

热致液晶聚酰胺的溶解性能和热性能

周建梅

(内蒙古科技大学生化学院 包头 014010)

摘 要 采用直接缩聚法,用自制的新型二元酸 PEG₃与芳香二胺进行缩聚反应,合成出较高分子量(比浓对数粘度为 1.063 dL/g)的热致液晶聚酰胺,对其热性能和溶解性能进行了研究。结果表明,柔性链的引入,降低了聚酰胺的熔点($T_m=307.8\text{ }^{\circ}\text{C}$),有利于液晶相的形成。而苯环的引入,平均分配了聚酰胺的刚性,既保持了聚酰胺耐热的特性,又提高了液晶相的稳定性(液晶显示范围 $\Delta T=T_i-T_m=66.1\text{ }^{\circ}\text{C}$),有利于该液晶分子的应用。热失重(TGA)曲线显示了合成的聚酰胺具有较好的热稳定性(温度在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的质量损失为 5%)。合成的聚酰胺具有较强的耐溶剂性,不溶于非极性溶剂,只能部分地溶解于强极性的纯溶剂或溶解于加盐(LiCl或 CaCl_2)的复合溶剂中。

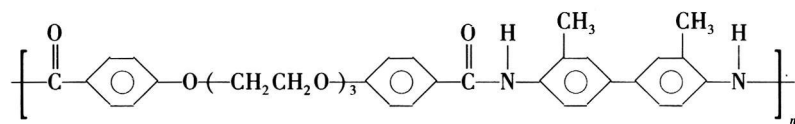
关键词 热致液晶聚酰胺,溶解性能,热性能

中图分类号: O631 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2007)12-1458-03

热致液晶聚酰胺由于刚性大分子以及分子间氢键的作用使其熔点较高,难以加工成型,因而制备低熔点、介晶稳定的液晶相成为研究的热点。目前,对热致液晶聚酰胺的研究主要在两方面进行,即引入酯基得到聚酰胺酯^[1,2]及全芳族聚酰胺的合成^[3~5],即在主链上引入柔性链段,既能利用大量氢键所产生的垂直棒状分子轴向上能承受很大的拉力,又能降低熔融温度,作为结构材料使用,弥补了前两代(即溶致性和热致性聚酯液晶材料)的不足。Morita等^[3]合成了熔点较低的聚酰胺,观察到双向互变的向列型液晶,但是液晶显示范围很窄,无法进一步考察它的液晶性。目前,对热致液晶聚酰胺热性能及溶解性能的报道很少,本文对所合成的聚酰胺的液晶性及其溶解性能和热性能进行了研究。

聚乙二醇双(4羧苯)醚(PEG₃)自制^[6];其余试剂均为分析纯,溶剂按标准方法处理。STA449C型差示扫描量热仪(德国 NETZSCH公司),N₂气气氛,升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;BY2型热台偏光显微镜(日本 YAZAWA公司),升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。取研磨过的聚酰胺细粉置于试管中,加入溶剂,按文献[7]方法测定溶解度。以 NMP-LiCl($\omega(\text{LiCl})=4\%$)为溶剂,于 $(30.0\pm0.05)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下测定产物的比浓对数粘度,按式 $\eta_{\text{inh}}=1/c\ln(1/f)$ ($c=5\text{ g/L}$)进行计算。

在 NMP-LiCl-PY溶剂中加入自制单体二元酸 PEG₃和 2,2'-二甲基联苯二胺,在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ N₂气保护下,机械搅拌反应 3 h,聚酰胺的 NMP溶液用甲醇沉析、过滤、洗涤和干燥。其结构式如下:



结果与讨论

产物聚酰胺(比浓对数粘度为 1.063 dL/g)不溶于四氢呋喃(THF)、氯仿(CHCl_3)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲酸(HCOOH)和吡啶(PY)等非极性溶剂,只能部分溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)这类强极性的非质子性溶剂,这是由于其中引入了柔性链段和苯环,既提高了 $n(\text{CH}_2)/n(\text{CONH})$ 比例,又保持了聚酰胺的刚性。

而将某些盐(LiCl或 CaCl_2)等加入极性溶剂后(复合溶剂)可成为聚酰胺的良溶剂。如它可溶解于 LiCl质量分数为 4%的 DMF+LiCl、DMAC+LiCl、NMP+LiCl 中,部分溶于 PY+LiCl 中,而不溶于 THF

2007-01-06收稿, 2007-04-25 修回
内蒙古自然科学基金(20050801071)资助项目
通讯联系人: 周建梅, 女, 讲师; E-mail: zhouchen1015@yahoo.com.cn 研究方向: 高分子合成与应用

+LC中。这是由于 LC 的增溶作用^[8]。由于非极性溶剂 THF 不能与金属阳离子充分络合, 即使使用 LC 也不能溶解聚酰胺。

图 1 为聚酰胺样品的 DSC 曲线图。图中可见, 有明显的吸热峰。结合热台偏光显微镜观察, 135.1 °C 为聚酰胺的玻璃化转变温度 (T_g), 而 307.8 °C 为聚酰胺的熔点 (T_m)。在热台偏光显微镜下可观察到熔融态的聚酰胺具有双折射和消光现象, 证明所出现的为液晶相, 继续升温至 373.9 °C 可观察到液晶相。当温度高于 373.9 °C 时, 聚酰胺液晶变成各向同性的透明液, 因此 373.9 °C 为聚酰胺液晶的清亮点 (T_i)。显然, 由于柔性链的引入, 该聚酰胺的相转变温度 (尤其是熔点 T_m) 均有所降低, 使聚合物的熔点低于分解温度, 显示为液晶态; 同时又由于苯环的引入, 平均分配了该聚酰胺的刚性, 既保持了耐热的特性, 又提高了液晶相的稳定性 (液晶显示范围 $\Delta T=T_i-T_m=66.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

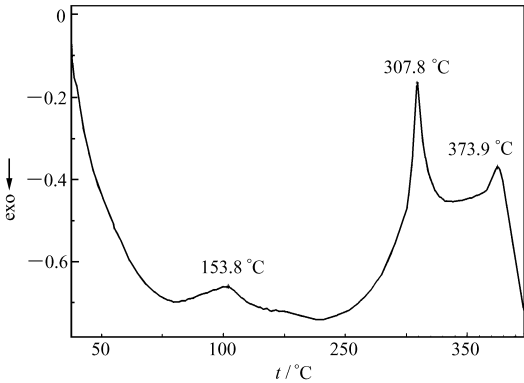


图 1 聚酰胺的 DSC 升温曲线
Fig 1 DSC curve of the polyamide

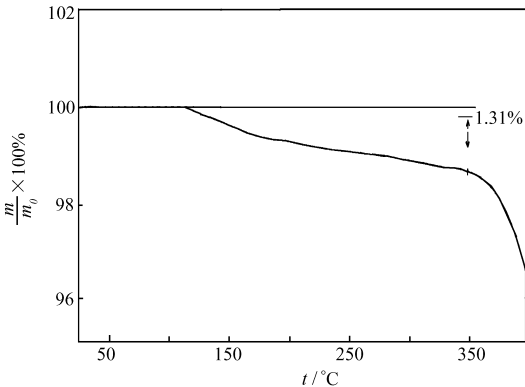


图 2 聚酰胺的 TGA 曲线
Fig 2 TGA curve of the polyamide

图 2 所示为聚酰胺样品在 N_2 气氛中的热失重曲线。从图中可以看出, 在 350 °C 左右时质量损失为 1.31%, 温度在 400 °C 以上的质量损失为 5%, 说明所合成的聚酰胺具有较好的热稳定性。这一方面是由于聚酰胺分子链间氮原子上的氢和羰基氧之间形成氢键, 使链间相互作用增强; 另一方面是因为分子链中含有刚性结构苯环的缘故。

将聚酰胺放在两层盖玻片之间, 放在热台偏光显微镜下加热, 可观察到向列相纹影织构, 如图 3 所示。滑动上面的盖玻片对样品施以剪切力, 可观察到与剪切力方向垂直的条带织构, 如图 4 所示。

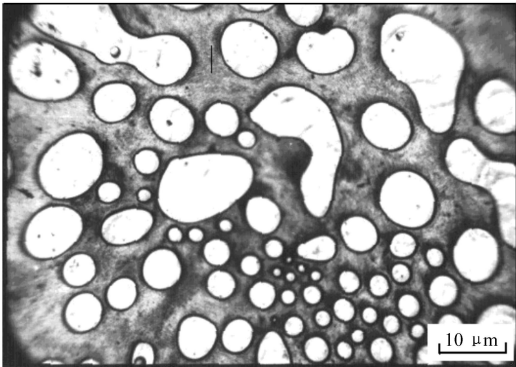


图 3 340 °C 下聚酰胺熔体的正交偏光显微照片
Fig 3 Cross-polarized optical micrograph of the polyamide melt at 340 °C

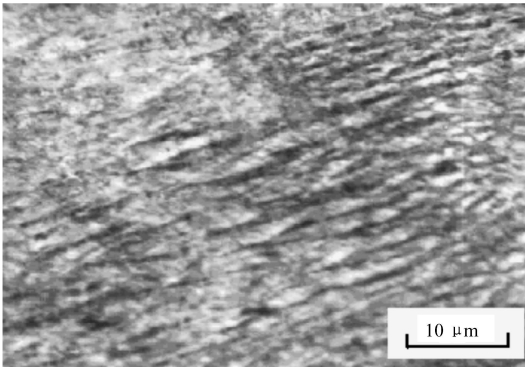


图 4 340 °C 下压延聚酰胺熔体急冷后所得薄膜的正交偏光显微照片
Fig 4 Cross-polarized optical micrograph of a polyamide film pressed at 340 °C quenched from melt

参 考 文 献

1 Jo BYungWook, Choi Jae-Kon. Polym. Plast Technol Eng J, 1990 29 521

2 LIAN Yan-Qing(连彦青), LIMing-Qi(李明琦), ZHOU Qi-Xiang(周其库), LIU De-Shan(刘德山), Polym Mater Sci & Eng(高分子材料科学与工程)[J], 2000 16(3): 85

3 Moriya K, Minagawa T, Yano S. Polym Bull [J], 1991, 25: 591

4 Higashi F, Zhang W X, Nakajima K. J Polym Sci Polym Chem[J], 1994 3(1): 89

5 JIN XiuHong(金秀洪), ZHANG WenXiong(张文熊), JIAO Fang (焦芳), ZHOU Jian-Mei(周建梅), ZHANG Zhuo (张卓), JIN RiGuang(金日光), J Beijing Univ of Chem Tech(北京化工大学学报)[J], 2005 32(1): 100

6 LIManCheng(李满成), MasterDissertation([硕士学位论文]), Beijing(北京); Beijing University of Technology(北京工业大学), 2002

7 DONG YanMing(董炎明), Practical Analysis Technique in Polymer Materials(高分子材料实用剖析技术)[M]. Beijing(北京): Chinese Petrochemical Press(中国石化出版社), 1997

8 WANG Jin-Cheng(王锦成), LI Guang(李光), JIANG Jian-Ming(江建明), J Donghua Univ(东华大学学报)[J], 2001 (4): 114

Dissolvability and Thermal Property of A
Thermotropic Liquid Crystalline Polyamide

ZHOU Jian-Mei

(College of Biochemistry InnerMongolia University of Science & Technology InnerMongolia Baotou 014010)

Abstract Via direct polycondensation method, a thermotropic liquid crystalline polyamide with a high molecular weight ($\eta_{inh}=1.063\text{ dL/g}$) was prepared from the novel diacid PEG₃ and a commercial aromatic diamine. The thermal and the deliquescent properties of the polyamide were studied. The result shows that the melting point ($T_m=307.8\text{ }^\circ\text{C}$) of the polyamide was reduced effectively because of the introduction of flexible chain, which also favored the formation of liquid crystalline phase. Moreover, the phenyl rings introduced distributed evenly the rigidity of the polyamide, which maintained the heat resistant characteristic of the polyamide and increased the stability of the liquid crystalline phase ($\Delta T=T_i-T_m=66.1\text{ }^\circ\text{C}$), and favored the application of the liquid crystalline polymer. TGA showed good thermal stability of the polyamide, where the temperature for a mass loss of 5% was above 400 $^\circ\text{C}$. The solvent resistance of the polyamide was good. It was not soluble in nonpolar solvents, and was soluble partly in strong polar pure solvents and soluble in saliferous complex solvents (LiCl or CaCl₂).

Keywords Thermotropic Liquid Crystalline polyamide, dissolvability, thermal property