

3,5-二氨基苯甲酸-4'-联苯酯及含液晶侧链的 聚酰亚胺的合成与表征*

范浩军 顾 宜** 谢美丽

(四川大学高分子材料科学与工程系 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 合成了含液晶基元侧基的二氨基化合物——3,5-二氨基苯甲酸-4'-联苯酯,并以3,3'-4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)、二氨基二苯醚(ODA)为共聚单体,制备了具有液晶侧链原位复合自增强功能的新型聚酰亚胺(PI)薄膜材料.这种含液晶基元侧链的PI能溶解在极性非质子有机溶剂中,显示出良好的可加工性能.由于液晶基元侧链的原位复合自增强作用,该类膜材料显示出良好的力学性能和热稳定性.在热台偏光显微镜下观察,该类聚合物在较高的温度区域内显示液晶行为,并呈现向列相织构.

关键词 3,5-二氨基苯甲酸-4'-联苯酯,聚酰亚胺,液晶侧链,原位复合自增强

在聚酰亚胺(PI)主链上引入液晶基元^[1]或通过与液晶齐聚物共混^[2],借助液晶基元的原位复合自增强作用制备高强、高模、高温尺寸稳定性好、微波吸收系数小的PI材料,以满足航天航空、国防军工、电机电器、电子通信等高新技术产业的发展,已成为PI研究的热点^[3-6].但是,共混增强因混合不均和相分离,性能的稳定性难以保证;在PI主链上引入组成、结构不同的嵌段(如聚酯嵌段^[7]或聚酰胺嵌段)会改变PI主链的固有特性^[9],还会引起主链耐热性的改变.嵌段过于柔软,体系的玻璃化转变温度(T_g)降低;嵌段过于刚硬,成型加工困难.因此,在获得高强、高模、高尺寸稳定性的同时,如何改善其成型加工性能,是实际应用中必须要解决的重要问题.最近我们从材料的微观结构入手,利用分子设计与组装原理,提出了PI侧链液晶原位复合自增强的新概念^[9]:即在PI主链上引入含液晶基元的侧链,通过侧链液晶基元的原位复合自增强作用,从而构筑出高强、高模、高尺寸稳定性、综合性能优良的PI新型材料,同时由于侧链的引入,改变了PI主链的规整性,改善了PI的成型加工性能.

并非侧链上含有液晶基元的聚合物都能形成液晶相.液晶相的生成与否以及液晶相的类别,都与主链的结构和性质、液晶基元的结构和性质以及两者间的连接方式有关^[10].一般来说,如果主链与刚性液晶基元直接相连而不经柔性间隔链

的过渡,主链和液晶基元间存在着强烈的相互作用,比较柔软的主链容易屈服于比较刚硬的液晶基元,从而有利于液晶相的形成^[11].

在本实验中,我们合成了含刚性联苯液晶基元侧链的二氮单体,由于刚性的联苯液晶基元通过酯键直接悬挂于PI侧链上,因此我们选择了含有柔性基团的醚二酐和醚二氮进行共聚以形成相对较柔软的PI主链,以确保侧链液晶相的形成.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用的试剂和溶剂都是化学纯或分析纯.熔点的测定采用X4熔点测量显微镜(北京第三光学仪器厂),升温速率1 K/min;特性粘度以二甲基乙酰胺(DMAc)作溶剂,(30±1)℃下用乌氏粘度计(0.057 mm)进行测试,然后外推求算,试样为聚酰胺酸;拉伸强度采用英国Instron公司的4302型万能材料试验机测试,拉伸速率10 mm/min,试样规格4 cm×1 cm薄膜;FT-IR采用Nicolet 560型红外光谱仪,KBr压片;TGA采用TA公司2100型热分析仪测试,N₂气氛,升温速度10 K/min;DSC采用PE公司DSC-7C型差示扫描量热仪,N₂气氛,升温速度10 K/min;WAXD采用D/MAX-ⅢA宽角X-衍射仪(日本理学株式会社),功率3 kW,发射源CuK α ,扫描速度0.05(°)/min,扫描范围5°~

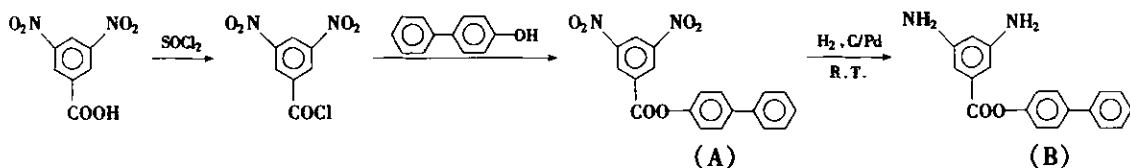
* 2000-09-19 收稿,2000-11-02 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号29874021);** 通讯联系人

35°; $^1\text{H-NMR}$ 测试采用德国 Bruker 公司 AC-P 300 MHz 核磁共振仪,氘代丙酮作溶剂;液晶织态采用 XTP-7 型热台偏光显微镜(江南光学仪器厂)观察

并拍照,放大倍数 60 倍.

1.2 单体的合成

3,5-二氨基苯甲酸-4'-联苯酯合成路线如下:



1.2.1 化合物 A 的制备 将 3,5-二硝基苯甲酸 8.484 g (0.04 mol) 悬浮于 30 mL 氯化亚砷中,加热保持回流,反应后抽真空除去过量氯化亚砷,将产物溶于四氢呋喃中,然后滴入等当量的 4-羟基联苯 6.8 g 的四氢呋喃(THF)溶液中,以吡啶作吸酸剂,冰浴反应 10 h,真空脱溶剂,水洗,用 0.5% 的 NaOH 溶液洗涤,水洗至中性,抽滤,干燥,用二氯乙烷重结晶,得白色针状晶体,收率 87.4%,熔点 218 ~ 218.5℃, IR (KBr, cm^{-1}), 1552, 1344 ($-\text{NO}_2$), 1738(羰基). 元素分析:理论值(实测值)%: C 62.4309 (62.4213), H 3.3149 (3.3089), N 7.7348 (7.7347).

1.2.2 化合物 B 的合成 将化合物 A 7.24 g (0.02 mol) 悬浮于乙醇中,加入 0.1% C/Pa 催化剂,通入 H_2 在常温下反应 20 h 至化合物 A 全部溶解,过滤,将滤液抽干,加甲苯、石油醚(1:1)萃取,冰盐水冷却结晶,得白色片状晶体,收率 74.2%, M. t. 170 ~ 172℃; IR (KBr, cm^{-1}) 3420, 3480 ($-\text{NH}_2$), 1722 ($-\text{COO}-$), $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 3.1$ (4H, $-\text{N}-\text{H}$); $\delta = 6.9 \sim 7.5$ (12H, Ar-H). 元素分析:理论值(实测值)%: C 74.8344 (74.8341), H 5.2980 (5.3010), N 9.2715 (9.2762). 化合物 B 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 FTIR 图谱如图 1, 图 2.

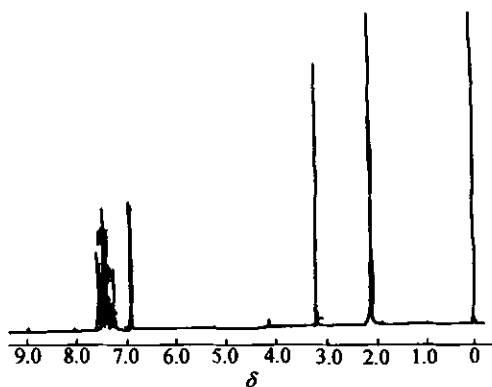


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound B

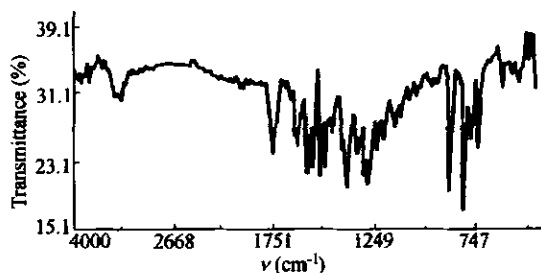
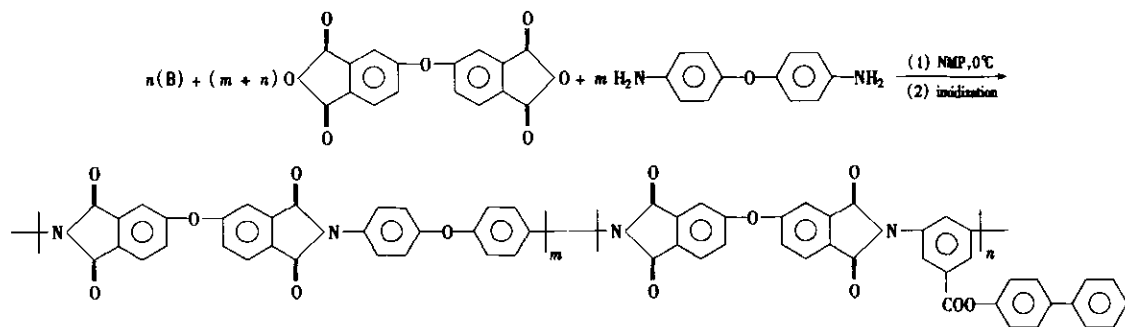


Fig. 2 FTIR spectrum of compound B

1.3 PI 的合成

含侧链液晶 PI 的合成路线如下:



PI 薄膜的制备是将二氨基化合物 B、ODA、ODPA 按不同配比溶于 NMP (*N*-甲基吡咯烷酮) 中,冰浴下反应 12 h 后加入乙酸酐和吡啶进行化学酰亚胺化 10 h,倾入甲醇中生成浅黄色絮状有弹性沉淀,用微沸甲醇抽提两次后真空脱溶剂.再加入 NMP 中溶解,配成固含量 6% 溶液,旋转涂膜于载玻片上,在负压下于 110℃,2 h、160℃,1 h、250℃,1 h 热酰亚胺化,得聚酰亚胺薄膜.

2 结果与讨论

2.1 侧链液晶基元的含量对 PI 性能的影响 侧链液晶基元的含量由二氨单体(B)在总二氨单体中所占的摩尔分数决定的,侧链液晶基元的含量影响着 PI 的分子量,力学强度,热稳定性和液晶行为,这种影响见表 1.

Table 1 Effect of the content of 3,5-dimino benzoic-4'-diphenyl ester on properties of PI

Mole ratio ^a	[η] (dL/g)	Tensile strength (MPa)	T _g ^b (℃)	T _g ^c (℃)	T _i ^d (℃)	Broken elongation (%)	Solubility		
							NMP	DMAc	THF
5	1.12	79.4	524	233	/	5.9	S [*]	S [*]	/
10	1.08	98.2	521	235	261 [*]	5.8	S	S [*]	S [*]
15	1.04	139.2	539	231	257	5.5	S	S	S [*]
20	0.98	235.2	543	229	255	5.1	S	S	S
25	0.82	148.3	523	226.6	248	4.9	S	S	S

^a 3,5-Dimino benzoic-4'-diphenyl ester/all dimines (mole ratio);
^b T_g: 5% weight loss in N₂ from TGA;
^c T_g: glass transition temperature (from DSC);
^d T_i: isotropic temperature of the liquid crystal phase from DSC;
^{*} Obtained from polarized optical microscopy
S^{*} 60℃, dissolved; S: dissolved at room temperature

从表 1 中得知,随着侧链液晶基元含量的增加,聚酰胺酸的特性粘数逐渐较小,当 3,5-二氨基苯甲酸-4'-联苯酯的含量超过 20% 时, [η] 迅速下降.聚酰胺酸的分子量取决于不同二氨的活性、不同的合成方法以及二胺侧基的空间位阻效应,在本实验条件(二步法合成)下,分子量的降低可能主要源于庞大侧基的空间位阻效应.其断裂伸长率也因分子量的降低而呈现下降趋势.而其溶解性能随侧基含量的增加而逐渐增强,显示出良好的可加工性能.侧在液晶基元的含量对 PI 力学强度的影响更为明显,当侧链液晶基元含量低时,原位复合自增强作用不明显(在偏光显微镜下观察,不能呈现明显的液晶相),薄膜的力学强度增幅不大,随着侧链液晶基元含量的增加,自增强作用明显,并在二氨基化合物 B 含量为 20% 左右时到达极值点.当二氨基化合物 B 的含量超过 25% 以后,由于分子量的迅速降低,力学强度亦呈现了下降的趋势.其热稳定性也呈现了相似的规律.

从共聚物的 DSC 曲线图上可知,侧链的含量较低时,体系的粘度变化较小,故对体系的 T_g 的影响不大,随着侧基含量的增加, T_g 先升后降, T_g 的降低也主要是因分子量的降低而引起的^[12].

2.2 含侧链液晶聚酰亚胺的液晶行为

共聚物的 DSC 曲线如图 3 所示,当体系中液晶侧链的含量较低时,只有一个玻璃化转变峰,而没有结晶熔融峰,表明该系列共聚物属于非或低晶聚合物^[13].当侧链液晶基元的含量较高时,DSC 曲线上出现两个吸热转变峰,前者对应玻璃化转变温度,后者对应体系从各相异性态进入各相同性态转变温度(即清亮点温度).从 DSC 曲线上看,聚合物的玻璃化转变峰和清亮点峰均较平缓,说明聚合物的相变是一个较宽范围内的渐变过程.液晶呈现何种相态如向列相还是近晶相,主要由分子末端吸引力和侧向吸引力所决定的.分子末端吸引力占优势时,分子排列成层状,呈现近晶

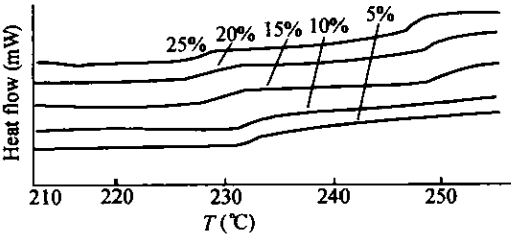


Fig. 3 DSC heating curves of PIa
Compound B content (from top to bottom 25%, 20%, 15%, 10%, 5%)

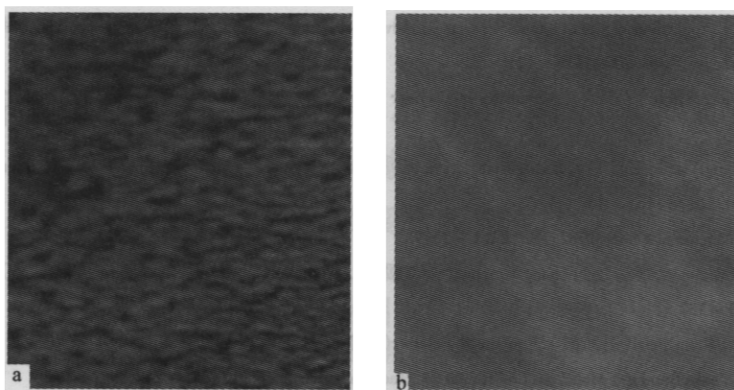


Fig. 4 Photomicrographs under crossed polarizes of PIs(3,5-diamino benzoic-4'-diphenyl ester 15% ,mole ratio)
a) Taken at 250°C, 60X; b) Taken at 255°C, 60X

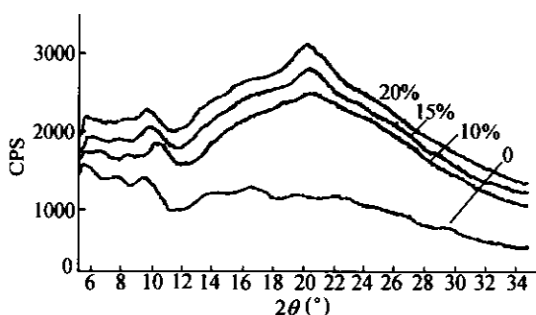


Fig. 5 WAXS file patterns of PIs

相,反之,呈现向列相^[14].在本实验体系中,侧链液晶基元由联苯和酯键组成,分子呈棒状,分子偶极矩方向沿分子轴方向,分子间纵向吸引力占优势,故液晶序态应为向列相序态.

从化学结构上考虑,由联苯和酯键组成的体积庞大且不易变形的液晶单元,有利于扩大主链和侧基的互不相容性,达到去偶的目的.由于主链中醚二酐和醚二胺的存在,主链保持有一定的柔性,尽管侧基的空间位阻大,但仍可形成向列相序态.在热台偏光显微镜下观察,所有含液晶侧链的PI样品均具有热致液晶性(液晶基元含量低时不

是十分明显).随着温度的升高,样品软化,随后进入液晶态,并呈现明显的双折射及呈现沿指向矢有序排列的条带状向列相织构.图4(a)为二胺化合物B含量15%(mol分数)时PI在250°C下的偏光显微镜照片,继续升高温度,视野变暗,织构不变,到达255°C后变为云影状织构(b),258°C后视野变暗达到清亮点.样品加热到清亮点以上温度,双折射消失进入各向同性的液态.聚合物的侧链液晶性受诸多因素的影响.主链的刚性^[15],液晶侧链的位置异构^[16]等均不利于侧链液晶相的生成.WAXS图谱上 $2\theta = 20^\circ$ 附近弥散峰并不十分尖锐,证实了上述推断.图5为二氨基化合物B的含量为0%、10%、15%、20%的PI样品在室温下测得的WAXS曲线,在低角区出现的衍射峰并不能说明聚合物链呈层状排列,因为不含液晶侧链的PI在该区域也出现了相似的衍射峰,这可能与PI的本质属性有关.

从图中不难看出,随着侧链液晶基元含量的增加,样品在 $2\theta = 20^\circ$ 衍射峰更加明显和尖锐,表明共聚物中侧链液晶基元的有序程度更高,聚合物的液晶行为更加明显^[17].

REFERENCES

- 1 Tamai S, Ohkawa Y, Yamaguchi A. *Polymer*, 1997, 38(16): 4079 ~ 4084
- 2 Kiss G. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(6): 410 ~ 415
- 3 Scotts Rcardo Paradey, Wu Jianhua, Frank Harris W, Chen Stephen Z D. *Macromolecules*, 1994, 27: 5794 ~ 5802
- 4 Chen Stephen Z D. *J Polym Sci: Part A Chem*, 1994, 32: 2936 ~ 2941
- 5 Javier de Abajo, Jose G, De La Campa, Pilar Izu, Anton Santamaria, Marta Tormes. *Polymer*, 1995, 8(36): 1683 ~ 1687
- 6 Frank Harris W, Steve L C, Hsu Chung C Tso. *Polymer Preprint*, 1990, 31: 342 ~ 343
- 7 Hans R Kricheldorf, Volker Lizer. *Polymer*, 1995, 36: 1893 ~ 1902
- 8 Yu D, Gharavi A, Yu Luping. *Macromolecules*, 1995, 28(3): 784 ~ 786
- 9 Fan Haojun (范浩军), Xie Meili (谢美丽), Gu Yi (顾宜). Nevol polyimides with liquid crystalline side-chain for film materials. *Proceedings of the*

- Symposium of The Third Proceeding of Chian-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers(第三届中日尖端芳香族高分子研讨会论文集). Chengdu: Sichuan University Press, 2000. 116 ~ 121
- 10 Zhou Qifeng(周其凤), Wang Xinjiu(王新久). Chemistry of Polymer Liquid Crystalline(高分子液晶化学). Beijing: Science Press(科学出版社), 1999. 149 ~ 151
- 11 You yingcai(由英才), Wang Yanli(王彦利), Zhang Baolong(张保龙), Du Zongjie(杜宗杰). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2000, 16(4): 155 ~ 157
- 12 Portugall M, Ringsdorf H. Macromol Chem, 1982, 183: 2311 ~ 2319
- 13 Li Zifa(李自法), Zhang Chunxiao(张春晓), Zhang Shuyuan(张叔媛), Li Xiangkui(李相魁), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1996, (3): 350 ~ 357
- 14 Zhang Weibang(张维邦), Wang Peizi(王沛滋). Functional Polymer(功能高分子学报), 1995, 1: 41 ~ 47
- 15 Manghon Bob R, Marcus Weck, Bernhard Mohr, Grubbs Robert H. Macromolecule, 1997, 30: 265 ~ 257
- 16 Lee J L, Pearce E M, Kwei T K. Macromolecule, 1997, 30: 6877 ~ 6883
- 17 Li Zifa(李自法), Zhang Ziyong(张子勇), Li Tianhua(李天华), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1991, (2): 162 ~ 167

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 3,5-DIAMINO BENZONIC-4'-DIPHENYL ESTER AND POLYIMIDE WITH LIQUID CRYSTALLINE SIDE-CHAIN

FAN Haojun, GU Yi, XIE Meili

(State Key Laboratory of Polymer Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract 3,5-Diamino benzoic-4'-diphenyl ester was synthesized and a novel liquid crystalline side-chain *in-situ* self-reinforced PI film material has been achieved from co-condensation of 3,5-diamino benzoic-4'-diphenyl ester, 3,3'-4,4'-oxydipthalic anhydride (ODPA) and 4,4'-oxydianiline (ODA). The properties of polyimides were characterized by DSC, TGA, WAXD and polarized optical microscopy respectively. The results indicate that the properties of PIs with mesogenic units, such as molecular weight, solubility, thermal stability and tensile strength depend strongly on the content of mesogenic units. The molecular weight decreased and the solubility increased with the increase of mesogenic units' level. Due to the *in-situ* self-reinforcement of LC side-chains, the mechanical properties of PIs were greatly enhanced, for example, the maximum improvement of tensile strength and modulus reach 270% and 300%, respectively. TGA study indicates that the 5% weight loss temperature of PIs excess 520°C. Under polarized optical microscopy, these PIs exhibit LC behaviors in a high temperature range and exhibit nematic phase. Co-polymerization and introduction of side-chain mesogenic units decrease the regularity and symmetry of main-chain, so the side-chain liquid crystalline PIs also exhibit good solubility.

Key words 3,5-Diamino benzoic-4'-diphenyl ester, Liquid crystalline side-chain, *in-situ* self-reinforcement, Polyimide films