

全芳共聚酰胺序列结构的计算及其溶致液晶行为*

单国荣** 潘智存*** 王晓工 刘德山 周其库

(清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 从芳香二酰氯与芳香二胺反应本质入手,解决了各种加料方式得到的全对位、全芳香共聚酰胺的序列结构问题.提出一个较为直观模型,并用此模型很好地解释了共聚酰胺浓硫酸溶致液晶行为受序列结构影响的原因.揭示液晶行为与序列结构之间的关系.

关键词 共聚酰胺,序列结构,液晶行为

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维作为特种纤维及其它材料使用,有着极优异的性能^[1-3],但PPTA聚合物及其纤维也显示了某些不足.从微观链结构角度看,PPTA及其纤维的优缺点都归之于高分子链结构的刚性、规整性和分子间由酰胺键引起的氢键作用.因此,加入第三或第四单体进行共缩聚化学改性是最有效的方法之一.作者曾对PP-TA的共缩聚化学改性进行了综述和评价^[4].PPTA共聚纤维也是经液晶纺丝而来,由于加入第三、第四单体,共聚酰胺纺丝浆液的液晶行为必然会受到共聚物分子链中链段序列结构的影响,因此研究共聚酰胺的序列结构与液晶行为的关系极为重要.

一般认为,共缩聚物的性能与该共缩聚物的序列结构有着十分密切的关系.但由于非平衡共缩聚序列结构的理论和测试手段较少,尤其是在非平衡共缩聚得到的芳香共聚酰胺序列结构的测定过程中存在着一些实验、技术问题,因此仅局限于引入一些间位、脂肪族结构的间位或部分对位共聚酰胺的序列结构的研究^[5,6].而对于全对位、全芳香共聚酰胺的序列结构的研究较少,更不可能去研究序列结构对液晶性能的影响.

本文是将4,4'-二氨基二苯醚作为第三单体,加入到对苯二胺和对苯二甲酰氯聚合体系中进行共缩聚,研究共缩聚物的序列结构和液晶性能,进一步讨论共聚序列与液晶性能的关系.

1 实验部分

1.1 原料

对苯二甲酰氯(TDC)是经减压蒸馏,正己烷重结晶;

对苯二胺(PPD)是经减压蒸馏精制;

4,4'-二氨基二苯醚(DAPE)是用无水甲醇重结晶.

1.2 共缩聚物的合成

在氮气保护下,定量地将0.01 mol对苯二胺(占二胺总量的0.8)溶于50.0 ml的氮-甲基吡咯烷酮中,加入0.00625 mol对苯二甲酰氯,(初始投料比0.5)剧烈搅拌,反应几秒

* 1994-10-17 收稿;1995-10-31 修稿; ** 现在浙江大学高分子科学与工程研究所,杭州,邮编:310027;

*** 联系人

钟, 然后加入 0.0025mol 的 4,4'-二氨基二苯醚和 0.0125mol 的对苯二甲酰氯, 搅拌 15 min, 将产物反复洗涤, 干燥.

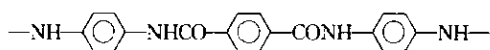
1.3 液晶行为的测定

在带有热台和光电倍增管的 Leitz 偏光显微镜下, 观察和测定共聚酰胺浓硫酸溶液的液晶临界浓度、清亮点和相图, 拍摄液晶织构.

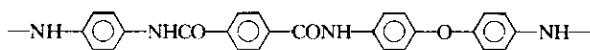
2 结果与讨论

2.1 序列结构的计算原理

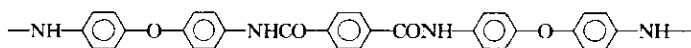
理论上, 要计算平均序列长度, 则必须先用实验手段得到共聚物中三单元组结构的含量. 对于对苯二甲酰氯、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚共缩聚体系, 其三单元结构如下:



(I)



(II)



(III)

其化学位移分别为 $\delta = 8.839$ (I), $\delta = 8.849$ (II), $\delta = 8.864$ (III), 显然很难分开进行定量计算^[7].

从芳香二元酰氯与芳香二胺反应的本质入手, 配合一些实验结果, 有可能定量地分析此类共聚酰胺的序列结构. 一般地, 对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚与芳香二元酰氯反应的氨基所处化学环境相似, 因此在计算过程中, 可以将各种二胺的活性认为是相等的.

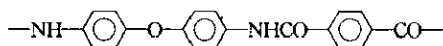
对于两种二胺是混合后与二酰氯反应, 得到的共缩聚物可认为是无规共聚物, 其序列长度可由两种二胺的投料比控制. 用计算机模拟后, 可得到两种二胺投料比与序列结构的关系^[8].

对于分步加料(如下顺序)

对苯二胺 + 第一次对苯二甲酰氯 + 4,4'-二氨基二苯醚 + 第二次对苯二甲酰氯得到的共缩聚物, 由于一部分对苯二胺先与二酰氯反应, 因此在共缩聚物中存在着较长的(IV)链段, 同时又有一部分未反应的对苯二胺单体剩余, 这是由于芳香二酰氯与芳香二胺的反应是个扩散控制的非平衡缩聚反应. 用实验方法测得此时体系中(IV)的链段长度, 理论上分析认为: 剩余未反应的对苯二胺与 4,4'-二氨基二苯醚可看作是一个类似于两种二胺混合后与酰氯反应的过程, 利用计算机模拟的结果^[8], 得到后一部分两种链段(IV)和(V)的平均序列长度, 并且可以算出前半部分齐聚物中链段结构(IV)在整个分子链中的分率. 以齐聚物链段的平均序列长度及分率, 后一部分平均序列长度等四个参数来表征分步投料共聚酰胺的序列结构.



(IV)



(V)

具体推导如下:

实验得到齐聚物中的平均重复结构单元数 n

则:齐聚物中(IV)的平均序列长度 $\bar{L}'_a = n + 1$

以 f_a 代表对苯二胺占两种二胺总量的分率;定义第一次对苯二甲酰氯与对苯二胺摩尔比为 x . 经物料衡算,则:第三单体用量为 $(1/f_a - 1)n/x$.

在齐聚物生成的体系中还剩下 $(n/x - n - 1)$ 份的单体对苯二胺,若考虑齐聚物末端 2 个氨基,则:后一部分中对苯二胺占后一部分中总的二胺的分率 f'_a .

$$f'_a = \frac{(n/x - n - 1)}{(n/x - n - 1) + 1 + (1/f_a - 1)n/x} = \frac{f_a(1 - x)}{1 - xf_a}$$

再用 f'_a , 利用计算机模拟结果^[8], 得到后一部分的平均序列长度 $\bar{L}_a$ 和 $\bar{L}_b$.

齐聚物中(IV)链段的重复结构单元在整个分子链中的分率 f :

$$f = \frac{xf_a(n + 1)}{n}$$

当 f_a, x 已知, 只要测得 n 值, 就可求得 $\bar{L}'_a, \bar{L}_a, \bar{L}_b$ 以及 f 值.

2.2 序列结构的计算及控制

对于两种二胺混合后再与对苯二甲酰氯反应, 根据文献[8]的计算结果, 其投料比 f_a 与平均序列长度 $\bar{L}_a$ 和 $\bar{L}_b$ 的关系见图 1.

显然, 两种二胺混合后再与对苯二甲酰氯反应只能得到无规结构的共聚酰胺, 其序列分布只能通过两种二胺的投料比来控制.

对于分步投料所得到的共聚酰胺, 其序列结构不仅可用两种二胺的投料比来控制, 而且还可用初始对苯二甲酰氯与对苯二胺的摩尔比 x 来控制. 这对于两种二胺的投料比不能改变或改变很小, 而又要求序列结构发生较大变化的情况尤为合适.

实验时只要将对苯二胺与第一次对苯二甲酰氯定量地加入后, 终止反应, 取出齐聚物, 测定该齐聚物的数均链段长度, 然后按照上一节的推导过程计算出分步加料共聚酰胺的序列结构参数.

分别改变两种二胺的投料比及第一次

对苯二甲酰氯与对苯二胺的比值 x , 得到图 2 和 3 的结果. 显然, 对于分步投料方式所得到的共聚酰胺, 体系中确实存在着 PPTA 结构的长链段, 并随着 x 值的增加而增加. 用这种方法在不改变两种二胺投料比的情况下, 通过改变 x 值也能得到一系列序列结构的共聚酰胺. 这种序列结构上的变化可用如图 4 模型更为详细、直观地表示出来.

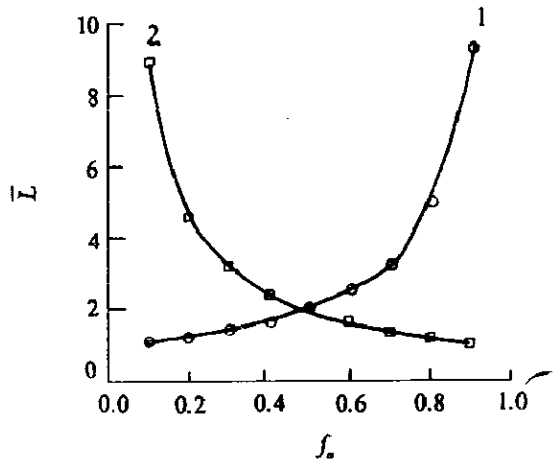


Fig.1 Relationship between molar fraction of PPD (f_a) and number average sequence length($\bar{L}$)($x = 0$)
($\bigcirc$) $\bar{L}_a$; ($\square$) $\bar{L}_b$.

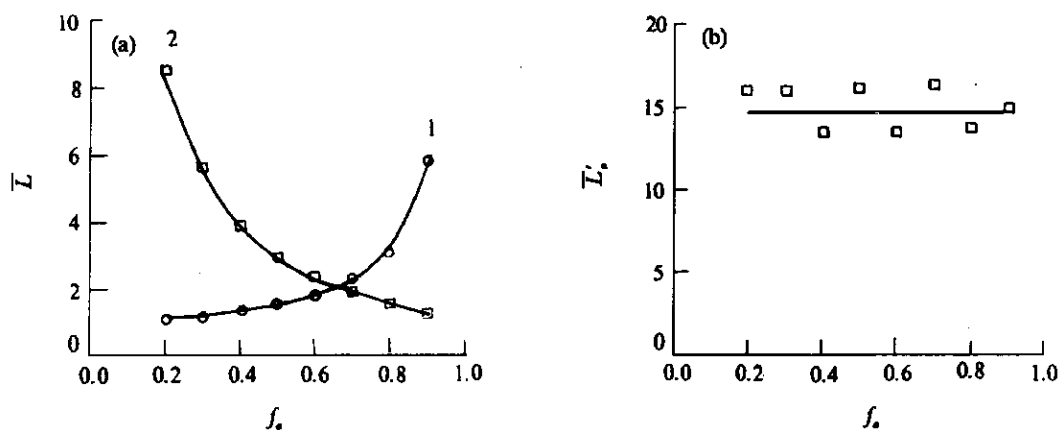


Fig. 2 Relationship between molar fraction of PPD (f_a) and number average sequence length ($\bar{L}$) ($x=0.5$)
($\circ$) $\bar{L}_a$; ($\square$) $\bar{L}_b$

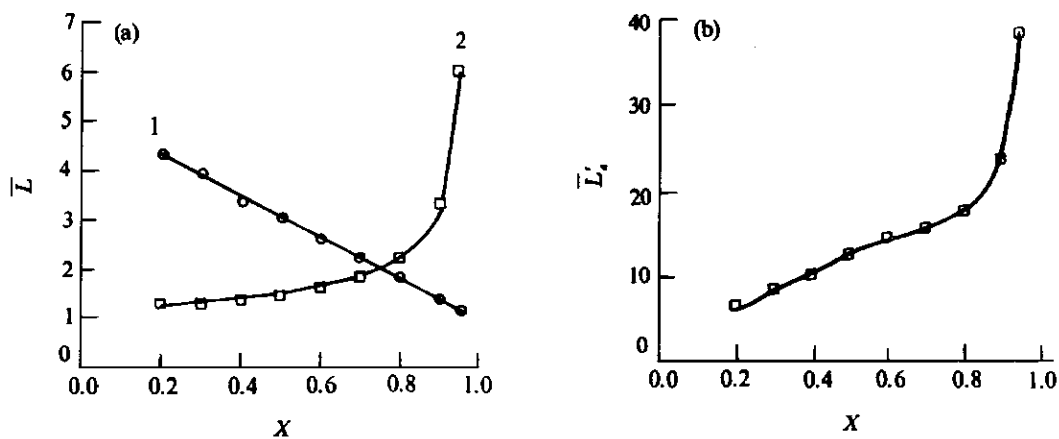


Fig. 3 Relationship between TDC1:PPD ratio (x) and number average sequence length ($\bar{L}$) ($f_a=0.8$)
($\circ$) $\bar{L}_a$; ($\square$) $\bar{L}_b$

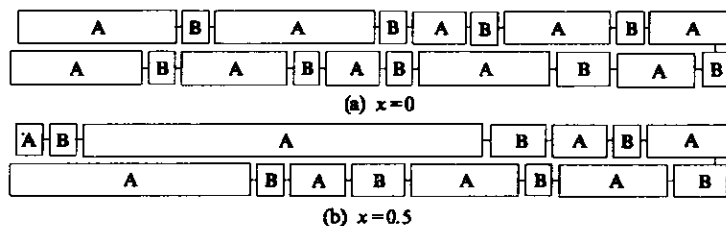


Fig. 4 Illustrative model of two kinds of sequence distribution
(A represents the unit of IV, B represents that of V. $\square$ is a unit of IV or V)

2.3 共聚酰胺序列结构对液晶性能的影响

液晶性能主要是指它们的液晶临界浓度、清亮点、液晶区间、液晶相图及液晶织构等。根据溶致液晶形成机理,不同的分子链段结构必然会导致不同的液晶行为。

不同序列结构的共聚酰胺在浓硫酸中的一些液晶性能如表 1。

Table 1 Effects of sequence distribution on liquid crystalline behavior

	Random		Having long segments of IV		
	$x = 0$		$x = 0.5$	$x = 0.95$	
f_a	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8
$\bar{L}'_a$	—	—	14.00	13.62	37.87
$\bar{L}_a$	5.03	2.57	3.07	1.80	1.18
$\bar{L}_b$	1.23	1.68	1.49	2.34	6.04
f	—	—	0.430	0.324	0.781
$\eta_{inh}(\text{dl/g})$	5.54	4.77	5.54	5.08	5.46
$C^*(\text{wt}\%)$	8.5	11.0	8.0	9.0	7.5
$T_i^{(a)}(^{\circ}\text{C})$	126	80	138	108	144
$\Delta T_{1c}^{(b)}(^{\circ}\text{C})$	73	33	99	71	109

(a):浆液浓度 $C_p = 18\text{wt}\%$; (b):浆液浓度 $C_p = 16\text{wt}\%$, ΔT_{1c} 指保持液晶相的温度区间(若无下限以 25°C 代替)

上述 $f_a = 0.6$ 的两种共聚酰胺浓硫酸溶液的液晶相图如图 5 和 6(图中符号 I 代表各向同性相, I + LC 代表各向同性与液晶相的两相共存区, LC 代表液晶相)。

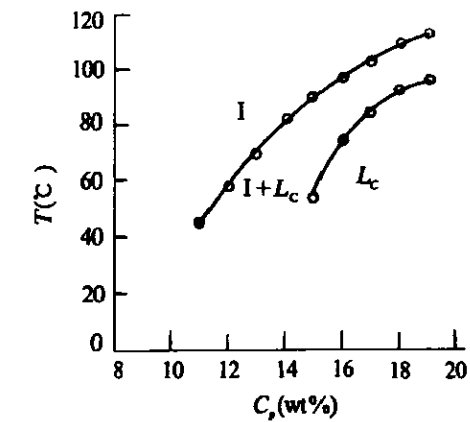


Fig. 5 The phase diagram of copolyamide ($f_a = 0.6$, $x = 0.5$, $\eta_{inh} = 5.08\text{dl/g}$) in 100.0% sulphuric acid

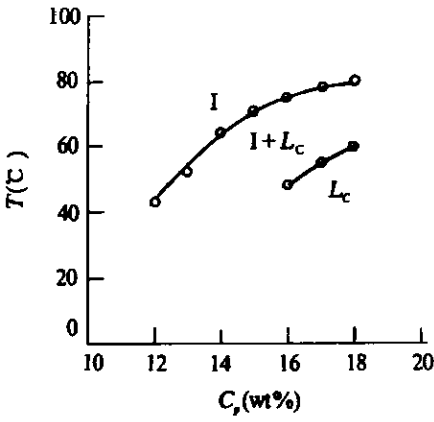


Fig. 6 The phase diagram of copolyamide ($f_a = 0.6$, $x = 0$, $\eta_{inh} = 4.77\text{dl/g}$) in 100.0% sulphuric acid

从表和图 5, 6 可见,不同序列结构的共聚物液晶行为确实发生了较大的变化。随着分子链中 $\text{—NH—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—NHCO—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—CO—}$ 结构越多、越长,导致液晶临界浓度降低、清亮点升高、液晶区间变宽等液晶性能的变化,这也可以从共聚酰胺浓硫酸溶液的相图中看出,液晶织构的变化也说明了在相同投料比的情况下,无规链段结构的共聚酰胺浓硫酸

溶液的液晶度要比具有 PPTA 长链段结构的液晶度差。

由于加料方式的不同使共聚酰胺中的序列结构发生变化,随着 x 值的增大(不能超过 1.0),所得到的共聚酰胺中 —NH—  —NHCO—  —CO— 结构越长;随着 f_a 值的增大,此类结构也越多。导致出现上述液晶行为发生变化的原因就是共聚物分子链的序列结构所引起的分子刚性的变化,从图 1 和 2 可以看出:图 1 中 $\bar{L}_a$ 和 $\bar{L}_b$ 相交于 $f_a = 0.5$ 处,而图 2 中则相交于 $f_a = 0.65$ 处,从物料平衡的角度看,分子链中必然存在着长链段的 PPTA 结构,如图 4 中(b)模型所示。正是由于这些长链段的 PPTA 结构使分子链刚性增加,棒状分子长径比增加,使液晶临界浓度下降;分子链刚性增加,使破坏分子有序排列的能量也越高,清亮点也较高,其室温液晶织构也更加明显。

REFERENCES

- 1 Penn, Lynn, (Lawrence Livermore Lab). J Appl Polym Sci, 1979, 23(1): 59~73
- 2 Morgan R T Polym Prep, 1980, 21(2): 264~266
- 3 Kojima T, Nakamura T, Hosaka Y. Kobunshi Ronbunshu, 1981, 38(11): 791~798
- 4 Shan Guorong(单国荣), Pan Zhicun(潘智存), Liu Deshan(刘德山), et al., Modern Chemical Industry(现代化学工业), 1992, 12(6): 12~15
- 5 Chen Mingfei(陈鸣飞), Liu Deshan(刘德山), Zhou Qixiang(周其祥). J Tsinghua Univ(清华大学学报), 1987, 27(3): 1~6
- 6 Curnuck P A, Jones M E. Br Polym J, 1973, 5(1): 21~32
- 7 Yamadera R, Murano M. J Polym Sci, 1967, A1 5(9): 2259~2268
- 8 Wang Xiaogong(王晓工), Wang Haibo(王海波), Liu Deshan(刘德山), et al., J Tsinghua Univ(清华大学学报), 1988, 28(6): 35~41

DETERMINATION OF THE SEQUENCE DISTRIBUTION AND EFFECTS ON THE LIQUID CRYSTALLINE BEHAVIOR OF WHOLLY COPOLYAMIDES

SHAN Guorong, PAN Zhicun, WANG Xiaogong, LIU Deshan, ZHOU Qixiang

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

Abstract The sequence distribution of the co-units in para-coupled and wholly aromatic copolyamides can be determined in the combination of theory with experiment. A model was put forward to explain the effects of the sequence distribution on the liquid crystalline behavior of copolyamide in concentrated sulphuric acid. The relationship of the sequence distribution and the liquid crystalline behavior was discussed.

Key words Wholly aromatic copolyamide, Sequence distribution, Liquid crystalline behavior