

含二羟基二苯酮系列热致液晶 共聚酯的合成与表征^{*}

II. 含 4, 4' - 二羟基二苯酮, 对苯二甲酸, 对羟基苯甲酸, 间苯二酚的共聚酯

董德文 倪玉山 池振国

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘 要 采用直接熔融缩聚及固相聚合方法由 4, 4' - 二羟基二苯酮(BHP), 对苯二甲酸(TPA), 对羟基苯甲酸(PHBA), 间苯二酚(RES)成功地合成了四元共聚酯高分子, 该聚酯的组成结构及性质由偏光显微镜、广角 X - 射线衍射、DSC 等手段进行表征, 结果表明共聚酯具有向列型液晶特征.

关键词 热致液晶, 共聚酯, 4, 4' - 二羟基二苯酮, 间苯二酚

液晶聚合物综合了液晶及高分子的各自特点, 高分子液晶化使它在通用加工熔体状态下具有了高度的自发有序性, 液晶高分子化使它得到了普通高分子材料优异的可加工性, 同时, 液晶聚合物还可利用其独特的性能对普通工程塑料进行改性. 因此, 液晶聚合物作为结构型材料 and 功能型材料日益受到人们的重视, 自七十年代初开始研究到八十年代中期热致液晶聚合物材料工业化, 迅猛的发展起来^[1,2]. 热致液晶共聚酯就是近年发展起来的一种新一代高性能热塑塑料, 由于其液晶态下分子主链是高度取向的, 故其纤维结构较规整, 具有高强度和高的耐热性及拉伸强度, 同时, 它也有自身的缺陷, 如已工业化的 Xydar 系列产品, 加工温度在 400 °C 以上, 这就降低了它的应用性能, 作为改性材料更受到限制, 而 X7G 系列产品虽具有优异的加工性能, 但耐热性却大大降低, 所以耐热且易于加工成型的新一代热致液晶聚合物成为人们研究的热点.

通常降低液晶聚合物熔融温度都采用引入芳环取代或主链扭曲(包括引入柔性链段), 从而使其介晶温度落入普通工程塑料的加工温度范围内, 以提高其加工性能或应用于普通工程塑料的共混改性中.

本文通过在主链中引入间苯二酚基团, 加大了主链的扭曲, 成功地合成了具有较低熔融温度和较宽介晶温度范围的四元共聚酯.

1 实验部分

1.1 单体与聚合物的合成

1.1.1 单体 4, 4' - 二羟基二苯酮的合成 采用文献[3]方法合成, 产品经纯化, 并由红

^{*} 1993-04-13 收稿; 国家自然科学基金资助课题

外光谱佐证, 产率: 80%, 熔点: 211 °C (文献值: 210 °C), 元素分析(括号内为理论值): C: 72.89(72.94), H: 4.71(4.76).

1.1.2 聚合物的合成^[4] 向装有搅拌器, N₂ 导管, 回流冷凝管及 Dean-Stark 分水器的 250ml 三口瓶中加入 4, 4' - 二羟基二苯酮 2.4g (0.0112mol), 对苯二甲酸 9.303g (0.056mol), 对羟基苯甲酸 15.47g (0.112mol), 间苯二酚 4.9g (0.0448mol), 再加入三氧化二锑 22mg, 醋酸锌 20mg, 醋酐 30ml, 将反应瓶置于 200 °C 盐浴中, 缓慢升温 (10 °C / 15min) 至 250 °C, 蒸出醋酐 25ml, 继续升温 (10 °C / 10min) 至 300 °C, 此时醋酐几乎全部被蒸出, 在 300 °C 下保温搅拌 3h, 趁热取出产物, 所得棕褐色产物易拉成很韧的丝, 用万能粉碎机粉碎成绒丝状纤维, 置于真空干燥箱中, 减压 (0.7~ 1.3 kPa), 250 °C 下烘 8h, 得到最终聚合产物.

1.2 仪器

WAXD: PW-1700 型 Philippos X-射线衍射仪, 粉末式热压片制样, 2θ: 5~ 37 °.

DSC: Perkin-Elmer DSC-7 型差动扫描量热计, N₂, 升温范围: 50~ 500 °C, 升温速率: 10 °C / min, 试样 > 10 mg.

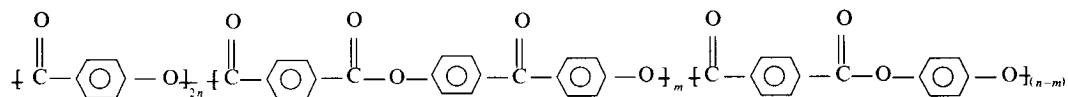
PM: 南京江南光学仪器厂偏光显微镜, 熔融制样.

2 结果与讨论

2.1 四元共聚酯的合成

从文献上看, 采用直接熔融缩聚法合成共聚酯时, 由于单体 PHBA 及 TPA 易升华而严重影响聚合物的聚合程度及聚合物的组成, 一般多采用预聚合方法控制单体升华, 本工作沿用传统方法, 加入乙酐, 延长预聚时间 (2h 左右), 另外加入催化剂三氧化二锑及醋酸锌以加快反应物单体向低聚物转化. 实验过程以偏光手段进行跟踪观察, 发现在蒸除乙酐之前瓶壁上几乎没有升华的单体出现, 蒸除乙酐后, 反应物变粘, 在偏光下有明显的双折射现象, 且彩色图纹直到 400 °C 以上仍不消光, 表明已形成低聚物, 并具有热致液晶性质, 预聚合方法能有效地控制单体的升华.

本文采用直接熔融缩聚及固相缩聚方法合成了全芳共聚酯 (TLCP-1 ~ TLCP-5), 从实验现象及实验结果 (Tab.1) 可见, 由于各反应官能团活性相似, 在按准确单体配比投料并严格控制单体升华的情况下, 聚合物的结构式应与单体投料组成基本上一致, 故聚合物结构式可表示如下:



2.2 聚合物的表征

2.2.1 PLM 样品在 300 °C 左右熔融制膜, 在偏光显微镜下观察均有明显的双折射现象, 并且随样品中 BHP 含量的增加, 样品的熔融温度愈高, 彩色图纹愈鲜艳. 我们分析这是由于单体本身结构影响所致, 二酚是间位取代, 对称性不好, 引入主链会增大分子的扭曲降低分子主链的刚性, 二羟基二苯酮是对位取代, 相对来讲结构对称性好, 刚性强, 这样随 BHP 含量的增加, 相当于增加了聚合物的硬段, 使得聚合物的熔融温度

升高, 液晶性较明显.

Tab.1 Experimental results of copolyesters TLCP-1 ~ 5.

Polymer No.	Component (mol%)				Yield (%)
	PHBA	TPA	RES	BHP	
TLCP-1	50	25	25	0	94.7
TLCP-2	50	25	20	5	96.2
TLCP-3	50	25	12.5	12.5	94.5
TLCP-4	50	25	5	20	93.8
TLCP-5	50	25	0	25	95.3

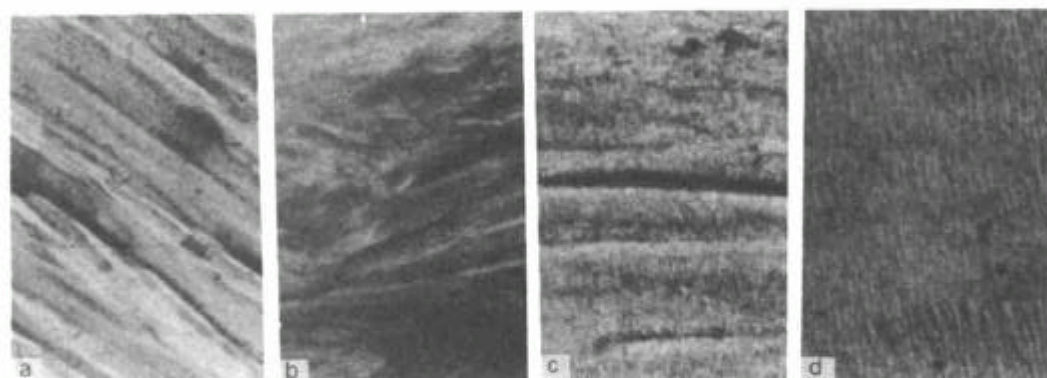


Fig.1 Polarized light micrographs of the melting samples ($\times 160$)

a. TLCP-4 b. TLCP-5 c. TLCP-2 d. TLCP-1

当对熔融样品施加一定的剪切力制膜, 在偏光显微镜下观察, 样品呈典型向列型液晶特征的丝状条纹织构(Threaded texture) (Fig.1 A, B), 该条纹织构是液晶态下分子链取向排列产生不连续变化的结果, 即一种向错织构(Disclination texture). 同时, 在偏光图像中还发现一些垂直于熔体剪切方向互相平行的织态结构, 即草席织构或条带织构(Banded texture)(Fig.1 C, D), Windel 等在实验中也观察到了这种织构, 并指出它不是在液晶态受剪切过程中产生, 而是在受剪切停止后的液晶分子的重排或松弛过程中形成的, 条带的宽度、有序性等受剪切力、剪切速率、剪切温度及样品处理条件等诸多因素的影响, 这已是为大多学者所接受的事实, 虽其形成的机制尚不是十分明确^[5]. 陈寿羲等的结果表明向错织构中的条带在周期及光学性质等完全与草席织构的相同, 草席织构为液晶高分子特有的向列取向态^[6]. 董炎明曾由 Celanese 公司热致液晶共聚芳酯 B-N 以不同方法制得五种不同的向列织构, 说明聚合物的本身结构及不同制备方法都是影响织构的重要因素, 聚合物液晶的织构由于分子链的缠结需较高温度和较长时间才能出现, 这就是高分子液晶态通常只观察到丝状织构, 而其它织构很少出现的原因^[7]. 在我们的实验中, BHP 含量对聚合物的织构也有一定的影响, BHP 含量低的 1、2、3 号样品

条带织构较容易制得, BHP 含量较高的 4、5 号样则由于熔体粘度大, 熔融温度高, 大分子链解缠结困难, 不易形成明显的条带织构, 而多呈丝状织构。

2.2.2 DSC 由样品的 DSC 分析 (Tab. 2) 可见, 在共聚酯中 PHBA 及 TPA 含量一定, 随 BHP 含量的增加, 其熔融温度 (T_m) 呈先降后升的趋势, 玻璃化转变温度 (T_g) 呈下降趋势, 这与一般无规共聚酯液晶的熔融温度与组成关系规律一致^[8] (Fig. 2)。进一步研究可见, 随 BHP 含量的增加, 聚合物的玻璃化转变趋于不明显, 熔融转变峰减少且强度增大, 说明样品的结晶度趋于增大, 介晶温度范围变窄。全芳共聚酯由于主链刚性大, 故熔融温度较高, 致使许多样品在出现液晶相向各向同性相 (T_m) 转变之前, 就发生了分解 (T_d), 本实验中也未能观察到样品的清亮点。

Tab.2 DSC data of copolyesters TLCP-1 ~ 5

Polymer	T_g (°C)	T_m1 (°C)	T_m2 (°C)
TLCP-1	122	255	316
TLCP-2	121	244	382
TLCP-3	121	245	332
TLCP-4	118	272	—
TLCP-5	116	359	—

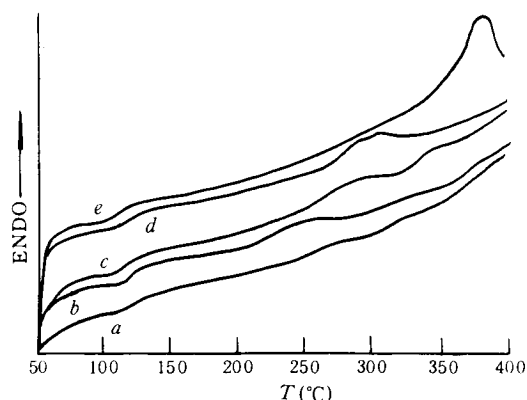


Fig.2 DSC curves (endo) of copolyester:

- a. TLCP-1 b. TLCP-2 c. TLCP-3
d. TLCP-4 e. TLCP-5

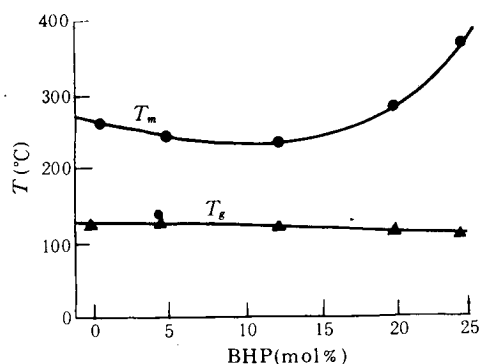


Fig.3 Curves of T_g , T_m of copolyesters vs. BHP component (mol%)

2.2.3 WAXD Fig.4-a 为所得聚合物的广角 X-射线衍射分析, 样品在 $2\theta=20^\circ$ 左右有较宽的无定形弥散峰, 不同比例组成对聚合物的 WAXD 衍射峰有很大影响, BHP 含量比较高的 5 号样品在 $2\theta=24^\circ$, $d=0.37\text{nm}$ 左右处有一强的结晶衍射峰, 而其它则没有或很小, 说明 BHP 含量高, 易形成大尺寸结构, 结晶性好, 这与差热分析 DSC 结论是一致的。

固相缩聚^[9]是在固体颗粒中进行, 反应物比表面积大, 分子链端接触机会增加, 并

且比熔融缩聚反应温度低, 解聚和副反应速率低, 分子量提高时不会带来热稳定性的下降, 是一较好的聚合方法, 样品 TLCP-2 未经固相缩聚的特性粘度为 0.3dl/g , 固相缩聚后粘度提高到 0.43dl/g , 分子量明显提高, 同时固相缩聚本身也是对样品进行结晶的高温退火处理, 故固相缩聚对样品的 WAXD 衍射峰也有很大影响(Fig.4-b), 其弥散峰峰型普遍比原样品的尖锐, 说明在较高温度下处理样品为样品有充分的松弛时间及分子重排取向提供了机会, 局部的分子链运动不但能诱导形成新的有序微区, 还可促使一些小尺寸的不稳定有序微区进一步重排形成更大的稳定晶区, 使得样品整体的分子有序程度大大改善, 并使结晶区的规整度有所提高. 还可以发现样品 3、4 经固相缩聚后, 在 $2\theta=24^\circ$ 左右处也出现了较强的结晶衍射峰, 这是在 BHP 含量比较高的样品中出现的, 表明此峰的出现是 BHP 对分子链段的贡献, 进一步说明了分子结构是样品结晶性的内在因素.

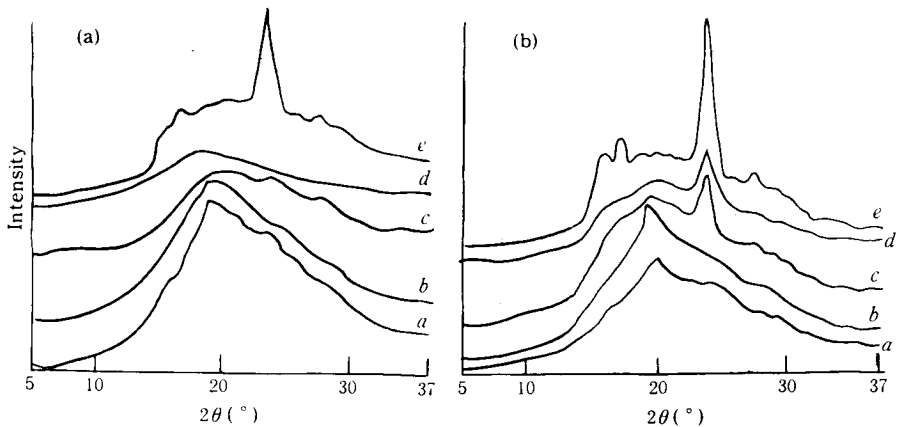


Fig.4 Wide-angle X-ray diffraction spectra measured at rt.

via (a) prepolymerization (b) postpolymerization

a. TLCP-1 b. TLCP-2 c. TLCP-3 d. TLCP-4 e. TLCP-5

以上结果表明, 所合成样品为无规共聚酯, 具有向列型液晶特征, 该液晶熔融温度较低, 介晶温度范围较宽, 有望成为一类新型结构型或改性型材料.

参 考 文 献

- [1] Kricheldorf H R, Ilka Beuermann, Gert Schwarz *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1989, **10**: 211
- [2] Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, **27** (6):410
- [3] CA 59: 11348e, U S P, 3, 073, 866
- [4] 倪玉山, 王云辉, 李光等. *高分子学报*, 1995, **1**: 14
- [5] Beford S E, Windel A H. *Polymer*, 1990, **31**: 616
- [6] 陈寿義. 第三次全国高分子液晶态学术会议预印集, 1991, 70
- [7] 董炎明, 邓红英. *高分子学报*, 1991, **5**: 584
- [8] 林庆煌, 王慧芬, 刘德山等. *高分子材料科学与工程*, 1991, **3**(3), 23

[9] Chang S Y, Shen M F, Chen S M, *J Appl Polym Sci*, 1988, **28**: 3299

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS CONTAINING BIS (4-HYDROXYPHENYL) METHANONE

II. COPOLYESTERS FROM BIS (4-HYDROXYPHENYL) METHANONE, TEREPHTHALIC ACID, P-HYDROXYBENZOIC ACID AND RESORCINOL

DONG Dewen, NI Yushan, CHI Zhenguo

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract A series of wholly aromatic thermotropic liquid crystalline copolyesters was synthesized from bis (4-hydroxyphenyl) methanone, terephthalic acid, p-hydroxybenzoic acid and resorcinol via melt polycondensation and solid state polymerization process. Under polarizing microscope with hot stage, the transition process, birefringent phenomenon and textures of samples were observed. From DSC trace, the relationship of T_g and T_m vs. monomer component were studied. WAXD measurements revealed that reflections at $2\theta = 20^\circ$ and 24° were observable. All results showed that the copolyesters possessed properties of nematic random copolyesters.

Key words Thermotropic liquid crystalline, Copolyesters, Bis (4-hydroxyphenyl) methanone, Resorcinol