

一种热致液晶聚酰胺嵌段共聚物的合成及其表征^{*}

张文熊^{**} 李名敏 井 琦 刘晶冰

(北京工业大学材料科学与工程学院 北京 100022)

摘 要 以聚三乙二醇双(4-羧苯)醚(PEG₃)、邻联甲苯胺和己内酰胺为单体,通过共缩聚的方法合成了一种嵌段共聚物,聚酰胺-酰胺.采用红外光谱仪、核磁、偏光显微镜、差热分析和广角 X 光衍射对其结构及性能进行了表征.研究表明,这种嵌段共聚物具有液晶性;与缩聚得到的热致聚酰胺液晶(TLCP)相比,共缩聚得到的热致聚酰胺液晶(TLCP-N6)热力学性能发生了改变,在很宽的温度范围内呈向列相,并且在一定条件下可形成固化诱导条带织构和剪切条带织构.

关键词 热致聚酰胺液晶, 向列相, 固化诱导条带

含有液晶链段的嵌段共聚物与柔性嵌段共聚物不同,液晶在分子水平上取向,并显示长程有序.对于这种嵌段共聚物的研究既具有科学意义,又具有工程技术意义.在科学领域,单分散的刚柔嵌段共聚物可作为理论^[1~5]和实验^[6~9]研究自组装的一种模型;而在工程技术方面,单分散的刚柔嵌段共聚物为纳米结构材料的设计拓宽了范围^[10].

含有液晶链段的嵌段共聚物可被看成是分子复合物.分子复合物的概念是 Takayanagi^[11]和 Helminiak^[12]在 20 世纪 80 年代早期引入的.这种材料可以看成是对传统上增强纤维的改进.过去 20 多年里,在聚酯-酯^[13],聚酯-酰胺^[14,15]等领域集中了大量的研究,但在聚酰胺-酰胺方面的研究报道较少.

本文通过共缩聚的方法合成了一种聚酰胺-酰胺类嵌段共聚物,其合成过程如示意式 1 所示.经研究发现这种共聚物为热致液晶,其分子链中含有两种不同类型、不同长度的柔性链,分别是聚醚和脂肪族酰胺,液晶基元为芳香族酰胺.到目前为止,这种液晶鲜见报道.同时研究了共缩聚引入的柔性链(脂肪族酰胺)对液晶的热力学性能,结晶性及其晶相的影响.此种液晶期望是一种很好的增强纤维,能够显示非常好的拉伸强度和抗冲击性能,这是因为其含有硬的酰胺段,为分子链的次级松弛及分子链段运动提供了阻截作用,大量的柔性聚酰胺段提供柔性.

1 实验部分

1.1 试剂与测试

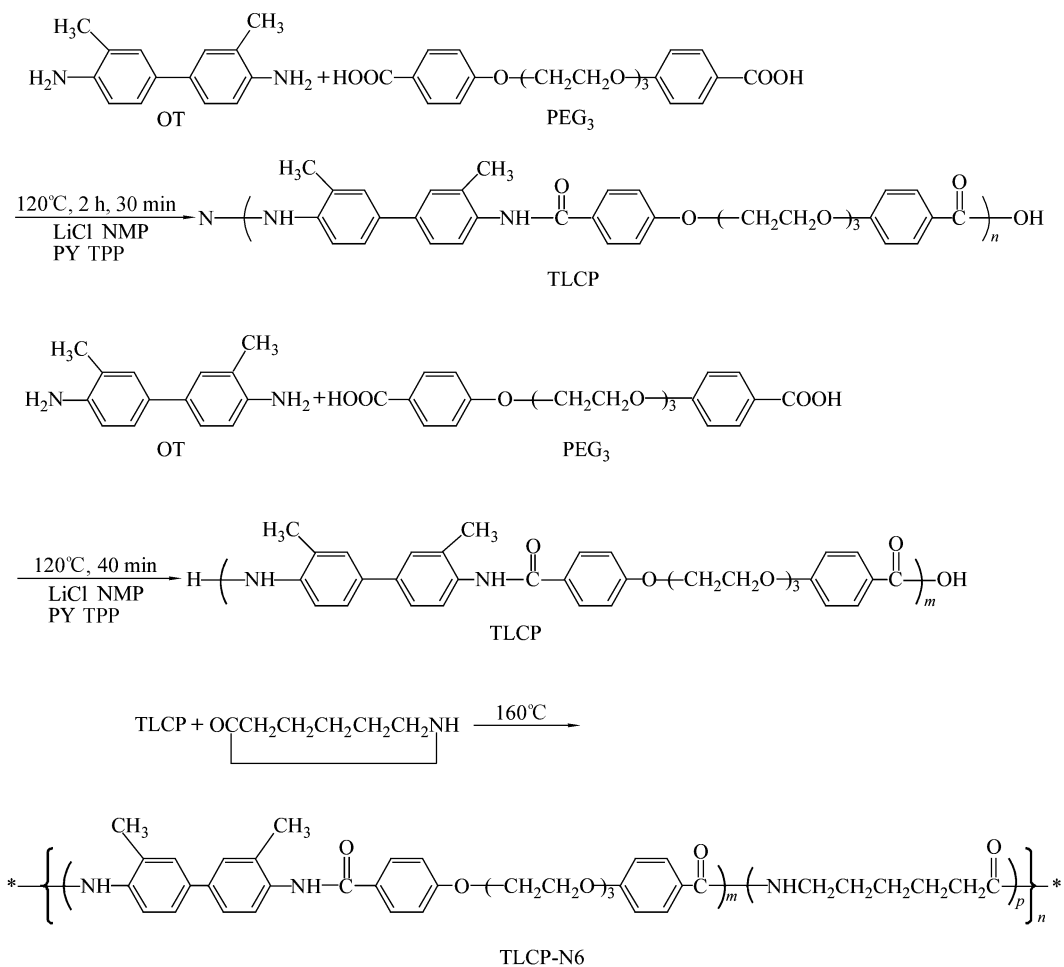
邻联甲苯胺(OT,分析纯,北京瀛海精细化工厂)、吡啶(PY,分析纯,北京益利精细化学品有限公司)、亚磷酸三苯酯(TPP,化学纯,北京化学试剂公司)、N-2-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯,北京化学试剂公司)、甲醇(分析纯,北京北化化学试剂有限责任公司)、无水氯化锂(LiCl,分析纯,北京庆盛达化学技术有限公司)、己内酰胺(聚合级,分析纯,北京庆盛达化学技术有限公司)、聚三乙二醇双(4-羧苯)醚(PEG₃,实验室自制).

Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Bruker-400MHz 核磁共振仪, DSS 为内标, D₂SO₄ 为溶剂; HT1500 热台 BX51TRF 偏光显微镜; YAZAWA 热台 MELTING POINT BY-2 偏光显微镜; Rigaku D-MAX(r_a) X-射线衍射仪, CuK α 辐射; 韩国 SCINCO S-650 型差示扫描量热仪,升温速率为 20 K/min;特性粘数,采用乌氏粘度计(规格为 ASTM N2795 S2 G-E), 5 wt %LiCl 的 NMP 做溶剂,于 30℃ 下采用“一点法”测定.

1.2 化合物的合成

化合物 TLCP 的制备按文献[16]的方法进行, TLCP-N6 的合成如示意式 1 所示.

1.2.1 TLCP 的合成 先将 0.25 g LiCl 溶解到 10 mL NMP 中,然后和 5 mL TPP, 0.8978 g (2.3 mmol) PEG₃, 0.4882 g (2.3 mmol) OT, 5 mL PY, 一



Scheme 1 Synthesis of TLCP and TLCP-N6

起加入 50 mL 的单口瓶中,磁力搅拌,在 120°C,氮气保护下,反应 2 h 40 min,反应物注入无水甲醇中沉析,过滤,水洗,真空干燥.得灰色片状固体 1.2119 g,产率 87.4%.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3308, 3036 ($-\text{NH}-$), 2923, 2866 ($-\text{CH}_2-$), 1651 ($\text{C}=\text{O}$), 1606 (Ar), 1499 ($-\text{NH}-$), 1250 ($\text{Ar}-\text{O}-$), 1120 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1054 ($\text{R}-\text{O}-$).

1.2.2 TLCP-N6 的合成 先将 0.25 g LiCl 溶解到 10 mL NMP 中,然后和 0.8978 g (2.3 mmol) PEG₃, 0.4882 g (2.3 mmol) OT, 5 mL PY, 一起加入 50 mL 的两口瓶中,磁力搅拌,在 120°C,氮气保护下,反应 40 min;再加入 0.0781 g (0.69 mmol) 己内酰胺,升温至 160°C,氮气保护下,再反应 2 h,反应物注入无水甲醇中沉析,过滤,水洗,真空干燥.得灰白色粉末状固体 1.2294 g,产率 84.0%.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3316, 3035 ($-\text{NH}-$), 2922, 2870 ($-\text{CH}_2-$), 1652 ($\text{C}=\text{O}$), 1606 (Ar),

1499 ($-\text{NH}-$), 1251 ($\text{Ar}-\text{O}-$), 1121 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1056 ($\text{R}-\text{O}-$). $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4 , 400 MHz, 25°C, δ): 2.03 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.90~2.09 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 4.05~4.07 (d, 2H, $-\text{OCH}_2$), 6.86 (s, 1H, $-\text{NH}$), 7.10~7.33 (m, 3H, $-\text{Ar}$), 7.65~8.26 (m, 4H, $-\text{Ar}$).

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构表征

从聚合物的 FT-IR 谱图(图 1)看出,共缩聚聚酰胺液晶 TLCP-N6(图 1b)在 3316 cm^{-1} 处有一宽且强的吸收峰,表明分子结构中存在酰胺的 N-H 键伸缩振动,2922, 2870 cm^{-1} 为亚甲基伸缩振动吸收峰,1652 为 cm^{-1} 酰胺 I 带的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动强吸收峰,此 3 种键的吸收峰与缩聚得到的液晶 TLCP 相比,峰位及强度都有明显的变化,这是由于脂肪族酰胺的引入,液晶分子结构发生了改变.两种液晶分子链中的醚键吸收峰位不同,这

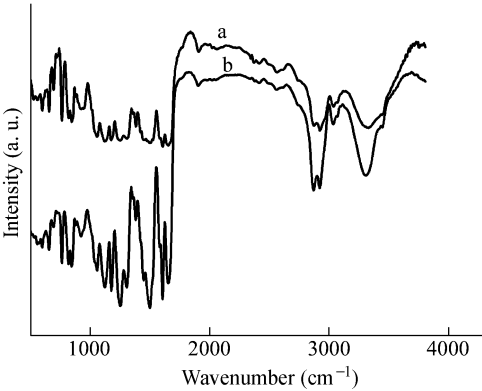


Fig. 1 Infrared spectra of TLCP (a) and TLCP-N6 (b)

可能是由于分子链之间的相互作用不同导致的.
图 2 是 TLCP-N6 的 ¹H-NMR 谱图,所有峰的

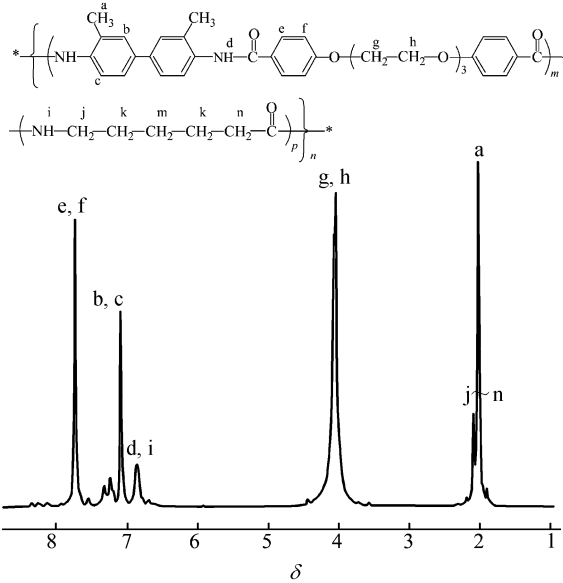


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of polymer TLCP-N6 (in D₂SO₄)

归属标在该图的分子式上. 从该图中可以看到—CH₂ (δ=1.90~2.09) 的质子峰, 这表明柔性酰胺链已经嵌入到聚合物分子链中. 虽然有些质子峰没分裂开或显现很弱, 如—Ar (δ=7.65~8.26), 可能的原因是测试时聚合物浓度(0.01 g/mL, 增大浓度时粘度很大)较低. 综上所述, 合成的共缩聚液晶聚合物结构与所设计结构一致.

2.2 聚合物的热分析

从表 1 和图 3 中可以看出, 在第一次升温曲线中, 相比缩聚热致聚酰胺液晶 TLCP, 嵌段共缩聚热致聚酰胺液晶(TLCP-N6)玻璃化温度降低了 9℃, 熔点降低了 19℃, 且熔融峰更宽, 向各向同性转变温度降低了 20℃, 这主要是 TLCP-N6 中引入了长的柔性链(脂肪族酰胺)的缘故, 分子链结构及聚集态结构发生了改变, 热力学性能也发生了变化. 第一次升温后, 缓慢降温, 柔性链能够规整排列, 第二次升温时, TLCP-N6 熔融峰分解为双峰, 第一个峰(255℃)对应规整排列的柔性链的熔解; 第二个峰(295℃)为规整排列的刚性链的熔解吸热峰, 熔解全过程的示意图如图 4 所示. 第一次升温过程中, TLCP-N6 的熔融焓(ΔH_m)大于 TLCP 的熔融焓, 第二次升温中, TLCP-N6 的第一个熔融焓(ΔH_{m1})和第二个熔融焓(ΔH_{m2})都比 TLCP 的高, 并且两者(ΔH_{m1}/ΔH_{m2})的比值更大. 原因是更长柔性链(脂肪族酰胺)的引入, 改变了分子链中刚柔链的比例, 从而影响了 TLCP-N6 聚集态中分子链的排列, 及其结晶性. 可见如液晶单体中引入柔性间隔链, 通过共缩聚引入柔性链也能改变液晶的热力学性能.

Table 1 Thermal transitions of polymer

	η_{inh} (dL/g)	DSC (first heating)				DSC (second heating)					
		T_g ($^{\circ}$ C)	T_m ($^{\circ}$ C)	T_i ($^{\circ}$ C)	ΔH_m (J/g)	T_g ($^{\circ}$ C)	T_{m1}^a ($^{\circ}$ C)	T_{m2}^b ($^{\circ}$ C)	T_i ($^{\circ}$ C)	ΔH_{m1}^c (J/g)	ΔH_{m2}^d (J/g)
TLCP	1.30	120	311	372	54.8	—	256	296	372	6.49	24. 01
TLCP-N6	4.04	111	292	352	91.10	—	255	295	356	20.77	44. 81

^a First melt peak temperature; ^b Second melt peak temperature; ^c First melt enthalpy; ^d Second melt enthalpy

2.3 聚合物的液晶性分析

为了对共缩聚液晶的相态进行归属, 采用配有热台的偏光显微镜对其相变行为进行了研究. 290℃时共缩聚液晶开始溶解, 图 5 及图 6 为不加剪切力不同温度下的偏光显微镜照片, 观察到向列相典型织构. 为了进一步证实该主链液晶聚合物的相态, 进行了广角 X 射线衍射分析. 图 7 为

两种聚合物干燥后在室温下的衍射图, 从图 7 可以看出, 缩聚得到的液晶在 2θ=20°的地方出现较弱的衍射峰, 2θ=10°地方出现峰肩, 与其不同, 共缩聚得到的液晶小角区无衍射峰, 只是在广角区 2θ=20°附近有一个大的衍射峰, 结果说明这种共缩聚液晶化合物属典型的向列相液晶. 图 8 是加了剪切力的偏光显微镜照片, 熔融状态下急冷至

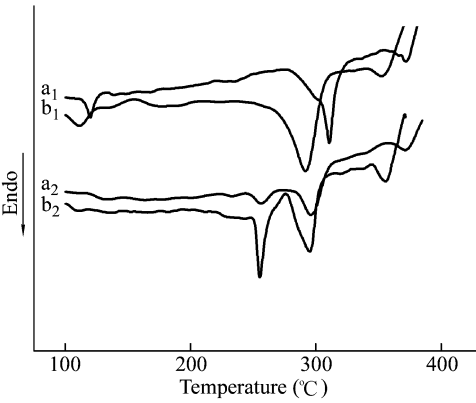


Fig. 3 DSC heating curves at heating rate of 20 K/min
a₁) TLCP; b₁) TLCP-N6 (first heating);
a₂) TLCP; b₂) TLCP-N6 (second heating)

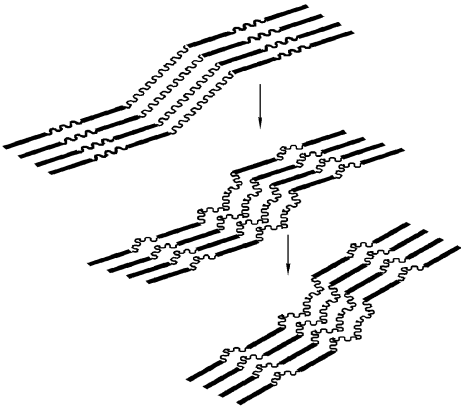


Fig. 4 Packing structural behavior of TLCP-N6

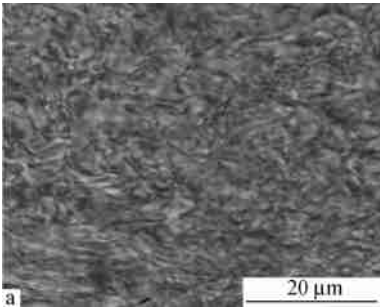


Fig. 5 OPM micrograph of TLCP-N6 at 300°C heating from 20°C

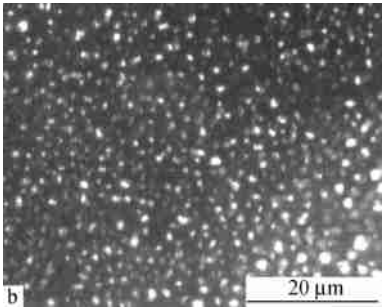


Fig. 6 POM micrograph of TLCP-N6 at 330°C cooling from 340°C

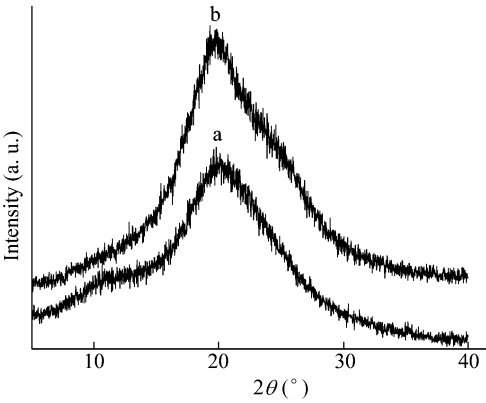


Fig. 7 WAXD patterns of TLCP (a) and TLCP-N6 (b)

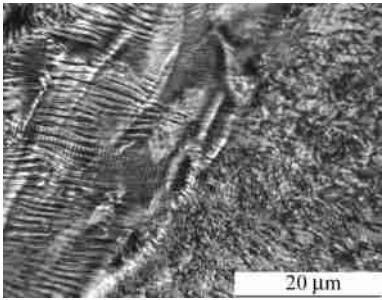


Fig. 8 POM micrograph of solidification induced band texture in quenched nematic state from 290 °C for 3 min to 20 °C of a main chain liquid crystalline polymer TLCP-N6

20°C得到的,从图中可以观察到,共缩聚液晶(TLCP-N6)向列相在一定的条件下可形成剪切诱导条带织构和固化诱导条带织构,固化诱导条带织构可以用来装饰向列相中相错形态,其排列方式反映了向列相织影织构周围指向矢的取向^[17, 18].

综上所述,本文合成了热致液晶含有刚柔链段的嵌段共聚聚酰胺 TLCP-N6,对其结构,热力学

性能及其液晶性进行了表征;相比热致液晶缩聚物 TLCP, TLCP-N6 熔点更低,在比较宽的温度范围内只显示向列相,通过共缩聚引入的长柔性链(脂肪族酰胺)改变了液晶的热力学性能、液晶相态及其结晶性;在熔融状态,施加剪切力的条件下,急冷能形成固化诱导条带织构和剪切条带织构;预期是一种具有很好拉伸强度和抗冲击性能的增强纤维. 对其力学性能以后再做深入研究.

REFERENCES

1 Semenov A N, Vasilenko S V. *Sov Phys JETP*, 1986, 63, 70~79
2 Halperin A. *Europhys Lett*, 1989, 10, 549~553
3 Williams D R M, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 1992, 25, 3561~3568
4 Matsen M W, Barrett C. *J Chem Phys*, 1998, 109, 4108~4118
5 Li W, Gersappe D. *Macromolecules*, 2001, 34, 6783~6789
6 Perly B, Douy A, Gallot B. *Makromol Chem*, 1976, 177, 2569~2589
7 Radzilowski L H, Stupp S I. *Macromolecules*, 1994, 27, 7747~7753
8 Chen J T, Thomas E L, Ober C K, Mao G P. *Science*, 1996, 273, 343~346
9 Lee M, Cho B K, Kim H, Yoon J Y, Zin W C. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 9168~9179
10 De Ruijter C, Jager W F, Groenewold J, Picken S J. *Macromolecules*, 2006, 39, 3824~3829
11 Takayanagi M, Ogata T, Morikawa M, Kai T. *J Macromol Sci Phys*, 1980, B17, 591~615
12 Hwang W F, Wiff D R, Benner C L, Helminiak T E. *J Macromol Sci Phys*, 1983, B22, 231~257
13 Pietkiewicz D, Roslaniec Z. *Polimery*, 2000, 45, 69~80
14 Higashi F, Nakajima K, Watabiki M, Zhang W X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993, 31, 2929~2933
15 Garcia J M, De La Campa J G, De Abajo J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1996, 34, 659~667
16 Zhang W X, Higashi F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1993, 31, 2935~2940
17 Chen S X, Song W H, Jin Y Z, Qian R Y. *Liquid Crystals*, 1993, 15, 247~254
18 Song Wenhui (宋文辉), Chen Shouxi (陈寿羲), Jin Yongze(金永泽), Qian Renyuan(钱人元), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 1996, (2), 172~176

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC POLYAMIDE
LIQUID CRYSTALLINE BLOCK COPOLYMERS

ZHANG Wenxiong, LI Mingmin, JING Qi, LIU Jingbing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract A specific polyamide-amide block copolymer with monomers of triethyleneglycol bis(4'-carboxyphenyl) ether (PEG³), 4, 4'-diamino-3, 3'-dimethylbiphenyl and ε-caprolactam was synthesized *via* condensation copolymerization. FT-IR, ¹H-NMR, POM, DSC and WAXD analyses of samples elicit that this new type of block copolymer can demonstrate liquid crystalline characteristics. By contrast to thermotropic homopolyamide liquid crystalline (TLCP), the thermal dynamic properties of the thermotropic liquid crystalline copolyamide containing N⁶ (TLCP-N⁶) were modified. This block copolymer can show nematic phase in a wide temperature range, and is able to form morphologic textures of solidification-induced band and shear stripes under certain conditions.

Key words Thermotropic polyamide liquid crystalline, Nematic phase, Solidification-induced band texture