

改性 PHB/PET 液晶共聚酯的合成*

关桂荷 李新贵** 孙桐

(中国纺织大学化纤系 上海 200051)

摘 要

精选八种具有不同结构特征的第三单体,以熔融缩聚法合成了八种改性 PHB/PET 共聚酯。发现含香草酸第三单体的 PHB/PET/VA 三元共聚酯具有较快共聚反应速率、较低熔融温度、典型热致液晶行为和良好成纤性。香草酸是最适合于 PHB/PET 体系共聚改性的第三单体。

关键词 PHB/PET 共聚酯、第三单体、共聚反应速率、热性能

PHB/PET 共聚酯在传统熔融加工设备上,可方便地加工成高取向自增强塑料和高强度高模量纤维^[1],有着广泛的工业化生产前景。考虑到 PHB/PET 共聚反应速率不够快^[2];反应初期常伴有大量低聚物逸出反应体系外,导致最终共聚酯组成与初始单体配比相差较大^[3] PHB/PET 共聚酯向列液晶熔体流动性能对共聚酯的序列分布、热历史及剪切历史较敏感^[2]。

为加快 PHB/PET 共聚反应速率、简化共聚酯的合成操作,改善共聚酯的加工性能和使用性能,加快 PHB/PET 共聚酯材料实现工业化生产步伐。本文精选颇具代表的八种不同结构特征的第三单体,较系统研究了 (PHB/PET/第三单体) 共聚反应及共聚酯的热性能,发现了一种最佳的改性第三单体。

实 验 部 分

所用化学试剂均为化学纯或分析纯,使用前未作任何处理。含羟基单体的乙酰化方法见文献[4]。

1. 三元共聚酯的合成及共聚酯 $[\eta]$ 的测定

使用熔融缩聚法在 290℃ 及 27Pa 真空度的条件下合成三元共聚酯^[2]。以体积比为 50/50 的苯酚/对称四氯乙烷混合溶剂测定共聚酯的 $[\eta]$ 。

2. 共聚反应速率的表征

缩聚反应过程中以共聚酯熔体产生明显爬杆效应所需时间来判断共聚反应速率的快慢。

3. 成纤能力及力学强度测定

在自制单孔熔融纺丝机上直接测定各种共聚酯的成纤能力,并在 Instron 1122 型强

* 1989 年 4 月 16 日收到;国家自然科学基金资助的课题; ** 现在天津纺织工学院膜分离工程研究所工作。

力仪上测定初生纤维的力学强度。

4. 热性能测定

在 Du Pont 9900 型热分析系统偶联的 DSC 装置上进行,气氛是流量为 50ml/min 的氮气,升温速率为 20℃/min,实验数据由预定计算机程序自动记录并计算。

结 果 与 讨 论

1. 改性 PHB/PET 共聚酯的合成

选用具有代表性的对氨基苯甲酸 (PAB)、香草酸 (VA)、间羟基苯甲酸 (MHB)、氢醌 (HQ)、1,5-二羟基萘 (1,5-DHN)、2,7-二羟基萘 (2,7-DHN)、1,4-二羟基蒽醌 (DHAQ) 和双酚 A (BPA) 共八种不同结构特征的第三单体与 PHB/PET 进行共聚反应,合成的八种共聚酯的单体摩尔配比 (PHB/PET/第三单体) 均为 (60/35/5)。显然第三单体既可说是取代了 60/40 PHB/PET 中的 5mol% PET,也可说是取代了 65/35 PHB/PET 中的 5mol% PHB。该八种三元共聚酯及 60/40 和 65/35 PHB/PET 二元共聚酯熔体均显示典型搅动乳光特征,在偏光显微镜下呈现彩色向列液晶织构。十种共聚反应特征及共聚酯的其它重要性能见表 1,可见引入 5mol% MHB、DHAQ 或 BPA 第三单体,将使共聚酯的性能劣化;引入 5mol% PAB、HQ、1,5-DHN 或 2,7-DHN,将使共聚酯性能略有改善;只有引入 5mol% VA,方能较全面改善共聚酯的性能。详细的性能变化分别讨论如下:

(1) 引入 5mol% MHB,特别是引入 5mol% DHAQ 或 BPA 后,不仅不能改善原有 60/40 PHB/PET 或 65/35 PHB/PET 共聚酯的性能,而且会延长熔体产生明显爬杆效应所需时间,降低共聚反应速率,阻碍共聚酯分子量上升(其 $[\eta]$ 均较低),导致共聚酯表面粗糙无光泽,力学强度低。

MHB 所以具有较低缩聚反应活性,是因为其吸电子羧基与乙酰氧基处于间位,羧基产生的诱导和共轭效应使氧原子上部分负电荷离域移向乙酰基,加大了乙酰氧键的键能,使乙酰氧键不易断开进行缩聚反应,乙酰氧基的反应活性降低。这种反应活性降低也可能与间位羧基的空间位阻效应有关。

反应活性最低的是 DHAQ 和 BPA,可能由于与乙酰氧基处于邻位的蒽醌结构的巨大空间位阻效应,或由于与乙酰氧基处于对位的异丙基的供电子特性,降低了该二种单体的反应活性。

实验过程中发现,含 MHB 或 DHAQ 的三元共聚反应与 60/40 PHB/PET 共聚反应一样,在反应初期常伴有大量低聚物逸出体系外,这不仅改变了共聚酯的组成,而且可能阻塞真空管道,使共聚反应难以控制。

(2) 把 5mol% PAB 或 HQ/TPA 作为第三单体,对共聚反应速率及最终共聚酯的分子量无明显影响,可能因为 PAB 和 HQ 的结构特征与 PHB 的结构特征类似,导致三种单体的缩聚反应活性差不多^[1,2,5]。引入 5mol% 酰胺键到共聚酯中可略微改善共聚酯的原纤化能力及力学强度。

含 PAB 和 HQ 的二种三元共聚反应与 65/35 PHB/PET 二元共聚反应类似,在缩聚反应初期,仅有少量低聚物逸出体系外,不会阻塞真空管道,共聚反应过程较易控

制。

表 1 PHB/PET 二元及改性 PHB/PET 三元共聚酯的物理化学性能

第三单体	明显爬杆时间 (h)	$[\eta]$ (ml/g)	共聚酯外观	成纤性	原纤化能力	力学强度
PAB	5.3	67	金黄色	一般	强	高
VA	4.0	75	乳白色光泽	很好	很强	高 (1400MPa)
MHB	6.5	50*	黄色	一般	一般	一般
HQ/TPA	5.5	71	黄色光泽	好	强	一般
1,5-DHN/TPA	4.5	97	金黄色光泽	一般	强	高
2,7-DHN/TPA	4.6	81	灰色	一般	强	高
DHAQ/TPA	不爬杆	35	灰色,无光泽	好	弱	低
BPA/TPA	几乎不爬杆	38	乳白色	差	弱	低
60PHB/PET	6.0	60	黄色光泽	一般	一般	一般
65PHB/PET	5.0	60	金黄色光泽	好	一般	高

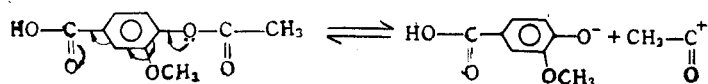
* 部分样品较难溶解

(3) 引入 5mol% 1,5-DHN 或 2,7-DHN 后,发现该二种单体在 PHB/PET/DHN/TPA 三元共聚反应中具有较高反应活性,易于获得分子量较高的共聚酯;同时由于 1,5-DHN 和 2,7-DHN 链节取代了部分柔性乙二醇链节或刚硬 PHB 链节,改变了分子链刚性,使共聚酯的 $[\eta]$ 分别高达 97ml/g 和 81ml/g,更使共聚酯分子链在流场中易于取向,最终导致共聚酯材料具有较强原纤化能力和较高力学强度^[6]。

二种 DHN 改性共聚酯体系的另一优点是,在共聚反应初期仅有较少低聚物逸出,不会妨碍真空管道的畅通,共聚反应过程易控制。显然 1,5-DHN 和 2,7-DHN 是较好的 PHB/PET 体系的共聚改性单体。

(4) 引入 5mol% VA 后,既大大缩短了产生明显爬杆效应所需时间,加快了共聚反应速率,减少了反应初期低聚物逸出,提高了共聚酯分子量,也改进了其液晶熔体的流动性,分子链极易沿流动方向取向,使共聚酯的成纤能力、原纤化能力及力学强度均有较大提高。为什么 VA 能发挥这些作用呢?

在 VA 分子中,与苯环相连的乙酰氧原子的价电子是以 sp^2 杂化轨道参与成键^[7],该氧原子 p 轨道上有一未共用电子对,与苯环六个碳原子 p 轨道是平行和共轭的,因此氧原子上的部分负电荷易离域分散到整个共轭体系中,尤其邻位甲氧基与对位羧基二个吸电子基产生的诱导和共轭效应,更使氧原子上的大部分负电荷离域移向苯环,导致氧原子上电子云密度降低许多,减弱了乙酰氧基中的碳氧单键,有利于乙酰基脱去,如下式所示:



显然,邻位甲氧基和对位羧基加大了乙酰氧基的反应活性,加快了共聚反应速率。必须指出,甲氧基的位阻效应是次要的。当 VA 链节取代部分柔性 PET(或刚性 PHB)链节后,改变了共聚酯的序列分布,也改变了共聚酯链的刚性;具有一定活动能力的甲氧基加大了

共聚酯链的活动性,使共聚酯显示良好热致液晶流动性和成纤性,易于形成高取向的显示强烈原纤化倾向的纤维材料,这类纤维都具有较高力学强度^[6]。60/35/5 PHB/PET/VA 三元共聚酯初生纤维的力学强度约 1400MPa。

含 VA 的三元共聚反应初期仅有极少量低聚物逸出反应体系外,反应中期和后期逸出的低聚物更少,这应归结为 VA 的加速共聚反应作用。在短时间内,三种共聚单体即可共聚成挥发性较低、分子量较高的共聚酯,所以共聚反应过程易控制,最终共聚酯组成与原始单体配比很接近^[8]。

(5) 依据共聚反应速率快慢,可知上述八种第三单体和 PHB 在有 PET 参与的熔融共聚反应中,有共聚反应活性从大到小的次序是: VA > 1, 5-DHN ≥ 2,7-DHN > PAB ≥ PHB ≥ HQ > MHQ > DHAQ ≥ BPA

总之,既能加快共聚反应速率,简化共聚反应操作;又能改进液晶性、成纤性、原纤化能力和力学强度的第三单体是 VA,即 VA 是所选八种第三单体中最适合于改性 PHB/PET 共聚酯的第三单体。

2. 改性 PHB/PET 三元液晶共聚酯的热性能

八种改性 PHB/PET 三元液晶共聚酯及二种 PHB/PET 二元液晶共聚酯的各种热转变温度列于表 2:

表 2 改性 PHB/PET 三元共聚酯及 PHB/PET 二元共聚酯的热转变温度

第三单体	PAB	VA	MHB	HQ	1,5-DHN	2,7-DHN	DHAQ	BPA	PHB/PET	
									60/40	65/35
$T_{g1}/T_{gh}(^{\circ}\text{C})^*$	68/75	69	60/73	60/76	60/75	61/70	54/69	100	64/87	59/65
$\Delta T_g(^{\circ}\text{C})$	7		13	16	15	9	15		23	6
$T_c(^{\circ}\text{C})$		125		110		125	119	121	118	111
$T_{m1}/T_{mh}(^{\circ}\text{C})$	190/261	183/207	200/253	201/257	194/215	213/264	188/215	344	196/220	243/270
$\Delta T_m(^{\circ}\text{C})$	71	24	53	56	21	51	27		54	27
$\Delta H_m(\text{J/g})$	2.21	0.94	0.99	2.76	0.65	0.80	2.97		4.40	2.05

* l-代表较低的转变温度;

h-代表较高的转变温度。

(1) 玻璃化转变温度 T_g

除去含 VA 和 BPA 的其余六种三元共聚酯及 PHB/PET 二元共聚酯均显示二个 T_g 转变, DSC 所测 PHB/PET 二元共聚酯的二个 T_g 与动态力学法所测的二个 T_g 很接近^[2,9]。二个 T_g 转变都反映了 PET 链段的运动, T_{gh} 对应于富 PET 相中主要与 PHB 链节相连的 PET 链段运动; T_{gl} 对应于富 PHB 相中 PET 链节的近程运动^[9]。含 VA 和 BPA 的三元共聚酯的 T_g 转变反映了富 PET 相中主要与 PHB 链节相连的 PET 链段运动。

(2) 结晶温度 T_c

十种共聚酯的结晶峰均对应于 PET 链节的结晶过程,但其结晶温度均低于 PET 的结晶温度(138℃),结晶热效应(约 0.5J/g) 也比无定形 PET 的结晶热效应小得多,主要因为共聚酯中的刚性 PHB 链节起着结晶成核剂作用^[2,10],以及冻结液晶态本身具有较好

的有序性。含 VA 和 2, 7-DHN 的三元共聚酯可能因体积庞大的甲氧基和萘环而显示略高的结晶温度。

(3) 熔融温度 T_m

八种三元共聚酯的 DSC 熔融峰很小且不尖锐, 熔融温度 T_m 、 T_{mh} 与 T_{mL} 之差 ΔT_m 及熔融热效应 ΔH_m 见表 2。发现除含 BPA 的三元共聚酯具有最高且单一 T_m 外, 其余共聚酯均呈现双熔融峰特征。可认为双熔融峰是共聚酯晶态区域存在着组成不同的二相结构的反映, T_{mL} (183—201℃) 对应于晶区中富 PET 相熔融^[11], 因为该相中的刚性 PHB 链节起了稀释作用, 使其 T_m 比纯 PET 的 T_m (255℃) 要低; T_{mh} (207—264℃) 对应于晶区中富 PHB 相熔融。共聚酯的较低结晶度导致了较小的熔融热效应。

由此可见, 60/35/5 PHB/PET/VA 三元共聚酯具有较高玻璃化转变温度和适宜于传统熔融加工的熔融温度。总之, 改性 60/35/5 PHB/PET/VA 三元液晶共聚酯是八种三元共聚酯中, 最佳的较有工业应用前景的改性 PHB/PET 三元液晶共聚酯。

参 考 文 献

- [1] Jackson, W.J.Jr. and Kuhfuss, H. F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 2043.
- [2] 李新贵、黄美荣、关桂荷、孙桐, 天津纺织工学院学报, 1989 年(待发表)。
- [3] Balachandar, M. Balakrishnan, T. and Kothandaraman, H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 3713.
- [4] 孙桐、李新贵、周征龙、武秀阁, 中国纺织大学学报, 1987, 13(6), 1.
- [5] Jackson, W.J.Jr. and Kuhfuss, H. F. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 1685.
- [6] 孙桐、李新贵, 第一届全国高分子液晶学术会议论文集, 上海, 1987, 3, 191.
- [7] 徐寿昌, 有机化学, 人民教育出版社, 北京, 1982, 220.
- [8] 李新贵、关桂荷、孙桐, 第二届全国高分子液晶学术会议预印集, 郑州, 1989, 4, 28.
- [9] Benson, R.S. and Lewis, D. N., *Polym. Commun.*, 1987, 28, 289.
- [10] Joseph, E.G. Wilkes, G.L. and Baird, D.G., *Polymer*, 1985, 26, 689.
- [11] Meesiri, W. Menczel, J. Gaur, U. and Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 719.

SYNTHESES OF MODIFIED PHB/PET LIQUID CRYSTALLINE TERPOLYESTERS

GUAN Guihe LI Xingui and SUN Tong

(Department of Chemical Fiber Science, China Textile University, Shanghai, 200051)

ABSTRACT

Eight types of modified PHB/PET terpolyesters containing eight types of third monomers are synthesized by melted state copolycondensation. The results show that PHB/PET/VA terpolyester with vanillic acid has faster copolycondensation rate, lower melting temperature, typical thermotropic liquid crystallinity and better spinnability. Vanillic acid is the third monomer suitable for modifying PHB/PET binary copolyester.

Key words PHB/PET copolyester, Third monomer, Copolycondensation rate, Thermal property