

低分子量芳香族热致液晶聚(对羟基苯甲酸— 对苯二甲酸双酚 A 酯)的研究*

吴大诚 刘谊斌** 李瑞霞 谢新光

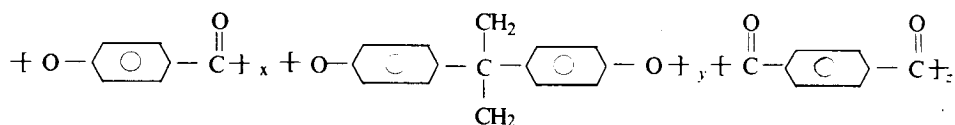
(成都科技大学纺织工学院, 成都, 610065)

摘 要

借酯交换反应, 以对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和双酚 A 为单体通过淤浆聚合制备出 6 个低分子量芳香族热致液晶样品, 即 PHBA/TPA/BPA 共聚酯。由于此单体含量不同的共聚酯样品在适当的溶剂中有较好的溶解性, 故能进行许多表征。根据实验结果还得到了表示转变温度—组成关系的相图, 并进行了讨论。

关键词 聚(对羟基苯甲酸—对苯二甲酸双酚 A 酯)、热致性液晶高分子、溶解性、分子量分布、相图

自 60 年代 Kevlar 工业化以来, 与这些全芳族聚酰胺结构上对应的全芳族聚酯吸引了许多研究者。由于聚对羟基苯甲酸和聚对苯二甲酸对苯二酚酯的熔点过高, 难以进行加工, 因此采用共聚的方法来制备适于加工的高性能热塑性液晶芳香族聚酯, 成为国内外所关注的课题。其中, 对羟基苯甲酸(PHBA)与对苯二甲酸双酚 A 酯(TPA/BPA)的共聚酯是十分有兴趣的^[1,2], 其结构式为



开发这种共聚酯, 除了 TPA/BPA 原材料成本较低的原因之外, 还因为它的性能优良, 而且可进行熔体加工。早在 1973 年就开发类似的共聚酯, 只是在此结构中用对苯二酚代替双酚 A, 即聚(对羟基苯甲酸—对苯二甲酸对苯二酚酯), 目前已经生产出单体比例不同的两种商品, 即 Ekkcel C-1000 和 I-2000^[3]。这种共聚酯是由乙酰氧基苯甲酸、二乙酰氧基对苯二酚和对苯二甲酸淤浆聚合制得的, 通常分为几个阶段加热, 最终产品不溶于任何溶剂, 故溶液中的表征难以进行。本工作将聚合度控制在较小的范围, 能发现适当的溶剂, 以利于进行基本表征。另一方面, 结构类似的液晶高分子制备过程

* 1992 年 2 月 23 日收到; 四川省科委资助项目;

** 现在北京纺织科学研究院合成纤维研究所

DSC 美国 Perkin-Elmer 7500型, 升温速度 20 °C/min, N₂ 气氛.
WAXD 国产 BD-84 XRD 型, Cu 靶, 扫描速度 6 °/min,
波长 0.154nm, 扫描范围 10-35 °
带热台的偏光显微镜 西德 Leitz ORTHOLUX II Pol-BK 型,
升温范围室温-450 °C.
特性粘数 [η] 采用乌氏粘度计, 溶剂为对氯苯酚, 测试温度 45 ± 0.1 °C, 测定浓度 C 范围为 (0.5015-0.1254) g/dl, 按逐点稀释法, 以 η_{sp}/c 和 lnη_r/c 对 C 作图外推求得 [η].

结果和讨论

1. 共聚酯的合成
如上所述, 共聚酯的合成是采用淤浆聚合的方式. 由于在 275-350 °C 范围, PHBA 可以很快聚合^[5,6], 因低聚体也不溶于单体, 故单体混合物逐渐加热至 280 °C 时, 物料成为白色淤浆状的悬浮体系. 在体系中, 主要因羧基和酯基的反应或酯基间的交换反应而逐步形成共聚酯链, 必须注意此聚合反应带有非均相反应的特点. 考虑到脱羧反应易在 200 °C 左右发生, 250 °C 以上缩聚反应将占优势, 同时对苯二甲酸在 300 °C 以上易很快挥发, 因此升温程序设定为二段, 首先在 280 °C 下反应 2 小时, 然后再把温度设定为 320 °C.
比较反应单体混合物与聚合产物的红外光谱(图 1)可知, 2970cm⁻¹ 附近峰的减弱和 2660 及 2554cm⁻¹ 两小峰的消失, 是羟基反应的标志; 原料羧酸和酯中羰基特征的 1687、1752cm⁻¹ 峰, 在产物中变为环境较为单一的酯键上的羰基 1737cm⁻¹ 峰. 其他的一些次要变化也都说明聚合反应的确发生.
2. 共聚酯的溶解性和成纤性试验
样品在四氢呋喃, 二氯甲烷, 三氯甲烷和对氯苯酚中在室温下的溶解性试验结果列于表 2. 将共聚酯样品加热熔融, 用镊子夹取少许熔体拉成丝, 初步观察样品的成纤性能, 结果一并列于表 2.

Tab.2 Solubility & fiber forming property of copolyesters

Sample	THF	Dichloromethane	Chloroform	Para-chlorophenol	Fibre forming property
P ₁	swelling	swelling	swelling	dissoluble	good
P ₂	swelling	swelling	swelling	dissoluble	good
P ₃	dissoluble	dissoluble	dissoluble	dissoluble	better
P ₄	swelling	swelling	swelling	dissoluble	good
P ₅	insoluble	insoluble	insoluble	part dissoluble	bad
P ₆	dissoluble	dissoluble	dissoluble	dissoluble	better

组成不同的样品在上述四种溶剂中的溶解性不同. 除 P₅ 外, 其他组成的样品在熔融状态下都能成纤, 因为分子量低, 纤维呈脆性.

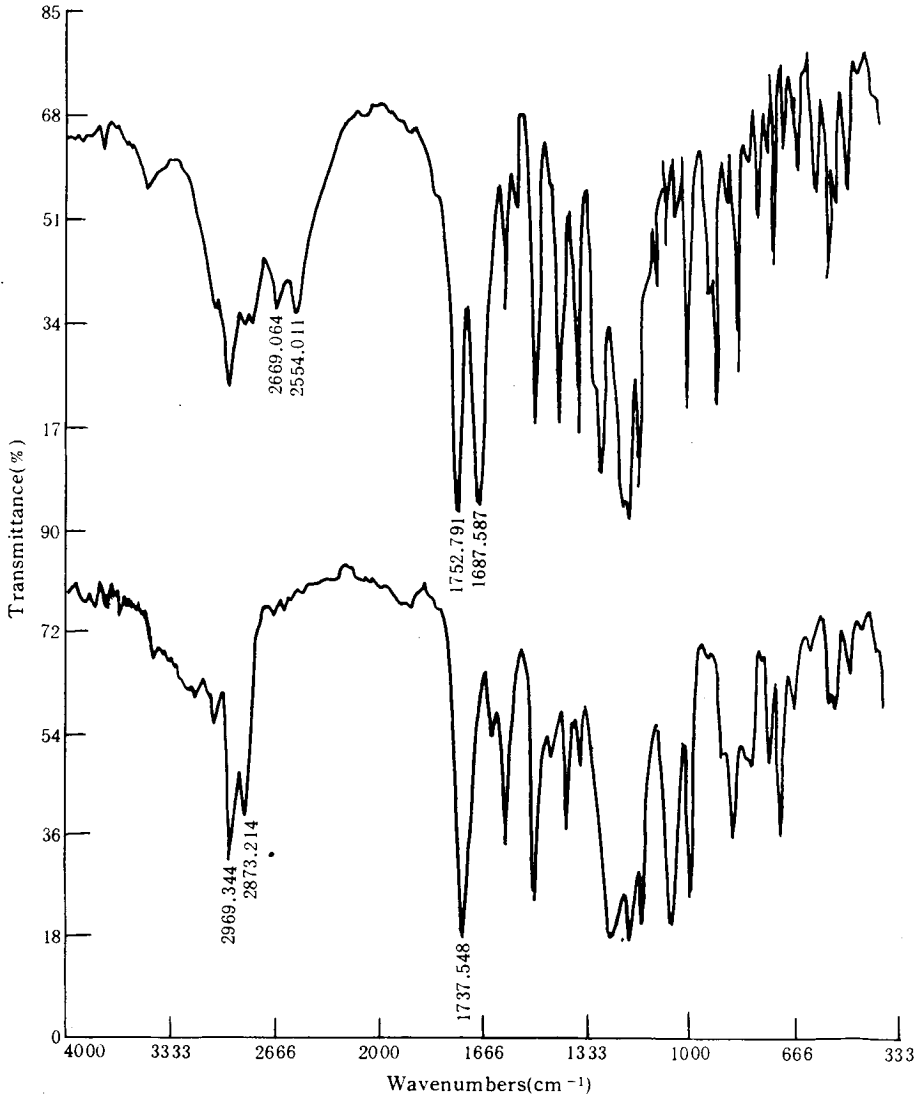


Fig.1 IR Diagram of reaction monomer (above) mixture & copolymers (down)

3. 共聚酯的分子量及其分布

样品 $[\eta]$ 测定结果已列于表 1. 对于样品 P_3 和 P_6 用 VPO 法测定的数均分子量 $\overline{M}_n$ 为

$$P_3: \overline{M}_n = 2.3 \times 10^3$$

$$P_6: \overline{M}_n = 8.0 \times 10^3$$

对于上述二种样品, 用 GPC 测定的分布如图 2 所示, 数值结果如下:

$$P_3: \overline{M}_n = 4.4 \times 10^3, \overline{M}_w = 1.86 \times 10^4$$

$$P_6: \overline{M}_n = 6.9 \times 10^3, \overline{M}_w = 2.97 \times 10^4$$

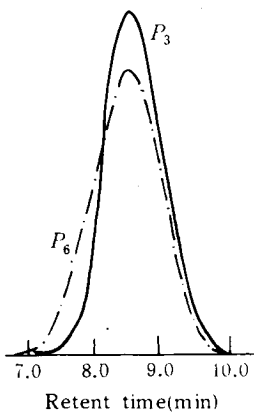


Fig 2 GPC diagram of two copolyester sample
其多分散指数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 分别为 4.23 和 4.30.

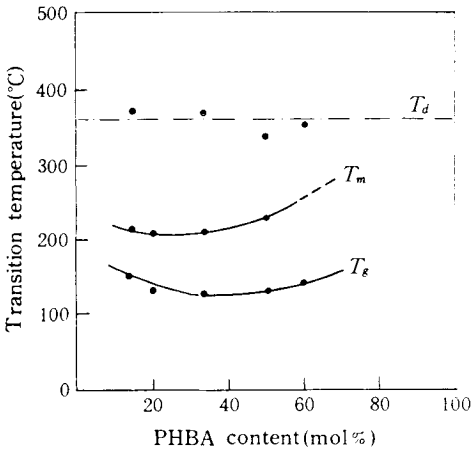


Fig 3 Phase diagram of copolyesters

4. 共聚酯的转变温度

样品 P₁—P₇ 的 DSC 曲线如图 4 所示，其中样品 P₇ 是由样品 P₆ 在 200 ℃ 下处理 105min 得到的。由 DSC 曲线可表征出的三种特征温度，即玻璃化温度 T_g、熔点 T_m 和分解起始温度 T_d 分别列于表 3。显然，更精确测定 T_d 的方法应是热失重实验，这里仅从氧化放热峰估算。应该指出，按照 Flory—Ronca 理论^[7,8]，由于这种刚性棒状高分子的长径比 $X \gg 6.4$ ，清亮点 T_{NI} 将趋于无穷大，从而不可能在实验中观察到，本工作也证实了这一点。

比较样品 P₃ 和 P₆ 的数据可知，随着聚合时间延长，分子量明显增大，T_m 有较明显升高。比较 P₆ 和 P₇ 的曲线可见，热处理后样品熔化峰明显突出，表示样品结晶度大大增加。

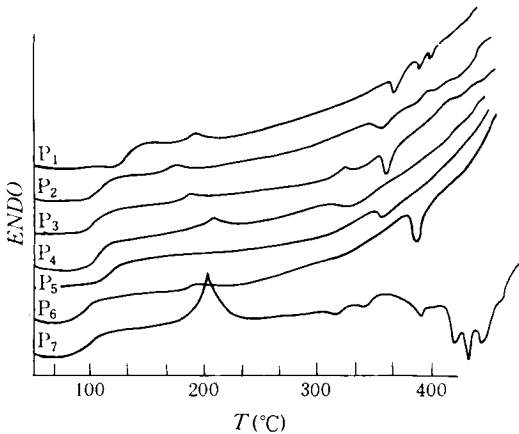


Fig 4 DSC curves of copolyesters

Tab.3 Data of T_g, T_m & T_d of copolyesters

Sample	T _g (℃)	T _m (℃)	T _d (℃)
P ₁	150	211	368
P ₂	130	204	360
P ₃	127	210	365
P ₄	130	228	336
P ₅	143	/	~350
P ₆	114	215	387

除分子量的影响外, 共聚酯中介晶基团 PBHA 含量是影响其转变温度的重要因素, 按转变温度与共聚酯组成所作相图示于图 3。由图可见, PBHA 的摩尔百分数在 10—50% 范围内的共聚酯均在一较宽的温度范围表现出液晶态。

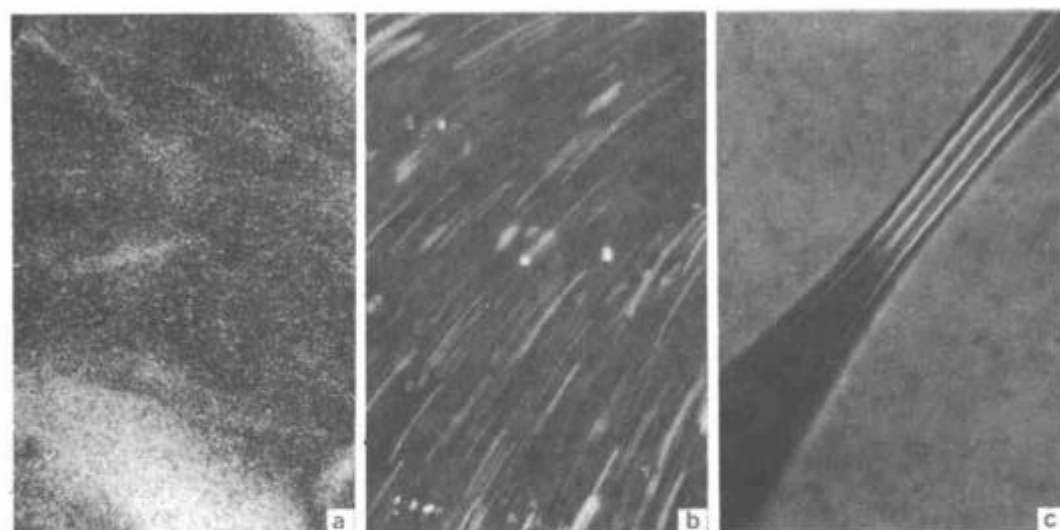


Fig 5 Texture of copolyester ($\times 320$)

a. P_4 , 240°C ; b. P_7 , 302°C ; c. P_3 , 422°C

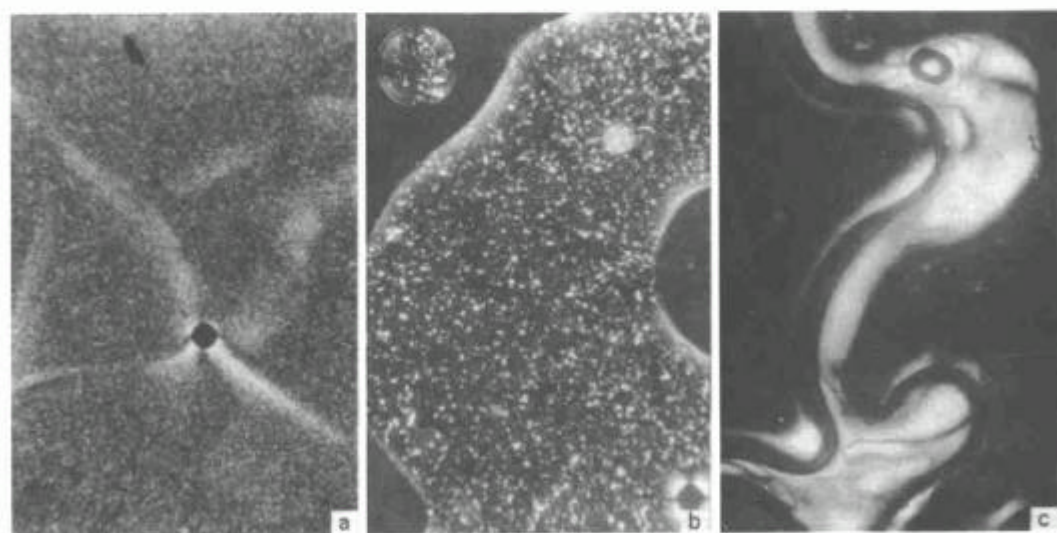


Fig 6 Texture of copolyester after quench

a. P_4 , 260°C ($\times 256$); b. P_3 , 400°C ($\times 256$); c. P_4 , 450°C ($\times 160$)

5. 热台偏光显微镜观察

所有的共聚酯样品 (P_1 — P_6) 均在室温— 450°C 范围内进行了热台偏光显微镜观

察. 观察过程中发现 P_5 样品因熔点高于热分解温度, 看不出明显的熔融过程, 也观察不到液晶性. 其余样品均具有热致液晶性, 这和DSC的测定结果一致.

将样品从室温起缓慢加热, 经熔融, 立即进入各向异性液晶态. 在正交偏光显微镜下呈现明显的亮点、丝状亮带和条纹结构(见图5a). 在较高温下, 由于流动形成了液晶的取向结构特征(见图5b). 继续加热至热分解温度时, 样品开始逐渐分解, 但在未完全焦化之前, 未分解的部分仍呈明显的各向异性态(见图5c). 加热到不同温度后立即淬火的照片见图6. 继续升温至整个视场变暗后逐渐降温, 原来的现象不能重现, 样品确已分解, 观察不到清亮点.

6. 广角X射线衍射结果

共聚酯样品的广角X射线粉末衍射图如图7所示. 比较样品 P_1 — P_5 的图谱表明, 随着PHBA含量增大, 结晶度有明显增大, 而且晶体的堆砌将更加紧密.

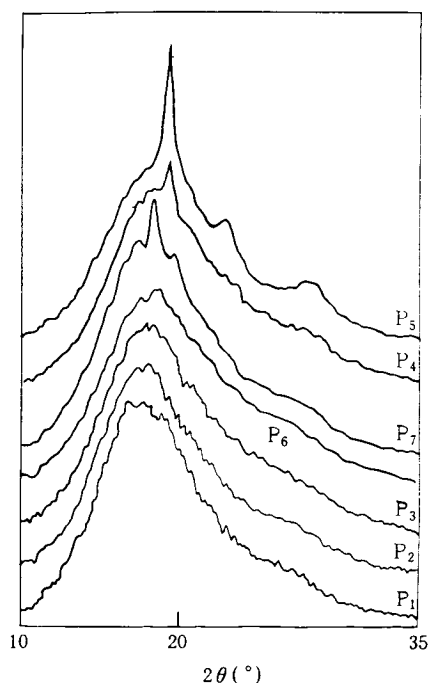


Fig 7 WAXD diagram of copolyesters

参 考 文 献

- [1] Lenz, R. W., Jin, J. I., *Macromol.*, **1981**, 14, 1405
- [2] 张鸿志、管志斌, 高等学校化学学报, **1989**, 10(2), 218
- [3] Zachariades, A. E., Economy, J., Logan, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 2009
- [4] Zachariades, A. E., Economy, J., *Polym. Eng. Sci.*, **1983**, 23(5), 266
- [5] Economy, J., in "High Modulus Polymers and Composites" Ed. by Choy, C. L., The Chinese University Press, Hong Kong, **1985**, 179—196
- [6] Jockson, W. J., Kuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1976**, 14, 2043
- [7] Flory, P. J., Ronca, G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1979**, 54, 311
- [8] 吴大诚、谢新光、徐建军, "高分子液晶", 四川教育出版社, 成都, 35—73

A STUDY ON LOW MOLECULAR WEIGHT AND THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALS OF AROMATIC COPOLYESTERS BASED ON P-HYDROXYBENZOIC ACID TEREPHTHALIC ACID AND BISPHENOL A

WU Dacheng, LIU Yibin, LI Ruixia, XIE Xinguang

(Textile college, chengdu University of Science and Technology, Chengdu, 610065)

ABSTRACT

Six samples of low molecular weight and thermotropic liquid crystals of aromatic copolyesters are prepared by a slurry polycondensation of three monomers, i. e. p-hydrobenzoic acid, terephthalic acid and bisphenol A. These copolymers obtained from the reaction of ester exchange are called as PHBA/TPA/BPA copolyesters. Many characterizations for samples with different composition can be carried out because of their relatively good solubilities in proper solvents. The phase diagram expressing the transition temperature-composition for these copolyesters is obtained and discussed.

Key words PHBA/TPA/BPA copolyester, Thermotropic LC polymer, Solubility, Molecular weight distribution, Phase diagram