

涤纶与对乙酰氧基苯甲酸共聚酯 的结构和性能的研究*

潘鉴元 刘启溶 杨始堃

(中山大学高分子研究所)

摘 要

本文对不同组成的涤纶与对乙酰氧基苯甲酸的无规共聚酯 (PET-PHB) 采用偏光显微镜、电子显微镜、X射线衍射及 DSC 等技术进行了研究。结果表明, 当组成在 ~ 30 (mol)% PHB 时开始出现热致性液晶, 熔体变混浊, 此时骤冷样品密度、平衡熔点、开始结晶的过冷程度及过热程度等与组成的关系都出现了突变。提出了液晶相中 PHB-PHB 链段可能存在以头尾相反方式形成的双链麻花棒按向列型方式排列。

涤纶链节 (PET) 与对乙酰氧基苯甲酸的残基 $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\right)$ 链节 (PHB) 形成的无规共聚酯 (PET-PHB) 是近年来报道的新型材料。某些组成的共聚酯能出现液晶相, 注塑件显示出高的力学各向异性, 甚至比玻纤增强聚酯更好的机械性能^[1,2]。它可以直接从涤纶树脂来制取又启示了合理利用涤纶加工中的边角废料的新途径。

实 验 部 分

1. 原料

涤纶树脂: 荷兰产, 特性粘度 0.57 (在重量比 1:1 的苯酚-四氯化碳中于 25°C 测定)。

对乙酰氧基苯甲酸: 由对羟基苯甲酸以过量乙酰酐酰化制备, 经重结晶, 熔点 189—191°C。

2. 共聚酯样品

按文献^[1,2]方法合成。把涤纶细粒与对乙酰氧基苯甲酸混合均匀加入通常的熔融缩聚装置中, 于 110°C 真空干燥半小时, 又在氮气氛下 280°C 反应 1 小时同时蒸出醋酸, 然后再真空缩聚 4 小时完成。McFarlane^[3] 以 C^{13} -NMR 证明这样制得的是链节分布完全无规的共聚酯。

表 1 列出了本研究试样的编号及组成, 文中所涉及编号均按此表。其中 1[#] 系原料涤

* 1983年1月11日收到。

表 1 共聚酯 PET-PHB 样品的编号与组成*

组 成	编 号	编 号												
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#
涤纶 (g)		—	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	—
对乙酰氧基苯甲酸 (g)		—	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0	9.5	14.2	22.1	37.9	85.3	—
PHB 占全部链节克分子比 (%)		0.0	9.5	17.4	24.0	29.7	34.5	38.8	50.1	60.0	70.0	80.0	90.0	100.0
特性粘度 (dl/g)		0.57	0.26	0.20	0.22	0.23	0.25	0.22	0.36	—	—	—	—	—

* 除 9. #后不溶外,特性粘度均系在重量比1:1的苯酚-四氯乙烷中 25°C 测定。

纶。13# 系四川晨光化工厂提供的聚对苯酯(PHB 均聚酯),分子量 $\bar{M}_n = 5.91 \times 10^3$ 。

3. 实验方法

偏光显微观察系用南京光学仪器厂产品,配上 Boëtius M 热台和相机。扫描电镜观察及照相用日本 HITACHI HU-12A 电子显微镜。DSC 测定用国产 CDR-1 型差动量热仪。X 射线粉末衍射用东德产 TUR "M" 62 型衍射仪及 $\text{CoK}\alpha$ 射线。密度用 $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的密度梯度管于 25°C 测定。

结果与讨论

1. 密度的变化

共聚酯 300°C 熔体在 5# 前呈透明,5# 已呈微雾状,其后诸样呈混浊。与某些聚合物液晶相似^[4,5],9# 能静置分成上层透明下层混浊的两相,中间是过渡层。测得骤冷熔体密度与组成关系如图 1,自 5# 后密度急剧上升。

2. 偏光显微观察

图 2 给出试样熔体偏光显微相片。自 5# 起熔体中出现正交不消光的亮点,并随 PHB 增加而增多。9# 已见两相各自聚结而明显分离。10# 后均呈现单一的光学各向异性相。在各向异性熔体中不仅发现明暗的微区,而且可见随载物台每转 45° 角各自明暗交替变化,微区间也无截然的分界。以上观察表明微区中分子择优取向及微区间取向的连续改变。这些观察与典型的向列型液晶是一致的^[6,7]。对骤冷冻结下来的液晶区域由镜观察见图 3,经蚀刻留下的长条状物横向的尺寸 $\sim 2 \times 10^{-4}\text{cm}$,约为通常小分子液晶向列型群体 (swarm)^[7] 的 4 倍。考虑到大分子相当大的几何尺寸及松弛时间,维持比小分子液晶较大的涨落群体是可能的。

3 X 射线衍射测定

图 4 给出共聚酯试样的 X 射线衍射结果,可发现随着 PHB 增加 PET 晶格衍射不断减弱而 PHB 晶格衍射不断增强的无规共聚物结晶的连续变化,同时又在 8#、9# 中见到两种晶格并存。进一步对 9# 的分相测定见图 5,各向同性相生成 PET 晶格,液晶相生成

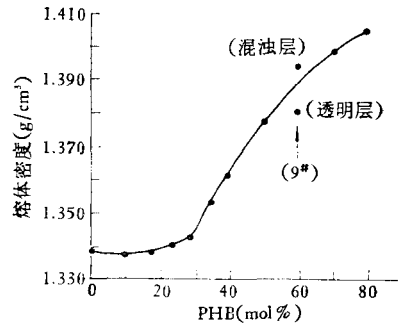


图 1. 300°C 熔体冰水骤冷的共聚酯的密度与组成关系 (25°C)

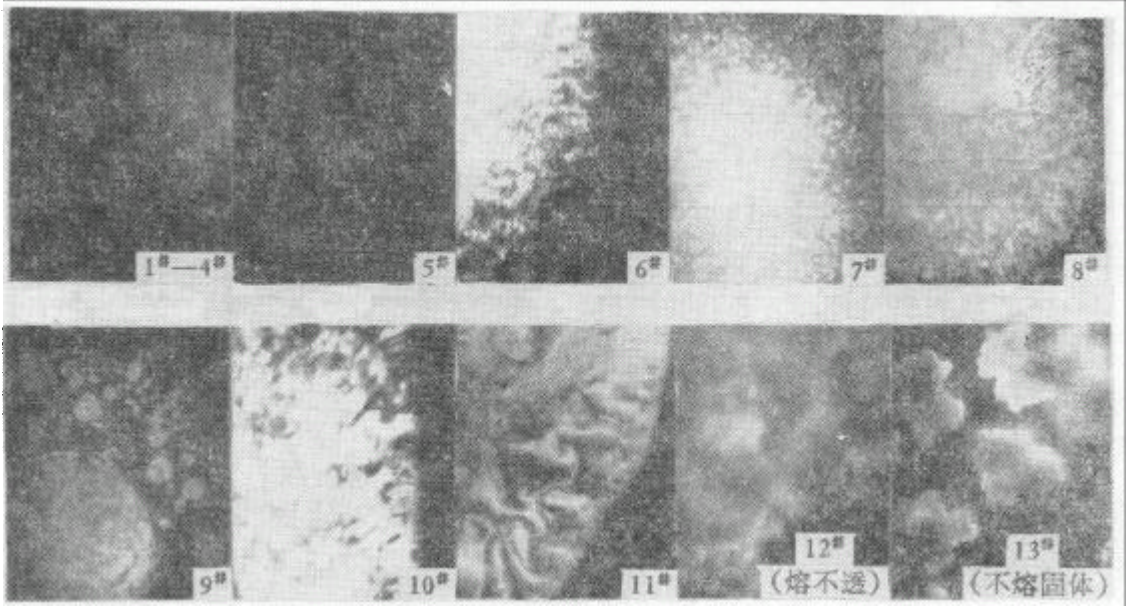


图 2. 热台偏光(正交)显微镜拍摄的 300°C 共聚酯熔体相片 (×160 倍)

PHB 晶格。显然两种晶格并存与熔体两相结构有关。对共聚酯熔体骤冷后的测定见图 6, 图中仅出现一个强且宽的衍射峰, 显然不满足结晶的判据。这就表明了熔体中的光学各向异性来自液晶的分子的排列, 图 1 中密度自 5# 起随 PHB 增加而急增正是来自高密度液晶的贡献。



图 3. 9#液晶相骤冷冻结后的扫描电镜观察 (×6800 倍)

制样: 300°C 熔体冰水骤冷, 洗液蚀刻, 镀金膜

按照 Flory^[2,8,9] 等刚棒粒子体系生成液晶的理论可以认为, 随着无规共聚酯中 PHB 增加, 生成 PHB-PHB 的刚性链接的几率增多, 在 5# 时已有足够的浓度来导致液晶微滴生成。由于是富 PHB 链段进入液晶相, 富 PET 的链段仍处于各向同性相, 并构成液晶微滴外的“纤毛”, 使微滴在熔体中界面能减小, 形成稳定的分散状态。只有

随着 PHB 进一步增加, 液晶不断增多, 无规共聚物中许多分子不仅更多部分进入液晶相, 甚至全链进入, 这种“纤毛”的减少就导致了 9# 中的液晶微滴合并长大以致宏观分离。自 10# 起各向同性相已全部消失了。

J. Economy^[10] 指出, PHB 均聚酯系 PHB-PHB 链接头尾相反形成的双链麻花棒堆砌的六方晶体, (220) 及 (006) 衍射峰分别反映其横向及纵向有序。依此及图 4-6 中的实验事实可以推断, 液晶中存在着共聚酯中 PHB-PHB 链段形成的上述麻花棒, 横向仍大致保留原晶格的六角形排列, 纵向有序已消失。这个排列恰与向列型模型一致, 在其它一些聚合物向列型液晶中也曾见报道^[11-13]。

4. DSC 测定

对骤冷试样测定发现, 除 13# 外所有共聚酯都测到一个 T_g , 列于表 2。还发现随着

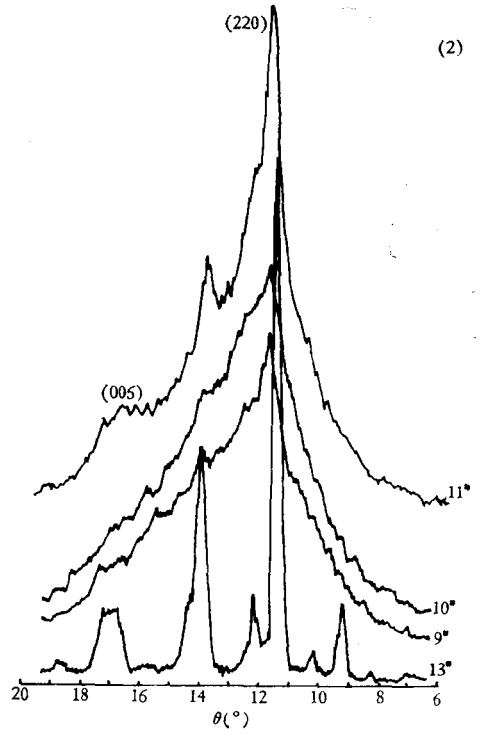
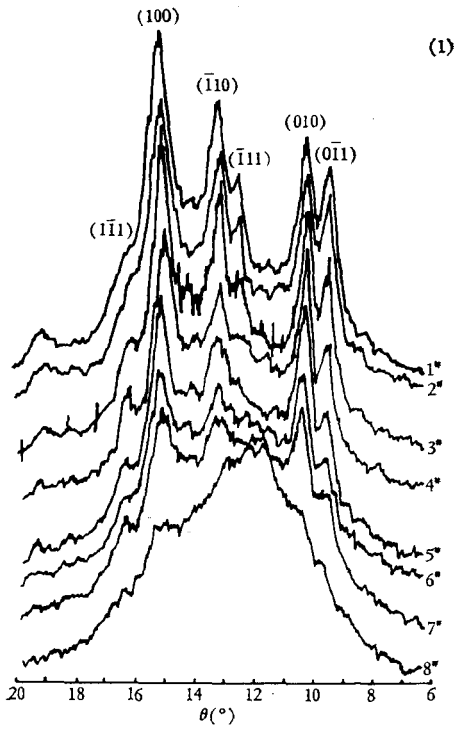


图 4. 共聚酯 300°C 熔体自然降至室温试样的 X 射线衍射

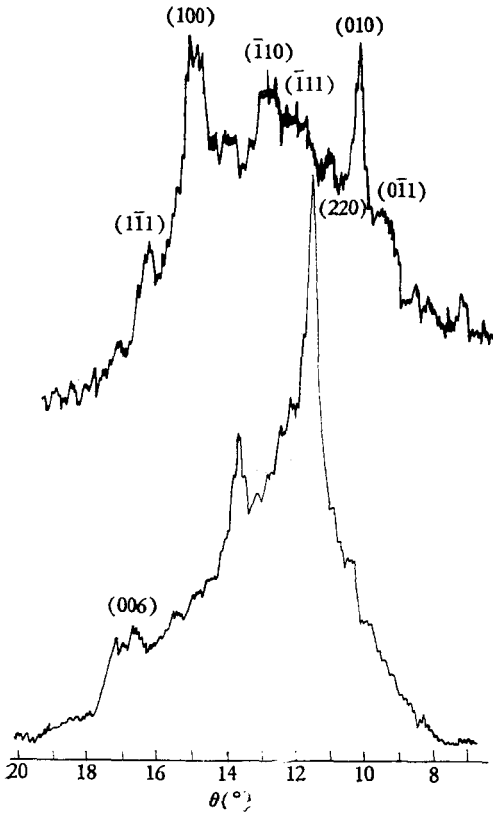


图 5. 9* 的分相 X 射线衍射测定 (制样条件同图 4)
 上图: 各向同性熔体制样; 下图: 各向异性熔体制样

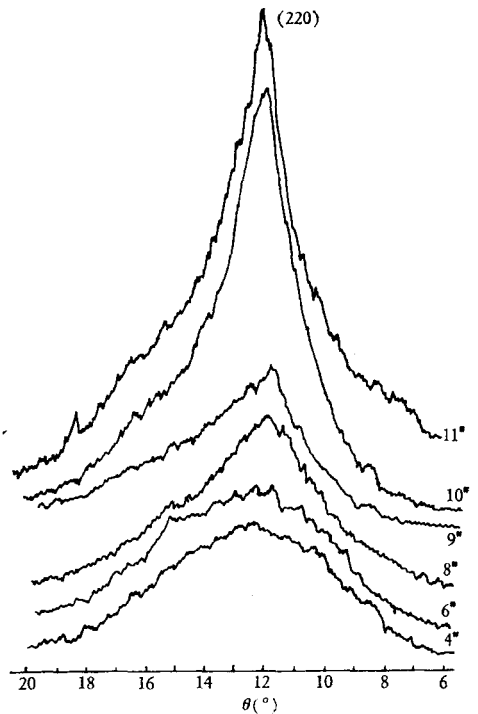


图 6. 共聚酯 300°C 熔体冰水骤冷样的 X 射线衍射

液晶的出现及增加, T_g 处曲线拐折台阶变小趋于不明显. 可以推断, T_g 主要由样品中各向同性相贡献. 液晶相的 T_g 并未见得显著的高, 或许来自群体之间的松散低序区的链段运动. C. R. Bohn^[11] 指出有序的聚丙烯腈显示了通常无定形范围的 T_g , 就是这样来获得解释的.

表 2. 共聚酯 300°C 熔体冰水骤冷样品的 T_g (DSC 测定, N_2 下 20°C/分升温)

样 品	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#
T_g (°C)	76	74	73	76	78	75	74	75	65	72	78	81	—

5. 平衡熔点

图 7 比较了共聚酯以 Hoffman-Weeks^[14] 外推法测定的平衡熔点与按下述 Flory 公式计算的共聚酯的 PET 晶体的理论熔点^[15]:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H} \ln(1 - x_B)$$

式中 $T_m^0 = 557^\circ\text{K}$, $\Delta H = 5840$ 卡/摩尔, x_B 系其中 PHB 的链节摩尔分数. 显然自 5# 起发生了实验值总比理论值为高的偏离. 可以认为, 由于液晶的生成占用了富 PHB 链段, 各向同性熔体中 PHB 链节分数下降的缘故. 此外两相以链段为单元分离, 液晶对周围的各向同性相的链段因键接而有束缚和限制作用, 构象损失引起熔化熵的减少也会使熔点提高. 9# 后的外推可得 $\sim 360^\circ$ 为 PHB 均聚物的熔点值, 确切地说是 PHB 晶体向生成液晶转化. 据

报导^[10], PHB 均聚酯不熔, 但是发现 $325^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$ 的晶格转化, 原来晶格消失, 分子显示更大的流动性, 而六角形的排列仍大致存在. 由此看来, 共聚酯中 PET 链节起了降低转化温度以及使转化后流动性因减短了刚性双链麻花棒的长度而充分体现出来.

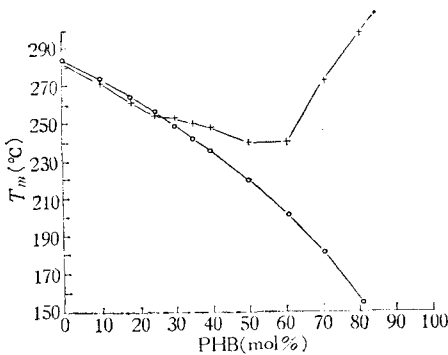


图 7. 共聚酯的平衡熔点与 PET 晶体理论熔点的比较

· 按 Flory 公式计算的 PET 晶体熔点
 + 按 Hoffman-Weeks 法外推平衡熔点

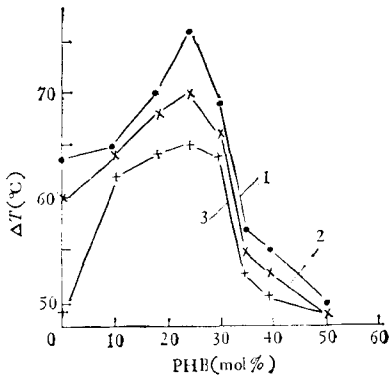


图 8. 等速降温 DSC 测定的 300°C 熔体冰水骤冷的过冷程度 (N_2)

· 1°C/分, × 2°C/分, + 5°C/分

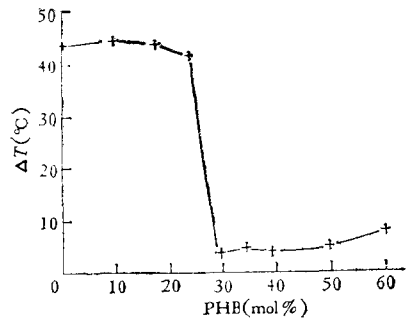


图 9. 等速升温 DSC 测定的 300°C 熔体冰水骤冷样的冷结晶的过热程度 (N_2 , 20°C/分)

6. 过冷程度与过热程度

定义熔体冷却时结晶开始温度与平衡熔点之差为过冷程度, 而骤冷样品加热时冷结晶的开始温度与 T_g 之差为过热程度, 图 8、9 分别给出了过冷程度和过热程度与组成的关系。

按前所述, 液晶与周围熔体存在牵制束缚作用, 必然这些熔体中能较多存在某种有序性, 它在冷却过程中必然无须更大的过冷就足以成核结晶。5# 正是开始出现液晶, 它的减小过冷程度作用使得自 5# 起偏离了前面试样的随 PHB 增加过冷程度增大的趋势。图 9 中过热程度自 5# 起只显示很小的值也可以由骤冷样品中保留了熔体中的有序性来获得解释。反之, 未成液晶的样品中因缺乏这种有序性必然要求有较大的过热程度。这也可以解释液晶微滴出现的试样在 DSC 测定中的二个冷结晶峰以及未经彻底消除热历史的纯涤纶测定中的二个冷结晶峰现象。

致谢 本工作得到陈玉君、林少琨同志协助, 广东省材料测试研究所帮助进行 X 射线衍射测定, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Jackson, W. J., Kuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1976**, 14(8), 2043.
- [2] Ciferri, A., Ward, I. M., Ed. "Ultra-High Modulus Polymers", Applied Science Publishers, London, **1979**, Chept. 8.
- [3] McFarlane, F. E., et al., in "Contemporary Topics in Polymer Science", Pierce, E. M., et al., Ed. Vol. 2, p. 109, plenum Press, New York, **1977**.
- [4] Aharoni, Shaul, M., and Walsh Eugene, K., *Macromolecules*, **1979**, 12, 271.
- [5] Kwolek, S. L., Morgan, P. W., Schaeffgen, J. R., and Gulrich, L. W., *Macromolecules*, **1977**, 10, 1390.
- [6] Schaeffgen, J. R., *Ref. 2*, p. 188.
- [7] Gray, G. W., Ed. "Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals", Academic Press **1966**.
- [8] Flory, P. J., *Proc. R. Soc., London*, **1956**, A234, 73.
- [9] Morgan, P. W., *Macromolecules*, **1977**, 10, 1381.
- [10] Economy, J., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1976**, 14, 2207.
- [11] Bohn, C. R., et al., *J. Polym. Sci.*, **1961**, 55, 531.
- [12] Allen, G., et al., *Polymer*, **1970**, 11, 44.
- [13] Kimura, A., et al., *J. Polym. Sci.*, A2, **1970**, 8, 643.
- [14] Hoffman, J. D., Weeks, J. J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1962**, 66A, 13
- [15] Krigbaum, W. R., Salaris, F., *J. Polym. Sci., Polym. phys. Ed.*, **1978**, 16, 883.

STUDIES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF PET-PHB COPOLYESTERS

Pan Jianyuan, Liu Qirong and Yang Shikun
(*Research Institute of Polymers, Zhongshan University*)

ABSTRACT

The random copolyesters (PET-PHB) of polyethylene terephthalate with different amounts of p-acetoxybenzoic acid have been investigated by several methods such as polarizing microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, DSC, etc., The experimental results show that the nematic liquid crystal begins to appear at the composition of copolyester 30(mol)% PHB, and at which the melt becomes turbid. Furthermore, an abrupt change can be found in the composition dependence of quenched-melt density, equilibrium melting point, the extent of super-cooling or the extent of super-heating. And it can be related to the onset of liquid crystallinity.

It has been proposed that the duple helices with reversed tail-to-head PHB-PHB segments exist in liquid crystal and arrange in a nematic pattern.