

一类含萘环结构的聚酯酰亚胺液晶聚合物的结构与性能研究*

许 军 张 艺 李 瑞 祝亚非 池振国 许家瑞**

(中山大学化学与化学工程学院 材料科学研究所 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 广州 510275)

摘 要 利用 Higashi 芳香聚酯直接缩聚法的原理,采用分步投料的方法,以 $N, N'-1,6$ -亚己基-双苯偏三酸酰亚胺二酸(IA6)、6-羟基-2-萘甲酸(HNA)和 4,4'-二羟基二苯酮(DHBP)为单体原料,合成了一系列聚酯酰亚胺共聚物.用核磁共振(NMR)、差热分析(DSC)、偏光显微镜(PLM)、广角 X 射线衍射(WAXD)、热重分析(TGA)等手段对所合成的聚酯酰亚胺的液晶行为、结构以及热性能进行了表征.研究表明,当 HNA 投料量占单体总投料量高于 33 mol% 时,所得聚合物均呈明显的向列型热致液晶特性.但是,此类液晶聚合物仅在升温过程中出现液晶的相转变,而在降温过程中并未观察到液晶的相转变行为.由 DSC 结果分析可知,此类聚合物具有较高的玻璃化转变温度(T_g)和较低的熔融温度(T_m),有望成为一类既具有较低加工温度又有较高使用温度的液晶聚合物材料.

关键词 热致液晶, 聚酯酰亚胺, 结构和性能

液晶性聚酯酰亚胺作为一类新型的热致性液晶高分子,已日益引起该领域研究工作者的重视^[1~4].该聚合物的分子链中既含有酯键又含有酰亚胺键,综合了聚酯和聚酰亚胺的优异性能,其液晶性又赋予它一些比较特殊的性质,如高的自取向性,低的线膨胀系数,优异的热性能和机械性能等,因而有望成为一类新的耐高温高性能材料.但是,目前报道的热致液晶聚酯酰亚胺聚合物一般都具有较高的熔融温度和较小的介晶温度区间,给材料的进一步加工成型带来一定的困难.同时,利用它作为共混物的改性组份或原位复合材料也受到一定的限制.

为了克服聚酯酰亚胺液晶聚合物熔融温度高、加工难的问题,本实验室通过分子设计,已合成了一系列以 $N, N'-1,6$ -亚己基-双苯偏三酸酰亚胺二酸(IA6)、对羟基苯甲酸(PHBA)和 4,4'-二羟基二苯酮(DHBP)为主要单体原料的聚酯酰亚胺^[5].由于单体 IA6 中含有 6 个亚甲基间隔基团,因而在聚合物分子链中引入了柔性链段,降低了全芳共聚酯主链的刚性.例如,对于 PHBA 投料量为 33 mol% 的聚合物,引入单体 IA6 后,其玻璃化转变温度 T_g 为 120℃, T_m 为 240℃.与一般的液晶聚合物相比,该聚合物具有较低的加工温度但使用温度(与 T_g 有关)尚不够理想.为了获得更高

的使用温度同时保持合适的加工温度,即在提高聚合物 T_g 的同时维持较低的 T_m ,需要对主链进行进一步的设计.本工作采用 6-羟基-2-萘甲酸(HNA)来代替常用的 PHBA. HNA 单体中含有萘环结构,比 PHBA 单体的苯环结构刚性更大,可使聚酯酰亚胺的链刚性提高,有可能使其玻璃化转变温度有所提高.同时,萘环的扭曲结构又在主链中引入了非线型的结构基元,有望进一步破坏主链的线型规整性,使液晶高分子的熔融加工温度不致随分子链刚性的提高而显著地提高.

本文以 IA6、HNA 和 DHBP 为主要原料,通过对 Higashi 直接缩聚法的借鉴和改进,采用分步投料法,合成了一种在主链中含有萘环扭曲结构单元的三元聚酯酰亚胺液晶共聚物.采用多种分析方法对所得聚酯酰亚胺的结构和性能进行了表征,以验证合成设计的合理性和可行性.

1 实验部分

1.1 主要原料

HNA, 纯度 > 99%; DHBP, 自制^[6], 熔点 211.5℃; IA6, 自制^[7], 熔点 310.2℃; 吡啶(Py, 广州化学试剂厂, AR 级); 苯磺酰氯(BsCl, 亭新化工试剂厂, CP 级)和 N, N' -二甲基甲酰胺(DMF, 广州化学试剂厂, AR 级).

* 2006-02-17 收稿, 2006-04-08 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50473020), 教育部博士点科研基金(基金号 20050558001)和中山大学校长基金(基金号 31000-1132077)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xjr@mail.sysu.edu.cn

1.2 共聚物的合成

采用分步投料的方式,以 IA6、HNA 和 DHBP 三元共聚的聚酯酰亚胺的合成例(IA6、HNA 和 DHBP 3 种单体的投料摩尔比为 1:1:1),具体步骤如下.在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 3.7 mL BsCl 、2.0 mL DMF 和 10 mL Py,盖上瓶塞,于室温下静置 30 min.电磁搅拌下,加入 2.3214 g (5 mmol) IA6,在室温条件下搅拌约 10 min.然后将圆底烧瓶移到预先加热到 80℃的油浴中,搅拌 10 min.将 0.9450 g (5 mmol) HNA 溶于 10 mL Py 中,用恒压滴液漏斗快速加入到圆底烧瓶中,反应 30 min.最后将 1.0756 g (5 mmol) DHBP 溶于 10 mL Py 中,在 10~20 min 内滴加入圆底烧瓶.滴加完毕后,继续反应 3 h.加入 20 mL DMF 稀释、过滤,产物用工业乙醇洗涤多次后,置于远红外烘箱中烘干.

上述为 HNA 在单体投料量中摩尔含量为 33 mol% 时的聚合物的合成步骤.通过改变 HNA 的投料量,合成获得了 HNA 投料量占总投料量的摩尔含量分别为 0%、10%、20%、33%、40%、50% 的共聚物.

1.3 测试表征

1.3.1 核磁共振(NMR) 各种核磁共振谱实验均在 Varian Unity INOVA 500NB 核磁共振谱仪上完成. ^1H 观测频率为 499.78 MHz, ^{13}C 观测频率为 125.68 MHz.样品用 CF_3COOD 作溶剂,氢谱以 TMS 为内标.二维谱包括 COSY、HMQC、HMBC 谱,采用标准脉冲程序.测试温度均为 30℃.

1.3.2 特性粘数 $[\eta]$ 采用苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(60/40 重量比)为溶剂,重量浓度为 0.5%,30℃下用乌氏粘度计测定并计算得到.

1.3.3 偏光显微镜 用 Leitz Orthoplan 偏光显微镜观察聚合物的织构和熔融行为.将样品粉末置于两片盖玻片之间,轻压后放在显微镜热台上

加热观察,并拍摄照片.或将聚合物样品放在载玻片上加热至熔融,然后沿一定方向刮涂,于室温自然冷却后观察.

1.3.4 DSC TA Instruments MDSC 2910 差热分析仪,氮气气氛,升温 and 降温速率均为 20 K/min,测试温度范围为 50~300℃.

1.3.5 广角 X-射线衍射(WAXD) Rigaku XD-3A 型 X-射线衍射仪,工作电压 40 kV,工作电流 35 mA, Ni 过滤 $\text{CuK}\alpha 1$ 线($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),测试衍射角 $2\theta = 3 \sim 37.5^\circ$,扫描速率 $3^\circ/\text{min}$.

1.3.6 热重分析(TGA) 用 Shimadzu TGA-50H 热重分析仪,升温速率 10 K/min,在空气气氛中测定.

2 结果与讨论

2.1 合成方法与化学结构的分析

本实验室在借鉴 Higashi 直接溶液缩聚法的基础上,改进发展了一种可用于合成聚酯酰亚胺的溶液缩聚方法^[8].该方法具有反应条件温和、反应过程简单可控等显著优点.在前面的工作中,本实验室采用一步混合投料法,以 PHBA、间苯二甲酸(MPA)、DHBP 和对苯二酚(HQ)为原料制备了一类全芳共聚酯^[9].所得共聚酯呈明显的向列型热致液晶特性,并具有极易成纤的性能.但是,由于采用一步混合投料法,对于多个单体反应的聚合体系,在共聚合过程中所得聚合物的链段序列结构比较复杂且不易控制,聚合产物性能的重现性和一致性比较差.同时,为了深入研究该共聚物的链结构与性能关系,也很有必要合成一类链段序列结构比较明确的聚合物.为此,我们采用分步投料的方法,即将拟投料的单体按一定的顺序分次投入,本文所有的聚酯酰亚胺聚合物都是以三步法合成,如图 1 所示.

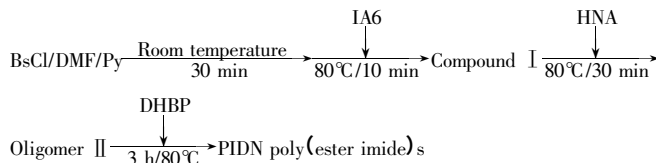
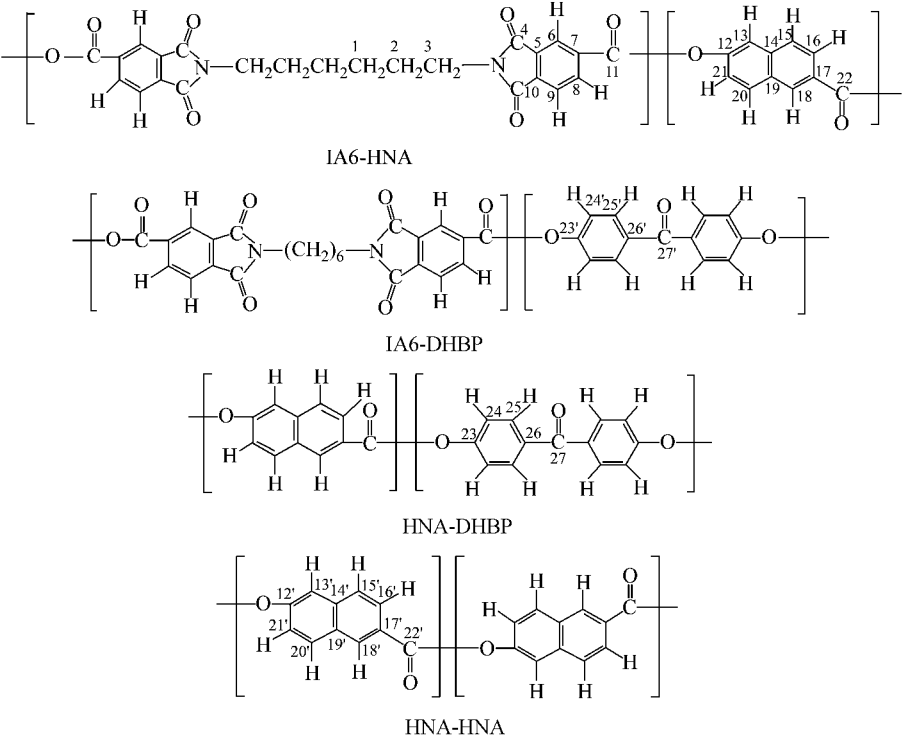


Fig. 1 Synthesis route of poly(ester imide)s

在整个共聚合过程中,每步反应进程均严格可控,故可获得链序列结构相对明确的聚酯酰亚胺.根据各单体中各官能团的反应活性,按上述三步投料法的投料顺序,最终获得的聚合物中,每任

意两个单体单元之间应只有 4 种可能的连接方式,如示意式 1 所示.为了方便讨论,将 HNA 含量占总投料量摩尔百分比为 0%、10%、20%、33%、40%、50% 的产物分别标记为 PIDN0、PIDN10、

PIDN20、PIDN33、PIDN40、PIDN50. 图中各二元序列 共振谱图解析. 中的碳原子已分别做了标记, 以便后面的核磁



Scheme 1 Four possible monomer connecting modes

2.2 核磁共振谱解析(以样品 PIDN33 为例)

图 2 是溶解在 CF₃COOD 溶剂中的样品 PIDN33 的核磁共振氢谱,图 3 是它的核磁共振碳谱. 由于三元共聚酯序列结构的确定比较复杂,还测定了样品的二维核磁 COSY、HMBC、HMQC 谱,以帮助对其进行分析解谱. 通过对全谱的解析,最终确定了聚合物分子链上各个碳原子和其上所连的氢原子的化学位移值. 样品 PIDN33 分子链中各氢原子和碳原子在谱图中的化学位移都已在图 2 和图 3 上相应标出.

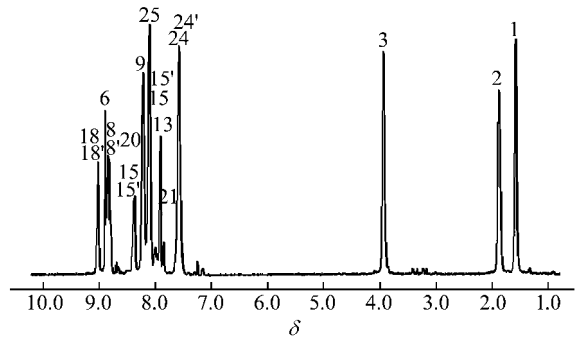


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of sample PIDN33 in CF₃COOD

由上述核磁共振谱图分析可以看出,示意式

1 中所列的三种单体单元之间连接方式的二元序列结构式,与所测的核磁共振氢谱和碳谱都能很好地吻合. 可见,实际所得共聚物的序列结构可用示意式 1 较好地进行预测和表达. 其他 HNA 含量的样品所测结果类似,均能较好地与预期的结构相符,这里不一一列出.

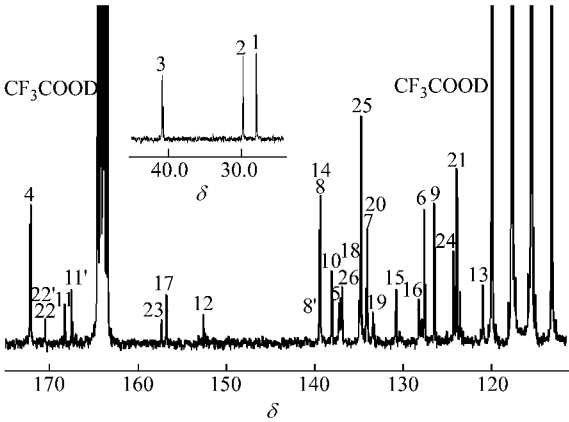


Fig. 3 ¹³C-NMR spectrum of sample PIDN33 dissolved in CF₃COOD

2.3 共聚物的特性粘数[η]

由表 1 可以看出,共聚物的特性粘数是随着单体 2,6-HNA 投料量的增加而逐渐增加的. 在一

定范围内,粘度的增加有利于提高聚合物的成纤性.通过实验验证得知,聚酯酰亚胺共聚物的成纤性与特性粘数的变化相一致,即特性粘数越大,成纤性越好.

Table 1 Relationship between relative content of 2,6-HNA and intrinsic viscosity $[\eta]$ of PIDNs

2,6-HNA (mol%)	0	10	20	33	40	50
$[\eta]$ (dL/g)	0.26	0.28	0.28	0.30	0.47	0.68

2.4 偏光显微镜对共聚物结构的观察

在装有热台的偏光显微镜上观察所合成的热致液晶聚酯酰亚胺.对于 HNA 投料量高于 33 mol% 的样品,在升温过程中可观察到明显的液晶相转变,而在降温过程中却未观察到有液晶的相转变行为.虽然按照它的单向转变特性,应该归属到单向转变液晶聚合物中.但这与 Wutz^[10] 所提出的,只有在降温过程中存在相转变行为的液晶聚合物才被称作单向转变液晶聚合物的定义则不符合.

此外,还用偏光显微镜观察了不同温度下聚酯酰亚胺 PIDN33 的织构变化情况.当温度升到 220℃ 时,视场开始逐渐变亮,到 250℃ 时,可观察到聚合物开始发生熔融,继续升温至 265℃,视场中的双折射色彩非常强而且清晰,同时可观察到清晰的条纹,即纹影织构(图 4a).到 275℃ 时熔体的流动十分明显,到 295℃ 时,由于熔体充分流动导致彩色条纹消失,取而代之的是视场中的色彩

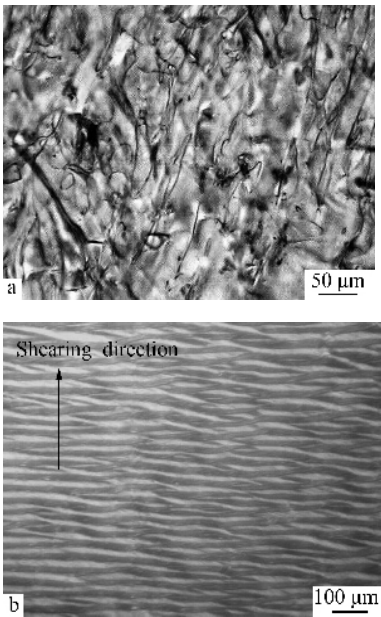


Fig. 4 Polarizing microscope photographs of sample PIDN33
a) 265℃ (on hot stage); b) Sheared in molten state

变得更强更清晰;当温度升高到 310℃ 附近时,双折射减弱,彩色的纹影织构消失.继续升高温度,视场变暗,至 380℃ 左右时基本已经消光.

对于 HNA 投料量大于 33 mol% 的样品,在液晶态经剪切、室温自然冷却后,便形成典型的向列相条带织构.在偏光显微镜下可观察到明暗相间的彩色条纹,条带的长轴方向几乎平行,并垂直于剪切方向^[11](图 4b).一般认为,条带织构是分子链在受剪切停止后的重排或应力松弛过程中形成的.

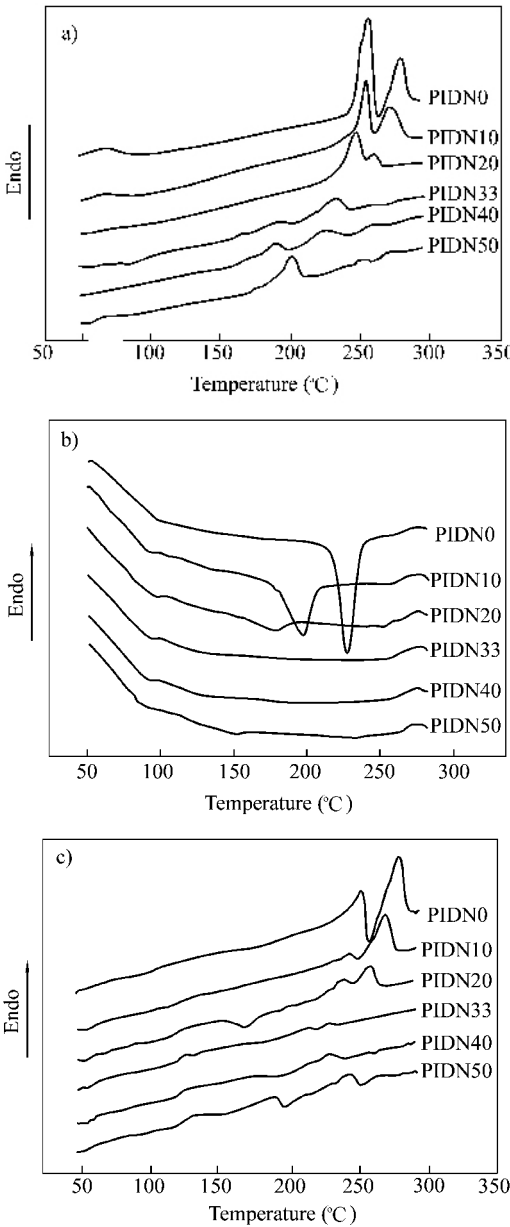


Fig. 5 DSC measurements of poly(ester imide)s with heating and cooling rate of 20 K/min
a) First heating; b) Cooling; c) Second heating

2.5 DSC 对热性能的分析

表 2 为通过 DSC 测试(图 5)和偏光显微镜观察到的聚酯酰亚胺系列样品的不同相转变温度和呈现液晶相的情况.由表中可以看出,在第一次和第二次升温过程中,对那些 HNA 投料量低于 33 mol% 的聚合物,其 DSC 曲线上出现两个明显的熔融峰,与大多数文献中报道的两个液晶转变峰很相似^[1],即由三维有序结晶→二维有序液晶和二

维有序液晶→各向同性的两个转变峰.结合偏光显微镜观察结果分析,发现对 HNA 投料量低于 33 mol% 的聚合物,在升、降温过程中均未出现液晶纹影织构,而是由三维有序结晶直接进入各向同性熔体状态.由此可以推测,上述 DSC 曲线中出现的两个熔融峰并非常见液晶聚合物的两个转变峰,而可能是不同类型结晶之间相互转变的熔融吸热峰.

Table 2 Transition temperature and liquid crystalline phase of polymers in different heating procedures							
Procedure	HNA content (mol%)	T_g^a ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m3} ($^{\circ}\text{C}$)	T_i^b ($^{\circ}\text{C}$)	Liquid crystalline phase ^b
1 st Heating	0	—	256.0	278.9	—	—	No
	10	—	254.6	272.3	—	—	No
	20	—	246.5	260.6	—	—	No
	33	—	191.2	231.9	256.9	305	Yes
	40	—	189.9	224.9	260.3	320	Yes
	50	—	201.6	252.8	270.5	370	Yes
2 nd Heating	0	—	252.4	278.8	—	—	—
	10	124.3	249.6	268.6	—	—	—
	20	124.3	238.8	258.5	—	—	—
	33	124.3	215.3	229.5	—	—	—
	40	126.0	230.3	—	—	—	—
	50	128.6	191.2	244.1	264.3	—	—

^a T_g was only detectable in the second heating curves ;^b Liquid crystalline phase and T_i were observed by polarized light microscope

在第一次升温过程中,对于 HNA 投料量高于 33 mol% 的聚合物,其 DSC 曲线呈现多个熔融峰,表明其熔融行为比较复杂.很明显,这是液晶相对聚合物熔融行为造成的影响.而且,随着 HNA 投料量的增加,其 T_m 和 T_i 均明显呈现逐渐升高的趋势.这一变化规律从第二次升温过程观察到的 T_m 和 T_g 也可以发现,这与萘环结构在聚合物分子链中含量的增加势必引起链段刚性增大的结果是相一致的.

在第一次升温过程中,聚合物 PIDN33 在 232 $^{\circ}\text{C}$ 和 257 $^{\circ}\text{C}$ 出现了两个吸热峰.与偏光显微镜观察结果相对应,第一个温度转变对应于显微镜观察到的视场开始变亮的温度,而第二个温度则对应于聚合物开始熔融,即由三维有序部分的转变为局部有序的向列相的温度.这与 2.6 节的变温 WAXD 测试结果相一致.在 DSC 曲线中,未能观察到液晶的清亮点转变温度 T_i .这是因为偏光显微镜下观察到的 PIDN33 消光现象在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上,已高于 DSC 实验所用的扫描温度.

聚合物在第一次升温过程中,均不能观察到明显的玻璃化转变温度(T_g).但在第二次升温过程中,对于 HNA 投料量高于 10 mol% 的聚合物,

在 120 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 均可以观察到明显的玻璃化转变.这可能是由于溶液状态下聚集的聚合物样品结晶度较高所致.经过第一次升温熔融之后,聚合物的结晶度明显降低,无定形区显著增加.因此,在第二次升温过程中可观察到明显的玻璃化转变.

2.6 变温 WAXD 对晶态结构的分析

图 6 是 PIDN33 的变温 WAXD 图.从图中可以看出,在温度升到 210 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中,各衍射峰的形状和强度并没有发生显著的变化.这说明在 210 $^{\circ}\text{C}$ 以下,聚合物尚未进入向列相液晶态.此外在 $2\theta = 7.5^{\circ}$ 附近,出现了强度较弱的衍射峰,说明 PIDN33 逐步形成了分子链排列较规整的层状结构^[12].当温度升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 时, $2\theta = 20^{\circ}$ 左右的 3 个衍射峰的形状和强度均发生了显著变化.与 210 $^{\circ}\text{C}$ 下的衍射峰相比,衍射峰的强度下降很大,几乎消失.这是由于当温度升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 时,分子链的热运动导致三维有序的晶区被破坏.同时, $2\theta = 7.5^{\circ}$ 附近的衍射峰减弱至接近消失,这说明分子链排列较规整的层状结构同时也被破坏.当温度升至 260 $^{\circ}\text{C}$ 时,被破坏的三维有序结构转变为局部有序结构,聚合物进入向列相液晶态,与偏光显微镜的观察相对应,此时 PIDN33 开始熔融并出现不太清

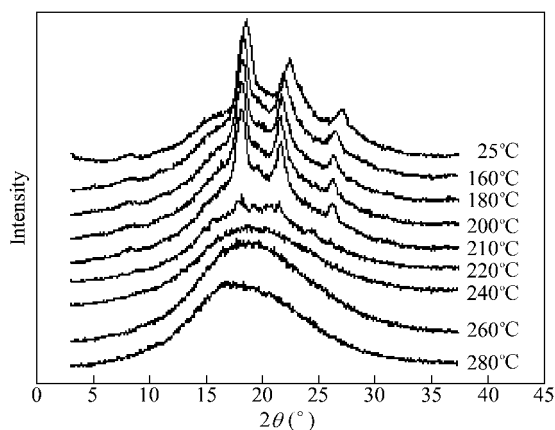


Fig. 6 Dynamic WAXD patterns of copolymer PIDN33

晰的条纹.此后,随着温度继续升高,分子链排列的有序程度进一步下降,分子链段之间倾向于平行排列,纹影织构变得清晰而且色彩鲜明.此时,三维有序的结晶完全消失,在 WAXD 图中已观察不到结晶的衍射峰.结合 DSC 表征结果可见, PIDN33 在 232℃ 时的熔融转变,表明聚合物的三维有序结晶被破坏.继续升高温度到 257℃, DSC 曲线上出现的强度较小的熔融峰显示聚合物在此温度下,被破坏的三维有序结晶转变为向列态液晶,对应偏光显微镜中观察到的视场变亮和不甚

清晰的条纹.此后温度升至 300℃ 并未出现熔融峰,表明此时初始的三维有序结晶已完全消失,而向列态液晶中的有序程度得到进一步降低.因此, DSC 和 WAXD 的表征结果与偏光显微镜的观察结果可较好地相对应.

此外, TGA 研究的结果表明, 此类聚酯酰亚胺的分解温度均在 400℃ 以上, 因此具有较高的热稳定性能.

本文在借鉴、改进 Hagashi 溶液缩聚法的基础上, 采用分步投料法, 合成了一类主链中含有萘环结构的热致性聚酯酰亚胺液晶共聚物. 偏光显微镜观察发现此类聚合物仅在升温的过程中出现典型的向列态液晶相. DSC 和变温 WAXD 测试结果都验证了这一观察结果. 该聚酯酰亚胺具有较高的 T_g , 当 HNA 投料量为 50 mol% 时, 样品的玻璃化转变温度比之前合成出的相同含量 PHBA 的液晶聚酯酰亚胺提高了 14℃, 而熔融温度则仍保持在 270℃ 左右. 因此, 进一步通过分子设计合成, 深入研究此类聚酯酰亚胺液晶共聚物的结构与性能关系, 制备一类既可在较低温度下加工又有较高使用温度的新型液晶聚合物材料, 将具有理论和实用意义.

REFERENCES

- 1 Kricheldorf H R. Adv in Polym Sci, 1999, 141: 83 ~ 188
- 2 Hsu T F, Lin Y C, Lee Y D. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1791 ~ 1803
- 3 Kim T K, Kim S O, Chung I. J Polym Adv Technol, 1997, 8: 305 ~ 318
- 4 Tong Yuejin (童跃进), Guan Huaimin (关怀民), Li Xiuru (李秀茹), Dong Dewen (董德文). Chemical Research (化学研究), 1999, 10(3): 17 ~ 21
- 5 Chi Z G, Xu J R. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 1045 ~ 1052
- 6 Lester N S. US patent, 3,073,866. 1963-01-15
- 7 Kricheldorf H R, Pakull R. Macromolecules, 1988, 21: 551 ~ 557
- 8 Higashi F, Akiyama N, Takahashi I, Koyama T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1984, 22: 1653 ~ 1660
- 9 Chi Zhenguo (池振国), Xu Jianrui (许家瑞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (6): 807 ~ 812
- 10 Wutz C. Polymer, 2000, 41: 4957 ~ 4964
- 11 Xu Jun (许军), Zhang Yi (张艺), Li Rui (李瑞), Chi Zhenguo (池振国), Zheng Yimin (郑毅敏), Zhu Yafei (祝亚非), Xu Jianrui (许家瑞). Advance in polymer liquid crystals and upramolecular ordered systems (高分子液晶态与超分子有序结构研究进展). In: Wang Yuzhong (王玉忠), Xie Xiaolin (解孝林), eds. Symposium on the Polymer Liquid Crystals and Supramolecular Ordered Systems in Chengdu, China (全国高分子液晶态与超分子有序结构学术会议 中国成都). Chengdu (成都): Sichuan University Press (四川大学出版社). 2005. 37 ~ 41
- 12 Leland M, Wu Z Q, Ho R M, Cheng S Z D, Kricheldorf H R. Macromolecules, 1998, 31: 22 ~ 29

STRUCTURE AND PROPERTIES OF A NEW TYPE OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLY(ESTER IMIDE)S WITH NAPHTHALENE UNITS

XU Jun, ZHANG Yi, LI Rui, ZHU Yafei, CHI Zhenguo, XU Jiarui

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Materials Science Institute,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275)

Abstract Based on the modified Higashi's direct polycondensation method, a series of poly(ester imide)s (PEIs) derived from *N,N'*-hexane-1,6-diylbis(trimellitimide), 4,4'-dihydroxybenzophenone and 6-hydroxy-2-naphthoic acid (HNA) were synthesized by a "step-feeding" polycondensation process. The liquid crystalline behavior, structure and thermal properties of these PEIs were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), polarized-light microscopy (PLM), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that all the copolymers possessed a typical nematic thermotropic liquid crystalline character, if the feeding HNA ratio is greater than 33 mol% to the total monomer content. However, this type of liquid crystalline polymers shows only the liquid crystalline phase transitions during heating. In the cooling process, the phase transitions of liquid crystalline phase were not observed. These polymers possessed high glass transition temperature (T_g) and relatively lower melt temperature (T_m), which would find their potential usages as a new category of liquid crystalline polymer materials having a lower processing temperature but a higher application temperature.

Key words Thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP), Poly(ester imide)s, Structure and properties