



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

---

# 聚芳酯纤维

Polyarylate Fiber

---

何勇 夏于旻 魏朋 王依民 编著



国防工业出版社  
National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

---

# 聚芳酯纤维

何勇 夏于旻 魏朋 王依民 编著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

聚芳酯是一种通过酯键连接芳环而成、一般具有热致液晶特性的特种高分子。在聚芳酯熔融纺丝过程中,其高分子链高度取向,从而赋予聚芳酯纤维高耐热、高强度、高模量、低吸水等优异特性。作为一种高性能纤维,聚芳酯纤维已广泛应用于航空航天、产业资材等领域,具有重大的军事和工业价值。本书以多年来东华大学在该领域的研究工作为基础,结合国内外大量其他专家的研究成果,着重介绍了聚芳酯的基本特征、化学结构及聚合方法、流变性能、材料开发以及其研究的最新动向等,在对聚芳酯的基本知识做了详尽阐述的同时,也基本反映了国内外在该领域的科研前沿、热点和技术发展水平。

本书可供从事高性能纤维或液晶高分子研究和生产的科技人员参考,也可作为大专院校高分子材料等专业师生的教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

聚芳酯纤维/何勇等编著. —北京:国防工业出版社,2017.5

(高性能纤维技术丛书)

ISBN 978-7-118-11087-6

I. ①聚… II. ①何… III. ①聚芳酯—聚酯纤维—研究 IV. ①TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 059473 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 710×1000 1/16 印张 15 $\frac{1}{4}$  字数 300 千字

2017 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 78.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

---

# 高性能纤维技术丛书

---

## 编审委员会

---

### 指导委员会

名誉主任 师昌绪  
副主任 杜善义 季国标  
委员 孙晋良 郁铭芳 蒋士成  
姚 穆 俞建勇

### 编辑委员会

主任 俞建勇  
副主任 徐 坚 岳清瑞 端小平 王玉萍  
委员 (按姓氏笔画排序)  
马千里 冯志海 李书乡 杨永岗  
肖永栋 周 宏(执行委员) 徐樾华  
谈昆仑 蒋志君 谢富原 廖寄乔  
秘 书 黄献聪 李常胜

---

# 序

---

## Foreword

---

从2000年起,我开始关注和推动碳纤维国产化研究工作。究其原因,高性能碳纤维对于国防和经济建设必不可缺,且其基础研究、工程建设、工艺控制和质量管理等过程所涉及的科学技术、工程研究与应用开发难度非常大。当时,我国高性能碳纤维久攻不破,令人担忧,碳纤维国产化研究工作迫在眉睫。作为材料工作者,我认为我有责任来抓一下。

国家从20世纪70年代中期就开始支持碳纤维国产化技术研发,投入了大量的资源,但效果并不明显,以至于科技界对能否实现碳纤维国产化形成了一些悲观情绪。我意识到,要发展好中国的碳纤维技术,必须首先克服这些悲观情绪。于是,我请老三委(原国家科学技术委员会、原国家计划委员会、原国家国防科学技术工业委员会)的同志们共同研讨碳纤维国产化工作的经验教训和发展设想,并以此为基础,请中国科学院化学所徐坚副所长、北京化工大学徐樾华教授和国家新材料产业战略咨询委员会李克建副秘书长等同志,提出了重启碳纤维国产化技术研究的具体设想。2000年,我向当时的国家领导人建议要加强碳纤维国产化工作,中央前后两任总书记均对此予以高度重视。由此,开启了碳纤维国产化技术研究的一个新阶段。

此后,国家发改委、科技部、国防科工局和解放军总装备部等相关部门相继立项支持国产碳纤维研发。伴随着改革开放后我国经济腾飞带来的科技实力的积累,到“十一五”初期,我国碳纤维技术和产业取得突破性进展。一批有情怀、有闯劲的企业家加入到这支队伍中来,他们不断投入巨资开展碳纤维工程技术的产业化研究,成为国产碳纤维产业建设的主力军;来自大专院校、科研院所的众多科研人员,不仅在实验室中专心研究相关基础科学问题,更乐于将所获得的研究成果转化为工程技术应用。正是在国家、企业和科技人员的共同努力下,历经近十五年的奋斗,碳纤维国产化技术研究取得了令人瞩目的成就。其标志:一是我国先进武器用T300碳纤维已经实现了国产化;二是我国碳纤维技术研究已经向最高端产品技术方向迈进并取得关键性突破;三是国产碳纤维的产业化制备与应用基础已初具规模;四是形成了多个知识基础坚实、视野开阔、分工协作、拼搏进取的“产学研用”一体化科研团队。因此,可以说,我国的碳纤维工程

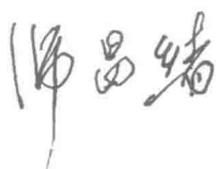
技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

同一时期,由于有着与碳纤维国产化取得突破相同的背景与缘由,芳纶、芳杂环纤维、高强高模聚乙烯纤维、聚酰亚胺纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等高性能纤维的国产化工程技术和产业化建设均取得了突破,不仅满足了国防军工急需,而且在民用市场上开始占有一席之地,令人十分欣慰。

在国产高性能纤维基础科学研究、工程技术开发、产业化建设和推广应用等实践活动取得阶段性成就的时候,学者专家们总结他们所积累的研究成果、著书立说、共享知识、教诲后人,这是对我国高性能纤维国产化工作做出的又一项贡献,对此,我非常支持!

感谢国防工业出版社的领导和本套丛书的编辑,正是他们对国产高性能纤维技术的高度关心和对总结我国该领域发展历程中经验教训的执着热忱,才使得丛书的编著能够得到国内本领域最知名学者专家们的支持,才使得他们能从百忙之中静下心来总结著述,才使得全体参与人员和出版社有信心去争取国家出版基金的资助。

最后,我期望我国高性能纤维领域的全体同志们,能够更加努力地去攻克科学技术、工程建设和实际应用中的一个一个难关,不断地总结经验、汲取教训,不断地取得突破、积累知识,不断地提高性能、扩大应用,使国产高性能纤维达到世界先进水平。我坚信中国的高性能纤维技术一定能在世界强手的行列中占有一席之地。



2014年6月8日于北京

---

师昌绪先生因病于2014年11月10日逝世。师先生生前对本丛书的立项给予了极大支持,并欣然做此序。时隔三年,丛书的陆续出版也是对先生的最好纪念和感谢。——编者注

---

# 前言

---

## Preface

---

聚芳酯是一种通过酯键连接芳环而成的高分子。其分子结构与传统无规线团或者交联网络结构有所不同,是由刚性的棒状分子单元链接而成,因而在加热过程中可形成液晶。当其从液晶态冷却至固态时,分子链的高度取向排列会被保留下来,形成特有的高度取向结构。正因如此,聚芳酯制品的尺寸稳定性良好,耐高温性能远超一般的工程塑料,强度不亚于金属,被誉为“超级工程塑料”。更为重要的是聚芳酯可以熔融纺丝。熔融液晶态的聚芳酯具有一定的取向度,当其流经喷丝孔时,即使在很低的剪切速率下也可以获得较高的取向,在不进行后拉伸情况下也能达到一般柔性链高分子经过后拉伸后才有的分子取向度,表现出非常突出的高强度、高模量特性。

从20世纪60年开始,全球众多公司纷纷展开对聚芳酯液晶的研究。1972年卡宝蓝顿(Carborundum)公司开发的对-羟基苯甲酸、对苯二甲酸、4,4'-二羟基联苯(对联苯二酚)全对位芳香族共聚物 Ekkcel<sup>®</sup> I-2000,1976年伊士曼柯达公司开发的聚对苯二甲酸乙二醇/对羟基苯甲酸半芳香族共聚酯液晶 X7G<sup>®</sup>,以及1985年塞拉尼斯公司推出的全芳香族聚酯液晶 Vectra<sup>®</sup>是聚芳酯液晶高分子发展中重要的里程碑。到80年代后期,多种聚芳酯纷纷实现商品化,ICI、杜邦、东洋纺、住友化学、东丽等公司都相继推出了自己的聚芳酯液晶产品。

Vectran<sup>®</sup>系列纤维是由 Vectra<sup>®</sup>树脂经过熔融纺丝和热处理后所形成的高强度聚芳酯液晶纤维,是世界上第一个商品化的热致液晶高分子纤维产品。1986年,日本可乐丽公司从塞拉尼斯引进技术,并于1990年初在日本西条首次实现了 Vectran<sup>®</sup>纤维的商品化生产。Vectran<sup>®</sup>纤维具有高强度、耐高温、低吸水性、高耐磨损性等特征,经过20多年的发展,已经广泛应用于:产业资材,如绳索、网类、渔网等;包层材料,如抗拉构件等;挂网;防护用品,如手套、鞋类等;航空航天材料,如NASA的火星探测车的着陆用气囊等。

至于国内,20世纪后期,北京大学、清华大学、复旦大学、四川大学、东华大学等高校和一些科研院所也开始了对聚芳酯液晶的研究,并有相当多研究论文和报道,但基本局限于实验室制备等基础研究。21世纪初,上海科谷化工与复旦大学联手,开发了牌号为 KG300 的液晶产品。2007年,上海普利特收购上海

科谷化工,并把其液晶产品纳入旗下。但现阶段其液晶树脂还未形成大规模的生产能力。聚芳酯液晶及其纤维的国产化还需要跨越式发展。本书编者所在课题组近十年来一直在聚芳酯液晶的合成和纺丝方面展开研究,也取得了一些成绩。本书在尽量吸收近年来国内外本领域技术精华的基础上,结合我们多年来的研究工作,着重介绍了聚芳酯的种类、聚合、结构性能和纺丝等方面的基础知识与最新进展。本书由东华大学材料科学与工程学院、民用航空复合材料协同创新中心和纤维材料改性国家重点实验室的何勇、夏于旻、王依民、王燕萍,以及中原工学院纺织学院魏朋等人撰写。本书第1章由何勇撰写,第2章由魏朋撰写,第3章由夏于旻撰写,第4章由王依民和王燕萍撰写,第5章由王江伟、李宗昊和王燕萍撰写。本书中很多内容来自于我们课题组研究生,特别是庄圆圆、许华君、朱卫彪、甘海啸和于艳婷同学的研究成果,特此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

作者

2015年11月

---

# 目录

---

## Contents

---

第1章 绪论 .....	001
1.1 引言 .....	001
1.2 聚芳酯的基本特性 .....	005
1.3 全球聚芳酯材料的发展概况 .....	007
1.3.1 聚芳酯的发展情况 .....	007
1.3.2 聚芳酯纤维的发展情况 .....	008
1.3.3 全球聚芳酯基本原料的发展情况 .....	010
1.4 我国聚芳酯液晶工业发展状况 .....	016
参考文献 .....	016
第2章 聚芳酯化学结构及其聚合方法 .....	020
2.1 液晶相的形成条件 .....	020
2.2 热致液晶聚芳酯的分子结构与熔点的关系 .....	021
2.2.1 取代基对热致液晶聚芳酯熔点的影响 .....	022
2.2.2 非线性单体对热致液晶聚芳酯熔点的影响 .....	024
2.2.3 柔性链对热致液晶聚芳酯的影响 .....	027
2.3 制备聚芳酯的原料单体 .....	028
2.4 热致液晶聚芳酯的制备方法 .....	031
2.4.1 熔融酯交换聚合 .....	032
2.4.2 溶液聚合 .....	037
2.4.3 热致液晶聚芳酯的表征 .....	042
2.5 聚合反应的影响因素 .....	049
2.5.1 单体的活性及配比 .....	049
2.5.2 温度对反应速率的影响 .....	050
2.5.3 催化剂对反应速率的影响 .....	052
2.5.4 真空对聚合反应的影响 .....	059

2.6	聚芳酯结构与性能之间的关系 .....	059
2.6.1	取代基的影响 .....	059
2.6.2	非线性单体的影响 .....	061
2.6.3	柔性基元的影响 .....	063
2.7	固相聚合对热致液晶聚芳酯性能的影响 .....	065
2.7.1	固相聚合对聚芳酯分子结构的影响 .....	069
2.7.2	固相聚合对聚芳酯结晶性能的影响 .....	069
2.7.3	固相聚合对聚芳酯分子量的影响 .....	072
2.7.4	固相聚合对聚芳酯熔点的影响 .....	074
2.7.5	固相聚合对聚芳酯熔融指数的影响 .....	075
2.7.6	固相聚合对聚芳酯力学性能的影响 .....	075
2.7.7	固相聚合对聚芳酯非牛顿指数的影响 .....	076
	参考文献 .....	077
<b>第3章</b>	<b>聚芳酯结构与性质 .....</b>	<b>083</b>
3.1	聚芳酯的流变特性 .....	083
3.1.1	稳态流变 .....	084
3.1.2	动态流变 .....	090
3.1.3	PET/HBA 共聚酯的流变性质 .....	094
3.2	聚芳酯的结晶特性 .....	098
3.2.1	Vectra® A 系列聚芳酯 .....	098
3.2.2	Vectra® B 系列聚芳酯 .....	103
3.3	聚芳酯的热稳定性和热降解 .....	107
3.3.1	聚芳酯的热降解机理 .....	108
3.3.2	聚芳酯的热降解动力学 .....	117
	参考文献 .....	122
<b>第4章</b>	<b>聚芳酯材料 .....</b>	<b>126</b>
4.1	概述 .....	126
4.2	聚芳酯纤维 .....	141
4.2.1	纤维成形基础 .....	142
4.2.2	液晶高分子的纺丝准备 .....	146
4.2.3	液晶聚芳酯纤维的制备与初生丝结构性能 .....	165
4.2.4	液晶聚芳酯纤维的热处理 .....	184

4.3	液晶聚芳酯纤维的性能及应用 .....	205
4.3.1	热致液晶聚芳酯纤维的性能 .....	205
4.3.2	热致液晶聚芳酯纤维的应用 .....	211
	参考文献 .....	213
第5章	聚芳酯研究的最新动向 .....	217
5.1	阻燃聚芳酯 .....	217
5.2	可降解液晶聚芳酯材料 .....	226
5.3	聚芳酯液晶的其他研究动向 .....	230
	参考文献 .....	231

---

# 第 1 章

---

## 绪 论

---

### 1.1 引言

液晶是一种在一定温度范围内呈现出既不同于固态、液态,又不同于气态的特殊物质态(图 1-1),它既具有各向异性晶体所特有的双折射性,又具有液体的流动性。早在 1888 年,奥地利植物学家、化学家弗里德里希·莱尼泽(Friedrich Reinitzer)就发现一种奇怪的有机化合物,苯甲酸胆固醇酯(cholesteryl benzoate)有两个熔点。在实验中莱尼泽对苯甲酸胆固醇酯进行加热并观察其相态变化,当加热到 145℃ 时,发现苯甲酸胆固醇熔化为具有珍珠色光彩的混浊状液体;继续加热,在 179℃ 时它似乎再次熔化,变成清澈透明的液体<sup>[1]</sup>。后来,德国物理学家奥托·雷曼(Otto Lehmann)用装有加热装置的显微镜观察该混浊状的液体,发现光通过该混浊物质之后产生双折射效应,且有类似晶体有序的排列结构,即该流体具有晶体的性质,因而认为该物质是流动性结晶的一种,由此而取名为 liquid crystal,即液晶<sup>[2]</sup>。



图 1-1 晶态、液晶态和液态中分子的排列

据统计,在全部的有机物中能形成液晶态的分子大约占 5%。一般而言,形成液晶态的分子要满足以下条件:①分子具有不对称的几何形状,如细长棒状、

平板状或盘状;②分子要有一定的刚性,如含有多重键、苯环等刚性基团;③分子之间要有适当大小的作用力以维持分子的有序排列,为此要求液晶分子含有极性或易于极化的基团<sup>[3-5]</sup>。

目前发现的液晶物质已有近万种,构成液晶物质的分子大体上呈细长棒状或扁平片状,并且在每种液晶相中形成特殊排列。由棒状分子形成的液晶,按其构造其液晶相主要有三大类:近晶型(smectic liquid crystals)、向列型(nematic liquid crystals)和胆甾型(cholesteric liquid crystals)(图1-2)。smectic由希腊语而来,是肥皂状之意,其分子分层排列,且同一方向,比较接近晶体,故译为近晶型。nematic也是由希腊语而来,是丝状之意,因这种液晶的薄层在偏光显微镜下观察时,呈现丝状型织构;其分子位置杂乱,但方向大致一致,故称为向列型。胆甾相液晶则是由于此种液晶最早是从胆甾醇类物质中发现的,故称为胆甾型。

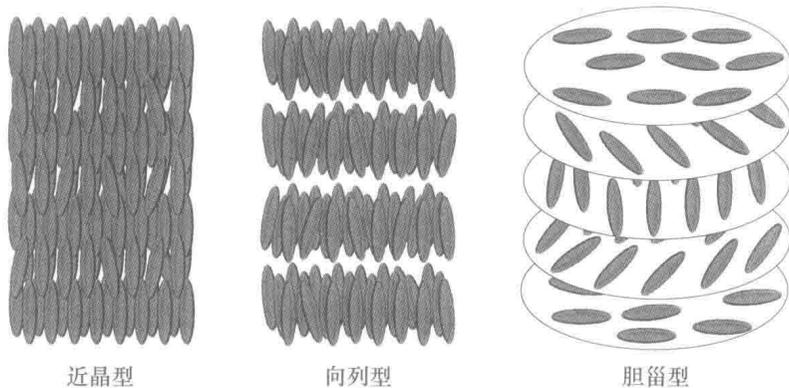


图1-2 主要的三种液晶相:近晶型、向列型和胆甾型

根据形成的条件和组成,液晶主要分为两大类,即热致性液晶和溶致性液晶。前者呈现液晶相是由温度引起的,并且只能在一定温度范围内存在,一般为单一组分;近晶型液晶与向列型液晶一般多为热致性液晶,是随着温度变化而形成液晶态。而对于溶致性液晶,需要考虑分子溶于溶剂中的情形。当浓度很低时,分子杂乱地分布于溶剂中而形成等方性溶液。不过,当浓度提高到高于某一临界浓度时,由于已没有足够的空间供分子形成杂乱的分布,部分分子开始聚集形成较规则的排列,以减少空间的阻碍,因而形成异方性(anisotropic)溶液。因此,溶致型液晶产生的必要条件就是液晶分子在适当溶剂中达到某一临界浓度。溶致性液晶最好的一个例子就是肥皂。但肥皂泡在水中并不会立刻变成液晶态,而是经过一段时间调整之后所形成的乳白状物质才是它的液晶态。显然,溶致性液晶是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成的体系,由两种或两种以上的化合物组成。目前用于显示的液晶材料基本上都是热致性液晶,而生物体系中则存在大量溶致性液晶。

如果按照分子量的高低来分,液晶又可以分为小分子液晶和高分子液晶两种。高分子液晶就是具有液晶性的高分子,大多数由小分子量基元键合而成,它是一种结晶态,既具有液体的流动性又具有晶体的各向异性特征。1937年 Bawden 和 Pirie<sup>[6,7]</sup>在研究烟草花叶病病毒时,发现其悬浮液具有液晶的特性,这是人们第一次发现生物高分子的液晶特性。其后 1950年, Elliott 与 Ambrose 第一次合成了高分子液晶<sup>[8]</sup>,高分子液晶的研究工作自此展开。一般而言,高分子液晶比小分子液晶具有更高的热稳定性能,所以其液晶产品适用的温度范围更广。另外,小分子液晶分子结构较小,容易自由旋转、首尾颠倒,因而性能不稳定,而高分子的大分子基团会形成一定的阻抗作用,使性能更稳定,控制更加精确。

液晶高分子(LCP)材料是 20 世纪 60 年代发展出的一种新型材料,其分子链中含有刚性的棒状或碟形基团,在溶液或熔融状态下能够形成液晶相,从而赋予了这类材料一些独特的性能。LCP 在外力诱导下,分子会高度取向,使 LCP 表现出优异的机械、光电、热稳定性等性能<sup>[3]</sup>。这些刚性的棒状或碟形基团的存在是形成液晶的主要原因,称为介晶基元(mesogen unit)。按照介晶基元位置,高分子液晶可分为主链型和侧链型两大类:介晶基元处于高分子主链的称为主链型液晶高分子(Main Chain Liquid Crystal Polymer, MCLCP);而处于侧基或侧链的则称为侧链型液晶高分子(Side Chain Liquid Crystal Polymer, SCLCP)(图 1-3)。侧链型液晶高分子的力学性能、热性能和流变性能类似于常规聚合物;但其光学性能、电和磁性能具有各向异性,与小分子液晶类似。

同样地,根据液晶形成的条件,液晶高分子又可分为热致液晶高分子(Thermotropic Liquid Crystal Polymer, TLCP)和溶致液晶高分子(Lyotropic Liquid Crystal Polymer, LLCP)两大类。热致液晶高分子的主要代表是热致液晶聚芳酯。溶致液晶高分子的典型代表是芳香族聚酰胺,是由芳族二酸和芳族二胺缩聚得到的。20 世纪 50 年代到 70 年代,美国杜邦(Du Pont)公司投入大量人力财力进行

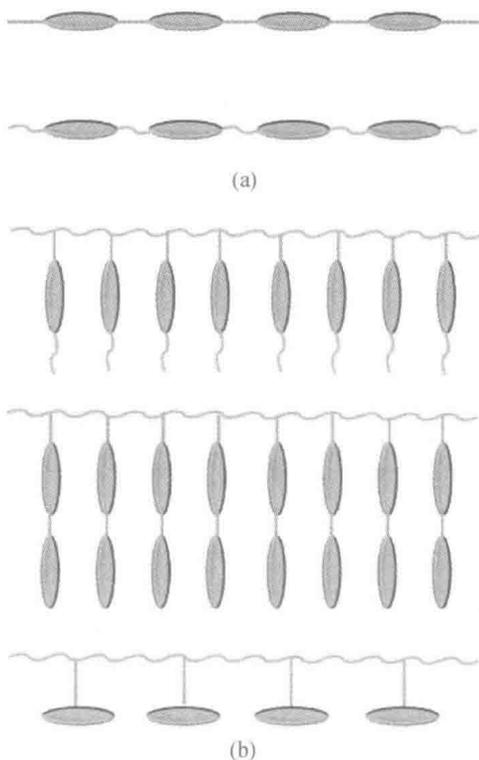


图 1-3 主链型液晶高分子  
(a)和侧链型液晶高分子  
(b)结构示意图

高分子液晶方面的研究,取得了极大成就。1959年推出聚芳香酰胺液晶,但其分子量较低;1963年,用低温溶液缩聚法合成全芳香聚酰胺,并制成阻燃纤维 Nomex<sup>®</sup>;1972年研制出强度优于玻璃纤维的超高强、高模量的 Kevlar<sup>®</sup> 纤维,并付诸产业化。此后,高分子液晶的研究重心从溶致性液晶转向为热致性液晶。热致液晶高分子是在熔融状态下本体呈现出液晶态的一类高分子,与在溶液中呈现出液晶态的溶致液晶高分子相比,其加工方式简单而且环保。热致液晶高分子可以熔融纺丝、注塑和成膜,在加工过程中一般不涉及溶剂的使用及回收,是目前实现工业化生产中商品牌号最多的一类液晶高分子,如赛拉尼斯(Celanese)的 Vectra<sup>®</sup>、阿莫科石油(AMOCO)公司的 Xydar<sup>®</sup>、伊士曼柯达(Eastman Kodak)公司的 X7G<sup>®</sup> 等热致液晶高分子已经占领全球 LCP 市场的主导地位。另外,由于绝大多数热致液晶高分子产品为聚芳酯液晶,因此习惯上热致液晶高分子又专指聚芳酯,在一定程度上热致液晶高分子也等同于聚芳酯。表 1-1 对液晶及液晶高分子研究开发的里程碑做了一个简单的汇总<sup>[9,10]</sup>。

表 1-1 液晶及液晶高分子研究的里程碑

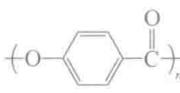
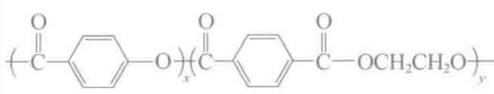
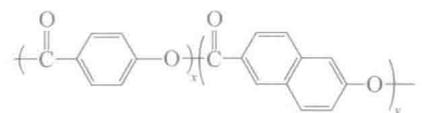
年份	进展
1888	液晶发现
1940—1956	溶致性生物高分子液晶:烟草花叶病毒、胶原蛋白和聚谷氨酸苄酯
1956	异方性理论:Flory 采用格子模型和排除体积理论预言刚性棒状高分子能在临界浓度下形成溶致性液晶
1961	DNA 溶致性液晶
1962	面包酵母 tRNA 溶致性液晶
1965	溶致性聚芳族酰胺:Kevlar <sup>®</sup> (Du Pont)和 Twaron <sup>®</sup> (Akzo)
1972	可熔融加工热致性全芳族聚酯液晶,Ekkcel I-2000 <sup>®</sup>
1974	热致性聚酯液晶,芳族脂肪族共聚酯:X7G <sup>®</sup>
1975—1976	全芳族聚酯液晶,聚甲亚胺类
1975	聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)和聚苯撑苯并双噁唑(PBZT)
1977	镰状细胞血红蛋白溶致液晶
1978	RNA 溶致性液晶
1983	Ekonol <sup>®</sup> (住友化学)
1984	Xydar <sup>®</sup> (阿莫科石油公司)
1985	Vectra <sup>®</sup> (赫斯特赛拉尼斯)
1986	Rodrunm <sup>®</sup> (Unitika 尤尼吉可)
1987	Victrex-SRI <sup>®</sup> and Vectran-HS <sup>®</sup> (ICI)
1989	Granlar <sup>®</sup> (Granmont-Montedison)
1991	Zylon <sup>®</sup> (东洋纺)
1994	Zenite <sup>®</sup> (Du Pont)
2001	Titan <sup>®</sup> (Eastman)

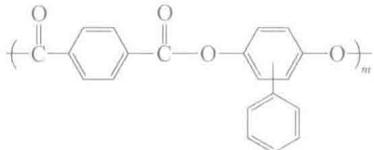
介晶基元位于柔性高分子的侧链的热致液晶高分子称为侧链热致液晶高分子。这类液晶高分子通常具有和小分子液晶类似的光电特性,主要应用于非线性光学器件、滤波器和存储设备上<sup>[11,12]</sup>。主链热致液晶(Main Chain Thermotropic Liquid Crystal Polymer, MCTLCP)是一类介晶基元位于分子主链骨架的聚芳酯,刚性介晶基元的存在使得这类液晶聚芳酯的分子链具有较高的规整度,在熔融加工时,处于液晶态的聚芳酯黏度较低,分子链极易取向,能够形成高度取向的凝聚态结构。在冷却过程中,由于分子链的刚性较大,链段运动能力较差,加大了分子链段的弛豫时间,从而能保留此取向,MCTLCP具有比传统聚合物更高的力学性能,更好的耐热性及优异的加工性能等优点<sup>[13,14]</sup>。这些特点使得该类材料的研究在20世纪后期得到了飞速的发展,有关液晶高分子的研究和开发已成为高分子材料的热点之一。本书主要讲述主链热致性液晶聚芳酯的发展、聚合、性能和材料开发。如果没有特殊说明,下文中所说 TLCP 和聚芳酯均指主链热致性液晶聚芳酯。

## 1.2 聚芳酯的基本特性

聚芳酯(Polyarylate, PAR)是一种通过酯键连接芳环而成的高分子,其分子结构与传统无规线团或者交联网络结构有所不同,是由长刚棒状的分子单元链接组成(表1-2),在加热过程中形成液晶。当其从液晶态冷却至固态时,分子链的高度取向排列会保留下来,形成特有的高度取向结构,并使性能具有各向异性。

表1-2 几种代表性聚芳酯的结构

公司/产品	年份	$T_m/^\circ\text{C}$	结构	参考文献
卡宝蓝顿 (Carborundum, CBO) 公司聚对羟基 苯甲酸酯	1963	>600		[15,16]
卡宝蓝顿公司 Ekkcel I-2000	1972	420		[13]
伊士曼柯达 (Eastman Kodak)公司 X7G®	1974	244		[17]
赛拉尼斯 (Celanese)公司 Vectra®	1979	250~340		[18]

公司/产品	年份	$T_m/^\circ\text{C}$	结构	参考文献
杜邦 (DuPont) HX-200 <sup>®</sup> BASF Ultrax <sup>®</sup> 住友化学 (Sumitomo) Ekonol <sup>®</sup>	约 1980	340		[7]

热致液晶聚芳酯与普通的高分子材料相比,性质上有较大的差别。熔融加工时,长刚棒状的分子链在剪切力的作用下将沿流动方向取向而产生部分微纤结构,从而赋予材料以类似纤维增强复合材料的形态和性质。由于长刚棒状分子的松弛时间较长,这种高度取向的排列在冷却之后被保留了下来,TLCP也因此具有明显的自增强效应,表现出高强度、高模量。实验研究表明,聚芳酯处于液晶态时,具有一定的取向度,当流经喷丝孔、模口或流道时,即使在很低的剪切速率下也可以获得较高的取向,在大多数情况下,不再进行后拉伸就能达到一般柔性链高分子必须经过后拉伸后才能达到的分子取向度。因而即使不添加增强材料,其强度和模量也能达到甚至超过某些玻璃纤维增强材料的强度和模量,表现出高强度高模量的特性。

由于热致液晶聚芳酯由芳环构成,其耐热性非常突出,如 Xydar<sup>®</sup> 的熔点为 421 $^\circ\text{C}$ ,其空气中的分解温度高达 560 $^\circ\text{C}$ ,其热变形温度也高达 350 $^\circ\text{C}$ ,明显高于绝大多数塑料。此外,液晶高分子有很高的锡焊耐热性,如 Ekonol<sup>®</sup> 的锡焊耐热性为 300~340 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

聚芳酯具有高的取向度,因而在其流动方向的膨胀系数要比普通工程塑料低一个数量级,达到一般金属的水平,甚至出现负值,成型过程中不收缩或收缩很低,保证了制品尺寸的精确和稳定。

聚芳酯由大量芳环构成,点燃时高度炭化因而难以继续燃烧,具有相当高的阻燃性能和自熄灭性能。其极限氧指数 LOI(表征高分子材料阻燃性能的指标)也相当高。Vectra<sup>®</sup> 的 LOI 就高达 40%~50%<sup>[19]</sup>;所以,聚芳酯一般都无须再加入任何阻燃剂就可达到 UL94 V0 级。另外,聚芳酯即使点燃,其放出的烟和有毒气体也非常少。

聚芳酯还具有非常高的绝缘强度和低的介电常数,而且两者都基本不随温度的变化而变化;聚芳酯也具有低的热导和电导性能,其体积电阻率一般可高达 10<sup>16</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ ,一些 Vectra<sup>®</sup> 牌号的聚芳酯甚至高达 10<sup>17</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ 。同样,聚芳酯的抗电弧性也非常优越。

另外,聚芳酯分子链高度取向排列,分子链间无缠绕。在熔融加工时,熔体黏度低、流动性非常优异,十分有利于成型加工。因此一般可用普通的塑料加工