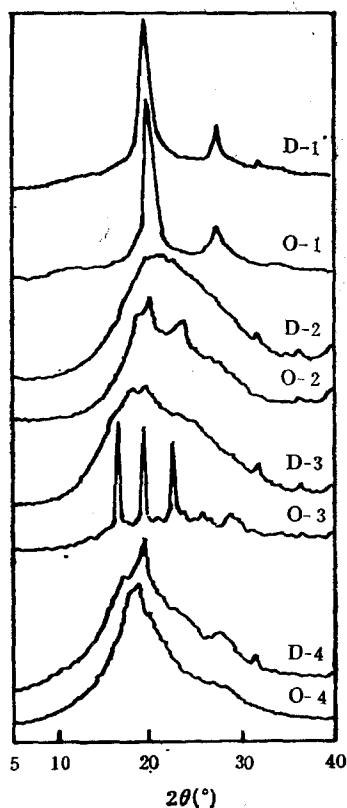
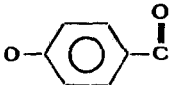
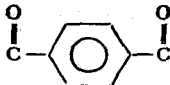
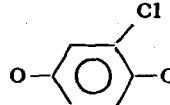
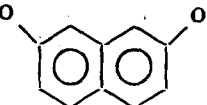
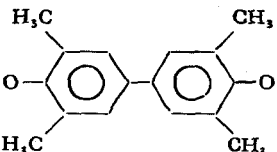
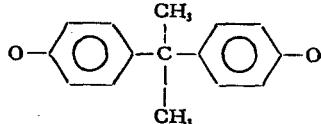


图 4 规则共聚酯与无规共聚酯的 WAXD 图比较

表 2 不同结构单元的尺寸*

结构单元				
$D(\text{\AA})$	6.70	6.70	7.82	7.36
$l(\text{\AA})$	7.05	7.13	6.97	8.63

结构单元		
$D(\text{\AA})$	9.07	8.40
$l(\text{\AA})$	11.29	11.11

* 由结构单元的结构数据计算而得。

参 考 文 献

- [1] Ober, C., Lenz, R. W., Galli, G. and Chiellini, E., *Macromolecules*, 1983, 16, 1034.
 [2] Jin, J-L., Lee, S-H. and Park, H-J., *Polymer Preprints*, 1987, 28(1), 122.
 [3] Martin, D. G. and Stupp, S. I., *Macromolecules*, 1988, 21, 122.
 [4] Lin, Q. H., Wang, H. F., Liu, D. S. and Zhou, Q. X., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 8, 240.
 [5] Blackwell, J., Gutierrez, G. A. and Chivers, R. A., *Macromolecules*, 1984, 17, 1219.
 [6] 林庆煌, 王慧芬, 刘德山, 周其序, 高分子材料科学与工程, 1991.

INFLUENCE OF SEQUENCE STRUCTURE ON PROPERTIES
OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYMERS

LIN Qinghuang, ZHOU Qixiang, WANG Huifen and LIU Deshan

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, Post code: 100084)

ABSTRACT

Two kinds of liquid crystalline copolymers, based on p-hydroxybenzoic acid, terephthalic acid and diphenols, with regular or irregular sequence structure were synthesized by melt transesterification or Schotten-Baumann polycondensation. Polarizing microscope, DSC and X-ray diffraction were applied to investigate influence of sequence structure on mesogen, phase transition and solid structure of the polymers. It was found that sequence structure of liquid crystalline copolyesters has a strong influence on phase transition. Generally melting temperature of irregular copolyesters is depressed compared with their regular isomers, While the type of mesogen remains unchanged, both are thermotropic nematic phase. The solid structure of the copolyesters can be explained on the basis of structural unit similarity.

Key words Aromatic copolyesters, Sequence structure, Liquid crystalline properties, Solid structure, Structural unit similarity