

· 研究简报 ·

对羟基苯甲酸与对苯二甲酸乙二酯的共聚物研究*

张广利 阎丰琪 李 勇 王 震 潘景岐 张鸿志

(北京大学化学系 北京 100871)

关键词 液晶共聚酯, PET/PHB 共聚酯, 序列分布

Jackson 和 Kuhfuss^[1]于70年代报道了对羟基苯甲酸 (PHB) - 对苯二甲酸乙二酯 (PET) 液晶共聚酯的制备后, 由于原料易得, 性能优异, 引起重视. 但当 PHB 单元含量低于 60mol% 时在 70 °C 左右有一转变温度^[1-4], 使其高温性能急剧下降; 高于 60mol% 时, 则会有不溶不熔物形成, 不仅降低熔体的流动性能, 导致出料与加工的困难, 且会在制品中形成应力集中的结点, 使材料的机械与热性能下降^[5]. 本文对不溶物的形成、性质、组成及其微观序列分布进行了研究.

共聚酯是由对乙酰氧基苯甲酸 (Ac-PHB) 及聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 合成的, 见前报^[6].

可溶物是以对氯苯酚 (PCP) - 四氯乙烷 (TCE) (60 : 40, 体积比) 混合溶剂于 80—100 °C 搅拌 48h 提取. 用高速离心机以 12,000 转/分转速进行分离. 不溶物经混合溶剂、乙醚洗涤, 干燥; 可溶物用乙醚析出, 过滤, 干燥.

性能与表征: 特性粘度在 PCP-TCE (60:40, 体积比) 中室温下测定; 流动温度 (T_f)、消光温度 (T_i) 用 X₄ 型偏光显微熔点仪 (北京第三光学仪器厂) 测定; 热机械曲线是先将样品于 280 ~ 300 °C 压制成约 3mm 厚, 直径 10mm 的圆柱体, 用全自动温度-形变仪 (自制) 测定; ¹H-NMR, 对易溶样品用 CDCl₃/CF₃COOD (2:1, 体积比) 为溶剂, 对难溶样品以五氟苯酚 (PFP) 于 50 °C 溶解, 在 Bruker AC-P200 及 JEOL GX-400 核磁共振仪上测定.

Tab.1 Preparation of copolyesters with high PHB content

Copolyester*	Process	$[\eta]$ (dl/g)	T_f (°C)	Thermomechanical deformation		Insoluble fraction	
				Starting deformation (°C)	HDT (°C)	Content (%)	T_f (°C)
PET/70PHB	one-step	1.36	192	—	—	>10	>360
	two-step	1.22	205	142	182	0.7	>360
	two-step	0.98	195	141	165	0.8	>360
PET/75PHB	two-step	1.21	212	152	169	1.2	>360
PET/80PHN	one-step	0.64	240	152	195	13.5	>360
	two-step	1.29	260	216	231	0.9	>360
	two-step	1.00	253	188	194	6.3	>360

* The proportion of PET/PHB denotes the feed composition deducting the sublimated amount of Ac-PHB

* 1994-02-17 收稿; 国家自然科学基金资助课题

1 高 PHB 含量共聚酯中的不溶物

前报^[6]曾报道用分两次加入 Ac-PHB 的两步法制备了 80 mol% PHB 含量的共聚酯, 与通常用的一步法^[1]进行了比较, 本文进一步对 70, 75 及 80 mol% PHB 共聚酯进行了制备, 结果列为表 1.

两步法与一步法制得的共聚酯相比, 具有相近的 T_f , 都具有液晶性, T_i 值都高于 360 °C, 但热形变温度不同, 两步法制得的样品起始形变温度高于一步法制备者, 且不溶物含量明显要低. 分出的不溶物在 360 °C 以内观察不到熔融现象, 但可溶于 50 °C PFP 中, 说明为线形结构.

2 高 PHB 含量共聚酯组成的测定

Tab.2 Composition of copolyesters prepared by different processes

Copolyesters	Process	PHB content (mol%)		
		by feed**	by NMR	In soluble fraction
PET/60PHB	two-step	60.0	60.5	60.5
PET/65PHB	two-step	65.0	—	64.3
PET/70PHB	two-step	70.0	—	68.8
PET/80PHB	one-step	80.0	81.5	(79.6)*
PET/77PHB	two-step	77.6	79.9	79.4(82.4)*
PET/80PHB	two-step	80.0	81.9 (81.8)*	81.1(80.1)*

* The figures in parentheses were obtained from NMR Spectra in TMS-TFA solvent.

** The sublimated amounts of Ac-PHB were deducted

当共聚酯中 PHB 单元含量超过 60 mol% 时, 由于难溶, 对其组成分析困难, 文献 [9] 用元素分析办法进行换算. 但 PET 与 PHB 结构单元中的 C, H 含量相差不大, 分别为 62.5%, 70.0% (C) 及 4.17%, 3.33% (H). 这种换算常引入较大的误差. 本文对难溶共聚酯以 PFP 为溶剂, 利用 $^1\text{H-NMR}$ 的 $7.2 \times 10^{-6} \sim 7.6 \times 10^{-6}$ 之间的 PHB 单元中的两个 H 吸收峰与 5.0×10^{-6} 附近的 PET 单元中的 4 个脂肪 H 的吸收峰, 计算出共聚酯的组成.

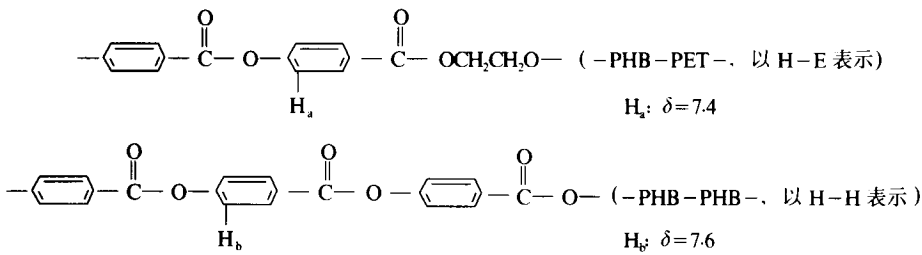
在前报^[6]曾采用三氟甲基磺酸 (TMS)-三氟醋酸 (TFA) 为溶剂, 进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析. 由于共聚酯在 TMS 中有部分分解, 而以 δ 值低于 6×10^{-6} 的峰归属于脂肪氢, 高于 6×10^{-6} 为芳香氢进行组成计算. 现改用无分解现象的 PFP 为溶剂, 峰的归属明确. 由表 2 所列数据可见在两种溶剂中测定结果是近似一致的.

值得注意的是可溶部分的 PHB 基元含量可高达 80 mol%, 即高达 80% PHB 含量的共聚酯仍是可溶的. 这一结果与一般认为共聚酯中含 PHB 基元高于 60% 造成不溶性^[2]的推测不同. 同样含 80 mol% PHB 基元的共聚酯有的可溶, 有的不溶, 此差异必与微观结构有关.

3 共聚酯微观序列分布

关于 PHB/PET 共聚酯是无规共聚还是嵌段共聚, 在文献 [2] 中一直有争论. 对高达 80 mol% PHB 含量的共聚酯的研究, 由于难溶尚无报道.

在共聚酯链中 PHB 单元有以下两种连接方式:



在这两种不同连接方式的情况下, H_a 和 H_b 的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移不同, H_a 在 7.4×10^{-6} , H_b 在 7.6×10^{-6} . PHB 自身相接的几率 $P_{(H-H)}$ 可以通过 H_a 和 H_b 的 NMR 吸收峰强度计算出来.

Nicely 等人^[7]将二元聚合物自由基共聚理论应用于 PET/PHB 共聚酯, 得到 PHB 自身相接的几率

$$P_{(H-H)} = \frac{m}{1+2X} \quad (1)$$

式中 X 为共聚酯中 PET 与 PHB 单元的 mol 比; m 为修正因子, 完全无规时 $m=1$ 他们用一步法制成 PHB 含量为 30, 40, 50, 60 和 70% 的共聚酯, 发现实验点落在 $m=1.3$ 的理论线上. m 值愈大共聚结构愈偏离无规共聚.

根据由 $^1\text{H-NMR}$ 图谱数据得到的 $P_{(H-H)}$ 及共聚酯的组成 x 按 (1) 式计算, 结果表明我们用一步法制备的 PET/60PHB 及 PET/70PHB 两个样品与 Nicely 等所得结果一致, 即与 $m=1.3$ 相符 (见图 1). 而对于两步法制得的共聚酯则 $m=1.1$, 这说明用两步法制备的共聚酯比用一步法制备者更接近无规共聚的结构.

用两步法制备的 PET/80PHB 及 PET/77.6PHB 两个共聚酯 (见表 2), 依 (1) 式求得可溶部分的 m 值均为 1.03, 可认为是无规共聚结构.

为进一步加深对其微观序列分布结构的理解, 将二元共聚物中某一单元 A 自身相接 n 次, 即序列长度为 n 的几率 $P_A = [P_{(A-A)}]^{n-1} \cdot [1 - P_{(A-A)}]$ 的理论^[7,8] 用于 PET/PHB 共聚酯, 序列长度为 n 的 PHB 单元 mol 数占总 PHB mol 数的百分数可表达为

$$Z = n \left(1 - \frac{m}{1+2X} \right)^2 \left(\frac{m}{1+2X} \right)^{n-1} \quad (2)$$

式中 n 为自然整数, 表示 PHB 均聚链段的长度, 按 (2) 式, 我们对 PET/70PHB 和 PET/80PHB 共聚酯进行计算, 分别得到图 2 和图 3.

对同一组成共聚酯, m 增大, 曲线变平坦, PHB 单元自身相接增多, 即 n 值高的链

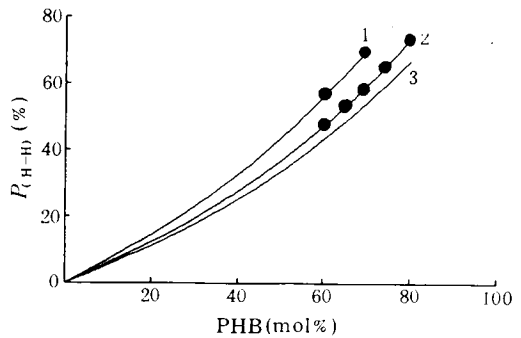


Fig.1 Variation of $P_{(H-H)}$ with the mol% of PHB in the copolymer PET/PHB for different m values.

1. $m=1.3$ 2. $m=1.1$ 3. $m=1.0$

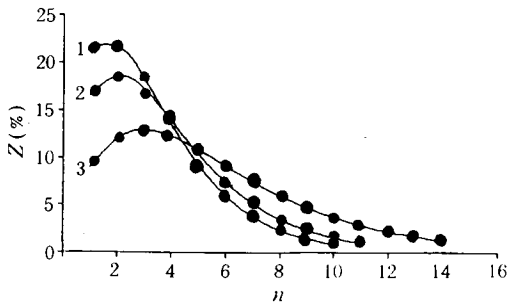


Fig.2 Sequence distribution of PET/70PHB

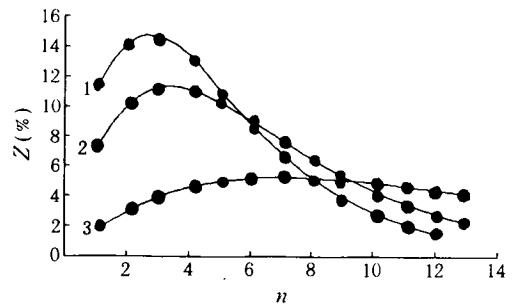
1. $m=1.0$ 2. $m=1.1$ 3. $m=1.3$ 

Fig.3 Sequence distribution of PET/80PHB

1. $m=1.0$ 2. $m=1.1$ 3. $m=1.3$

段增多, 偏离无规共聚程度增大. 对不同组成共聚酯, 随 PHB 单元含量增大, m 值不同引起序列分布差异加大, 如 PET/80PHB (图 3), $m=1.3$ 时 n 值大者明显增多. 由此可清楚看到用两步法制备的 PET/80PHB 共聚酯在溶解性等方面较一步法制备者有明显改进的原因.

因之, 一步法制备的 PET/PHB 共聚酯属嵌段共聚结构, 而两步法制备的高 PHB 含量的共聚酯则具有接近无规共聚结构, 不溶物明显少于前者, 而其可溶于 PCP-TCE 混合溶剂的部分则具有无规共聚结构, PHB 单元含量高达 80mol% 仍可溶.

参 考 文 献

- [1] Jackson W J Jr, Kuhfuss H F. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*. 1976, 14: 2043
- [2] Economy J. *Mol Cryst Liq Cryst*. 1989, 169: 1
- [3] Zhang H, Zhang Z. *Makromol Chem*. 1989, 190: 3167
- [4] Mc Farlane F E, Nicely V A. *Contemporary Topics in Polym Sci, Plenum Pub Co*. 1977, (2): 109
- [5] Suenaga J I, Okada T. *Mol Cryst Liq Cryst*. 1989, 169: 97
- [6] Zhang H, Yan F, Wang Z, *et al*. Preprint, China-UK Bilateral Conference on Polym Sci. Beijing: 1992. 64
- [7] Nicely V A, Dougherty, J T, Renfro L W. *Macromol*. 1987, 20: 573
- [8] Vollmert B. *Polymer Chemistry*, Springer-Verlag, New York: 1973. 117
- [9] Suenaga J I, Kinuqawa M. *Polym J*. 1993, 25: 315

STUDIES ON LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS OF *p*-HYDROXYBENZOIC ACID AND POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

ZHANG Guangli, YAN Fengqi, LI Yong, WANG Zhen,
PAN Jingqi, ZHANG Hongzhi

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Liquid crystalline copolyesters, containing poly(ethylene terephthalate) (PET) and high proportion of *p*-hydroxybenzoic acid (PHB) moieties up to 80 mol%, were prepared by conventional (one-step) and two-step polycondensation processes, and the products were studied by visual observation under polarizing microscope, thermomechanical analysis and ¹H-NMR spectroscopy. The copolyester prepared by one-step process has a block microstructure, as verified by ¹H-NMR study. Whereas a more random copolyester with an obviously decreased amount of insoluble fraction was obtained by two-step process. Their soluble fractions have a random sequence distribution and could be dissolved in *p*-chlorophenol and tetrachloroethane solvent mixture even if the PHB moiety content is as high as 80 mol%.

Key words Liquid crystalline copolyester, PET/PHB copolyester, Sequence distribution