

溶致性液晶高分子聚苯并噁唑的合成 和结构与性能研究*

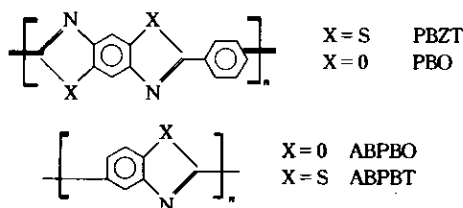
韩哲文 陆志豹 石晓阳 吴平平

(华东理工大学高分子材料系 上海 200237)

摘 要 用对羟基苯甲酸甲酯(乙酯)为原料,合成了自缩聚型单体 4-羟基-3-胺基苯甲酸盐,在多聚磷酸介质中经溶液缩聚,制得高分子量的聚苯并噁唑(ABPBO),在聚合后期观察到明显的溶致性液晶高分子所特有的搅拌乳光现象,经推膜及干喷湿纺技术得到了 ABPBO 的薄膜和纤维.在甲基磺酸溶液中测定了 ABPBO 的特性粘数,用 X-ray 平板照相及 X-ray 衍射、FTIR、TGA、动态粘弹谱仪等测定和研究了 ABPBO 薄膜和纤维的结构和性能,抗张强度为 1.55GPa,抗张模量为 90GPa,在氮气中起始分解温度为 657.3℃.结果表明 ABPBO 是一种高性能的半刚性的溶致性液晶高分子材料.

关键词 聚苯并噁唑,溶致性液晶高分子,高分子合成,高分子结构与性能

70 年代初溶致性液晶高分子芳香聚酰胺(Kevlar)实现了商品化,它具有高强度、高模量且耐高温,被被誉为“纤维之王”,引起了人们对溶致性液晶高分子浓厚的研究兴趣,致力于开发与研究性能更佳的溶致性液晶高分子新品种.通过近 20 年的筛选,高强度、高模量、耐高温的聚对亚苯基苯并二噁唑(PBZT)首次被报道^[1],其性能超过了 Kevlar.五年后 PBZT 家族的另一聚合物聚对亚苯基苯并二噁唑(PBO)也随着脱颖而出^[2],并发展成家族系列聚合物.其分子结构为:



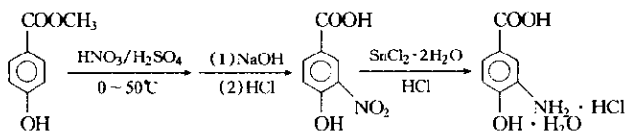
本实验室已成功地合成了高分子量的溶致性液晶高分子 PBZT^[3]、PBO^[4]以及它们的共缩聚物 P(BZT-BO)^[5],并对其结构与性能进行了深入的研究.本文合成了 PBZ 家族系列聚合物、苯杂环半刚性溶致性液晶高分子聚苯并噁唑(ABPBO),用特性粘数法、X-ray 平板照相、X-ray 衍射、FTIR、TGA 和动态粘弹谱仪等对 ABPBO 的结构和性能进行了表征和研究.

* 1995-01-16 收稿;1995-05-12 修稿;国家自然科学基金资助

1 实验部分

1.1 单体的合成^[6,7]

ABPBO 由 4-羟基-3-氨基苯甲酸盐在多聚磷酸介质中缩聚而得,这单体是由对羟基苯甲酸甲酯(乙酯)为原料经两步反应、纯化而得.我们综合了文献^[6,7]两种方法的优点,合成了高纯度的自缩聚单体 3-氨基-4-羟基苯甲酸的盐酸盐.合成路线为:



3-氨基-4-羟基苯甲酸盐($C_7H_9NO_4$)的元素分析的结果为 C:40.36, H:4.81, N:6.65 与计算值 C:40.49, H:4.85, N:6.75 一致.质谱图中 $M/e=153$ 的峰为母体脱去结晶水及 HCl 后单元 $C_7H_7NO_3$ 的峰.红外光谱图如图 1 所示.

1.2 ABPBO 的合成及薄膜和纤维样品的制备

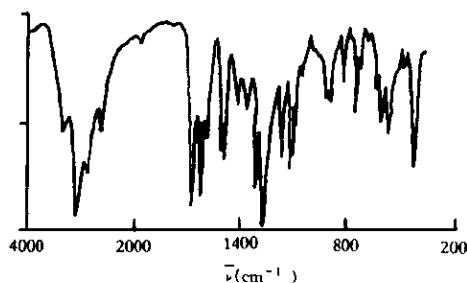
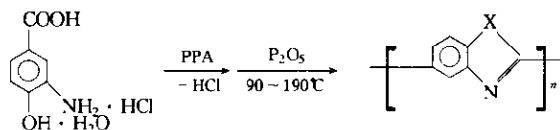


Fig. 1 FTIR spectrum of 3-amino-4-hydroxybenzoic acid hydrochloride

在聚合反应后期,可观察到明显的搅拌乳光,这表明此时聚合度已达到一定程度,在剪切与作用下取向而显示出溶致性液晶高分子所特有的搅拌乳光现象.

在甲基磺酸(MSA)中,测其特性粘数 $[\eta]=5.6 \text{ dl/g}$ (30℃),按文献^[6]所给的分子量与特性粘数关系得分子量 $M_w=4.16 \times 10^5$.聚合物(C_7H_7NO)_n的元素分析结果为 C:72.05, H:2.63, N:12.14 与计算值 C:71.80, H:2.58, N:11.96 一致.

将聚合物溶液推膜,在水溶液中凝聚得到高取向的薄膜.或将聚合物溶液用干喷湿纺技术得到淡黄色的 ABPBO 纤维,在水浴中洗涤,并在张力下进行干燥和热处理.

由于 ABPBO 具有半刚性分子链,形成液晶相的临界浓度明显高于刚棒状分子链结构的 PBZT 和 PBO 聚合物.在多聚磷酸溶液中,ABPBO 的临界浓度为 14%,远远高于 PBZT、PBO 的 4.6%.从而聚合物溶液的浓度较高,如本聚合物浓度为 16%.

1.3 ABPBO 薄膜和纤维样品的 X-光衍射测定

X-ray 衍射的平板照相是在丹东仪器厂的 JF-1 型 X-ray 射线晶体分析仪上进行,测试条件为:Cu 靶,管电压为 35kV,管电流为 20mA,样品至底片间的距离为 40mm, c 轴方向(分子链取向方向)为子午方向.

X-ray 衍射分析是在日本理学电机 D/max-rA 型转靶 X-ray 衍射仪上进行,测试条件

为:Cu 靶,Ni 滤光片,管电压为 40kV,管电流为 100mA,2 θ 为 5~60°.

1.4 薄膜和纤维样品的力学性能测定

ABPBO 的动态力学性能是在动态粘弹谱仪上 Rheometrics RSA II 型进行的,测试条件为:ABPBO 薄膜,尺寸大小为 0.017×0.590×22.00mm,测试温度从 -100 到 550℃,升温速率为 25℃/min.

ABPBO 纤维的抗张强度及抗张模量是在 YG001A 纤维电子强力仪上测定的.

1.5 ABPBO 样品的热行为测定

ABPBO 薄膜的热失重曲线在 Du Pont 2000 型热失重分析仪上测定,升温速度为 10℃/min,分别在氮气及空气下进行.

4 结果与讨论

2.1 ABPBO 结构的研究

2.1.1 ABPBO 结构的 FTIR 表征 经热处理过的 ABPBO 纤维,在 Nicolet 20SX 型 FTIR 仪上测定,其红外光谱图如图 2 所示,1624.1cm⁻¹ 为 $\gamma_{C=C}$ 和 $\gamma_{C=N}$ 的特征吸收,1550.6、1458.0cm⁻¹ 为 $\gamma_{C=C}$ 的吸收,1310.7cm⁻¹ 为

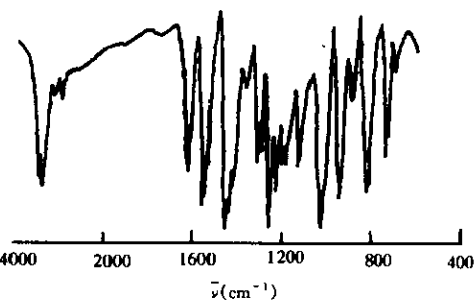


Fig.2 FTIR spectraum of poly(benzazole)fiber

C—N= 的特征吸收,1230.5、1191.2、1118.3cm⁻¹分别为 1,2,4 的取代苯环的 $\beta_{C=CH}$ 特征吸收.1033cm⁻¹为 —C—O— 特征吸收,883、818、737cm⁻¹为 1,2,4 取代苯环上 $\gamma_{C=CH}$ 吸收,3415cm⁻¹为端基的 OH 吸收.

2.1.2 ABPBO 结构的 X-ray 平板照相 对所得的 ABPBO 薄膜和纤维进行了 X-ray 照相,得到典型的向列型液晶衍射花样,赤道线上的衍射斑点表明薄膜和纤维中 ABPBO 分子在垂直于分子链方向是有序排列的,即具有二维周期性,在子午线方向存层线,表明半刚性链分子具有明显的沿拉伸方向的取向.

2.1.3 ABPBO 结构的 X-ray 衍射分析 图 3 为 ABPBO 纤维和薄膜的转靶衍射图,两衍射峰位置代表 ABPBO 分子链堆积的

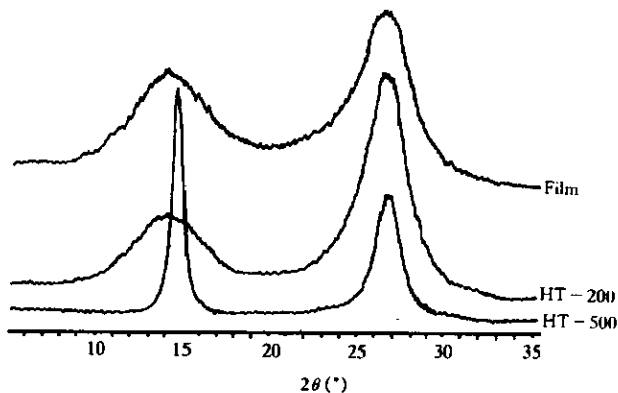


Fig.3 X-ray diffraction curve of ABPBO fiber

有序周期, 分别代表在垂直于分子链的平面内不同方向的周期排列. 根据布拉格公式可以计算有序周期(d), 由谢乐公式可以计算有序结构尺寸大小(L), 结果如表 1 所示, 经高温热处理后 ABPBO 的有序性有了很大的提高.

Table 1 X-ray results of ABPBO fiber and film

Sample	$2\theta(^{\circ})$		$d(\text{nm})$		$L(\text{nm})$	
	peak A	peak B	peak A	peak B	peak A	peak B
Film	14.3	26.3	0.619	0.339	1.30	2.02
HT-200	14.1	26.5	0.628	0.336	1.18	2.31
HT-500	14.6	26.6	0.607	0.335	10.04	4.75

布拉格公式: $2d \sin \theta = n\lambda$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$).

及谢乐公式: $B = k\lambda / (L \cos \theta)$ $k = 0.89$

其中: B 为衍射峰宽(弧度), θ 为衍射角

从图 3 可见, 由液相推出的薄膜(a)及由于喷湿纺技术获得的纤维(b)均具有较高的取向度. 但当纤维在应力作用下经 500°C 热处理后(c)衍射峰 A 有一小位移(从 14.1° 移至 14.6°), 而且半峰宽明显变窄, 有序结构尺寸明显由 1.18nm 增大至 10.04nm , 表明 ABPBO 分子链的构象在热处理过程中发生很大变化, 由原来顺反混杂的构象转成以反式构象为主的结构, 而且在 500°C 热处理后冻结于反式构象, 动态力学性能的测定更清楚地解释了这一现象.

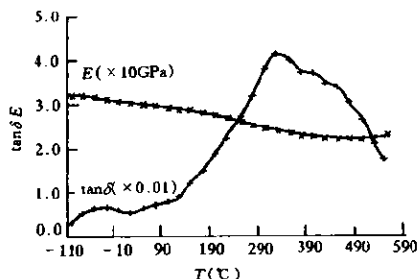


Fig. 4 Dynamic mechanical property of ABPBO film

由此算出的二维周期与文献[8]报道的极为相近. Frattini^[8]等认为 ABPBO 属于正交晶系, 晶格系数为: $a = 6.061(17)$, $b = 3.384(13)$, $c = 11.575$. 从而可认为 $2\theta = 14.6^{\circ}$ 的峰对应于 $(1, 0, 0)$ 平面, $2\theta = 26.60^{\circ}$ 对应于 $(0, 1, 0)$ 平面.

2.2 ABPBO 动态力学性能的测定

ABPBO 薄膜的模量、及损耗角正切 $\tan \delta$ 随温度的变化关系如图 4 所示:

动态力学性能测定结果表明 ABPBO 薄膜的杨氏模量约为 30GPa , 这是由它半刚性全芳杂环结构所决定的. 而且在整个测试温度范围内没有明显的变化, 说明 ABPBO 在该温度范围内无凝聚态结构的改变. 损耗角正切 $\tan \delta$ 随温度变化的关系也说明了这一点, 其值相当小, 数量级为 10^{-2} , 在 330°C 附近有一极大峰. 由构象能量计算推测在 300°C ABPBO 的构象由顺式转为反式^[8], 在 330°C 时 $\tan \delta$ 变化证实了这一推论的正确性. 也表明 200°C 和 500°C 热处理在有序结构方面产生的很大差别(图 3)是由于前者没有引起构象明显的改变, 后者则引起顺反构象的明显转变(图 5).

本实验室用干喷湿纺技获得的 ABPBO 单丝的平均直径为 $35.6\mu\text{m}$, 测得的平均抗张强度为 1.55GPa , 伸长率为 2.4% , 模量为 64GPa , 经仪器因素校正^[9], 其真实模量应为 90GPa . 与结构相似的 PBO 相比, 伸长率则较大, 强度和模量均较小, 这亦是 ABPBO 的半

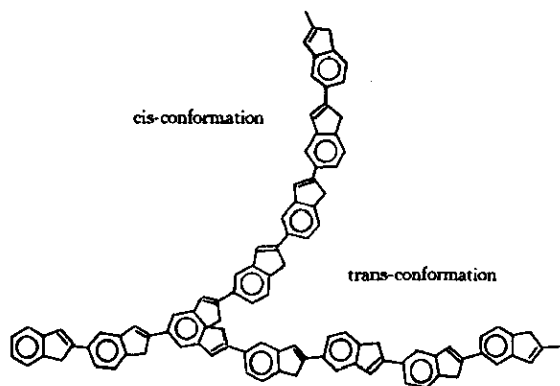


Fig. 5 Conformation transformation of ABPBO chain

刚性分子链结构所致,但从 ABPBO 纤维所达到的力学性能指标看,仍不失为高强、高模的液晶高分子材料.

2.3 ABPBO 热稳定性的表征

TGA 结果(图 6)显示 ABPBO 有突出的热稳定性和环境稳定性,在氮气中起始分解温度为 657.3℃,在空气中起始分解温度为 583.6℃.而刚棒状分子结构的 PBO,在氮气中起始分解温度为 670.5℃,在空气中起始分解温度为 598.3℃,两者相比,ABPBO 热稳定性仍属环境稳定性好、耐高温的液晶高分子材料.

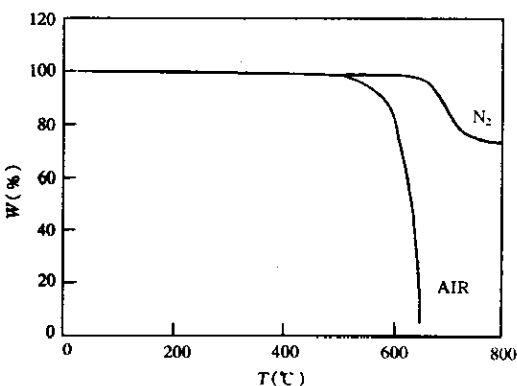


Fig. 6 TGA curve of ABPBO film

REFERENCES

- 1 Wolfe J F, Loo B H, Arnold F E. *Macromol*, 1981, 14:915~920
- 2 Wolfe J F, US Pat. 4, 553, 693, 1985
- 3 WU Pingping(吴平平), CAO Xingxiang(曹兴祥), HAN Zhewen(韩哲文), et al. *Materials Science Progress(材料科学进展)*, 1989, 3(2):188~192
- 4 WU Pingping(吴平平), ZHANG Xi(张 焱), HAN Zhewen(韩哲文). *Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1992, 5(3):169~174
- 5 WU Pingping(吴平平), LU Zhibao(陆志豹), ZHANG Xi(张 焱), et al. *Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1992, 5(1):6~10
- 6 Chow A W, Bitler S P, Penwall P E, et al. *Macromol*, 1989, 22(9):3514~3520 and *Mater Res Soc Sym Proc*, 1989, 134:173~182
- 7 Harris W J, US Pat, 4, 959, 492, 1990
- 8 Fratini A V, Cross E M, O'Brien J F, *Macromol Sci Phys*, 1985~1986, B24(1~4):159~179
- 9 HAN Zhewen(韩哲文), LU Zhibao(陆志豹), WU Pingping(吴平平). *Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1994, 7(3):233~238

STUDY ON SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTY OF LCP POLYBENZOXAZOLE

HAN Zhewen, LU Zhibao, SHI Xiaoyang, WU Pingping

(*Department of Polymer, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237*)

Abstract AB-polybenzoxazole monomer, 4-amino-3-hydroxybenzoic acid hydrochloride was synthesized from methyl(or ethyl)4-hydroxybenzoate. High molecular weight poly benzoxazole (ABPBO) was synthesized through condensation polymerization of above monomer in poly (phosphoric acid). Apparent stiro-palescene, the characteristic of lyotropic liquid crystal polymer, was observed at the later stage of the polymerization. ABPBO film was extruded and ABPBO fiber was spun by dry-jet wet-spinning from ABPBO/PPA dope. Specific viscosity of ABPBO was measured in MSA. The structure of ABPBO films and fiber were studied by elemental analysis(EA), X-ray photograph, X-ray diffraction, FTIR, TGA and Rheoribron. The tensile strength of ABPBO fiber is 1.55GPa, tensile modulus is 90GPa, and it begin to decompose at 657.3°C in nitrogen, at 583.6°C in air. It suggests that rigid lyotropic crystal ABPBO is a new kind of high performance polymer materials.

Key Words Poly(benzoxazole), Lyotropic liquid crystal polymer, Polymer synthesis, Polymer structure and property