

·研究简报·

含二氮杂萘酮结构溶致液晶聚芳酰胺的合成及性能*

刘鹏涛 王锦艳 刘 程 蹇锡高**

(大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

关键词 溶致液晶, 二氮杂萘酮, 聚芳酰胺

以 Kevlar® (其结构为聚对苯二甲酰对苯二胺, PPTA) 为代表的聚芳酰胺, 分子链排列非常规整, 分子键具有很强的极性和分子间氢键作用, 这一结构特点赋予它们良好的热稳定性, 优秀的耐化学性能, 独特的溶致液晶性和优异的机械性能。但是另一方面也造成了它们在常用有机溶剂中有限的溶解性和高的熔融温度, 因而限制了它们的生产和应用^[1~3]。因此开发耐高温、可溶解的聚芳酰胺受到广泛关注。4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮是一种扭曲非共平面结构, 将这一结构引入聚合物主链之中, 得到的聚芳醚树脂既具有较高的玻璃化转变温度和优异的热氧稳定性, 又可在室温下溶解于非质子极性溶剂, 含二氮杂萘酮联苯结构的聚酰胺也表现出卓越的耐热性和可溶性^[4~6]。但是对于这类聚合物液晶性能的研究还处于初始阶段。

本文通过共聚的方法将含二氮杂萘酮结构的二胺单体和二胺 1,4-二(4-氨基苯氧基)苯同时引入 PPTA 主链之中, 对它们的分子结构进行改性, 在不破坏热力学稳定性的前提下, 提高它在普通溶剂中的溶解性。另一方面, 高分子液晶的形成需要一定的刚性结构和分子主链长径比^[7], 我们发现 PPTA 主链中引入一定比例的扭曲非共平面结构以及柔性基团, 保持了聚合物的溶致液晶性能, 这为聚合物液晶纺丝提供了前提条件。

1 实验原料

1,2-二氢-2-(4-氨基苯基)-4-[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-二氮杂萘-1-酮 (DHPZ-DA), 自制^[8]; 对苯二胺 (PPD) 为分析纯, 减压升华后使用; 1,4-二(4-氨基苯氧基)苯 (BAPOB) 自制^[9]; 对苯二甲酰氯 (TPC) 为工业级, 减压蒸馏后使用; *N*-甲基吡

咯烷酮 (NMP) CaH_2 回流带水后减压蒸馏; 吡啶 (Py) CaH_2 回流带水后蒸馏; 氯化锂 (LiCl) 为分析纯, 使用前 180℃ 真空干燥 3 h。

2 性能测试

取 0.005 g/mL 的聚合物溶液, 用乌氏粘度计在 25℃ 下四点法测试特性粘度。FTIR 测试是在 Nicolet-20DXB 型红外光谱仪上, 采用反射法测试。采用 Varian 公司 INOVA 400M 型核磁共振仪进行 ¹H-NMR 测试, 以 DMSO-*d*₆ 为溶剂, TMS 为内标。将 0.02 g 的聚合物浸泡在 1 mL 的待测溶剂中, 在室温下测试其溶解性。在 Netzsch 204 DSC 上进行示差扫描量热 (DSC) 分析, N_2 气氛, 升温速率为 20 K/min。在 Netzsch 209 TGA 型热失重分析仪上进行热重分析 (TGA), N_2 气氛, 升温速度为 20 K/min。在 Rigaku D/max 2400 automatic X-ray 衍射仪上进行广角 X 射线衍射 (WAXD) 测试, Ni-filtered Cu-K α 射线, 角度测量仪旋转速率 4 (°)/min。液晶性能测试用 Olympus BH-2 型偏光显微镜观察并拍照。

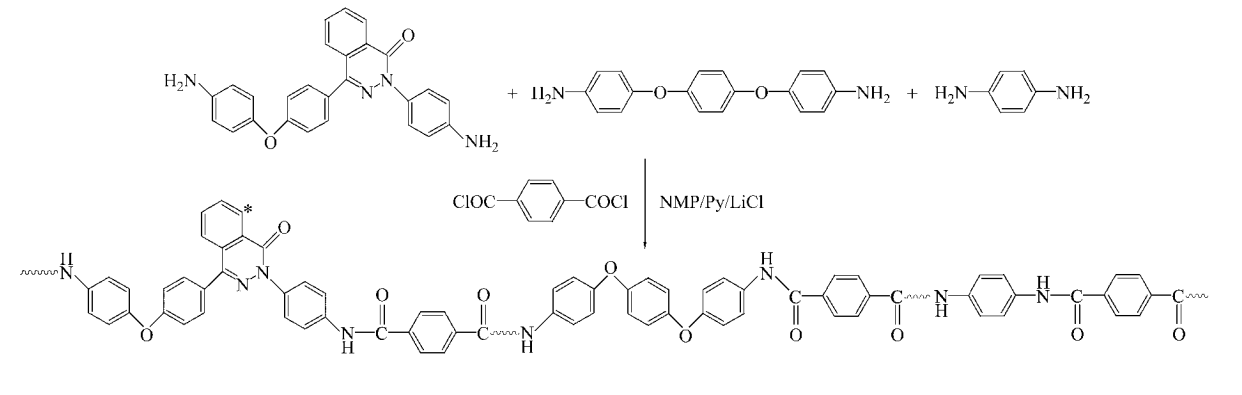
3 聚合物的合成

在装有搅拌器、 N_2 进出口的三口烧瓶中, 在 N_2 保护下, 依次加入 DHPZ-DA, BAPOB, PPD, 无水 LiCl, Py, NMP, 搅拌使之全部溶解, 然后分次加入适量的 TPC, 在 N_2 保护下于冰水浴中反应 30 min 后, 反应体系粘度明显增大。反应 6 h 后, 将反应混合物倒入 400 mL 乙醇和水 (1:1) 中沉降, 过滤, 用热水充分洗涤, 并用丙酮索氏提取 12 h 后, 将聚合物在真空烘箱中 120℃ 干燥 12 h, 得到纯净的共聚芳酰胺树脂。聚合物编号中的数字表明了共缩聚用二胺单体的摩尔比例。例如 P-101080 表示聚合物是由 10 mol% DHPZ-DA、10 mol% BAPOB、

* 2006-03-13 收稿, 2006-04-18 修稿。国家“863”(项目号 2003AA33G030) 和“973”(项目号 2003CB615700) 资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: jian4616@dl.cn

80 mol% PPD 与 TPC 合成的. 聚合反应方程式如 示意图 1 所示.



Scheme 1 The synthesis route of the copolyamides

4 聚合物的合成及结构表征

选择低温溶液缩聚法^[10],通过改变 3 种二胺的比例,得到了一系列高分子量的聚芳酰胺树脂,

其 η_{inh} 在 1.74 ~ 4.31 dL/g 之间,有关数据列于表 1 中.

Table 1 Physical properties and solubility of the copolyamides

Copolymer	η_{inh}^a (dL/g)	Color	Solubility ^c				
			NMP	NMP/LiCl ^d	DMAc	DMAc/LiCl ^d	Conc. H ₂ SO ₄
P-101080	2.59 ^b	Yellow	—	+—	—	+—	+
P-103060	4.31	Yellow	+—	+	+—	+	+
P-202060	2.75	Yellow	+—	+	+—	+	+
P-206020	2.95	White	+	+	+—	+	+
P-301060	3.94	Yellow	+—	+	+—	+	+
P-402040	2.17	Yellow	+—	+	+—	+	+
P-404020	1.74	White	+	+	+—	+	+

^a Determined at a concentration of 0.5 g/dL in NMP (1 wt% LiCl) at 25°C ; ^b Determined at a concentration of 0.5 g/dL in conc. H₂SO₄ at 25°C ;
^c Tested with 0.02 g of polymers in 1 mL solvent ; (+) soluble at room temperature, (+—) partially soluble, (—) insoluble ; ^d Solvent containing 1 wt% LiCl

对所合成的聚芳酰胺进行 FTIR 和 ¹H-NMR 的分析. 图 1 是几种聚合物红外谱图的叠加. 其中约 3300 cm⁻¹ 是酰胺的 N—H 键伸缩振动吸收峰, 约 1653 cm⁻¹ 是酰胺的羰基伸缩振动吸收峰 ; 约 1516 cm⁻¹ 处的吸收峰是—CONH 基团中—N—H—弯曲振动和—C—N—键伸缩振动的偶合振动峰 ; 250 cm⁻¹ 处为芳醚的伸缩振动峰 ; 1110 cm⁻¹ 处为 N—N 的伸缩振动峰. 红外光谱分析证明, 几种单体均参加了共缩聚反应. 图 2 是 P-404020 的 ¹H-NMR 谱图. 从图中可以看出, 酰胺基团中 N—H 的质子的化学位移出现在 10.32 ~ 10.62, 芳环 C—H 的化学位移出现在 7.12 ~ 8.46, 8.46 处是二氮杂萘酮结构中迫位氢(C*—H)的特征化学位移. 谱图中 3 种质子积分面积之比为 N—H : C*—H : C—H (除去 C*—H) = 5.08 : 1 : 38.79, 与计算值 5 : 1 : 39 相差不大, 因此得到的聚合物化合物结

构与预期相一致.

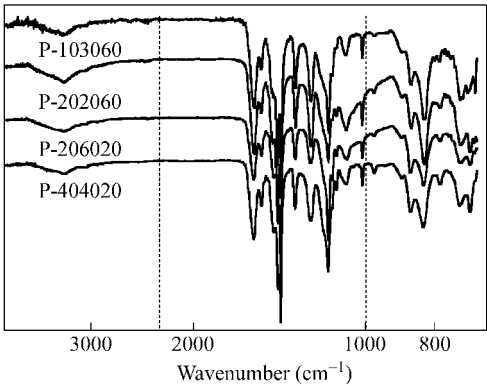


Fig. 1 FTIR spectra of copolyamides

WAXD 测试结果如图 3 所示, 共聚物在 2θ = 20 ~ 22° 呈现较宽的弥散峰, 没有典型的结晶峰出现, 说明合成的聚合物是无定形态. 这是由于二氮

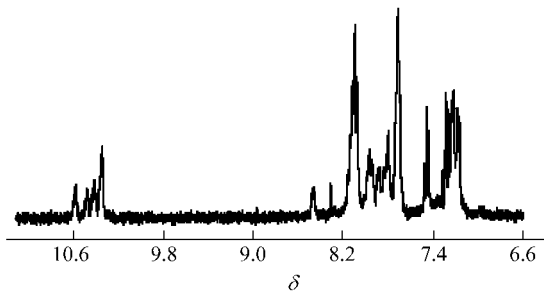


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of P-404020

杂萘酮结构和醚键的引入,破坏了 PPTA 分子的规整排列以及分子间强的氢键作用力,扭曲非共平面结构的存在,使聚合物分子链更趋向于无规排列,结晶逐渐消失.

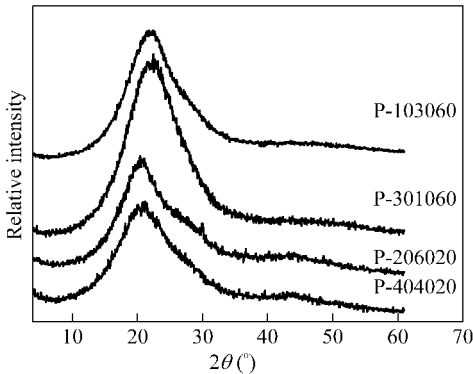


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of copolyamides

5 聚合物的溶解性能

从表 1 中可以看出,大部分含二氮杂萘酮结构(DHPZ)共聚酰胺可溶解于 NMP/(10 g/L LiCl)、DMAc/(10 g/L LiCl) 等极性溶剂中,部分溶解于 NMP 与 DMAc 中,与不含 DHPZ 结构的 Kevlar 类聚芳酰胺相比,含 DHPZ 结构共聚酰胺的溶解性有了明显的提高.同时,随着 BAPOB 和 DHPZ-DA 组分含量的升高,聚合物的溶解性明显得到提高.这是因为醚键的引入增大了链的柔性,使高分子链可以在醚键处自由旋转,便于脱离其它分子链,因而使聚合物易于溶解.同时二氮杂萘酮结构是扭曲的非共平面结构,破坏了大分子链的紧密堆砌,使大分子规整性下降、分子间自由体积增加,从而溶解性得到显著改善.

6 聚合物的耐热性能

对所合成的聚芳酰胺进行了 DSC 和 TGA 测试,热性能数据列于表 2 中.可以看出,所测得的聚芳酰胺 T_g 在 291 ~ 351℃之间,10%热失重温度

($T_{10\%}$) 在 509 ~ 528℃之间.同时,随着改性单体 BAPOB 和 DHPZ-DA 的成分的增加,该类聚合物的初始热失重温度稍有下降.而且部分共聚物的热性能测试谱图的 DTG 曲线中呈现两个峰,这是由该共聚物中耐热性不同的结构单元在不同的温度下分解造成的.本文所研究的共聚酰胺中包含醚键,二氮杂萘酮联苯结构,酰胺键等多种基团,它们的耐热性和分解温度、分解速率均不相同.醚键结构的耐热性能稍差,BAPOB 和 DHPZ-DA 中均含有醚键结构,这造成了该类共聚物的热性能稍差于 Kevlar 类全芳聚酰胺.但是,该类共聚物仍有较高的耐热等级,有利于该类聚合物在高温领域的应用.

Table 2 Thermal properties of the copolyamides

Copolymer	T_g (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	T_{max} (°C) ^a	C_y (%) ^b
P-101080	— ^d	504	528	572	55
P-103060	351	504	521	552	56
P-202060	340	496	514	557 562 ^c	53
P-206020	314	486	509	518	52
P-301060	328	499	516	563	57
P-402040	303	499	518	529 573 ^c	55
P-404020	291	491	509	519	57

^a Temperature for the maximum speed of weight loss in N₂; heating rate of 20 K/min [‡] Char yield calculated as the percentage of solid residue after heating from 200 to 800℃ in N₂ [§] Two peaks in the DTG curves [‡] Not detected

7 聚合物的液晶性能

取不同质量的聚合物,根据它们的溶解性不同而定量的分别加入不同的溶剂 100% 的浓硫酸,NMP/(10 g/L LiCl) 或 DMAc/(10 g/L LiCl),制成一系列不同浓度的溶液,在偏光显微镜下观察.在特定浓度下,共聚物的溶液具有明显的草席状或丝网状织构,呈现明显的光学各向异性.部分共聚物的溶致液晶图片列于图 4.

Table 3 Critical concentration values of the copolyamides

Copolymer	c^* (wt%)			
	Conc. H ₂ SO ₄	NMP/ (10 g/L LiCl)	NMP	DMAc/ (10 g/L LiCl)
P-101080	22	ND ^a	ND	—
P-103060	21	5	ND	5
P-202060	22	5	ND	4
P-206020	— ^b	13	12	12
P-301060	23	6	ND	6
P-402040	28	8	7	6
P-404020	—	16	14	13

^a Not determined for the limited solubility ^b Lyotropic phase was not available under the test condition.

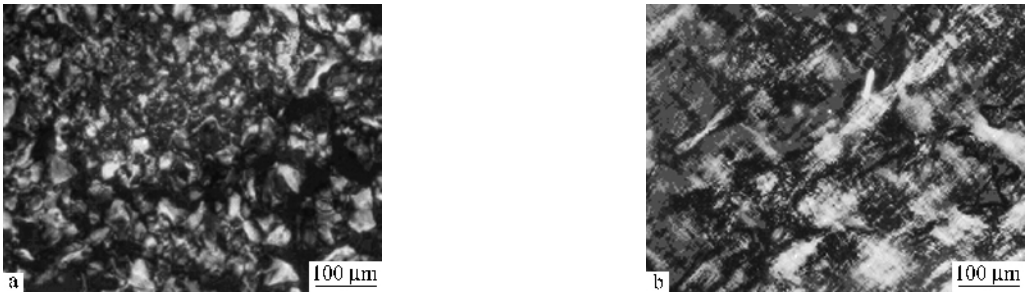


Fig. 4 Optical micrographs of copolyamide solutions

a) P-103060 at 9 wt% in NMP/(10 g/L LiCl) solution ; b) P-404020 at 16 wt% in NMP solution

测定了共聚物在不同溶剂中临界浓度(初始出现液晶相的浓度) c^* ,结果如表 3 所示.可以看出,不同单体比例的共聚物 c^* 值有明显的差异.随着二氮杂萘酮联苯结构和醚键组分的增加, c^* 在不同溶剂中均呈现上升的趋势.说明扭曲非平面结构不利于保持聚合物主链较大的长径比,

但是并没有完全破坏液晶相的形成条件.并且,由于溶解性的提高,聚合物可以在非硫酸溶剂中形成溶质液晶织构,这也为聚合物在非硫酸溶剂中进行液晶纺丝提供了前提条件,目前纺丝实验正在进行中.

REFERENCES

1 Cassidy P E. Thermally Stable Polymers, Synthesis and Properties. Marcel Dekker, New York, 1980. 138 ~ 151
2 Yang H H. Aromatic High-Strength Fibers. Wiley, New York, 1989. 75 ~ 92
3 Yang H H. Kevlar Aramid Fibers. Wiley, New York, 1992. 14 ~ 35
4 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jinyan(王锦艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4) 469 ~ 475
5 Liu Cheng(刘程), Liu Pengtao(刘鹏涛), Wang Mingjing(王明晶), Liang Qizhen(梁启振), Wang Guoqing(王国庆), Jian Xigao(蹇锡高). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4) 574 ~ 578
6 Zhu Xiuling(朱秀玲), Jian Xigao(蹇锡高), Wang Ruiling(王瑞玲), Liu Cheng(刘程), Zhang Yuanhong(张元红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1) 83 ~ 87
7 Flory P J. Advances in Polymer Science, Liquid Crystal Polymers I. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 26 ~ 38
8 Jian X G, Cheng L. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1999, 37: 1565 ~ 1566
9 Liou G S, Hsiao S H. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2003, 41: 94 ~ 102
10 Tamami B, Yeganeh H. Europ Polym J, 2002, 38: 933 ~ 940

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE AROMATIC COPOLYAMIDES CONTAINING PHTHALAZINONE MOIETIES

LIU Pengtao, WANG Jinyan, LIU Cheng, JIAN Xigao

(Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Liaoning Research Center of High-Performance Resin Engineering and Technology, Dalian 116012)

Abstract A series of aromatic copolyamides were prepared from 1,2-dihydro-2-(4-aminophenyl)-4-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]] phthalazin-1-one (DHPZ-DA), *p*-phenylenediamine (PPD), 1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (BAPOB) and terephthaloyl dichloride by low temperature solution polycondensation. The polymers had relatively high inherent viscosities ranging from 1.74 dL/g to 4.31 dL/g. The polymers exhibit improved solubility in polar aprotic solvents with or without the addition of LiCl because of the introduction of twisted non-coplanar phthalazinone moieties and flexible ether linkages. The polymers had high thermal stability. Their glass transition temperature (T_g) values were in the range of 291 ~ 351 °C, and the 5% and 10% weight loss temperatures in nitrogen were in the range of 486 ~ 504 °C and 509 ~ 528 °C, respectively. WAXD measurements indicated that these copolyamides were amorphous. Most of the polymers exhibited lyotropic liquid crystalline characteristics in conc. H_2SO_4 , NMP/(10 g/L LiCl) and DMAc/(10 g/L LiCl) solutions. The polyamides with excellent properties made it possible for the different processing and applications such as dry-wet spinning of fibers or the preparation of films, membranes and coatings.

Key words Lyotropic liquid crystalline, Phthalazinone, Copolyamides