



芳酯型液晶环氧树脂的合成与表征

王春颖, 孙 皓, 陈晓婷, 唐旭东
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要:以对羟基苯甲酸和对苯二酚为原料合成了二对羟基苯甲酸对苯二酚酯,再由二对羟基苯甲酸对苯二酚酯与环氧氯丙烷进行反应,合成了芳酯型液晶环氧 4,4'-二对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚(PHQEP).用红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热(DSC)和核磁共振(NMR)等方法对合成的 PHQEP 的结构和液晶相转变行为进行了表征.

关键词: 液晶环氧; 合成; 4,4'-二对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚(PHQEP)

中图分类号: O631 文献标识码: A 文章编号: 1672-6510(2007)02-0029-04

Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Epoxy Resin with Aromatic Ester Mesogen

WANG Chun-ying, SHUN Hao, CHEN Xiao-ting, TANG Xu-dong
(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: 4-hydroxyphenyl-4,4'-dihydroxybenzoate was synthesized by the reaction of 4-hydroxyphenyl methyl acid with 4-hydroxyphenol, and then a novel liquid crystalline epoxy resin with the aromatic ester mesogen—the diglycidylether of 4-hydroxyphenyl-4,4'-dihydroxybenzoate (PHQEP) was synthesized by the reaction of 4-hydroxyphenyl-4,4'-dihydroxybenzoate with epichlorohydrin. The structure and liquid crystalline phase translation behavior of the PHQEP have been characterized by FTIR, DSC and ¹H-NMR.

Keywords: liquid crystalline epoxy; synthesis; diglycidylether of 4-hydroxyphenyl-4,4'-dihydroxybenzo-ate (PHQEP)

环氧树脂(EP)是重要的热固性聚合物,它具有优异的粘接性能、介电性能、化学稳定性,广泛应用于国民经济各个领域.然而,固化后的环氧树脂断裂韧性差,抗开裂性能低,限制了它作为高性能材料的使用.液晶环氧树脂融合了液晶有序与网络交联的优点,与普通环氧树脂相比,其耐热性、耐水性和耐冲击性都大为改善,可以用来制备高性能复合材料;同时,液晶环氧树脂在取向方向上线膨胀系数很小,而且其介电强度高、介电损耗小,是一种在电子封装领域具有良好应用前景的新型功能材料.将介晶单元用环氧官能团封端就可得到液晶环氧化合物,根据所含介晶单元的不同,可将其分为芳酯类、联苯类、苯乙烯类和亚甲胺类等^[1-4].本文以对苯二酚和介晶单元对羟基苯甲酸反应合成了酯类化合物,再与环氧氯丙烷反应得到

一种液晶环氧树脂,并对其进行了表征.

1 实验

1.1 原料

对羟基苯甲酸,天津基准化学试剂有限公司;对苯二酚,瑞金特化学品有限公司;对甲基苯磺酸,天津大茂化学试剂厂;环丁砜,上海远帆助剂厂;十氢萘,上海天莲精细化工有限公司;环氧氯丙烷,天津大学科威公司;四甲基氯化胺,中国上海试剂一厂;氢氧化钠,天津市北方天医化学试剂厂;苯,天津市永大化学试剂开发中心;丙酮,天津市北方天医化学试剂厂;无水乙醇,天津市北方天医化学试剂厂;以上试剂皆为化学纯.

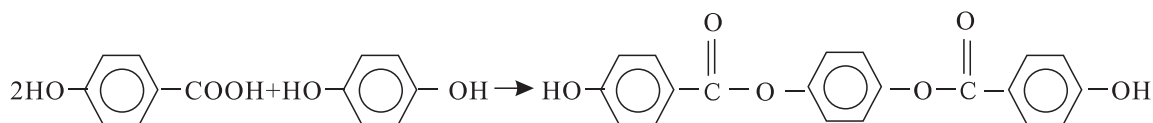
收稿日期: 2006-11-06; 修回日期: 2007-03-06

作者简介: 王春颖(1983—),女,天津人,硕士研究生.

1.2 合成

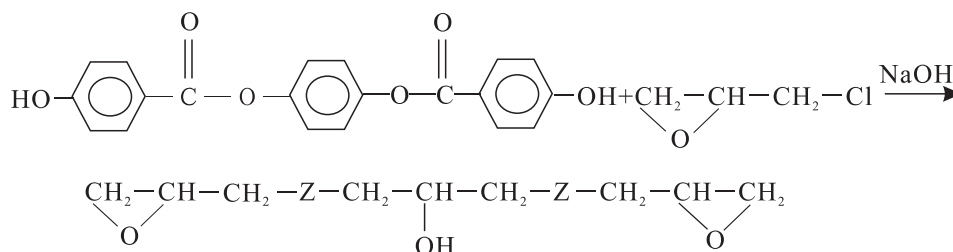
1.2.1 二对羟基苯甲酸对苯二酚酯 (PHQ) 的合成

将25 g (0.18 mol) 对羟基苯甲酸与10 g (0.09 mol) 对苯二酚、催化剂对甲基苯磺酸加入装有搅拌器的四

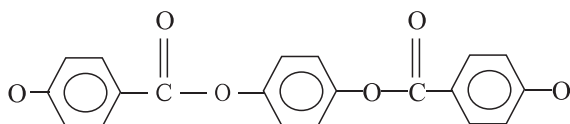


1.2.2 二对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚 (PHQEP) 的合成

将0.05 mol二对羟基苯甲酸对苯二酚酯与68 mL 环氧氯丙烷加入四口瓶中, 以0.4 g四甲基氯化铵为相转移催化剂, 通氮气加热至70℃反应2 h直至体系透明. 降温至50℃开始滴加第一部分NaOH溶液 (0.05 mol, 质量分数为20%), 30 min内升温至65℃, 反应2 h后减



其中Z为



1.3 表征方法

由VECTOR22傅里叶变换红外光谱仪对PHQ、PHQEP作红外分析, KBr压片. 采用SETARAM DSC141型差示扫描仪测定PHQ熔点及PHQEP液晶相转变, 升温速率10℃/min. 采用BrukerAMX-300型核磁共振仪测试PHQEP的¹H-NMR谱, 溶剂为三氯乙烷.

2 结果与讨论

2.1 二对羟基苯甲酸对苯二酚酯 (PHQ) 的合成

通过研究发现, 在影响PHQ的合成条件中, 催化剂对甲基苯磺酸的用量对于产物产率的影响很大, 结果如图1所示. 对甲基苯磺酸用量较低时, 反应过于缓慢且产物产率很低, 随着催化剂用量的增加, 反应速率显著增大, 其中对甲基苯磺酸用量为0.3%时产率最高, 产物为白色粉末; 催化剂用量继续增大时产物会部分结块并呈褐色, 产率降低.

口瓶中, 以环丁砜为溶剂, 十氢萘为带水剂, 通氮除氧后升温至回流温度反应4 h, 产物经乙醇洗涤, 干燥得到白色固体粉末, 熔点为329.6℃. 反应式如下:

压蒸馏出过量的环氧氯丙烷, 降温至50℃加入40 mL 苯, 滴加第二部分NaOH溶液 (0.05 mol, 质量分数为30%), 10 min内升温至65℃反应2 h. 减压蒸馏后以乙醇和丙酮的混合溶剂 (体积比为5:2) 沉淀得白色粉末, 再水洗除去未反应的NaOH及生成的NaCl至中性, 于70℃烘干. 反应式如下:

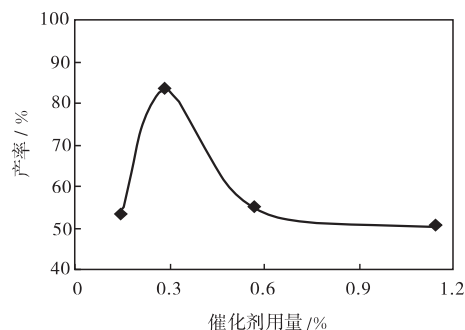


图1 催化剂用量对产率的影响

Fig.1 Effect of catalyst amount on yield

2.2 二对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚 (PHQEP) 的合成

传统的环氧树脂合成主要有一次加碱法^[5]和二次加碱法^[6], 这里采用二次加碱法合成二对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚. 反应温度在本实验中起着极其重要的作用. 反应物溶解过程要求温度必须控制在70℃以内, 温度过高副反应增多, 超过80℃得到的产物为黄色黏稠状物, 将不能获得目标产物. 粗产品用乙醇与丙酮的混合液 (体积比为5:2) 洗涤并过滤干燥效果最佳, 得到的产物为白色粉末状.

2.3 对羟基苯甲酸对苯二酚酯(PHQ)的表征

图2 PHQ的红外谱图中在 1610cm^{-1} 和 1508cm^{-1} 处的强吸收为苯环C=C的伸缩振动, 830cm^{-1} 为对位取代后苯环中C-H键的面外弯曲振动; $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 为-OH的吸收, 1732cm^{-1} 为芳酯中羰基C=O的伸缩振动, 1250cm^{-1} 为-O-的吸收, $2300\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 为烷基C-H的弯曲振动.由此可见二对羟基苯甲酸对苯二酚酯中所有官能团均在图中有相应的反应.图2中 PHQEP的红外谱图对比 PHQ的红外谱图可见, $3000\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处的-OH吸收大为减弱,没有完全消失是因为环氧基水解产生了酚羟基; 912cm^{-1} 处出现了PHQ的红外谱图中没有的吸收峰,这是环氧结构的特征吸收,说明环氧氯丙烷已与PHQ发生反应生成了具有环氧基团的化合物.

PHQ的DSC曲线见图3,由图3可见,合成的化合物熔点为 329°C ,熔融吸热峰较尖锐且无其他杂质峰,说明产物的纯度较高.

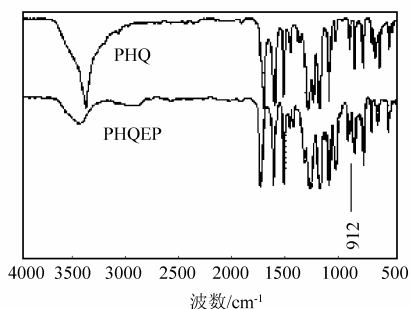


图2 PHQ及PHQEP的红外谱图
Fig. 2 FT-IR spectrum of PHQ and PHQEP

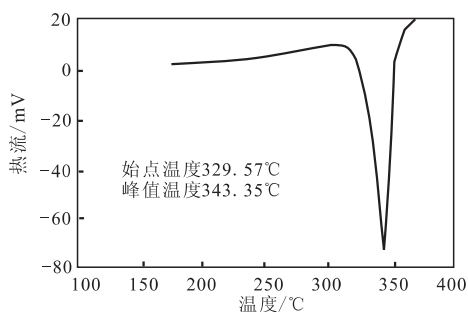


图3 PHQ的DSC曲线
Fig. 3 DSC spectrum of PHQ

2.4 二对羟基苯甲酸对苯二酚二缩水甘油醚(PHQEP)的表征

PHQEP的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱如图4.从图中可以看出,在低场区, $\delta 6.97$, $\delta 7.03$, $\delta 8.15$ 的三个吸收峰分别对应3种芳香氢,在高场区域,PHQEP出现了一系列环氧基团及环氧开环形成的基团所特有的吸收峰: δ

2.7 , $\delta 2.9$ (多重峰,环氧环的 CH_2), $\delta 3.4$ (多重峰,环氧环的 CH), $\delta 4.1$ (多重峰,环氧开环后的 CH), $\delta 4.2$ (多重峰,羟基的 OH), $\delta 4.4$ (四重峰,醚的 CH_2)证明了PHQEP中含有环氧结构.因此可以确定产品为目标产物PHQEP.

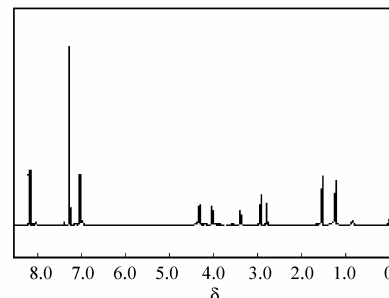


图4 PHQEP的 $^1\text{H-NMR}$ 图
Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PHQEP

图5为PHQEP的DSC升温曲线,可见在 186°C 和 251°C 先后出现两个吸热峰. 186°C 出现的吸热峰代表PHQEP的熔融,即为其熔融温度,对应的是固态向液晶态的转变;随后在 251°C 又出现了第二个吸热峰,即为PHQEP的清亮点,对应的是由液晶态向液态的转变.这两个吸热峰的出现说明合成的产物具有液晶性,前者意味着PHQEP的分子链失去位置有序而成为取向有序的流体;后者意味着液晶有序性的破坏,转变为各向同性的液体,显然两峰之间即为液晶相^[7-11].

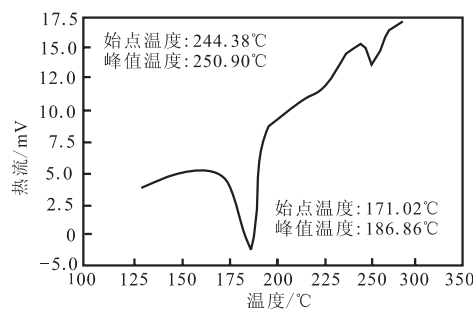


图5 PHQEP的DSC曲线
Fig. 5 DSC spectrum of PHQEP

3 结论

由对羟基苯甲酸、对苯二酚和环氧氯丙烷通过酯化反应及环氧化反应合成了一种具有液晶性的环氧化合物PHQEP,该液晶环氧树脂可以用于环氧树脂的增韧改性.

参 考 文 献:

- [1] Mormann W, Brocher M. Liquid crystalline thermosets (LCT) from diaromatic mesogenic diepoxides and aromatic diamines: synthesis and phase behaviour of model compounds and intermediate structures[J]. *Polymer*, 1998, 39 (25): 6597—6603.
- [2] Farren C, Akatsuka M, Takezawa Y, et al. Thermal and mechanical properties of liquid crystal-line epoxy resin as a function of mesogen concentration [J]. *Polymer*, 2001, 42 (4): 1507—1514.
- [3] Sue H J, Earls J D, Hefner R E Jr, et al. Morphology of liquid crystalline epoxy composite matrices based on the diglycidyl ether of 4,4'-dihydroxy- α -methylstilbene [J]. *Polymer*, 1998, 39 (20): 4707—4714.
- [4] Ribera D, Serra A, Mantecon A. New dimeric LC-epoxy-imine monomers with oxyethylene central spacers crosslinking study [J]. *Polymer*, 2003, 44 (9): 2621—2629.

- [5] 赵 凌,王跃川. 超支化聚酯型环氧树脂的合成及表征[J]. *热固性树脂*, 2003, 18 (2): 12—14.
- [6] 曹优明. 酚基丙烷环氧树脂的合成[J]. *渝西学院学报: 自然科学版*, 2004, 3 (1): 36—37.
- [7] Choi E J, Ahn H K, Lee J K, et al. Liquid crystalline twin epoxy monomers based on azomethine mesogen:synthesis and curing with aromatic diamines[J]. *Polymer*, 2000, 41:7617—7625.
- [8] Lee J Y, Jang J, Hwang S S, et al. Synthesis and curing of liquid crystalline epoxy resins based on 4,4' biphenol[J]. *Polymer*, 1998, 39 (24): 6121—6126.
- [9] 刘振海,陈学思. 聚合物量热测定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 216—218.
- [10] 李新贵,黄美荣. 高级液晶聚合物材料工程[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 2000: 24—25.
- [11] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 46—47.

(上接第11页)

3 结 论

(NH_4)₂SO₄、葡萄糖、L-赖氨酸和磷酸钠缓冲液对 ϵ -PL的测定无影响,pH、MgSO₄·7H₂O、甲基橙浓度等会对 ϵ -PL的测定产生影响. 因此,本文测定过程中采用pH 6.6、0.1 mol/L磷酸钠缓冲液来维持溶液的pH,实验确定选用的甲基橙浓度为1 mmol/L,溶液中MgSO₄·7H₂O的浓度小于0.06 g/L时将不影响 ϵ -PL的测定. 当溶液中MgSO₄·7H₂O的浓度大于0.06 g/L时,须将溶液进行稀释然后测定. 为了准确测定 ϵ -PL的含量,探讨了甲基橙与 ϵ -PL反应线性关系,经反复测定比较发现,当 ϵ -PL浓度小于0.1 g/L时,线性关系较好,相关系数 $R^2 > 0.9$. 而文献^[1,5,6]报道甲基橙测定 ϵ -PL的方法,未描述测定过程中MgSO₄·7H₂O及其他相关实验因素的影响.

参 考 文 献:

- [1] Itzhaki R F. Colorimetric method for estimating polylysine

- and polyarginine [J]. *Anal Biochem*,1972, 50: 569—574.
- [2] M Hatano, M Yoneyama, Y Sato, et al. Induced optical activity in poly-L-lysine-methyl orange system [J]. *Biopolymers*, 1973, 12: 2423—2430.
- [3] Shoji Shima, H Sakai. Polylysine produced by Streptomyces[J]. *Agric Biol Chem*.1977, 41 (9): 1807—1809.
- [4] Shoji Shima, H Sakai. Poly-L-lysine produced by Streptomyces.Part III.Chemical studies [J]. *Agric Biol Chem*, 1981, 45: 2503—2508.
- [5] 董惠钧. 生物防腐剂 ϵ -聚赖氨酸的初步研究[D]. 天津: 天津科技大学, 1999.
- [6] 姜俊云. ϵ -聚赖氨酸生产菌株的选育与发酵工艺的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2004.
- [7] 童沈阳. 甲基橙在酸性溶液中的变色机理[J]. *化学通报*, 1980, 160: 32—39.
- [8] Prihardi kahar, Toshiharu Iwata, Jun Hiraki, et al. Enhancement of ϵ -PL production by streptomyces albus strain 410 using pH control [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 91 (2): 190—194.