

芳香 - 脂肪族共聚酰胺的序列结构和溶致液晶性能 *

谷立广 · 刘德山 · 王晓工 · 杨翠荣 · 周其庠

(清华大学化学工程系, 北京, 100084)

摘 要

本文利用对苯二甲酰氯(TPC), 对苯二胺(PPD)和亚甲基数为2和6的两种脂肪族二元胺(ADA)合成了具有不同序列结构的芳香 - 脂肪族共聚酰胺, 研究了共聚酰胺的序列结构参数——无规度 B 和数均序列长度 L_n 与液晶临界浓度 C^* 和中介相的类型之间的关系。

关键词 芳香 - 脂肪族共聚酰胺、序列结构、溶致液晶、向列相、近晶相

全芳香族聚酰胺 - 聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)是最早应用于工业的溶致液晶性高分子。近十多年来, 为了改进PPTA的性能, 众多的具有液晶性能的全芳香族共聚酰胺和芳脂族共聚酰胺相继问世, 其中以4,3-二氨基二苯醚为第三单体的共聚酰胺已经在工业上得到应用^[1-3]。以脂肪族二元胺为第三单体的芳脂族共聚酰胺和PPTA的混抽纤维, 改进了PPTA纤维的耐疲劳性能, 提高了其断裂伸长率^[4]。对芳脂族共聚酰胺的研究结果表明, 共聚物结构单元的组成对液晶性能影响很大^[5]; 而了解共聚物的序列结构与液晶性能的关系, 就使我们有可能根据需要设计共聚物的组成和序列结构。本文利用已建立的共聚物序列结构分析计算方法^[6], 研究芳香 - 脂肪族共聚酰胺的序列结构与其液晶性能的关系。

实 验 部 分

1. 共缩聚物的合成

按文献[5]的方法分别由TPC-PPD-乙二胺(EDA)和TPC-PPD-己二胺(HDA)合成共聚物PEPA和PHPA。

2. 共聚酰胺序列结构参数

无规度 B 和数均序列长度 L_n 是利用¹H-NMR分析和计算机对NMR重叠峰进行分峰处理后计算出来的。详细的内容请参见文献[6]。本文中 L_{nA} 代表EDA或HDA所形成的酰胺链段(—PETA—或—PHTA—, 柔性链段)的数均序列长度, L_{nB} 代表PPD所形成的酰胺链段(—PPTA—, 刚性链段)的数均序列长度。

* 1991年11月25日收到; 国家自然科学基金资助课题

3. 液晶临界浓度 C^* 和液晶态的织构

以 100% 浓硫酸为溶剂, 将共聚酰胺样品配制成浓度间隔为 0.1% (Wt) 的一系列溶液, 在 Olympus BH-2 型偏光显微镜下测定. 在正交偏光场下, 溶液双折射现象出现时的溶液浓度为液晶临界浓度 C^* .

用浓度大于 C^* 的共聚酰胺溶液在正交偏光场下拍摄液晶织构照片.

4. 小角 X- 光衍射 (SAXD) 分析

日本理学 D/max-rB 型 X- 光衍射仪, 小角范围 $0.15^\circ - 5^\circ$, 样品制备方法见文献 [5].

结 果 与 讨 论

1. 共聚酰胺的无规度对液晶临界浓度的影响

表 1 是由不同投料方法合成的组份相同的芳香 - 脂肪族共聚酰胺的序列结构参数和液晶溶液的临界浓度.

Tab. 1 Sequence structure and critical concentration (C^*) of liquid crystalline copolyamides

Copolyamides*	B	L_p	L_n	C^* (W%)
PHPA	0.09	22.73	21.80	/
	0.27	7.51	7.31	13.2
	0.34	5.96	5.79	13.4
	0.40	4.96	5.03	13.8
	0.51	3.85	4.01	13.8
PEPA	0.10	20.32	19.68	11.6
	0.21	9.62	9.47	12.2
	0.29	6.95	6.84	12.6
	0.61	3.36	3.19	12.8
	0.71	2.79	2.84	12.6

* ADA/ADA+PPD (mol)=0.5

由表 1 中的数据可以看出, 在 ADA/ADA+PPD (mol)=0.5 的情况下, 所得到的共聚酰胺的无规度均小于 1, 共聚物都是程度不等的嵌段共聚物. 芳香 - 脂肪族共聚酰胺是一种半刚性的高聚物, 其无规度 B 由比较小的数值逐渐趋近于 1, 共聚物逐渐由嵌段分布趋近于无规分布的链序列结构. 对于组成一定的共聚物来说, B 值的增加标志着平均链段长度的减小和链段数目的增加, 这可以从表 1 中看出. 而柔性链段数目的增加, 使半刚性链高聚物的相关长度减小, 因而其液晶溶液临界浓度增加. 将 B 和 L_n 分别对 C^* 作图 1 和图 2, 可以发现, 当 B 值在 0.3 (PEPA) 和 0.4 (PHPA) 以上时, 其 C^* 基本保持不变, 相应的链段长度 L_n 分别为 6.0 和 5.0 左右.

由于柔性链段中脂肪族二元胺亚甲基数的不同, 由 HDA ($n=6$) 所合成的 PHPA 的临界浓度比相同 B 值的由 EDA ($n=2$) 所合成的 PEPA 的临界浓度要高出接近 1% (Wt).

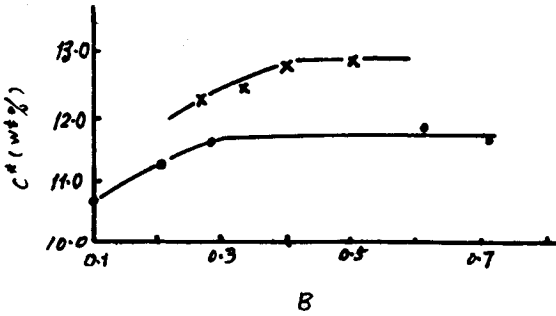


Fig. 1 Effect of random degree (B) on C^* for copolyamides

— · — PEPA; — × — PHPA

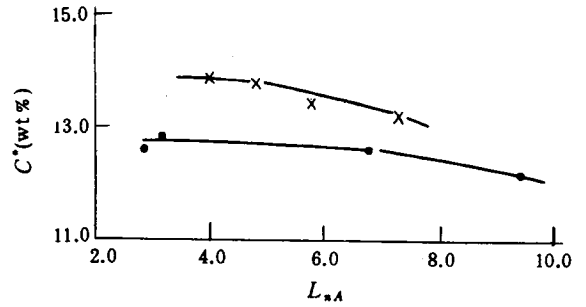


Fig. 2 Effect of number average sequence length (L_n) on C^* for copolyamides

— · — PEPA; — × — PHPA

2. 共聚酰胺的 L_{nA}/L_{nP} 值对液晶临界浓度的影响

芳香 - 脂肪族共聚酰胺的液晶临界浓度的变化是分子链中柔性链段和刚性链段共同影响的结果。本文采用的是分步加入二元胺单体的合成方法, 该反应又属于活化能很小的 Schotten - Baumann 反应, 因此 L_{nA}/L_{nP} 值反映了两种二元胺在共聚物中所形成的酰胺链段的比例^[7]。图 3 所示 L_{nA}/L_{nP} 对 C^* 的影响与 ADA/PPD 对 C^* 的影响规律基本一致。随着 L_{nA}/L_{nP} 的增大, C^* 的变化基本分为三个阶段, 其变化率依次递减。这说明, 当 L_{nA} 与 L_{nP} 相差较大时, 分子链中刚性链单元 -PPTA- 对分子的刚性的影响占据了主导地位, 由于柔性链段平均长度的改变所引起的大分子的相关长度的变化对液晶临界浓度的影响减小。

从图 3 也可以看出, 不同亚甲基数的脂肪族二元胺所合成的共聚酰胺, 其 C^* 随 L_{nA}/L_{nP} 的变化规律是一致的, 但在数量上有所差别。亚甲基数为 6 的己二胺的共聚物的 C^* 要高于 L_{nA}/L_{nP} 值相同而亚甲基数为 2 的乙二胺共聚物的 C^* 。这说明, 由 EDA 所形成的大分子中的柔性链段的刚性要高于由 HDA 所形成的柔性酰胺链段的刚性。

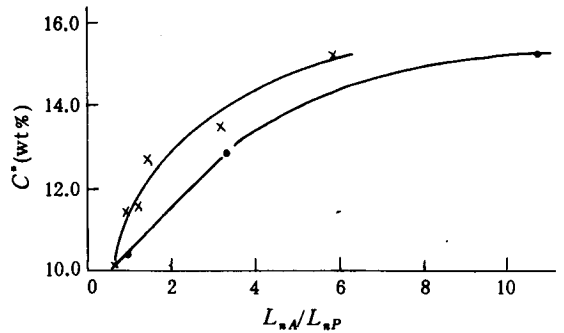


Fig. 3 L_{nA}/L_{nP} and C^* of copolyamides

— · — PEPA; — × — PHPA

3. 关于 L_{nA}/L_{nP} 值与共聚酰胺液晶中介相的类型

用 SAXD 分析和偏光显微镜的观察研究了芳香 - 脂肪族共聚酰胺液晶的相转变与序列结构的关系。不同的 L_{nA}/L_{nP} 值的共聚物的 SAXD 数据列于表 2。

SAXD 分析结果表明, L_{nA}/L_{nP} 在 0.2 以下的共聚酰胺溶液, 在小角范围内无衍射峰, 而 L_{nA}/L_{nP} 大于 0.2 的共聚酰胺溶液, 在 2θ 为 4.3 度时有一尖锐衍射峰, 这说明共聚酰胺具有远程有序性的近晶型特征。图 4 是不同 L_{nA}/L_{nP} 值两种共聚酰胺的溶致液

Tab. 2 SAXD analysis of copolyamides

Copolyamides	L_{NA}/L_{NP}	2θ ($^{\circ}$)	d^* (nm)	d_m^{**} (nm)
PHPA	0.05	No peak	/	/
	0.12	No peak	/	/
	0.20	4.3	2.06	2.29
	0.97	4.3	2.06	2.29
	0.06	No peak	/	/
	0.15	No peak	/	/
	0.22	4.3	2.06	2.29
	2.06	4.3	2.06	2.29

* Bragg interplanar distances; ** Intermolecular distances

晶结构的照片. 其中(a)为 $L_{NA}/L_{NP} = 0.06$ 和 (c) 为 $L_{NA}/L_{NP} = 0.12$ 的织构照片, 它们具有明显的向列型特征; (b) 样品的 $L_{NA}/L_{NP} = 2.06$, (d) 样品的 $L_{NA}/L_{NP} = 0.97$, 它们的偏光显微镜织构照片则具有某种近晶型结构特征. 这和 SAXD 的结果是完全一致的. L_{NA}/L_{NP} 在 0.20 左右共聚酰胺由向列型向近晶型液晶转变.

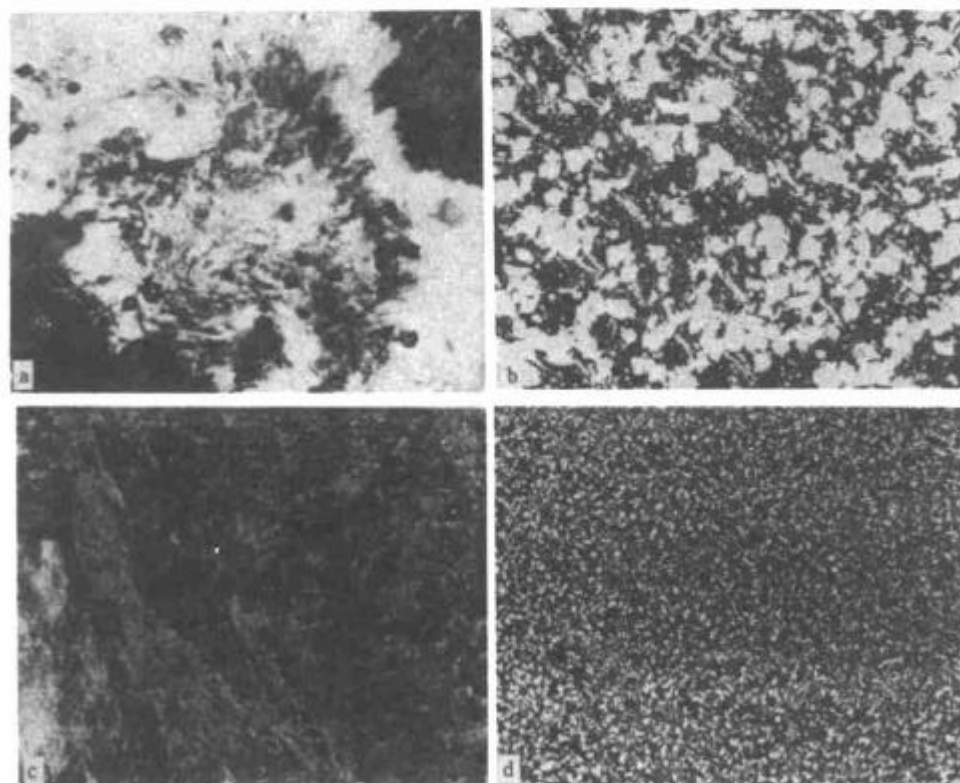


Fig. 4 Liquid crystalline textures of copolyamides with different sequence structures

PEPA L_{NA}/L_{NP} (a) 0.06; (b) 2.06

PHPA L_{NA}/L_{NP} (c) 0.12; (d) 0.97

参 考 文 献

- [1] Toldi Veronika and Shivers Joseph C., *U. S. P.* 3622545, 1977. 11
[2] 小沢周二, 中川泰雄, 松田吉郎, 日本公开特許公報, 昭 52-98795, 1977. 8
[3] Hendrink Maatman, *E. P.*, 0315253, 1988. 10
[4] 尹漢植, 孙泰闾, 李哲周, 闵丙吉, 日本公开特許公報, 昭 61-19814, 1986. 1
[5] 刘德山, 谷立广, 王晓工, 蔡昌通, 周其庠, 高分子学报, 1992, 6, 715
[6] 谷立广, 王晓工, 刘德山, 周其庠, 陶家洵, 清华大学学报(自然科学版), 1992, 32(3), 97-101
[7] Liu Deshan, Gu Liguang, wang Xiaogong, Xu Yanlin, Zhou Oixiang, " Proceeding of Fourth Asian Chemical C Congress", Beijing, 1991, 884

SEQUENCE STRUCTURE AND LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE PROPERTIES OF AROMATIC - ALIPHATIC COPOLYAMIDES

GU Liguang, LIU Deshan, WANG Xiaogong,
YANG Cuirong, ZHOU Qixiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

In present paper the aromatic-aliphatic copolyamides with different sequence structure were synthesized from terephthalyl chloride (TPC), p-phenylenediamine (PPD) and aliphatic diamine (ADA, $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, $n=2, 6$). The relationship between sequence structure of copolyamides, including random degree (B) and number average sequence length (L_n), and the lyotropic liquid crystalline properties, including critical concentration (C^*) and the type of mesogenic phase was studied. The results show that the critical concentration of the liquid crystalline copolyamides increases with the raise of B and decrease of L_n and the mesogenic phases of copoly amides transform from nematic to smectic as the L_{nA}/L_{nP} is approximately equal to 0.20.

Key words Aromatic-aliphatic copolyamide, Sequence structure, Critical concentration, Nematic, Smectic