

·研究简报·

固态后缩聚方法合成高分子量的含磷热致性液晶共聚酯*

陈 力¹ 黄恒圳¹ 王玉忠^{1,2**} JOW Jinder^{3**} SU Kenny⁴

(四川大学化学学院 环境友好高分子材料教育部工程研究中心 成都 610064)

(高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065) (The Dow Chemical Company, Freeport, TX 77541, USA)

(陶氏化学台湾有限公司 新竹 303)

摘 要 为了获得较高分子量的具有高阻燃性的热致性液晶高分子,通过固态聚合方法合成了一种基于对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、乙二醇和含磷菲环取代二酚的高热稳定性、较低相转变温度和宽的液晶相转变温度范围的含磷液晶共聚酯(BDQTEP),并对该含磷液晶共聚酯预聚物(pre-BDQTE)在不同固态聚合条件下获得的聚合物热性能和液晶性进行了研究.对其固态反应速率控制进行了初步的探讨,当反应温度为235℃时,固态聚合反应较为理想.在聚合的初始阶段,共聚酯特性黏数 $[\eta]$ 、黏流温度 T_f 和羧基浓度 $[\text{COOH}]$ 均随聚合时间而明显变化,但在6 h后变化较小,几乎不变.通过固态后缩聚,将熔融聚合获得的特性黏数 $[\eta] = 0.44 \text{ dL/g}$ 的含磷液晶共聚酯BDQTE的特性黏数提高了近两倍.

关键词 固态聚合, 热致液晶, 含磷共聚酯

液晶相是一类介于晶/玻璃态与各向同性液体之间的一种中间相^[1,2].处于液晶相态的聚合物受外场作用易于择优取向并可通过合适的方式在固体中保持下来,这种保持在固相中的各向异性特质可赋予材料沿取向方向较高的强度.通过原位成纤的方式,热致液晶可与包括聚丙烯(P)、聚碳酸酯(PC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在内的多种通用/工程塑料形成原位增强复合材料^[3,4].最近,我们合成了一种自身极限氧指数(LOI)达到70以上的全芳环含磷液晶共聚酯(TLCP_{Ar})结构见图1),并已将其用于制备兼具优良阻燃和力学性能的PET原位增强阻燃材料^[5-8].

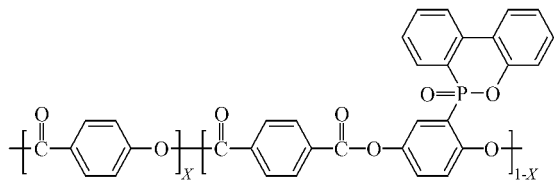


Fig. 1 Chemical structure of TLCP_{Ar}

由于TLCP_{Ar}的熔点较高($\geq 280^\circ\text{C}$),与一些较低熔点的聚合物的加工温度不相匹配,难于形成理想的阻燃增强材料.为解决该问题,可以在液晶

高分子主链中引入扭结基团、柔性链组分和非线性单元,而应用得最为广泛的当属在液晶分子长链刚性链段之间插入柔性链组分^[9,10].通过降低分子链刚性链段长径比,插入柔性链组分可以有效降低液晶分子相转变温度^[9,11].另一方面,由于传统的热致型液晶共聚酯(TLCP)合成工艺多为熔融缩聚,在反应后期存在温度高、熔体黏度大,易使聚合物产物降解,较难获得高分子量产物.固态聚合(SP)是一个合成较高相对分子质量聚合物的后聚合方法^[12].将相对分子质量较低的预聚物在远高于玻璃化转变温度而低于熔点的温度下加热反应,通过端基间的反应使链增长,同时副产物可用氮气带出或减压除去.固态聚合已应用于聚酯^[13,14]、聚碳酸酯^[15]和聚酰胺类^[16]高分子的工业生产,但是固态聚合方法在液晶共聚酯中的应用报道的较少^[17].本文采用固态后缩聚的方法制备一种基于乙酰氧基苯甲酸(p-ABA)、含磷菲环结构取代的对二乙酰氧基苯(DOPO-AHQ)、对苯二甲酸(TA)和对苯二甲酸乙二醇齐聚物(PTA-2EG)的含磷液晶共聚酯BDQTE,使其具有较高分子量的同时仍能保持较低的热转变温度和较宽的液晶相转变温度范围,能够与更多的聚合物加工温度相匹配.

* 2008-11-17 收稿,2008-12-18 修稿.国家自然科学基金(基金号 20674053)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yzwang@email.scu.edu.cn; jjow@dow.com

1 实验原料与主要仪器

对羟基苯甲酸、乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 国药化学试剂有限公司; 对苯二甲酸, 纤维级, 济南正昊化纤新材料有限公司; 其余试剂均为分析纯. 按文献 [8] 方法合成乙二醇与对苯二甲酸摩尔投料比为 2:1 的含亚甲基柔性链齐聚物 (TPA-2EG), 按文献 [9] 方法合成含磷菲环结构取代对苯二酚 (DOPO-AHQ).

热机械分析仪 TMA, SDTA840, 瑞士 METTLER TOLEDO, 以 10 K/min 从室温升至 280℃, 加载力为 0.5 N 测定样品黏流温度 T_f ; 差式扫描量热仪 DSC, Q200-1747, 美国 TA 热分析仪器, N_2 气氛下 (40 mL/min) 升温速率 10 K/min 的二次升温曲线; 热重分析仪 TGA, Q500, 美国 TA 热分析仪器, N_2 气氛下 (40 mL/min) 升温速率 20 K/min; 偏振光显微镜 POM, Elipse Lv100pol, 日本 Nikon, 按照文献 [10] 方法脱溶剂制备得到测试薄膜.

2 预聚物 pre-BDQTE 的合成

预聚物的合成工艺与 BDQTE 熔融缩聚工艺路线类似 [8], 反应式见图 2. 有关含柔性链组分的含磷热致液晶共聚酯熔融共聚和表征工作前期已经完成 [8]. 将 p -ABA (40.0 mmol, 7.20 g), DOPO-

AHQ (10.0 mmol, 8.31 g), TPA (3.6 mol, 3.92 g) 以及 TPA-2EG (0.91 g, EG 约为 6.6 mmol) 按 6:3:3:5:1 的摩尔比装入带有机械搅拌器、氮气入口和氮气出口的 100 mL 三口瓶中, 另加入 800×10^{-6} 的乙酸锌作催化剂, 反应前预先充入氮气以排除反应瓶中的氧气. 在机械搅拌及氮气保护下用盐浴对其进行加热, 起始反应温度为 200℃, 然后采用程序升温, 在不同的温度下反应一定的时间. 当温度升至 260℃ 时, 可以看到明显的搅拌乳光; 继续升温至 280℃, 产物黏度增高, 小分子副产物乙酸不容易逸出, 此时停止通氮气, 密封住氮气入口, 在氮气出口处接上低真空装置, 维持真空度约为 4000 Pa, 并恒温 30 min. 当小分子逐渐停止逸出, 熔体黏度上升, 并随搅拌方向有明显爬杆现象, 此时停止加热, 冷却, 得到液晶共聚酯预聚物 pre-BDQTE. 预聚物用粉碎机粉碎并用球磨机进一步细化至 20~30 目. 以苯酚/四氯乙烷混合溶剂 (体积比为 60:40), 用乌氏黏度法在 30℃ 下测定 pre-BDQTE 的特性黏数 $[\eta] = 0.44 \text{ dL/g}$. 测定 pre-BDQTE 的黏流温度 T_f 为 207.9℃, 熔点仪测得的熔点/流动温度为 241.2℃.

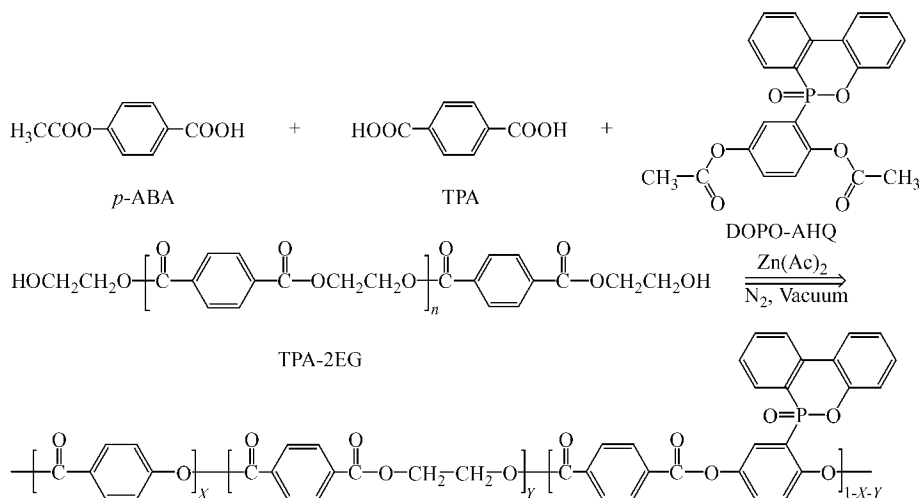


Fig. 2 Synthesis route of pre-BDQTE via melting polycondensation

3 固态聚合

用自制反应装置在高真空下进行含磷液晶共聚酯固态聚合, 真空度控制在 60~40 Pa. 首先 pre-BDQTE 于 170℃ 下恒温 90 min, 然后以 10 K/min 升温速率升至预设反应温度下进行固态聚合. 设定温度为 205、215、225 和 235℃; 反应时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、6.0 和 8.0 h.

为表征固态聚合的进程, 用黏度法测定反应各阶段产物的特性黏数 $[\eta]$; 同时酸碱滴定测定聚合反应各阶段产物的羧基浓度 $[\text{COOH}]$, 测定方法是将共聚酯在 30℃ 下溶于苯酚/四氯乙烷混和溶剂 (体积比 60:40), 以溴酚蓝为指示剂, 用 0.1 mol/L 氢氧化钾甲醇溶液滴定 $[\text{COOH}]$. 上述结果如图 3, 4 所示.

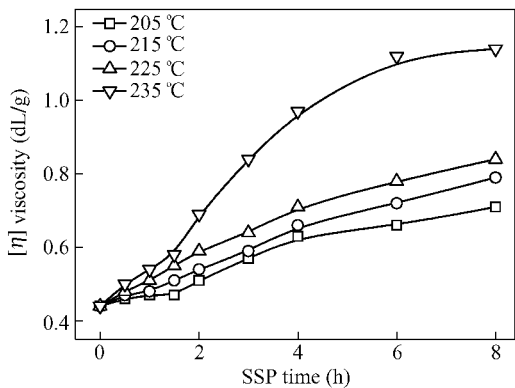


Fig. 3 Intrinsic viscosity of SSP-BDQTE versus SSP time at different temperatures

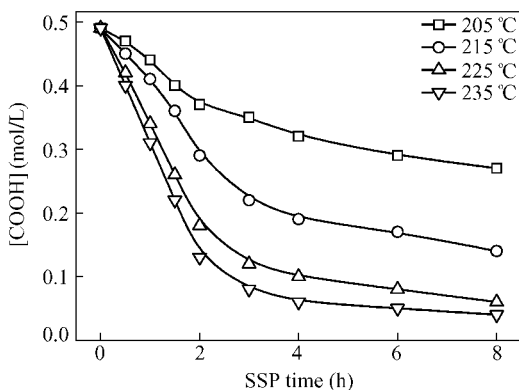


Fig. 4 Concentration of carboxyl group of SSP-BDQTE versus SSP time at different temperatures

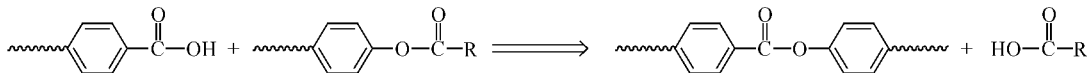


Fig. 5 Acidolysis between carboxyl end-group and carboxylate during SSP

在固态聚合链增长阶段,酸解反应速度是固态聚合反应初期反应速度的决定性因素.此外其它的一些化学和物理过程也会影响固态聚合速度.基于 PET 固态聚合研究,固态聚合速度可由以下 3 种扩散过程控制^[3].首先是固态中聚合物分子链端基的扩散过程,其次是挥发性小分子副产物(如乙酸)在聚合物粒子内部的扩散过程,再次还包括副产物从聚合物表面扩散到真空中的过程.通常而言,缩聚反应速度受反应温度和端基浓度影响,而固态聚合反应速度对反应温度特别敏感.因为温度不仅影响端基的反应活性,而且直接影响其扩散能力^[1].吴大诚等^[5]认为,固态聚合过程中,由于高分子链缠结及结晶等因素存在,并不能发生高分子链段的整体迁移,只能是链端在一定受限范围内扩散并相互接触.首先是部分最

图 3 是不同温度下固态聚合得到液晶共聚酯 {SP-BDQTE} 的 $[\eta]$ 值随反应时间的变化曲线.可以看出,一方面, $[\eta]$ 随着反应时间的增加而增大,表明了随着反应的进行目标产物相对分子质量的增加;另一方面,随着反应温度提高, SSP-BDQTE 可以更快的速度达到更高的相对分子质量.由于 $[\eta]$ 可在相对较宽的相对分子质量范围内表征分子量的变化^[11],说明体系在 235 °C 下反应 6 h 后,分子量增长变缓,聚合反应达到平衡.

对于研究得最为广泛的 PET 固态聚合体系,反应过程中包含了各种酸解、醇解和脱羧等反应,而本体系端基间主要发生的是酸解反应^[2],如图 5 所示,由高分子量的羧酸生成更长链的共聚酯,并脱去相对较低分子量的酸.从图 4 给出的不同反应温度下聚合产物 {OOH} 随反应时间的变化曲线可以看出,在初始反应阶段,不同固态聚合温度下得到的 SSP-BDQTE 的 {OOH} 随反应程度变化明显.由于缩聚产物分子量分布较宽,分子量较小的分子更容易发生端基引起的这一系列反应,从而起到一定的后聚合链增长作用.不难理解,由于 {OOH} 变化与固态聚合趋势呈对应关系,固态聚合反应温度越高,所得到共聚酯的 {OOH} 越低,并可在一定的聚合程度后达到平衡.上述结果与 $[\eta]$ 测试数据变化趋势一致.

相邻端基之间发生反应,而剩余端基仍“冻结”在原位.随着反应时间的延长或反应温度的提高,端基的反应活性增加,分子运动能力也随之加剧,端基的扩散变得容易,距离较远的链端基才能扩散到另一端基附近参与反应,从而使相对分子质量得到提高.因此反应速率随温度升高而增大.同时,小分子副产物从粒子中扩散出去的速率也随温度升高而增大,粒子内累积的小分子副产物减少,平衡反应朝正反应方向进行.但当反应时间足够长,或者反应温度高于 pre-BDQTE 玻璃化转变温度足够大,例如固态聚合在 235 °C 下反应 6 h 以上,可反应端基几乎完全参与反应, $[\eta]$ 增加将变得很慢(图 3),同时 T_g 不再随反应时间的延长而升高(表 1).有文献报道^[3],化学反应活化能低于

副产物扩散活化能,因此在较低温度下,固态聚合反应速度首先是化学反应控制,即端基扩散控制,其次是副产物扩散控制.当反应温度达到 235℃,固态聚合反应较为理想,在初始阶段共聚酯 $[\eta]$ 、 T_f 和 $[\text{OOH}]$ 均出现明显变化,并在 3 h 后逐渐达到平衡.当反应温度低于 225℃,固态聚合反应速度降低,反应超过 8 h, $[\eta]$ 和 $[\text{OOH}]$ 仍然出现明显变化.当反应温度低至 205℃时,端基的反应活性降低且扩散变慢,固态聚合反应较为困难, $[\eta]$ 和 $[\text{OOH}]$ 变化不明显.

4 热性能与液晶行为

由于 SSP-BDQTE 为典型的无规共聚酯,相转变热焓值较小,且没有明显的熔融温度,故以 TMA 表征该体系各阶段 T_f 变化以考察目标产物加工性能.表 1 为 235℃ 下反应得到的该液晶共聚酯 T_f 随反应时间的变化.数据显示 SSP-BDQTE 的 T_f 值随固态聚合反应进行而增加,且与分子量变化规律相一致,当反应时间超过 6 h,增长速率变缓.聚合物黏流温度的高低可由两方面因素决定,一是相对分子质量的增加,另一个则是分子结构的影响.本文中的 SSP-BDQTE 为典型的半刚性链液晶共聚酯,分子柔顺性较差, T_f 值较高.

Table 1 Viscous flow temperatures of SSP-BDQTE obtained at 235℃ for different solid-state polymerization (SSP) time

SSP time (h)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0
T_f (℃)	207.9	211.4	216.6	222.3	231.6	238.1	241.4	242.6	243.1

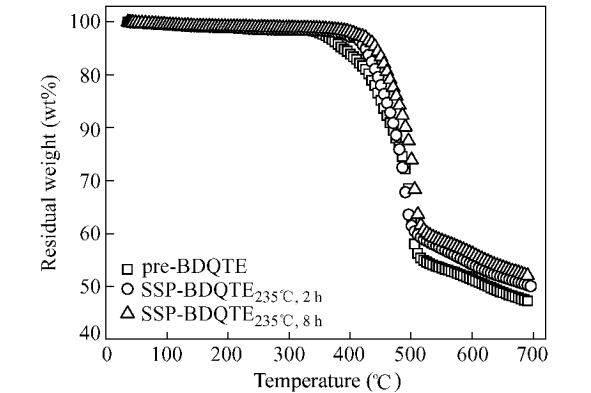


Fig. 6 Thermogravimetric curves of pre-BDQTE, SSP-BDQTE reacted at 235℃ for 2 h (SSP-BDQTE_{235℃, 2h}), and SSP-BDQTE reacted at 235℃ for 8 h (SSP-BDQTE_{235℃, 8h})

图 6、7 分别为 pre-BDQTE 和 SSP-BDQTE 在氮气氛下热失重和 DSC 曲线图,表 2 为二者热性能数据.由图可知,随着固态聚合反应的进行,SSP-

BDQTE 玻璃化转变温度 T_g 逐渐升高;产物热稳定性也得到一定程度的提高,尤其在初始分解区域 350 ~ 450℃ 提升明显.由 POM 图 8) 观测得到,固态聚合产物液晶相温度范围变宽,清亮点温度上升同样很明显;且能够形成更为清晰细腻的组织图案,同时可以观察到典型的向列型液晶线向错的丝状结构^[1].热稳定性的提高和热转变温度的上升与前述相对分子量提升的实验事实相符合^[4].

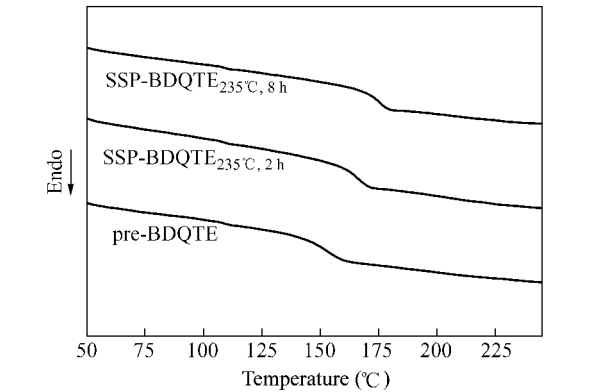


Fig. 7 Differential scanning curves of pre-BDQTE, SSP-BDQTE_{235℃, 2h} and SSP-BDQTE_{235℃, 8h}

Table 2 Thermal behaviors of pre-BDQTE and SSP-BDQTEs

Samples	T_g^a (℃)	T_{meso}^b (℃)	T_{onset} (℃)	$T_{5\%}$ (℃)	T_{max} (℃)	Char yield at 700℃ (wt%)
Pre-BDQTE	153.2	205-284	407	389	499	47.5
SSP-BDQTE _{235℃, 2h}	165.8	210-332	430	425	501	52.2
SSP-BDQTE _{235℃, 8h}	175.2	211-343	442	442	511	54.4

^a Obtained from DSC analyzer; ^b T_{meso} indicated the mesogenic temperature regions of the polyesters obtained from POM test

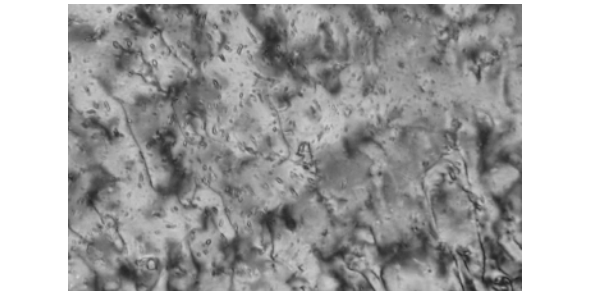


Fig. 8 Crossed-polarized optical micrographs of SSP-BDQTE_{235℃, 8h} taken at 280℃ (200 × magnification)

5 结论

本文通过固态聚合将特性黏数 $[\eta] = 0.44$ dL/g 的含磷液晶共聚酯 BDQTE 的特性黏数提高

了近两倍,获得了分子量高、热稳定性好、液晶相转变温度低而并且液晶温度范围宽的含磷液晶共聚酯.通过控制固态聚合反应时间和温度,在一定范围内可控制含磷液晶共聚酯的分子量和黏流温度,以适应不同加工温度的聚合物制备原位增强阻燃材料.相关的研究正在进行中,将另文报道.

REFERENCES

1 Wang Xinjiu (王新久),Zhou Qifeng (周其凤).Liquid Crystalline Polymers (液晶聚合物).Beijing (北京) Science Press (科学出版社),1994.1 ~ 80

2 Xu Jun (许军),Zhang Yi (张艺),Li Rui (李瑞),Zhu Yafei (祝亚非),Chi Zhenguo (池振国),Xu Jiarui (许家瑞).Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2007, 41 314 ~ 320

3 Kiss G. Polym Eng Sci,1987,27 410 ~ 423

4 Tiong S C. Mater Sci Eng R,2003,41 1 ~ 60

5 Wang Y Z,Chen X T,Tang X D. J Appl Polym Sci,2002,86 1278 ~ 1284

6 Chen Xiaoting (陈晓婷),Tang Xudong (唐旭东),Wang Yuzhong (王玉忠).Chem J Chin Univ (高等学校化学学报),2002,23 508 ~ 510

7 Wang Y Z,Chen X T,Tang X D,Du X H. J Mater Chem,2003,13 1248 ~ 1249

8 Du X H,Wang Y Z,Chen X T,Tang X D. Polym Degrad Stab,2005,88 52 ~ 56

9 Griffin B P,Cox M K. Brit Polym J,1980,12 147 ~ 153

10 Tan Chibing (谭赤兵),Zhang Shufan (张树范),Xu Mao (徐懋).Acta Polymerica Sinica (高分子学报),1999, 41 115 ~ 118

11 Jin J I,Antoun S,Ober C,Lenz R W. Brit Polym J,1980,12 132 ~ 146

12 Gowd E B,Ramesh C. Polymer,2005,46 7443 ~ 7449

13 Bamford C H,Wayne R P. Polymer,1969,10 661 ~ 681

14 Wu D,Chen F,Li R,Shi Y. Macromolecules,1997,30 6737 ~ 6742

15 Gross S M,Roberts G W,Kiserow D J,DeSimone J M. Macromolecules,2000,33 40 ~ 45

16 Chen F C,Griskey R G,Beyer G H. AIChE J,1969,15 680 ~ 685

17 Pan X W,Chi Z G,Cheng D,Jin M N,Bu H S. J Macromol Sci Phys,2005,44 249 ~ 259

18 Zhao C S,Chen L,Wang Y Z. J Polym Sci Polym Chem,2008,46 5752 ~ 5759

19 Wang C S,Lin C H. Polymer,1999,40 4387 ~ 4398

20 Chang S,Han C D. Macromolecules,1996,29 2383 ~ 2391

21 Cheng Dan (程丹),Chi Zhenguo (池振国),Pan Xinwei (潘欣慰),Jin Manna (金曼娜),Bu Haishan (卜海山).J Fudan Univ Nat Sci (复旦学报自然科学版),2005,44 601 ~ 606

22 Han X,Williams P A,Padias, A B,Hall Jr H K,Linstid H C,Sung H N, Lee C. Macromolecules,1996,29 8313 ~ 8320

23 Chen S A,Chen F L. J Polym Sci Polym Chem,1987,25 533 ~ 549

24 Zhou Q F,Li Z F,Zhang Z Y,Wang X J. Macromolecules,1989,22 3821 ~ 3823

SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS *via* SOLID-STATE POLYMERIZATION

CHEN Li¹, HUANG Hengzhen¹, WANG Yuzhong^{1,2}, JOW Jinder³, SU Kenny⁴

(Center for Degradable and Flame-Retardant Polymeric Materials (ERCEPM-MoE), College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065)

(The DOW Chemical Company, Freeport, TX 77541, USA) (The DOW Chemical Taiwan LTD., Hsinchu 303)

Abstract Phosphorus-containing thermotropic liquid crystalline copolyesters (BDQTE) with higher molecular weight and thermal stability, lower thermo-transition temperature and broader mesogenic temperature region, based on *p*-acetoxybenzoic acid (ABA), terephthalic acid (TPA), ethylene glycol (EG) and 2-(6-oxido-6H-dibenz[*c,e*] <1,2>-oxaphosphorin-6-yl)-hydroquinone (DOPO-HQ), have been synthesized *via* melting pre-polymerization along with solid-state polymerization (SSP). Thermal properties of the solid-state-polymerized BDQTE (SSP-BDQTE) were investigated *via* thermomechanical analyzer (TMA), thermogravimetric analyzer (TGA), differential scanning calorimeter (DSC) and polarized optical microscopy (POM). Through the investigations on intrinsic viscosity ($[\eta]$), viscous flow temperature (T_f) and the carboxyl group concentration ($[COOH]$) of the target copolyesters at different SSP stages, synthetic conditions and the control mechanism of SSP were also briefly discussed. Results suggested that increases of the SSP temperature and time had positive influences on the progression of polymerization, and an obvious diffusion-controlled mechanism existed in the SSP courses of BDQTE. When the SSP temperature reached 235 °C, SSP-BDQTE with the optimal above-mentioned properties could be obtained. At the early stage of SSP carried out at 235 °C, with the increase of reaction temperature and time, $[\eta]$, T_f and $[COOH]$ of the SSP-BDQTE changed sharply, but changed very slowly and even unchanged after about 6 h.

Keywords Solid-state polymerization, Thermotropic liquid crystalline, Phosphorus-containing copolyester