

对羟基苯甲酸 (PHB) 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 液晶 共聚酯和聚对苯二甲酸乙二酯共混物的酯交换表征*

李福明** 周涵新 孙桐

(中国纺织大学化纤系, 上海, 邮政编码: 200051)

摘 要

在温度 280℃ 附近对含有液晶共聚酯 P-Hydroxy Benzoic Acid/Poly (-Ethylene Terephthalate-) PHB/PET 和 Poly (-Ethylene Terephthalate-) PET 的共混样品进行热处理时, 发现共混物的熔点随热处理的时间增加而不断降低, 热处理温度越高, 相同时间内共混物熔点下降程度越大; 而具有相同热历史的纯 PET 样品熔点几乎保持不变。通过 NMR 方法证实了 PHB/PET-PET 共混物熔点随热处理时间下降是由于 PHB/PET 和 PET 之间发生了酯交换反应。所以可根据共混物的宏观热性质和 PHB/PET 序列结构变化表征 PHB/PET 和 PET 共混物之间的酯交换程度。

关键词 液晶共聚酯、共混物、酯交换

近来研究表明, 通过机械性能优良的主链型液晶共聚物和热塑性树脂的共混, 可改善热塑性树脂的加工性, 生成分子复合物^[1,2], 提高热塑性树脂力学性能。目前人们所获得的具有优良机械性能的主链型热致性液晶聚合物主要是聚酰胺和聚酯类共聚物, 且大都含有对羟基苯甲酸 (PHB), 诸如 Xydar, Vectra-7 和 PHB60/PET 等。当使用酯类液晶作为增强基元, 它们和其它的酯类聚合物在热的作用下进行机械共混时两种聚合物之间要发生酯交换, 酯交换的程度会影响到共混物的形态结构以及最终产物的性能。所以对酯交换的表征, 可有助于制定共混的工艺条件, 以便获得具有较小酯交换程度和具有一定程度酯交换的共混物。液晶共聚物增强热塑性树脂时, 两者之间的粘合和相容性较差, 所以, 最终共混物的机械性能不是太好^[3,4], 为了改善共混物界面的粘合性和增加互溶性, 目前采用的一种方法是让液晶和热塑性树脂之间发生一定程度的酯交换, 产生一些大嵌段的共混物, 借以提高共混物的性能, 所以对此类液晶和热塑性树脂共混物之间的酯交换表征是十分重要的工作。

PHB60/PET^[5] [60 mol% 的对羟基苯甲酸 PHB 和 40 mol% PET 的共聚酯] 是一

* 1991年5月27日收到; 博士点基金资助项目;

** 通讯联系人, 现在复旦大学材料所工作, 上海, 邮政编码: 200433

种具有优良机械性能和加工性能并进行过深入研究的液晶共聚酯, 它由三种化学结构单元组成, 可以作为原位“IN-SITU”复合中的增强单元^[2,4,6], 其链结构具有含对羟基苯甲酸类液晶三元共聚物的代表性。本文中我们使用 DSC 和 NMR 方法, 从共混物的宏观热性质和 PHB60/PET 序列结构变化, 表征了 PHB60/PET 和 PET 共混物之间的酯交换。

实 验 部 分

1. 样品的制备

(1) 液晶共聚酯的合成

用对乙酰氧基苯甲酸 [PHB] 和不含消光剂 TiO_2 的 PET 根据 Jackson^[5] 方法合成而得 PHB60/PET 共聚酯, 特性粘度 $[\eta] = 0.698$

(2) 共混物的制备

按所需配比把 PHB60/PET 和 PET 两种聚合物溶于三氟乙酸中, 制得 10% (wt) 左右的共混物溶液, 把溶液镀膜于玻璃板上, 蒸去溶剂, 110℃ 真空干燥, 即可得到所需的共混物样品。共混物用符号表示。

S6050 代表:

S—溶液共混物; 60—PHB/PET 共聚酯中 PHB 含量 60 mol%; 50—共混物中含 50% (wt) 的 PHB60/PET

(3) 样品的热处理

在 110℃ 下真空干燥 PET 和 S6050 样品 48 小时, 充分去除水份。然后根据需要, 在高真空度下, 让样品在 280℃ 左右进行不同时间的热处理。

2. 测试方法

(1) NMR 测试

用瑞士 Bruker 公司的 AM-4000 型低温超导核磁共振仪测定样品 300MHz¹H-NMR 谱。溶剂选用氘代三氟乙酸, 样品浓度控制在 5—10% (wt), 化学位移以仪器内部共振信号为基准, 换算成相对的 PPM 数值。

(2) DSC 测试

选用 Dupont 9900 型热分析仪, 升温速率 10℃/min, 样品 10mg, N_2 气保护测试。为了消除样品的热历史影响, 测试样品均在 N_2 气保护下平衡 5min, 液氮骤冷后再进行测试, 为了避免测试误差, 每个样品测试 3 次, 取其平均值。

结 果 和 讨 论

图 1 为在 290℃ 下热处理不同时间后 S6050 和 PET 样品的 DSC 曲线, 图 2 为在不同温度下热处理不同时间后的 S6050 和 PET 样品的熔点变化趋势。起初样品在无热历史时, 共混物 S6050T 的熔点比纯 PET 的熔点低 18℃, 因为共混物中 PHB60/PET 无熔点, 共混物的熔点对应于共混物中 PET 的熔点, 其熔点比纯 PET 熔点低是由于在共混物中 PHB60/PET 形成的富集 PET 相对纯 PET 相有“稀释效应”^[6]的结果; 图 2 清楚地表明了共混物 S6050 的熔点随热处理时间的增加而不断下降, 290℃ 热

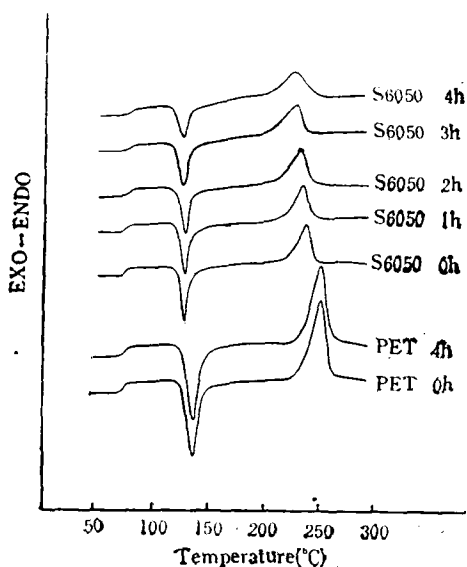


Fig. 1 The DSC scans of PET and S6050 after annealing at different temperature

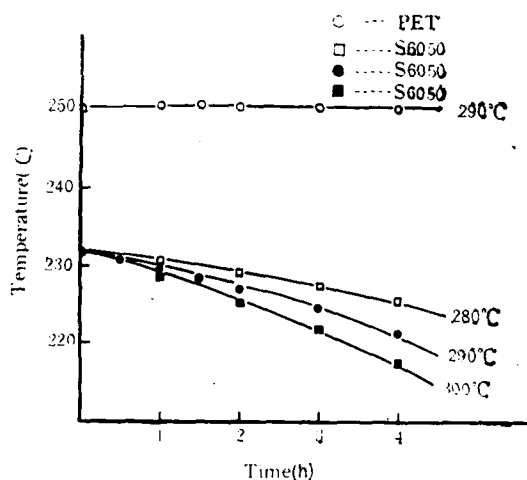
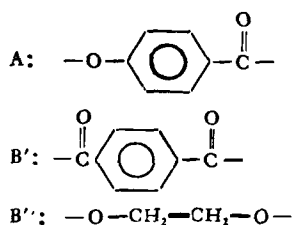


Fig. 2 The melting point of PET and S6050 after annealing at different temperature

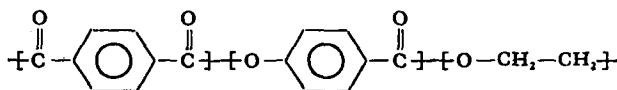
处理 3 和 4h 后的共混物熔点从 232°C 分别下降到 225 和 222°C, 分别下降了 7 和 10°C, 而在 290°C 下热处理 4h 后的纯 PET 其熔点几乎不变, 仍保持 250°C。从图 2 中还可看出, 随共混物热处理温度升高, 在相同热处理时间, 共混物熔点下降越厉害。我们认为造成样品的熔点按以上方式变化的原因是: 在热的作用下, PHB60/PET 和 PET 链间彼此发生了酯交换, 酯交换生成了大嵌段的 PET 和 PHB60/PET 共聚物, 使得 PHB60/PET 对 PET 的“稀释效应”增强, 所以共混物 S6050 熔点不断降低; 热处理温度越高, 相同时间内共混物酯交换程度越激烈, 所以共混物 S6050 的熔点变化越大; 纯 PET 样品的熔点几乎不变, 是因为在 290°C 热处理时引起 PET 的分子量变化不大, 尽管会存在 PET 和 PET 链间的酯交换, 但这种酯交换只会影响到 PET 的分子量分布, 而对高分子量的 PET 来说这种链间的酯交换对分布的影响不是很大。

为了说明共混物中 PET 的熔点随热处理时间的增长而下降是由于酯交换所导致的, 我们有必要考察共混物热处理前后 PHB60/PET 序列结构, 如共混物中 PHB60/PET 的序列结构发生了变化, 那么热处理一定导致了 PHB60/PET 和 PET 链间酯交换。

对于 PHB60/PET 纯组分共聚酯, 它含有以下基本序列结构单元:



链结构可表达为:



它的链具有一定的特点, B' 和 B'' 的单元摩尔数相等, B' 和 B'' 均不能自聚, 可以证明 X - Y 键接数占有二元键接数的几率 P_{X-Y} ($X, Y = A, B'$ 和 B''), 在诸变量 P_{X-Y} 中只有一个变量是独立的, 且 $P_{A-B'} = P_{A-B''}$; 同时 P_{XY} (表示以单元 X 结尾的键接上单元 Y 的几率, $X, Y = A, B'$ 和 B'') 中, 独立变量也只有一个, 所以 PHB60/PET 的序列分布可用 P_{X-Y} 和 P_{XY} 等参数中的二个变量来表征。将单元 B' 和 B'' 统记为 B , 则 PHB60/PET 可视为单元 A (PHB) 和 B (PET) 组成的“准”二元共聚物^[7], 这样可用 Yamadera 等^[8]定义的表征二元共聚物的参数表征 PHB60/PET 的序列结构分布, 设 S_{X-Y} ($X, Y = A, B', B''$) 表示 X - Y 键接的摩尔数, 则有:

$$P_{AB(\text{PHB-PET})} = \frac{\frac{1}{2}S_{A-B}}{\frac{1}{2}S_{A-B} + S_{A-A}} = \frac{S_{A-B'}}{S_{A-B'} + S_{A-A}} = \frac{S_{A''}}{S_{A'} + S_{A''}} \quad (1)$$

$$P_{AA(\text{PHB-PHB})} = \frac{S_{A-A}}{\frac{1}{2}S_{A-B} + S_{A-A}} = \frac{S_{A'}}{S_{A'} + S_{A''}} \quad (2)$$

A 在共聚物中的数均序列长度为:

$$L_{nA} = 1/P_{AB} \quad (3)$$

式中 S_X ($X = a'$ 和 a'') 表示对应于以上 H_X 质子的共振强度; 图 3NMR 谱中的 H_X ($X = a', a'', c$ 和 d) 对应于以下的 H_X 质子共振吸收峰。

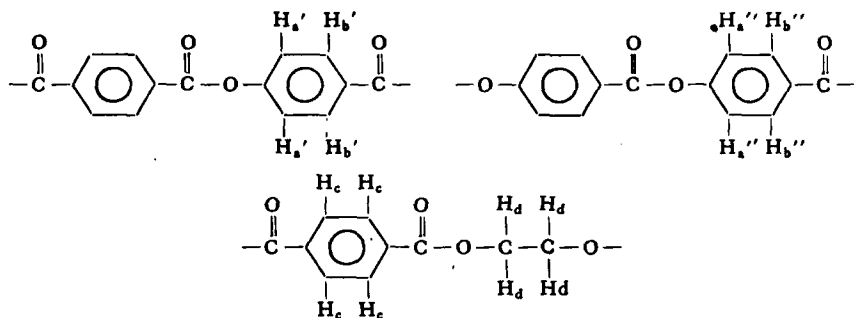


图 3 为纯 PET 和纯 PHB60/PET 样品的 300MHz¹H-NMR 谱, 纯 PET 中 8.25ppm 的化学位移来自对苯二甲酸基团苯环质子 H_c 的共振吸收, 4.94 ppm 的化学位移来自乙二醇基团的质子 H_d 的共振吸收; 纯 PHB60/PET 共聚酯中 7.53 ppm 处的化学位移来自 H_a' 的质子共振吸收, 7.61 ppm 的化学位移来自 H_a'' 的共振吸收^[7], 它们分别反映了 PHB-PET 和 PHB-PHB 的键接共振吸收, 由于纯 PET 在以上的位置不出现共振吸收峰, 所以共混物中在 7.53 和 7.61 ppm 处出现的共振吸收反映了共混物中 PHB60/PET 的 PHB-PET 和 PHB-PHB 键接共振, 如它和纯 PET 之间发生了酯交换, 会引起这二个共振吸收峰的变化。

根据图 4 实验 NMR 谱, 可求得 290°C 下热处理不同时间的共混样品的 $S_{a'}$ 和 $S_{a''}$,

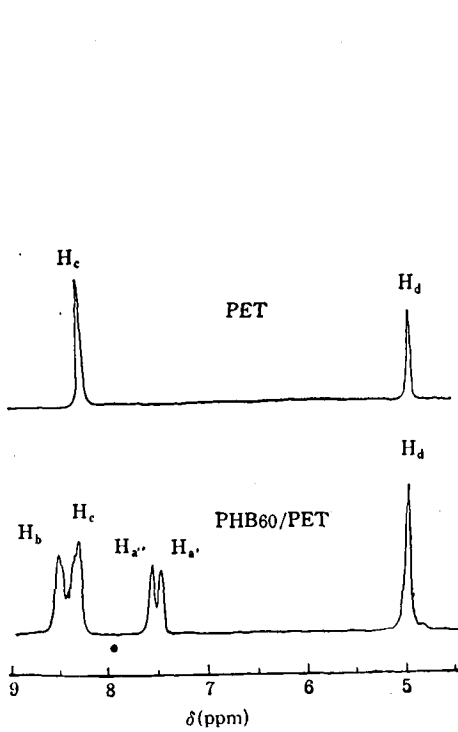


Fig. 3 300 M HZ ¹H-NMR spectrum of PET and PHB60/PET

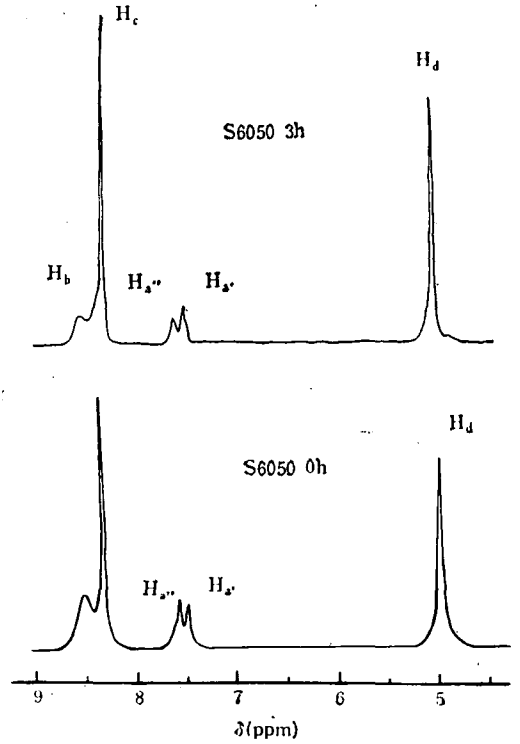
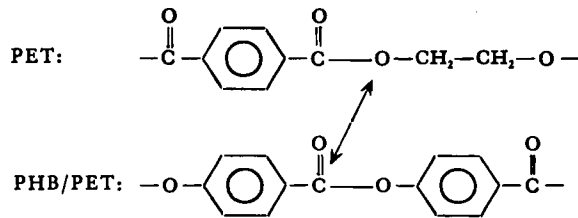


Fig. 4 300 M HZ ¹H-NMR spectrum of S6050 after annealing different time at 290°C

从而可根据式 (1—3) 求得 P_{AB} , P_{AA} 和 L_{AA} , 结果列于表 1.

从表中结果可知, 在 290°C 下 S6050 经热处理后, 共聚酯 PHB60/PET 中的 PHB-PHB 键接概率降低, 数均序列长度变短, 处理时间越长, PHB-PHB 的键接概率越低. 这说明在热的作用下, 共混物中存在如下的酯交换:



酯交换使共混物中产生许多大嵌段 PHB/PET-PET 分子, PET 链的规整性降低, 这要导致共混物的熔点下降; 另外酯交换后 PHB/PET 的 PET 平均链段长度增加, 在共混物中其形成的 PET 富集相对纯 PET 相的“稀释效应”增强, 这同样要导致共混物熔点下降.

图 2 中 S6050 样品的熔点随热处理时间的增加而不断下降, 从序列结构的变化可说明的确是共混物间的酯交换造成的. 所以实际中为了控制一定的酯交换程度, 可从共混物的熔点变化程度来衡量, 这可能是一种较为便利的方法.

Tab. 1 The sequence distribution of S6050 annealed at 290°C

Sample	Method	P_{AB}	\bar{L}_{*A}	P_{AA}
S6050 annealing 0h	'H	0.459	2.18	0.541
S6050 annealing 3h	'H	0.539	1.86	0.461
S6050 annealing 4h	'H	0.560	1.78	0.440

本文从 PHB60/PET 和 PET 共混物中 PHB/PET 液晶共聚酯的序列结构随条件的变化来表征 PHB/PET 和 PET 间酯交换的结果, 可以适合于含对羟基苯甲酸 (PHB) 三元液晶共聚酯的共混体系, 只要液晶共聚酯的基本序列结构有 XX, XY 和 YY 形式 [其中 XY 表示两种不同官能团单元, XX 和 YY 表示具有相同的官能团单元] 即可。

参 考 文 献

- [1] Takayanagi, M. J., *Macromol. Sci. Phys.*, 1980, B17, 591
 [2] Kiss, G., *Polym. Eng. & Sci.*, 1987, 27, 653
 [3] Siegmann, A., Dagan, A., Kening, S., *Polymer*, 1985, 26, 1325
 [4] Joseph, E. G., in "Polymer Liquid Crystal", Blumstein A., Ed., Plenum Press, New York, 1984, p197
 [5] Jackson, Jr., W. J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1967, 14, 2043
 [6] 李福明、周涵新、孙桐, 高分子学术论文报告会, 中国成都, 1989
 [7] 孙桐、黄建华、关贵荷, 第二届北京国际化纤会议集, 1997
 [8] Yamadera, R., Munno, M., *J. Polym. Sci. Part A-1*, 1967, 5, 2257

THE CHARACTERIZATION OF TRANSESTERIFICATION OF THE BLENDS CONSISTING OF LIQUID CRYSTAL COPOLYESTER PHB/PET AND PET

LI Flming, ZHOU Hanxin, SUN Tong

(China Textile University Chemical Fiber Department, Shanghai, Post code: 200051)

ABSTRACT

When the blends containing PHB/PET liquid crystal copolyester and PET were annealed near 280°C, it was found that the melting point of the blends decreased with the annealing time. If the annealing time was kept constant, the higher annealing temperature resulted in lower melting point. However, the melting point of the pure PET which had the same annealing history was almost not changed. It was demonstrated by NMR that the melting point decrease of the blends during annealing process was due to the transesterification between PHB/PET and PET. Therefore, the extent of transesterification of the blends can be estimated according to the thermal-properties of the blends and the change of the PHB/PET sequence structure.

Key words Transesterification, Liquid crystal copolyester, Blends