

热致性液晶聚酯酰亚胺高分子的合成*

庄会岩 倪玉山 丁孟贤

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文以己二胺, 癸二胺和对-亚苯基-双苯偏三酸酯二酐为单体通过溶液聚合反应制备了聚酯酰亚胺系列共聚物. 采用 IR, WAXD, DSC 和偏光显微镜研究了共聚物的结构和液晶性能, 结果表明, 聚合物具有热致液晶性, 且随二胺单体摩尔组成的变化, 共聚物的熔点 T_m 和玻璃化转变温度 T_g 呈规律性变化.

关键词 热致性液晶、聚酯酰亚胺、对-亚苯基-双苯偏三酸酯二酐

1987 年德国的 Kricheldorf 首次报道了聚酯酰亚胺液晶高分子的合成^[1]. 综观有关文献, 其聚合物的合成均采用酯交换法^[1-3], 反应需在高温和高真空条件下进行, 而且单体极容易升华, 反应较难控制. 为了克服上述困难, 我们把溶液聚合引入聚酯酰亚胺液晶高分子的合成, 并以己二胺 [C6], 癸二胺 [C10] 和对-亚苯基-双苯偏三酸酯二酐 [p-PB(Tr)DA] 为单体合成了聚酯酰亚胺系列热致性液晶共聚物, 结果比较满意.

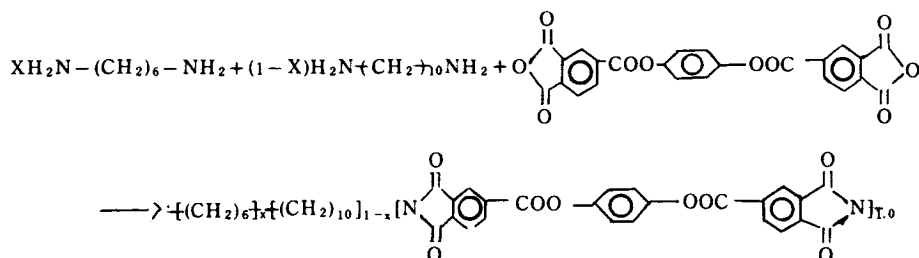
实 验 部 分

对-亚苯基-双苯偏三酸酯二酐 [p-PB(Tr)DA] 的合成

单体 p-PB(Tr)DA 参考文献 [4] 的方法合成, 苯偏三酸酐和对苯二酚二乙酯以 2:1 的摩尔比, 在 N_2 气的保护下, 300 °C 反应 6h, 得红褐色粗产物, 粗产物经活性炭脱色, 在乙酸酐中重结晶, 即得白色晶体.

共聚物的合成

本工作合成的共聚物其聚合反应可以用下式表示:



* 1992 年 4 月 25 日收到; 国家自然科学基金资助项目

以己二胺 [C6], 癸二胺 [C10] 和 [p-PB (Tr) DA] 为单体, 按两种二胺不同的摩尔比, DMF 为反应介质, 在 N_2 气的保护下, 室温搅拌 2h, 即得聚酯酰胺酸预聚物, 将预聚物在 80°C 的条件下真空干燥 6h, 再高温环化即得聚酯酰胺共聚物. 单体组成和环化条件列于表 1.

Tab.1 Monomer content of poly (ester-imide)s and cyclization temperature

Co-polymers	Monomer content (mol. %)			Cyclization temperature ($^\circ\text{C}$)
	C6	C10	p-PB (Tr) DA	
P1	100	0	100	320
P2	80	20	100	290
P3	67	33	100	290
P4	50	50	100	315
P5	33	67	100	290
P6	20	80	100	285
P7	0	100	100	295

单体和聚合物的表征

单体和聚合物样品的红外光谱图采用 KBr 压片, 所用仪器是美国 Mattson 公司的 ALPHA CENTAURI 型.

单体和聚合物样品的热性能用 DSC 测定, 所用仪器是美国 PE 公司的 DSC-7 型, 升温速度和降温速度均为 $20^\circ\text{C}/\text{min.}$, N_2 气氛.

偏光显微镜是国营江南仪器厂 XPG-7 型.

聚合物的聚集态结构采用 WAXD 测定, 所用仪器为荷兰 Philips 公司的 PW-1700 型 X-射线衍射仪, 粉末样品, Cu 靶, 工作电压为 40Kv, 工作电流为 35mA, 扫描速度为 $1^\circ/\text{min.}$, 扫描范围 (2θ): $0-40^\circ$.

结果与讨论

p-PB (Tr) DA 单体

我们对 p-PB (Tr) DA 单体进行了 DSC, 红外光谱和元素分析. 单体的红外光谱表明, 在 1784cm^{-1} , 1781cm^{-1} 和 719cm^{-1} 出现了酸酐基团的特征吸收峰, 在 1741cm^{-1} 处出现了酯基的特征吸收峰. 图 1 是 p-PB (Tr) DA 单体的红外光谱图. 用 DSC 测定了 p-PB (Tr) DA 单体的熔点 T_m , T_m 和元素分析数据列于表 2.

Tab.2 T_m and elementary analytical data of the p-PB (Tr) DA

Monomer	T_m ($^\circ\text{C}$)	Elementary analysis			
		Calculated		Found	
		C (%)	H (%)	C (%)	H (%)
p-Pb (Tr) DA	275	62.89	2.20	62.20	2.13

聚酯酰亚胺液晶共聚物

共聚物红外光谱表明, 在 1775cm^{-1} , 1712cm^{-1} , 1370cm^{-1} 和 725cm^{-1} 处表现出酰亚胺键的特征吸收峰, 1540cm^{-1} 处并未表现出酰胺键的特征吸收峰, 这说明酰亚胺化进行完全. 一般认为, 1775cm^{-1} 和 1712cm^{-1} 处吸收是含酰亚胺五元环上的羰基由于对称伸缩振动和非对称伸缩振动通过五元环进行偶合作用的结果. 1370cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动峰, 而 725cm^{-1} 则认为是酰亚胺基团的弯曲振动峰. 图 2 是部分共聚物的红外光谱图.

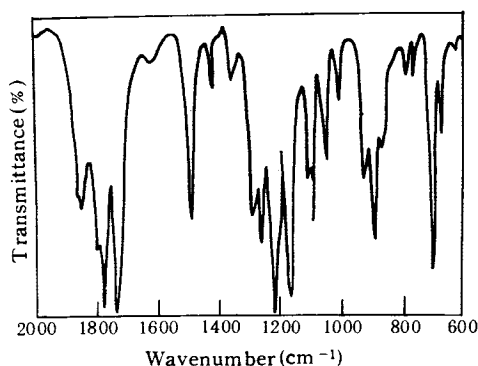


Fig.1 IR spectrum of p-PB(Tr)DA

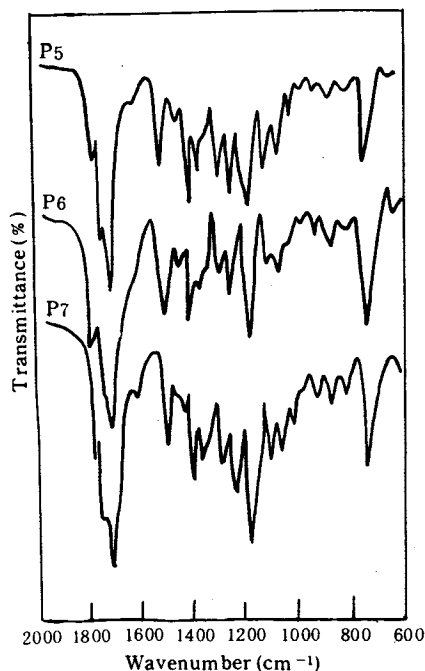


Fig.2 IR spectra of some copolymers

DSC 结果表明, 共聚物 P1—P7 样品第一次升温曲线上都表现出两个明显的吸热峰 T_{m1} 和 T_{m2} , T_{m1} 是共聚物从固态向液晶态转变的温度, T_{m2} 是从液晶态向各向同性状态转变的温度. 表 3 是共聚物的相转变温度和玻璃化转变温度.

Tab.3 Phase transition temperature and glass temperature of copolymers

Copolymers	DSC data			
	T_{m1}	T_{m2}	ΔT	T_g
P1	355	380	25	—
P2	316	341	25	115
P3	300	315	15	103
P4	266	292	26	97
P5	250	265	15	97
P6	244	272	28	92
P7	272	280	8	—

从表3可以看出, 熔点 T_{m1} 随着 C10 组分含量的增加 (随 C6 组分含量的减少) 呈下降趋势, 玻璃化转变温度 T_g 的变化趋势与 T_{m1} 大致相似。

DSC 进一步研究表明, 聚合物 P5 样品的第一次升温 and 第二次升温曲线都能表现出两个明显的吸热峰, 且两次升温的 T_{m1} 和 T_{m2} 几乎出现在相同的温度范围内, P5 的第一次和第二次降温曲线上都出现两个放热峰, 且两次扫描结果十分相似, 峰位出现在 205 °C 和 242 °C 附近。图 3 (A) 是 P5 的 DSC 图。DSC 结果表明, 聚合物 P6 表现出与 P5 相似的相转变特征, 见图 3 (B)。但是, 当第二次升温时, T_{m2} 峰并不总能出现, 以 P7 为例, 其第一次升温曲线在 272 °C 和 280 °C 附近有两个邻近的吸热峰, 当第二次

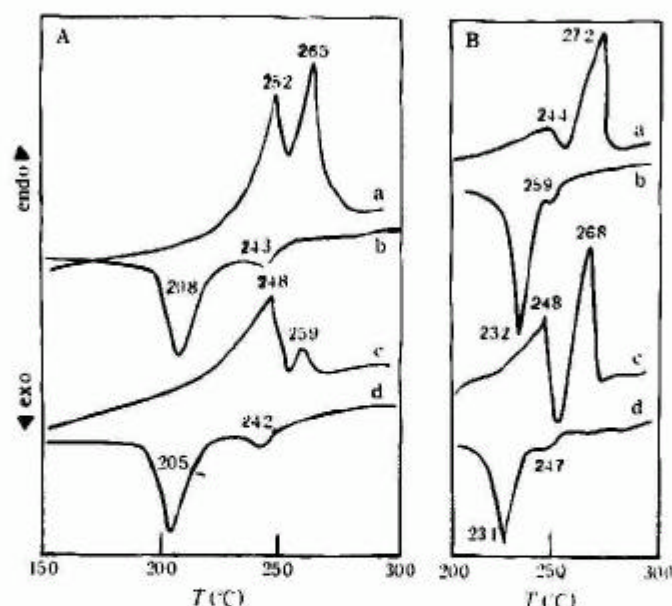


Fig.3 DSC curves of P5 (A) and P6 (B)

a. first heating b. first cooling c. second heating d. second cooling



Fig.4 PLM photograph of P1 quenched from the melt between T_{m1} and T_{m2}

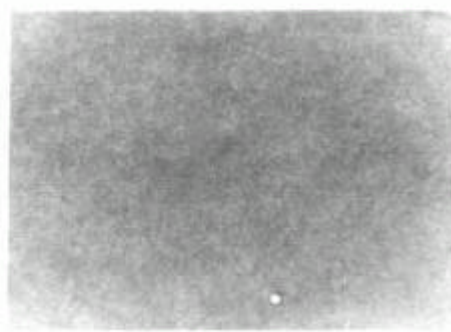


Fig.5 PLM photograph of P5 quenched from the melt between T_{m1} and T_{m2}

升温时只在 268 °C 附近表现出一个吸热峰, 这可能是由于 T_{m1} 和 T_{m2} 相差不大, 因而第二次升温时两个峰重合在一起。

我们利用正交偏光显微镜观察了共聚物的液晶态结构, 将 P1—P7 在其 T_{m1} 和 T_{m2} 温度之间制成厚薄均匀的玻片, 以液氮淬火, 冻结其液晶态结构, 然后在偏光显微镜进行观察, 所有样品都呈现红黄绿等彩色图案, 具有明显的双折射现象^[5]。而且都表现出典型的棒状或小锥状结构, 这是近晶型液晶的典型结构特征。图 4 和图 5 分别是 P1 和 P5 的偏光显微镜照片。

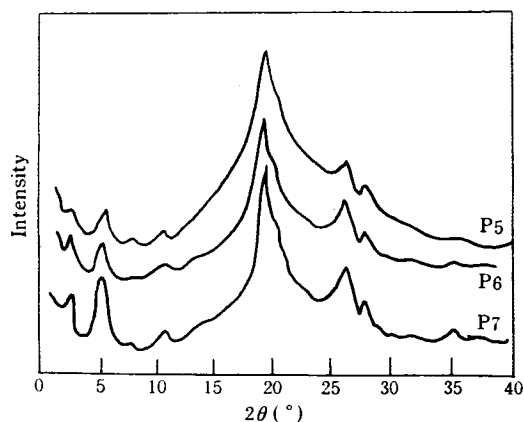


Fig.6 Wide-angle Xray diffraction spectra of some co-polymers measured at room temperature

可以观察到多个比较尖锐衍射峰, 表明聚合物分子采取较为完美的层状超分子结构顺序排列。共聚物在 $2\theta = 20^\circ$ 和小角范围内衍射峰的出现表明共聚物是近晶型结构^[6]。图 6 是部分聚合物的 WAXD 图。

参 考 文 献

- [1] Kricheldorf, H. R., Pakull, R., *Polymer*, **1987**, 28, 1772
- [2] Kricheldorf, H. R., Pakull, R., *Macromolecule*, **1988**, 21, 551
- [3] Kricheldorf, H. R., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **1989**, 27, 431
- [4] Loncrini, D. F., *J. Polym. Sci.*, **1966**, A-1, 4, 1531
- [5] 孙为佐、罗绍继、王玉忠、夏衍致, 第三次全国高分子液晶态学术会议预印集, 济南, **1991**, 49
- [6] Lenz, Robert W., *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57 (7), 997

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLY (ESTER-IMIDE) S

ZHUANG Huiyan, NI Yushan, DING Mengxian

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun, 130022)

ABSTRACT

A series of thermotropic liquid crystalline poly (ester-imide) s derived from 1,6-hexanediamine, 1,10-decanediamine and p-phenylenebis-(trimilitic) dianhydride was synthesized via a solution polycondensation process. The poly (ester-imide) s were characterized by IR, DSC measurements, polarizing microscopy and WAXD measurements. The DSC measurements revealed that the poly (ester-imide) possess a sharp endotherm (T_{m1}) and a second endotherm (T_{m2}) which indicates the transition from anisotropic to isotropic melt. Under polarizing microscope it was observed that samples, which were quenched in liquid nitrogen in the temperature range between T_{m1} and T_{m2} , show a typical birefringent pattern. WAXD measurements of the solid materials indicated nearly perfectly layered structure of the supermolecules.

Key words Thermotropic liquid crystal, Poly (ester-imide) s p-phenylenebis (trimilitic) dianhydride