

热致液晶共聚酯多相结构的研究

中山大学材料科学研究所 马洪涛 许家瑞 麦堪成 曾汉民

用差示扫描量热 (DSC), 广角 X 射线衍射 (WAXD) 和偏光显微镜 (PLM) 等方法对 PHB80/PET 热致液晶共聚酯的凝聚态结构进行了研究。结果表明, 这种共聚酯的分子链序列分布并不是无规的, 并具有 PHB 富集相和 PET 富集相的多相性质, 在这些富集相区内分别存在着由 PET 和 PHB 组分所形成的晶态结构。此外, 在共聚酯中还存在着由较长 PHB 均聚序列所形成的不溶性晶态结构, 对这种不溶性微晶产生的原因进行了分析。

Study on the Structure of Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester

Ma Hongtao Xu Jiarui Mai Kancheng Zeng Hanmin

(Materials Science Institute, Zhongshan University)

The structure of a thermotropic liquid crystalline copolyester based on PHB and PET was investigated by Differential Scanning Calorimetry, Wide Angles X-ray Diffraction, and Polarizing Light Microscopy. The results show that the copolyester is not uniform in its molecular chain, and is comprised of PHB-rich PET-rich microdomains. It is also observed that both PET and PHB composition can form microcrystals in their microdomains respectively. It is also found that long PHB blocks formed an other insoluble crystallite, the reason for the formation of the crystallite has been discussed.

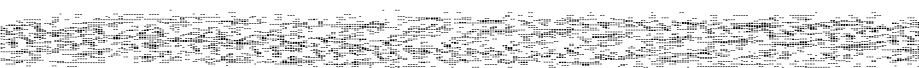
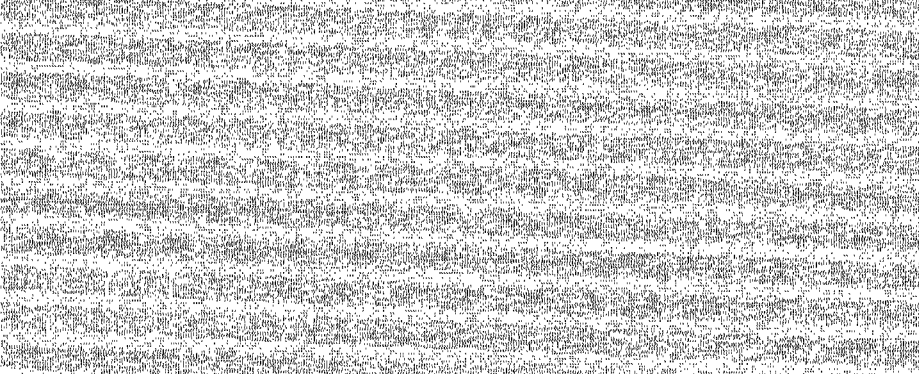
前 言

主链形热致液晶高分子 (LCP) 不仅是综合性能优良的高分子材料, 而且由于其独特的、介于三维有序晶态和各向同性液体之间的结构形态, 对于聚合物凝聚态结构的研究也十分重要, 从现有研究报道看, 热致性液晶高分子通常是由两种或两种以上不同的单体聚合而成, 其中最常见的是以对羟基苯甲酸 (PHB) 为主要介晶基元所形成的液晶共聚酯, 如目前已商品化及研究报道较多的 Vectra, Xydar 及 X-7G 系列都含有这一链结构单元。Blackwell, Windle, Cheng^[1~3] 等对 Vectra, Xydar 等进行了研究, 认为这些液晶共聚酯的分子链的分布是无规的, 但从 X 射线衍射图上的赤道和层线间存在着布拉格极值说明这些体系中存在三维有序结构。为此, Biswas^[4], Windle^[5] 分别提出了 PCL (Para Crystal Lattice) 和 NPL (Non Periodic Lattice) 模型来解释这种三维有序结构的形成机理。

由 PHB 和 PET 形成的 PHB/PET 液晶共聚酯系列的链序列结构较为复杂, 报道结果也各不相同。Jackson 和 Kuhfuss^[6] 等用 nmr 对 PHB60/PET 进行了表征, 认为其序列分布无规。而 Lenz 和 Frichinger^[7] 则报道了熔融过程发生的酯交换可以导致共聚酯的均聚嵌段序列。Wunderlich^[8] 通过光学显微镜的观察和 DSC 数据的分析认为该共聚酯存在着 PHB 富集相和 PET 富集相的两相结构。但对于含有较高 PHB 组份的 PHB80/PET 的研究, 尤其是对其热行为及结构的研究的报道很少。Blackwell^[9] 根据 PHB80/PET 的 X 射线衍射图谱分析认为, 这种共聚酯存在着两相结构, 而且 PHB 富集相形成了与纯 PHB 均聚物相近的结晶结构, 但对 PET 组分的结构形态, 及共聚酯的各种结构转变尤其是固相→液晶相的转变未做出说明。

在前面的工作中, 我们对该液晶共聚酯与聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 所形成的共混体系进行了研究^[10], 发现 LCP 对 PET 的结晶行为具有强烈的影响, 这种影响不仅与 LCP 的含量有关, 更主要取决于 LCP 的结构形态, 因此, 对 LCP 的凝聚态结构进行深入的表征, 对进一步研究 LCP 对结晶聚合物的结构影响也有着十分

国家“863”新材料领域青年基金和国家教委博士点专项基金资助课题



图, 在 $d=5.15\text{ \AA}$ 、 3.5 \AA 及 3.2 \AA (2θ 分别为 17.2 、 25.1 、 27.8) 处均出现了与纯 PET 几乎相同的衍射峰。并且当退火温度高于 260 C 时, 亦即当温度高于 T_m 时, 这些衍射峰再次消失, 这一结果证明, 共聚酯中确实存在着富 PET 相的结晶, 这些微晶的熔融过程对应了 DSC 曲线上发生在较低温区的转变过程。

Blackwell^[9]在对未经退火的 PHB80/PET 的 X 射线纤维衍射测试中没有观察到与 PET 结晶相应的衍射峰, 并认为这是 PET 组份的含量较低的原因。这可能是由于 PET 微晶含量较少, 其衍射峰强度太弱而被背景所覆盖而观察不到。在一定温度下的退火有利于 PET 结晶的生长, 从而使 WAXD 上的对应衍射峰的强度增加。

2. T_m 转变所对应的结构变化

图 4 是 LCP 在 $290\sim 380\text{ C}$ 不同温度熔融 10min 后在液氮中淬火样品的 WAXD 图谱, 随熔融温度的增加, 各衍射峰峰强逐渐减弱, 但当温度高于 330 C 后, $d=4.5$ 及 3.3 \AA (2θ 分别为 19.6 、 26.7) 处的衍射峰峰强几乎保持不变, 而 $d=4.7\text{ \AA}$ ($2\theta=18.7$) 处的衍射峰在温度高于 350 C 消失。由于试样是在 $300\sim 380\text{ C}$ 的温度范围内熔融, 样品中的 PET 微晶应已全部熔融 (可通过图 3 的实验结果得以证明), 而且由于 PET 与 PHB 结构单元的尺寸相差较大, 两者难以形成共晶, 故可以认为在该温度区间熔融后淬火样品衍射峰均应由 PHB 组分所形成的有序结构所致。

对 PHB 均聚物 PPHB 的晶态结构已有较多的研究报道, 最初, 根据电子衍射图的分析, 认为^[11]PPHB 的晶态结构是由尺寸分别为 $a=7.62\text{ \AA}$, $b=5.70\text{ \AA}$ 和 c

$=12.56\text{ \AA}$ 的斜方晶胞 (orthorhombic unit cell) 所组成的。晶胞含有两条沿纤维轴向的 2_1 螺旋型分子链。后来, 又发现在 PPHB 中, 尤其是低聚合度的 PPHB 中, 存在着另一种改进型的斜方结构^[12]。Blackwell^[9]根据 X 射线衍射的结果提出了尺寸为 $a=9.2\text{ \AA}$, $b=5.3\text{ \AA}$ 和 $c=12.4\text{ \AA}$ 的斜方晶胞结构, 这种晶态结构所对应的层间距分别为 $d_{200}=4.6\text{ \AA}$, $d_{020}=2.65\text{ \AA}$ 和 $d_{211}=3.3\text{ \AA}$ 。表 1 列出了本文所研究的液晶共聚酯和文献 [13] 所报道的 PHB 均聚物 X 射线衍射图上的各个层间距 d 及相对强度。可以发现, 在 $d=4.5$, 3.3 及 2.6 \AA 处的衍射峰均与 PHB 均聚物的面间距 d 的对应值十分相近, 说明共聚酯中所形成的 PHB 均聚物的晶体比较相似, 但 $d=4.7\text{ \AA}$ 处的衍射峰在 PPHB 中并未出现, 说明两者的结构还不完全相同。我们认为这种有序结构可能是由于邻近的 PET 链段的存在而形成的较不完善的 PHB 微晶, 但要确定其结构参数, 还需要再作进一步的测试分析。

表 1 80mol% PHB 和纯 PHB^[13]
各层间距 d 及相对强度

纯 PHB		80mol% PHB	
d	相对强度	d	相对强度
4.50	vs	4.53	vs
3.31	w	3.30	m
2.66	m	2.66	w
2.51	w	2.50	w
2.27	m	2.23	w

vs-very strong, m-mediate, w-weak

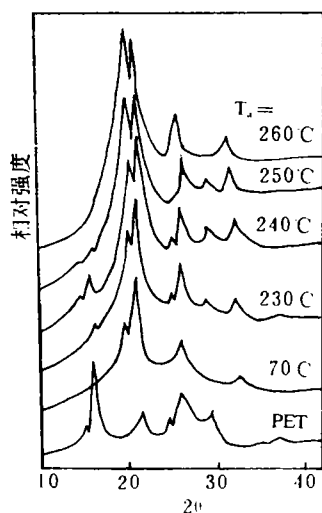


图 3 PET/PHB 共聚酯在不同温度下退火 30min 后的 WAXD 曲线

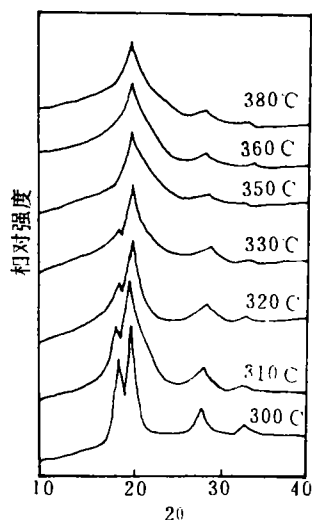


图 4 PET/PHB 共聚酯不同温度熔融 10min 后淬火的 WAXD 曲线

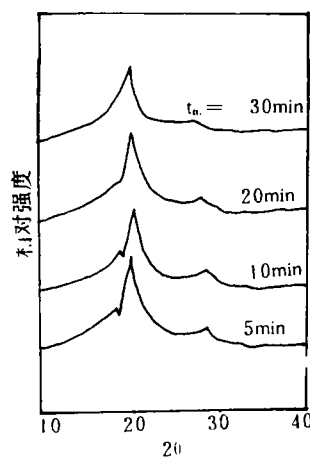


图 5 PET/PHB 共聚酯在 330 C 熔融不同时间后的 WAXD 曲线

向列液晶相态是一种空间一维有序结构,理论上在 WAXD 图谱上并不能产生尖锐的衍射峰。图 4 中高于液晶相转变温度后仍然在 $d=4.5, 3.3, 2.6 \text{ \AA}$ 处保留明显的尖锐衍射峰,且这些峰的位置与 PPHB 的完全相同,说明在发生液晶相转变后,试样中仍然存在未熔融的 PPHB 晶态结构,我们认为这种不熔的 PHB 微晶可能是由共聚酯中较长的 PHB 均聚序列所形成,而较长 PHB 均聚序列的产生可能是以下原因造成的:即聚酯合成过程中聚合反应的不均匀性或试样制备过程中可能发生的酯交换反应。

已有文献报道^[7]熔融过程中的酯交换反应可以促进 PHB 均聚序列形成,如果这种不熔性 PPHB 微晶的产生与熔融过程中的酯交换可能形成的较长 PHB 均聚序列有关,那么延长熔融时间或提高熔融温度,均可促进酯交换反应的进行,从而有利于 PHB 有序结构的发展,较多 PHB 晶体的形成在 WAXD 图谱上应有相应的衍射峰强度的变化。图 5 是 LCP 在 330℃ 熔融不同时间后 WAXD 图谱,发现随熔融时间的增加各衍射峰强度几乎没有变化,这与图 4 中熔融温度的改变对共聚酯的 WAXD 衍射峰强没有影响的结果是一致的,说明酯交换反应并非产生不熔性 PHB 微晶的主要原因,而在 PHB/PET 液晶共聚酯的合成过程中对羟基甲酸在 250~280℃ 可迅速均聚^[13],从而使共聚酯合成过程中,尤其在 PHB 摩尔比较高的共聚反应中,可产生较长的

PHB 均聚嵌段,甚至出现少量的 PHB 均聚物,而 PHB 均聚物是一种不能熔融的结晶聚合物,故可以认为合成过程中聚合反应的不均匀性是产生较长 PHB 均聚嵌段的主要原因。

参考文献

1. S. K. Hong et al., J. Polymer, 1989, 30, 225
2. S. Hanna et al., Polymer, 1988, 29, 207
3. S. Z. D. Cheng, Macromolecules, 1988, 21, 2475
4. A. Biswas et al., Macromolecules, 1988, 21, 3146
5. A. H. Windle et al., Faraday Discuss., Chem. Soc., 1985, 79, 55
6. W. J. Jackson et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976, 14, 2043
7. R. W. Lenz et al., Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym., 1979, 20, 114
8. J. Menczel et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980, 18, 1433
9. J. Blackwell et al., Macromolecules, 1983, 16, 1418
10. 马洪涛等, 高分子学报, 待发表
11. G. Geiss et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984, 23, 433
12. G. Leiser et al., Polym. Phys. Ed. 1983, 21, 1611
13. A. E. Zachariades et al., J. Appl. Polym. Sci., 1982, 27, 2009

* * * * *

生产航空航天陶瓷发动机零件的新方法

美国材料科学家研究出一种生产航空航天陶瓷发动机零件的新方法,用这种方法可以制造出便宜的能经受很高温度和压力的陶瓷发动机零件。其关键是借助微波加热和烘烤陶瓷。

新的陶瓷生产法是美国伊利诺州埃文斯顿西北大学的林恩·约翰逊(Lynn Johnson)领导的一个科研小组发明的,他们用微波克服了在另一种比较新的陶瓷生产技术中存在的严重缺点。例如,法国的幻影喷气式发动机的推力导向板曾用比较先进的化学蒸汽渗透法生产。该方法尽管有许多优点,但很不经济,制造一个零件所花费的时间很长,且不容易生产出致密度均匀的零件来。比如一个 1cm 厚的零件用化学蒸汽渗透法制造,必须加热到约 1000℃,并保持两个月,而林恩·约翰逊的方法只需不到一天时间。用化学蒸汽渗透法制造陶瓷时,首先要用陶瓷纤维(通常是用碳化硅纤维)制成和零件最终形状类似的预制件,这种纤维预制件中充满了空隙。然后把预制件放在一个加热炉中,炉中充满了蒸发的陶瓷烟雾(通常是由碳化硅蒸发而成)。当纤维预制放入炉内后,陶瓷烟雾就凝固在预制件的空隙内,填满空隙而

使纤维预制件变成致密的实体零件。因此,这种工艺所花的时间很长,而且零件的致密度一般不太均匀,因为大多数陶瓷烟雾被沉积在靠近零件外附近的空隙中,零件中央相对而言是空心的。这种致密度不均匀零件的强度和可靠性就较差。林恩·约翰逊为了克服这种缺点,将普通的加热炉改成为微波加热炉。在微波炉中,预备件加热到 1000℃,可以得到从里到外均匀一致的温度,从而能使陶瓷烟雾更均匀一致地沉积在预制件的所有空隙中,最终填满预制件中的所有空隙,使零件更加致密。用微波加热,可以生产更厚、强度更高的陶瓷零件。林恩·约翰逊研究出的这一加热工艺目前仍然在继续深入地研究和改进。迄今为止,他们只用 $\phi 16 \times 10 \text{ mm}$ 的小圆柱形陶瓷纤维预制件进行试验。

用林恩·约翰逊的陶瓷生产方法制成的陶瓷零件,比一般的陶瓷强度高得多且性能可靠,因为纤维预制件骨架就象钢筋混凝土中的钢筋一样,可以防止陶瓷零件产生灾难性的脆性破坏。这对航空航天或汽车发动机零件具有重要意义。

(刘先曙)