

热致性液晶聚合物芳族聚甲亚胺的研究*

张 树 范

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文介绍了几种具有中介相结构及非中介相结构的双-甲亚胺的模型化合物及三种芳族聚亚胺的合成。研究了分子链的柔性、分子结构和共轭度对中介相转变温度的影响。

关键词 芳族聚甲亚胺、介晶结构、中介相转变、向列型液晶

芳族聚甲亚胺 (Polyazmethines) 为共轭及伸直刚性链的分子构象, 有较好的热稳定性及半导性^[1,2]。近年来文献报道, 在苯环上有甲基或氯原子取代的芳族二胺和芳族二醛的缩聚物-聚甲亚胺在热致条件下显示有液晶态。在液晶态纺丝可获得高强度、高模量纤维^[3]。

具有中介相结构的芳族聚甲亚胺具有刚性链和共轭结构, 研究两种结构的内在关系, 将有可能开发这类聚合物的新性能。如 Inable 等将 Kevlar-29 与金属酞菁在浓硫酸中溶解成纤后与碘的复合物是定向性的导电材料^[4]。

为研究分子结构、共轭度和分子链的柔性对中介相性能的影响。本文合成了具有介晶结构和非介晶结构的低分子化合物及与其结构相似的芳族聚甲亚胺。研究了聚合方法, 反应条件对聚合物的影响。用 DSC、紫外吸收光谱和带有热台的偏光显微镜等手段, 比较了分子结构、共轭度和分子链的柔性中介相行为的关系。

实 验 部 分

实验

实验中所用原料 2,4-二氨基甲苯 (Me-PPD), m. P. 97—99°C; 3,3'-二氯代4,4'-二氨基二苯基甲烷, m. P. 107.6°C; P-甲氧基苯甲醛, b.P. 248°C; 4-乙氧基-3-甲氧基苯甲醛, m. P. 64—65°C; 对苯二甲醛 (TA), m. P. 115—116°C; 皆为化学纯试剂未经纯化, 苯甲醛蒸馏后立即使用。

2,5-二氨基甲苯用其硫酸盐用氢氧化钠溶液处理后, 在苯中重结晶, m. P. 62—68°C。

模型化合物的合成

I. N, N'-二亚苄基苯二胺的合成^[5]。

II. N, N'-对甲氧基亚苄基对苯二胺的合成: 0.01mol 对苯二胺与 0.02mol 的对-甲

* 1987年11月23日收到。

氧基苯甲醛在乙醇中回流反应, 所得产物在二氧六环中重结晶, *m. P.* 206℃; 元素分析: 计算值: C = 76.74%、H = 5.81%、N = 8.33%; 实验值: C = 76.22%、H = 5.89%、N = 8.48%。

III. N, N'-双 4-乙氧基-3-甲氧基亚苄基对苯二胺的合成方法与模型化合物 II 相同。产物 *m. P.* 210℃; 元素分析: 计算值: C = 72.22%、H = 6.48%、N = 6.48%; 实验值: C = 72.05%、H = 6.50%、N = 6.45%。

IV. N, N'-双对甲氧基亚苄基-3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基二苯甲烷的合成: 0.01mol 4, 4'-二氨基-3, 3'-二氯代二苯基甲烷和 0.02mol 4-甲氧基苯甲醛于 50ml 苯中, 反应 8 小时, 蒸发除掉苯, 于苯中重结晶, *m. P.* 175℃; 元素分析: 计算值: C = 69.18%、H = 4.77%、N = 5.56%、Cl = 14.11%; 实验值: C = 68.65%、H = 4.90%、N = 5.68%、Cl = 14.01%。

缩聚反应

(1) 溶液缩聚反应

2, 5-二氨基甲苯与对苯二甲醛的溶液缩聚反应: 0.61 g (0.005mol) 2, 5-二氨基甲苯溶解于绝对乙醇中, 加入 0.67 g (0.005mol) 对苯二甲醛, 反应混合物在回流温度下反应 2—12 小时后, 沉淀物过滤、洗涤、干燥, 产率在 90% 左右 (P_1)。

用相似的方法合成了 2, 4-二氨基甲苯和 3, 3'-二氯代-4, 4'-二氨基苯甲烷与对苯二甲醛的缩聚物 (P_2 和 P_3)。

(2) 熔融缩聚反应

2, 5-二氨基甲苯与对苯二甲醛的熔融缩聚反应: 0.005mol 的 2, 5-二氨基甲苯和 0.005mol 对苯二甲醛装入一配有氮气导管和搅拌的反应管中, 加热至 150—200℃ 反应 2—6 小时, 得到的产物用乙醇洗涤, 在 DMAc 中提取, 干燥。

红外和紫外光谱测定

用 PERKIN-ELMER 983 型红外光谱仪, 测定了溶液缩聚物和熔融缩聚物的红外光谱。

用 HITACHI 340 型紫外-可见吸收光谱仪, 记录了模型化合物和芳族聚甲亚胺的紫外光谱。

DSC 扫描

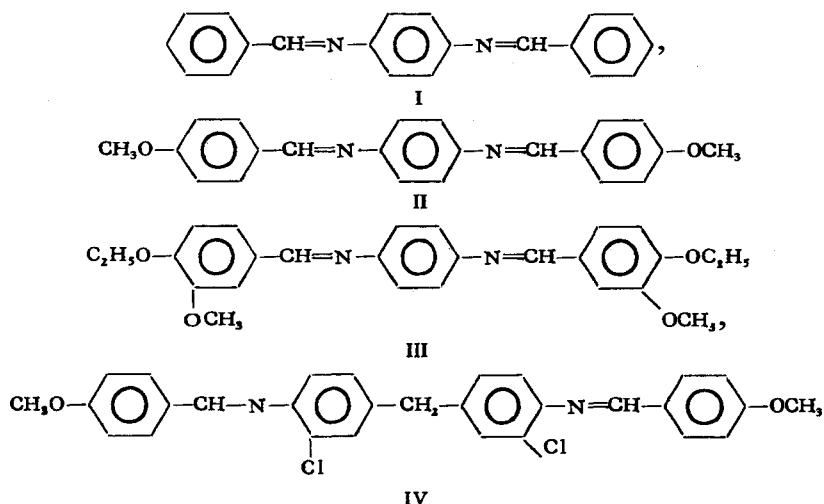
用 PERKIN-ELMER DSC-2 型和 Du pont 1090 型热分析仪, 测试了模型化合物及芳族聚甲亚胺的热转变行为。

偏光显微镜的观察

用 Reichert Zotopon 偏光显微镜与 Mettler Fp-5 热台, 观察了聚合物的相转变和液晶形态。

结果与讨论

由带有取代基的二元胺或二元醛的缩聚物-全芳族聚甲亚胺具有较低的熔融温度并显示有中介相性能。为比较和研究分子结构对芳族聚甲亚胺中介相转变及其共轭链结构与电荷转移物的关系, 合成了系列的与聚甲亚胺相似结构模型化合物。其结构如下:



模型化合物的相转变温度如表 1 所示。模型化合物 I、II、III 是(苯对称结构的环上没有取代基的)双甲亚胺[Bis (azomethines)], 但分子结构、刚性及共轭度不同而有不同特性。模型化合物 II 末端基为极性大的基团, 显示液晶相, T_{CN} 为 206°C , 由液晶相转变到各向同性相的温度为 333°C , 有一个较宽的液晶区。I 和 III 不显示液晶相。模型化合物 IV 分子中有亚甲基存在, 使分子链柔性增加, 但在苯环上与氮原子相邻的氢被氯取代后形成非对称分子, 也显示液晶相。所有模型化合物在紫外和可见区的光谱吸收峰均可见到共轭体系的 $\pi-\pi^*$ 跃迁。模型化合物 II 和 IV 在各向同性相溶液中与碘掺杂后, 吸收峰轻微的向长波方向位移, 但观察不到 C、T 吸收带^[6]。结果见表 2。

表 1 双甲亚胺的相转变*

模型化合物	$T_{CN}(^{\circ}\text{C})$	$T_{NI}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
I	—	140(m.p)	—
II	206	333	127
III	—	210	—
IV	175	192	17

* $T_{C,N}$ 结晶到向列态; ΔT 介晶相范围; T_{NI} 向列相到各向异性相。

表 3 给出了三种聚甲亚胺溶液缩聚反应结果。聚合物结构式如下:

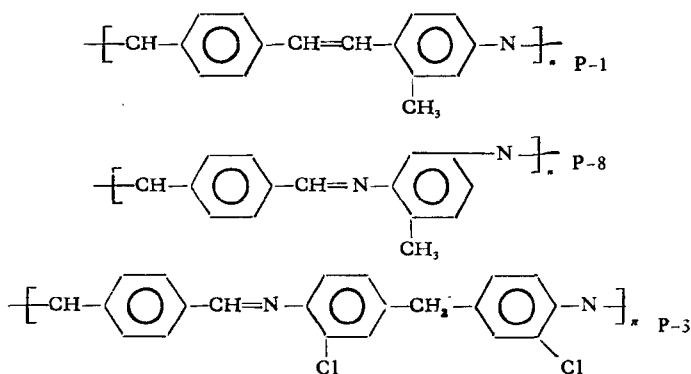


表 2 模型化合物的紫外吸收光谱

模型化合物	$\lambda_{\max_1}$	$\Delta E_1(\text{eV})$	$\lambda_{\max_2}$	$\Delta E(\text{eV})$
I	273	4.5	370	3.3
II	242	5.1	400	3.1
III	269	4.6	420	2.9
IV	242	5.1	380	3.3
II + I ₂	286	4.3	410	3.0
IV + I ₂	293	4.2	364	3.4

表 3 聚甲亚胺的溶液缩聚物及其表征

反 应 条 件				聚合物色泽	收率(%)	η_{inh}^a
编 号	溶剂体系	(小时)	温度(°C)			
P-1	EtOH	12	室温	橙红	95	0.41
P-2	EtOH	2	78	橙红	82	0.29
P-3	EtOH	4	78	红褐	95	0.71
P-5	DMAc	2	168	橙	84	0.54
P-7	HMPA-NMP	12	室温	橙红	97	0.42
P-8	EtOH	4	78	橙	87	0.28
P-9	EtOH	4	78	黄	90	0.27

a. η_{inh} 于 96% H_2SO_4 , 30°C 下测定。

从表 3 中可见,聚合物的比浓对数粘度、色泽与聚合条件及分子结构有关。聚合物 P-1 的色泽随反应条件的不同由橙色变成棕色。P-8 和 P-9 因芳香环与—C=N—基团存在扭曲角而不共平面使共轭度降低为黄色。其比浓对数粘度随分子链柔性的增加及苯环上取代基团的存在而降低。同一聚合物的比浓对数粘度与反应溶剂体系、反应时间及反应温度有关。

在熔融缩聚反应中,聚合物色泽和比浓对数粘度随着反应时间的增加及反应温度的升高而改变。所有聚合物均不溶于一般有机溶剂中,仅溶于浓硫酸及甲磺酸中,但后者与聚合物有聚集作用。当熔融缩聚反应温度增加到 200°C,4 小时以上时,聚合物则不溶解于浓硫酸中。由聚合物的红外光谱可见,随着反应温度的升高及反应时间的增加,表征共轭结构的—C=N—的特征吸收峰和表征—C=O 基的吸收峰同时逐渐减弱,表明聚合物在 200°C 反应条件下,可能发生进一步缩聚或部分产生芳香大共轭化^[7]。

三种聚甲亚胺的热转变温度与分子结构、共轭度和链的柔性有关(见表 5)。P-1 为伸直刚性链结构,在苯环上与氮原子相邻的氢被甲基取代形成非对称分子结构,在偏光显微镜下观察到向列型液晶相。P-8 分子中链的柔性增加,聚合物的熔点较 P-1 降低 38°C 左右。聚合物在熔融的同时,伴随着分解产生,没有液晶态出现。P-9 分子中引入了亚甲基,虽分子的刚性降低,但苯环上与氮原子相邻的氢被氯取代,是非对称结构的分子也可显示液晶态。P-1 和 P-9 加热到 350°C,尚观察不到由各向异性相向各向同性相的转变。

图 1 给出了聚合物 P-1 的 DSC 曲线。从图中可见,曲线上有二个吸热峰出现,分别在 238°C 和 255°C。前者可认为是聚合物,从不完全结晶到完全结晶的晶-晶转变,后者

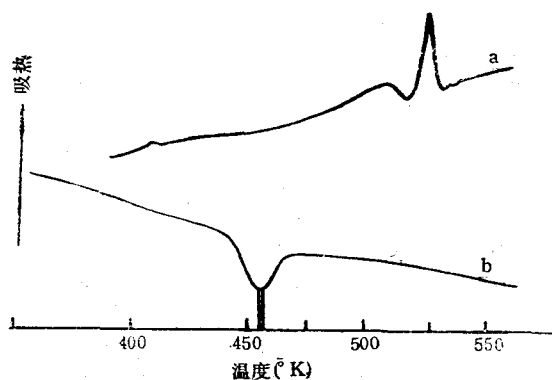


图1 芳族聚甲亚胺 Me-PPD 与 TA 缩聚物 P-1 的 DSC 曲线
(a) 升温; (b) 降温。

表4 聚甲亚胺-Me-PPD 与 TA 的熔融缩聚

编 号	反应温度(°C)	反应时间(小时)	聚合物颜色	收率(%)	η_{inh}^a
M-1	170	2	棕	90	0.56
M-4	200	2	棕红	80	0.92
M-5	200	4	棕红	85	—
M-6	200	6	棕红	73	—

(a) η_{inh} 于 96% H_2SO_4 中 30°C 下测定。

表5 三种聚甲亚胺的相转变温度

编 号	相 转 变 温 度		相态(偏光显微镜下)
	$T_{CC}(^{\circ}C)$	$T_{CN}(^{\circ}C)$	
P-1	238	255	向列态
P-8	—	217	熔融过程中分解
P-9	—	290	弱向列态

为从晶态到液晶态的转变。由降温曲线(b)可见,由于结晶的产生,在 179°C 附近出现一放热峰。

意大利,热那亚大学化学工业研究所 Dr. L. SARTIRANA 参加了部分工作。

参 考 文 献

- [1] Topchiev, A. V., Korshark, V. V., Popov, V. A. and Rosensteein, I. D., *J. Polym. Sci. Part. C* **1963**, 1305.
- [2] D'Alelio, G. F., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **1969**, 10, 659.
- [3] Morgan, P. W. D. I Dupond de Nemours and Co., *U. S. Pat* 4,080,148, Sept. **1977**, 13.
- [4] Inabe, T., Lomax, J. F., and Marks, T. J., *Macromolecules* **1982**, 17, 1043.
- [5] 李执芬、张树范、刘同明、潘习哲, *高分子通讯*, **1980**, **3**, 162.
- [6] Orenstein, J., *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, 1043.
- [7] Kondows, B.A., *Phys. Status Solid*, **1975**, 9, 551.

STUDIES ON THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE OF AROMATIC POLYAZOMETHINES

ZHANG Shufan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

In the present paper, a number of mesogenic and nonmesogenic model compounds (Bis azomethines) and Three types of aromatic polyazomethines were prepared. The results showed that the phase transition of model compounds and polymers depend upon molecular structure, conjugated chain and molecular flexibility.

Key words Aromatic Polyazomethines, Mesogenic unit, Mesophase transition, Nematic state