

全芳香族共聚酯的结构和其液晶行为研究*

梁恕湘 余其汝 范大熙 王丽莎 蔡 勇 单幼兰

(化工部成都有机硅研究中心;化工部晨光化工研究院,成都,邮政编码: 610041)

摘 要

本文对不同组成的对苯二甲酸 (TPA), 对羟基苯甲酸 (PHBA), 联苯二酚 (BP), 间苯二甲酸 (IPA) 共聚酯采用热台偏光显微镜、电子显微镜、X-射线衍射、激光小角散射、差热等技术进行了研究。实验结果表明, 在一定的组成范围内共聚酯熔体有很好的液晶性。重点讨论了分子组成、转变行为、液晶性的关系, 并对液晶相的形态结构进行了表征。

关键词 热致液晶、相转变、向列型

热致液晶性聚合物是 80 年代问世的新颖聚合物。全部由芳香族结构单元构成的全芳香族液晶性共聚酯已有许多专利发表^[1-4]。Dartco 公司于 1984 年生产的注射成型用液晶性共聚酯, 商标为 Xydar^[5]。这种共聚酯由对苯二甲酸、对羟基苯甲酸和双酚三种单体制成, 由于其主链是由对位键合的苯环组成, 分子链具有一定刚性。因此它的结晶性、液晶相行为、形态结构及其对性能的影响人们深感兴趣。然而有关方面报道较为少见。Blackwell 等人曾对这类共聚酯进行了 X-射线研究^[6]。本文用自己合成的全芳香族共聚酯采用热台偏光显微镜、电子显微镜、X-射线衍射、激光小角散射、差热、流变等技术进行了研究。实验结果表明, 我们研制的全芳基共聚酯, 在一定的组成范围内, 有很好的液晶性, 具有高度有序的化学结构, 显示出强度优势和其自增强作用。讨论了分子组成-转变行为-液晶性的关系, 并对液晶相的形态结构进行了表征。

实 验 部 分

1. 原料

对苯二甲酸 (TPA): 上海试剂一厂, 市售 C. P 级。

间苯二甲酸 (IPA): 上海试剂一厂, 市售 C. P 级。

对羟基苯甲酸 (PHBA): 进口(工业品)

联苯二酚 (BP): 上海试剂厂, 市售 C. P 级

2. 共聚酯合成

共聚酯合成采用熔融缩聚法, 在装有搅拌器, 氮气入口和馏出装置的反应管中, 按一定摩尔比投入 PHBA、TPA、IPA、BP 的混合物, 在氮气氛下进行反应一定时间, 然后再真空缩聚, 制得不同组成的共聚酯。表 1 列出了本研究试样编号及组成。

* 1991 年 3 月 7 日收到; 国家 863 项目资助课题

3. 结构表征

(1) 热台偏光显微镜

用西德 Leitz 公司 QPTHOLUX II POL-B 型热台偏光显微镜。取少许试样置于载玻片上,用盖玻片压平或用刀片切成 $10\sim 15\mu\text{m}$ 薄片进行观察。

(2) X-射线衍射测定

采用日本 Rigaku 3015 型 X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波。结晶度(X_c)按下式计算^[7]:

Tab. 1 Properties of HBA/TPA/IPA/BP Liquid crystalline copolyesters

No.	Monomer ratio (mol%)				Analytic result			Sample appearance
	TPA	HBA	IPA	BP	T_m	T_i	$T(\text{°C})_{\text{max}}$	toughness, fibreforming
1	60	16.16	4.40	20	360	560	519	toughness, fibreforming
2	60	14.14	6.06	20	350	480	515	brittleness, non fibre-forming
3	60	10.10	10.10	20	260	340	/	brittleness non fibre-forming
4	60	6.06	14.14	25	310	440	478	brittleness, fibre-forming
5	50	25.5	/	25	431	480	530	brittleness, non fibre-forming
6	50	20.4	5.1	25	337	500	516	non fibre-forming
7	50	12.25	12.25	25	270	357	/	non fibre-forming
8	50	5.1	20.40	25	410	530	480	non fibre-forming

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \times 100\%$$

式中 I_a 和 I_c 分别为高聚物样品非晶部分和结晶部分衍射积分强度。在计算时考虑到液晶高分子特点,采用各向同性熔体骤冷制样测得的衍射强度作为扣除非晶部分。

取向度测定:用手推法将样品制成薄膜,用 X-射线衍射仪结合纤维样品架对样品沿德拜环扫描,用计数器测量极坐标投影图上强度分布。

(3) 扫描电子显微镜 (SEM)

将被研究样品在指定温度下熔融、冰水淬火、凉干。将此样在铬酸蚀刻液中蚀刻 20—40 小时,洗涤,干燥。旋转喷金,用 KYKY-AMRAY 1000 B 型扫描电子显微镜进行观察和拍照。

(4) 透射电子显微镜 (TEM)

将被研究样品切成 $1 \times 3\text{mm}^2$ 小条,用常规方法进行包埋。用 LKB-III 型超薄切片机制成 $800\text{—}1000(10^{-10}\text{m})$ 薄片,捞于铜网上进行电镜观察。

4. 相转变和热失重

测定聚合物的热行为,液晶相转变温度及热失重分别用 DSC-2C 差示扫描量热仪及热天平测定。速率 $20^\circ/\text{min}$, 氮气氛。

结 果 和 讨 论

1. 聚合物分子结构组成与性质的关系

单纯由对称的刚性结构成分:对苯二甲酸、对羟基苯甲酸、联苯二酚组成的聚合物,难以加工。本文在聚合体系中引入能使分子链产生弯折的结构成分:间位取代的苯环。

从表 1 所列的部分实验结果可见,只有当引入的成分在适当的组成范围内,能得到较强的光学各向异性和成纤性液晶相熔体。随分子主链引入 IPA 表现出良好的结晶性和较宽的液晶稳定区间。当 TPA/IPA 成分的配比为 1:1 时,聚合物的熔点下降较大,而小于 1:1 时,热稳定性下降。说明刚性链中引入间位结构,分子宽度增加,长径比减小,应使分子间作用减小。但由于分子间相互的互锁作用(interlocking),使液晶相分子沿长轴方向的平移运动受到了空间阻碍,分子间平均距离稍有缩短,分子间吸力有所增加,熔点稍有回升,但液晶相中丝状分布变弱,不利于液晶相形成。所以选择适当的结构组成是全芳香族聚酯形成液晶之关键。

2. 全芳香族液晶共聚酯的结晶性

共聚酯原始样品的 X-射线衍射见图 1,在 2θ 为 $20-28^\circ$ 处有尖锐的衍射峰,而且这

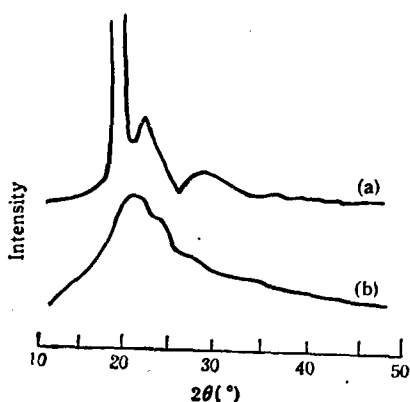


Fig. 1 WAXD Curves of copolyester
a: 5# samples, b: 8# samples

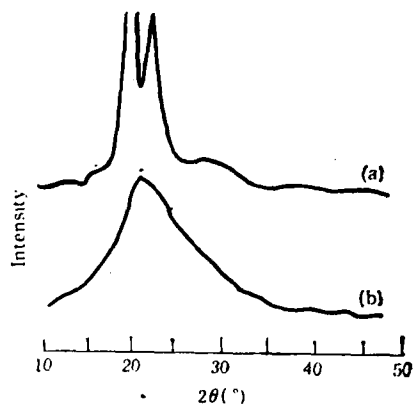


Fig. 2 WAXD for polymers obtained by
quenching in ice-water
a: 5# samples, 450°C; b: 8# samples, 430°C

些衍射峰都是重叠在宽的弥散峰上。尖锐的衍射峰是由尺寸至少为埃级的三维有序区域产生的。宽而弥散的衍射峰则是聚合物中的无序区域产生。由于聚合物中刚性基团存在,有利于分子有规律排列及保持有序结构;又有柔性的弯曲结构,有利于链运动,使分子链易扩散而进入有序结构,其衍射强度则随间位结构含量而异,例如 8# 样,间位结构比 5# 样大,故 8# 样 X-射线衍射强度明显减弱,与上述分析结果相一致。

将上述聚合物样品加热至液晶态,然后使其在冰水中骤冷淬火,冻结成液晶玻璃态,测得的 WAXS 曲线如图 2 所示。图中可以看到,在 2θ 约为 20° 附近均存在一个衍射峰,峰的强度有明显增加的趋势,这说明分子链自发取向导致某些晶面反射强度增加,促使另一些晶面的反射强度降低。5# 和 8# 样相比较,8# 样含有更多的 IPA 成分,在液晶态的 X-射线衍射没有明显的尖锐峰,只有一个“钝峰”的连续强度分布曲线。这与相应的原始样品的 WAXS 曲线是一致的。衍射峰的强弱在一定程度上反映了不同样品的分子在液晶态的有序排列的程度。衍射峰的存在则符合一般向列型液晶高分子特征。

表 2 给出结晶度的变化结果。由表可知,在可比 IPA 配比下,共聚物结晶度随热处理温度提高而增大,如 5# 样,其结晶度由 45.2% (室温) 增到 47.8% (240°C),这是由于样

品热处理后,使其有序程度增加,结晶较完善。随 IPA 含量增加,分子链中间位结构较多,使液晶基元在运动中空间阻碍较大,自由度小,较难以适当的构象状态进入晶格位置,其结果是结晶缺陷较大,导致结晶度下降,如表 2 中 8* 样。值得指出的是,结晶度与处理温度的关系二者都有一峰值(240℃ 附近),进一步提高处理温度到 280℃,它们的结晶度有下降趋势,这与高温下进一步缩聚反应或支化有关^[4]。要找出其普遍规律性,尚需进一步开展大量而细致的研究工作。

Tab. 2 Crystallinity of copolyester

No.	Crystallinity			
	20(°C)	200(°C)	240(°C)	280(°C)
5	45.2	47.0	47.8	46.0
8	8.0	14.0	18.0	9.0

为进一步观察共聚酯熔体分子链的取向行为,曾测共聚酯熔体取向膜骤冷试样的取向度。结果表明,无论结晶性大的(如 5* 试样)或结晶性小的(如 8* 试样),它们的取向度都在 81% 以上。可定性的说明,共聚酯在液晶状态下确有较高的有序度,显示出向列液晶相织构的特性。与 X-射线衍射结果相符。

3. 共聚酯的液晶性

在热台偏光显微镜下对共聚酯的介晶行为进行观察,得到一组相态转变过程的系列图象,如图 3(a-f) 所示。可以观察到不同条件下液晶的双折射纹理。室温将样品置于正交偏光显微镜下,等速升温,当达到聚合物熔融温度时视场变亮,并显示出多锥形织构[见图 3(a)]。图 3(b) 是聚合物样品继续升温至清亮点前拍摄的,可见明亮的熔体流动,并显示出向列特征的 threaded-schiliren (交叉黑丝线状)织态。对熔体作用一切应力后,可以看到剪切后的熔体形成了条纹状结构[图 3(c)],即在垂直于应力方向上出现明暗相间的双折射纹理。此纹理结构随熔体流动而改变干涉颜色,说明光轴方向在空间连续变化,显示了共聚酯熔体是有序流体。快速冷却,聚合物熔体形成的有序结构得以保留。当升温至清亮点(T_i)时,各向异性熔体变成了透明的各向同性熔体,出现暗场。各向同性熔体受到剪切应力后不产生条纹结构。继续升温至样品焦化,仍保留部分双折射纹理区域。

为了进一步了解共聚酯中相结构与相变关系曾将上述样品进行电镜(TEM、SEM)观察。图 3(d-f) 给出共聚酯液晶相的电镜照片。可见到熔体中呈长棒状结构形态[图 3(d)],它们的长度不等,一般在几千 10^{-10}m 以上,长棒状物是由许多短棒状物联结而成。仔细观察,短棒状结构系由有序的棒状分子,因受范德华力的作用,几个或几十个有序排列集聚形成有序微区。每一微区中的棒状分子长轴基本上平行,而各微区并不在统一的主方向上排列,显示出向列液晶相中分子二维空间排列的特点。每一微区中棒形分子链可以由一个区域伸展到另一有序区。各微区由穿越不同区域的棒形分子链串联起来,使微区间保持联系,以影响材料性能。试样断面经 TEM 观察表明,各微区边界并不平整,是由参差不齐的,较松散的分子链束组成[图 3(f)]。图 2(g) 为熔体流动时“冻结”

的 SEM 图象,可见熔体流动时,微区结构发生相互错动,说明微区是作为一个运动单元起作用^[9]。作为取向分子的集合体微区,极易在很低的应力下取向,形成微纤化结构 [图 3(g, f)]。这对于液晶态纺丝是非常有利的。

SALS Hv 的形态表明,液晶态的图象中心处为散射圆环,周围有规则的明暗相间的弥散射花样,参看图 4(a),说明向列型液晶态被冻结,分子链段形态保持在原流动时的排列。施以应力呈二叶瓣形,表明分子链按形变方向趋于有序 [图 4(b)]。

由于刚性分子有较长的松弛时间,在熔体冷却时这种结构易被固定下来,形成微纤化结构,因而会有明显的自增强效应。这种有自增强特征的聚合物材料性能优于通用的玻

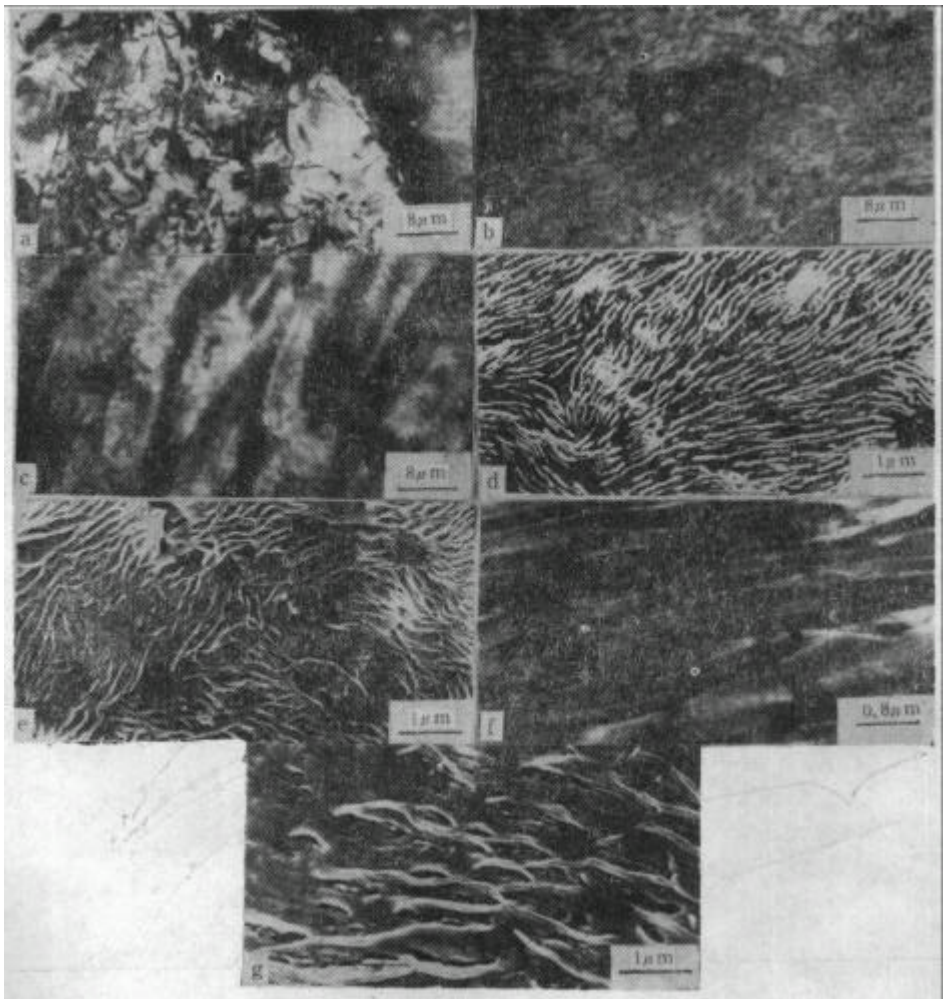


Fig. 3 Photomicrograph of nematic phase from Copolyester

a. Focal conic texture at 350°C of 2* samples (Crossed polarizers); b. Nematic texture at 380°C of 2* samples (Crossed polarizers); c. Schlieren texture of 2* samples film quenched from 390°C melt (Crossed polarizers); d. Rod-like texture from nematic state viewed under SEM, e. Melt flow of LCP viewed under SEM, f. Rod-like texture in section of 2* samples viewed under TEM; g. Scanning electron micrograph

玻璃纤维增强材料。

4. 共聚酯的热行为

图 5 是共聚酯的 DSC 谱, 对于 5# 试样图中出现三个相变峰, 分别位于 143、431、456℃, 表明升温过程中经历了三次相转变: 晶体-晶体转变(局部规整转变); 晶体-向列相转变; 向列相-各向同性相转变, 这与 Field 等人所得结果相符。对于含弯折成分的 8# 样其 DSC 谱变得不具一般液晶特征, 而具半晶高聚物特点, 转变峰不易检测, 只在 350℃ 附近呈现熔融吸热峰。只有借助热台偏光显微镜来鉴别。

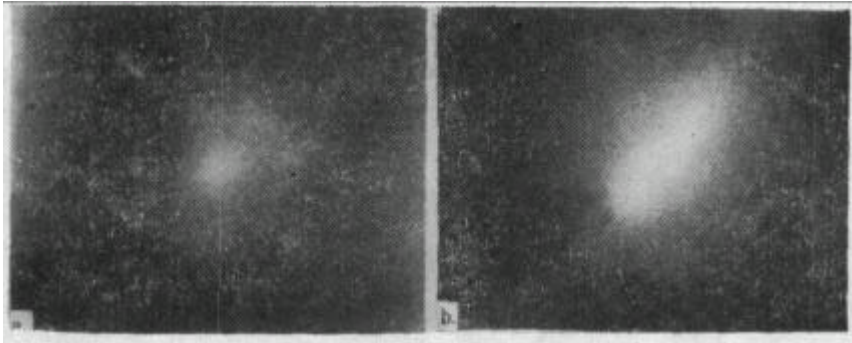


Fig. 4 Hv Small-angle light-scattering patterns of the liquid crystalline melt
a. melt b. Oriented film

聚合物在氮气保护下, 经一次加热出现典型晶态高聚物的放热。未经热处理的聚合物原始粒料, 当经过一次加热熔融后, 高分子链进行结构重排, 从而冷却时排列在比加热前较为完善的晶态结构, 因而聚合物的分子有序程度提高了, 故在第二次加热时, 结晶峰明显, 这与 X-射线测定结果相符。

聚合物的热重分析表明, 所合成的共聚酯具有较好的耐热稳定性。热分解温度几乎

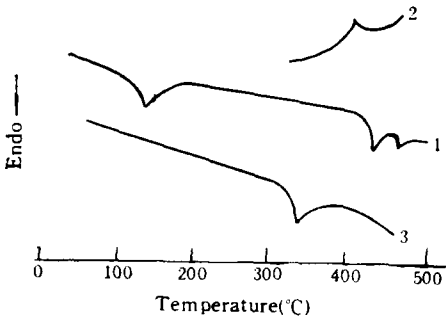


Fig. 5 DSC thermograms of LCP (Heating rate, 20°C/min, Cooling rate 10°C/min)
Curve 1: 5# samples; Curve 2: 5# Samples 240°C, 1 h, Curve 3: 8# samples

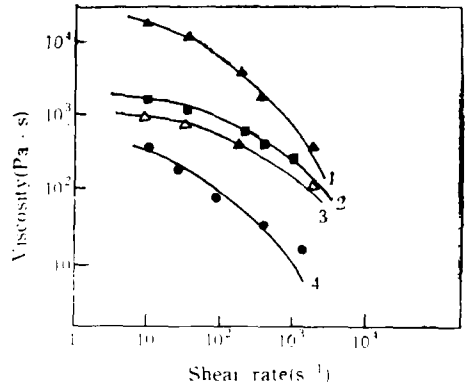


Fig. 6 Relationship between viscosity and shear rate of copolyester Temperature:
(1) 320°C; (2)(3) 340°C; (4) 410°C curve
▲ 5# Samples; ■ 3# Samples;
△ 5# Samples; ● 5# Samples

都在 480℃ 左右, 见表 1。在原料配比中, 随 IPA 含量提高, 由于破坏了大分子链节的对称性, 导致热分解温度下降。比较表 1 中 5# 样和 8# 样的测定结果。由此可以推测, 欲制得高分解温度的液晶聚合物, 分子链中不应引入过多的间位结构。

5. 流变行为

为了考察共聚酯的分子运动与形变的关系, 作了不同温度下与表观粘度的切变速度依赖性, 示于图 6。可从看出, 在较低的剪切速率下, 粘度就开始急剧下降。这是因为随着剪切速率增大出现了有序性区域结构, 降低了分子间的摩擦力, 从而使粘度降低。这种剪切致稀的流变特性, 对纺丝和注射成型提供了有利条件。因为只需较小的剪切力就能使聚合物分子很好地取向, 从而提高力学性能。

致谢 DSC, X-射线衍射、流变性能分别由本院差热组、X-光组、物性测试组协助; SEM 拍摄照片由成都科分院蔡卫东同志协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Calundann, G. W., Celanese Corp., *U. S. Pat.*, 1978, 4, 083, 829
- [2] *U. S. Pat.*, 4, 503, 005
- [3] *EP. Pat.*, 92, 843
- [4] *EP. Pat., Appl.*, 133, 024
- [5] Stuart Wood, a., *Modern Plastics*, 1985, 4, 78
- [6] Blackwell, J., Cheng, H. M., Biswas, A., *Macromolecules*, 1988, 21, 39—45
- [7] Warren, B. E., *Phys. Rev.*, 1941, 59, 693
- [8] Berg S., Krone V., Ringsdorf H., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, 7, 381—338
- [9] Sackman, E., "Application of liquid crystal", Springer Verlag, New York, 1975, 32
- [10] Field, N. D., Baldwin, R., Layton, R., Frayer, P., Scardiglia, *Macromolecules*, 1988, 21, 2155—2160

A STUDY ON THE STRUCTURE AND LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF WHOLLY AROMATIC COPOLYESTERS

LIANG Shuxiang, YU Qiru, FAN Daixi,
WANG Lisha, CAI Yong, SHAN Youlan

(Chengdu Silicons Research Center, Ministry of Chemical Industry, Chengdu, Post code: 610041)

ABSTRACT

Wholly aromatic polyesters with different composition in main chain have been investigated by several methods such as hot-stage polarized light microscopy, X-ray diffraction, small angle laser scattering techniques, DSG, etc. The results showed that the melted copolyesters exhibit good liquid crystallinity in some range of the copolyester compositions. This report is focus on the relations of molecular composition-transitions-liquid crystallinity and morphologic features of mesophase.

Key words Thermotropic liquid crystal polymers, Phase transition, Nematic