

研究简报

液晶性芳族共聚酯的 DSC 研究\*

陆道惠 谢萍 宝净生

(中国科学院化学研究所, 北京)

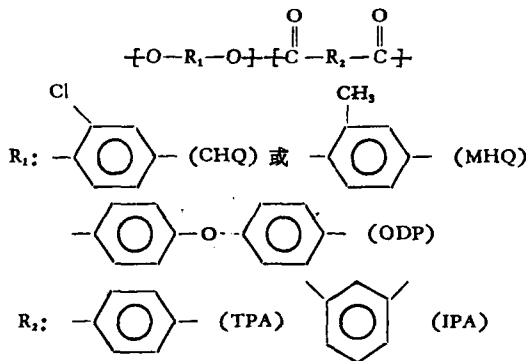
关键词 介晶段、硬性弯折、亚稳结晶、扭结、协同效应

近年来热致液晶性的全芳族共聚酯的研究受到了人们的极大的关注, 某些具有刚性主链和主链上包含介晶段的聚酯能显示出热致液晶性, 这种高聚物在熔融态表现出自发取向的倾向, 通过简单熔融纺丝有希望制备出高强、高模纤维。

本文利用差示扫描量热法 (DSC) 和热重法 (TG) 研究了二种含有氯取代基(代号为 TCO 系列)和甲基取代基(代号为 TMO 系列)的聚对苯二甲酸混合双酚酯型全芳族共聚酯热分析曲线特征。通过对玻璃化温度 ( $T_g$ )、冷结晶温度 ( $T_{cc}$ )、熔融温度 ( $T_m$ ) 和热分解温度 ( $T_d$ ) 的测定, 研究了共聚酯的分子结构对热分析曲线的影响。

实验部分

试样制备: TCO 系列和 TMO 系列共聚酯的结构式如下:



TCO 系列共聚酯的组成为: CHO, ODP, TPA 和 IPA. TMO 系列共聚酯的组成为: MHO, ODP, TPA 和 IPA.

聚合物是以不同的摩尔比用熔融态无规共缩聚的方法制得<sup>[1]</sup>. 试样是将聚合体在熔融状态下热压成薄片迅速投入冷水中骤冷而得。

测试方法: DSC 和 TG 采用 Dupont 1090 热分析系统, 偶联组件为 DSC-910 和 TGA-951, 并与一微处理机联用, 可直接随机采集数据和进行计算, 得到各种转变温度. 实

\* 1985 年 11 月 26 日收到.

验均在高纯氮气氛下进行, 流速: DSC 为 20ml/min, TG 为 50ml/min.

## 结果和讨论

### 1. 玻璃化转变 $T_g$

聚对苯二甲酸混合双酚酯型全芳族共聚酯的 DSC 曲线上都有一个玻璃化转变。由于共聚酯的链都是由刚性单体所组成, 因此无论是 TCO 系列还是 TMO 系列共聚酯的  $T_g$  值都比较高, TCO 系列共聚酯的  $T_g$  值一般在 100℃ 左右, TMO 系列共聚酯的  $T_g$  值一般在 110℃ 左右。对于硬性弯折成分 IPA 的含量对  $T_g$  影响不明显, 见表 1。从表 1 中看出, 对于在 TCO 和 TMO 二系列加入同量其它组成的共聚酯, TMO 系列共聚酯的  $T_g$  值比 TCO 系列共聚酯的  $T_g$  值偏高些, 设想这是因为  $\text{CH}_3$  基团的空间位阻比 Cl 基团大。

表 1 TCO 系列共聚酯和 TMO 系列共聚酯的  $T_g$  值

实验编号		共聚酯成分含量 (mol%)				$T_g$ (°C)	
TCO	TMO	CHQ 或 MHQ	ODP	IPA	TPA	TCO	TMO
TCO9	TMO2	70	30	12.5	87.5	102.5	111.0
TCO10	TMO5	70	30	15	85	100.1	110.1
TCO11	TMO6	70	30	20	80	100.0	109.5
TCO12	TMO7	70	30	25	70	104.6	114.1

### 2. 冷结晶 $T_{cc}$

TCO 和 TMO 两系列共聚酯骤冷试样的 DSC 曲线上, 在玻璃化转变以上出现一个小的亚稳结晶放热峰, 称之为冷结晶峰<sup>[2]</sup>, 见图 1。经过机械热压的骤冷样, 升温到  $T_g$  以上, 链段局部重排, 形成亚稳态微晶。如果结构单元中包含有柔性的脂肪族烷烃链节, 这种转变变得更加显著。对骤冷薄膜退火样品和热处理样品, 此峰消失(见图 1)。这是因为原先“冻结”的高能态得到了松弛。实验结果  $T_{cc}$  是随 IPA 组分的含量增加而升高的, 见图 2。

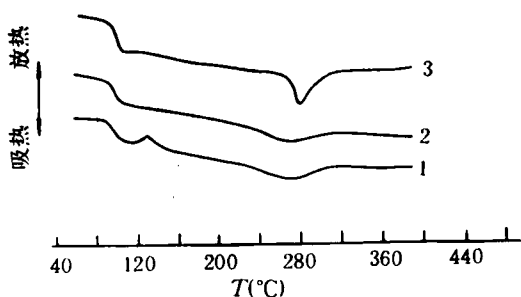


图 1 TCO 系列共聚酯的 DSC 曲线

1. 骤冷薄膜样品 2. 退火薄膜样品 3. 热处理薄膜样品

### 3. 熔融转变 $T_m$

(1) 共聚酯的  $T_m$  与分子结构的关系 热致液晶全芳族共聚酯的化学结构及物化性质与可纺性之间有着密切的关系,对于主链芳核上带有取代基 TCO 和 TMO 系列只包含非线性扭结双酚组分 (ODP 分别为 20 和 30mol%) 三元共聚酯,虽能显示某种程度的液晶乳光,但介晶相存在的温度范围窄,高熔点(见图 2 和图 3),熔体流动性不好.在共聚结构单元中引入了不同含量的 IPA 组分后,得到了一组四元共聚酯(图 2),其熔体在很宽的温度范围呈现稳定的液晶态,熔体流动性好,这对成纤非常有利.从实验结果可以认为二种类型的共聚成分:非线性扭结成分和刚性弯折成分的协同效应,有助于形成稳定的液晶相区.从图 2 看出, $T_m$  随 IPA 组分含量的增加而降低.

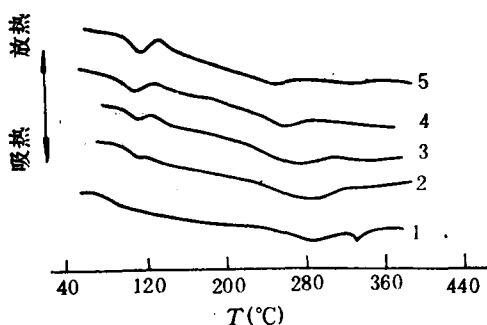


图 2 ODP 为 30% 的三元(CHQ/ODP/TPA)和四元(CHQ/ODP/TPA/IPA)共聚酯的 DSC 曲线  
IPA (mol%): 1.0; 2.10; 3.15; 4.20; 5.25

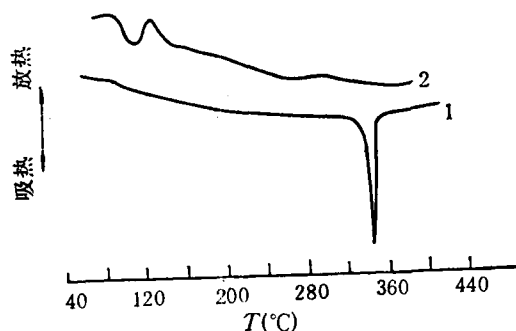


图 3 ODP 为 20mol% 的三元(CHQ/ODP/TPA)和四元(CHQ/ODP/TPA/IPA)共聚酯的 DSC 曲线  
1. IPA = 0 2. IPA = 30mol%

(2) 共聚酯的热处理及经不同温度等温热处理后的熔融双峰 TCO 和 TMO 二系列共聚酯骤冷薄膜样品经长时期热处理后,其融化峰向高温方向移动,且融化峰变得尖锐,见图 4 和图 5. 这是由于样品经热处理后,使其有序程度增加,结晶较完善,使  $T_m$  升高. 同时还研究了共聚酯在不同温度下经等温(7 小时)热处理后出现熔融双峰<sup>[3]</sup>,见图 4 和图 5. DSC 曲线上的低温峰是等温热处理过程中形成的亚稳态结晶熔融峰,高温峰是

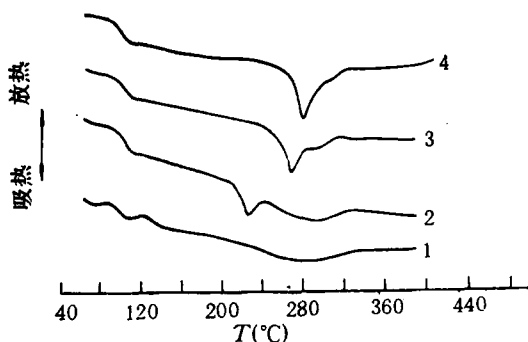


图 4 TCO 系列四元共聚酯的热处理 DSC 曲线  
1. 未经热处理 2. 经 135°C 热处理 3. 经 240°C 热处理 4. 经 250°C 热处理

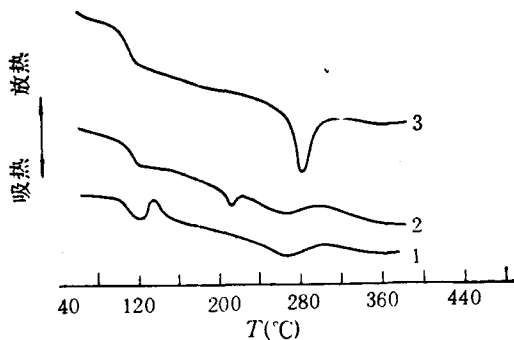


图 5 TMO 系列四元共聚酯的热处理 DSC 曲线  
1. 未经热处理 2. 经 135°C 热处理 3. 经 240°C 热处理

重结晶后较完善的结晶熔融峰,从图 4 看出,随着热处理温度的提高,所形成的亚稳态结晶的完善程度有相应的增加,低温熔融峰向高温方向移动,最后与高温峰重合。

#### 4. 共聚酯的热稳定性和热氧化性质

TCO 和 TMO 系列共聚酯的热稳定性较好,其分解温度基本接近,约在 490°C 左右开始大量分解,通空气的热分解温度与通 N<sub>2</sub> 的热分解温度基本接近,只是分解过程有些不同。

### 参 考 文 献

- [1] 谢萍、陆道惠、宝净生, 高分子通讯, 1986, (3), 181.
- [2] Balachandar, M., Balakrishnan, T., Kothandaraman, H., *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 443—453.
- [3] 于同隐, 高分子通讯, 1981, (6), 461.

## STUDIES ON AROMATIC LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTER

LU Daohui, XIE Ping and BAO Jingsheng  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

### ABSTRACT

The thermal properties of the series of mixed diphenolterephthalate copolyesters were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG). The effects of molecular structure and thermal history on both DSC and TG curves were studied.

**Key words** Mesomorphic segment, Rigid bending, metastable crystalline, Kinking, Concerted effect