

## 芳香-脂肪族共聚酰胺溶致液晶行为的研究\*

刘德山 谷立广 王晓工 蔡昌通 周其庠

(清华大学化学工程系,北京,邮政编码:100084)

### 摘 要

本文对脂肪族二元胺 ( $\text{ADA}, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2, n = 2, 6, 8, 10, 12$ ), 对苯二胺 (PPD) 和对苯二甲酰氯 (TPC) 三元芳香-脂肪族共聚酰胺硫酸溶液的溶致液晶性能进行了研究。利用偏光显微镜、小角和宽角 X-光衍射确定了该类共聚酰胺溶致液晶中介相的类型随共聚物中脂肪族二胺链单元含量的变化规律。

**关键词** 芳香-脂肪族共聚酰胺、溶致液晶、近晶型、向列型

共聚物是液晶高分子中涉及面最广泛,研究最多的内容,包括共聚物的合成,结构和液晶性能之间的关系。对热致性液晶共聚物的研究,特别是共聚酯的研究尤为活跃<sup>[1,2]</sup>。然而在溶致性液晶共聚物的研究中,特别是共聚物的结构对其溶致液晶性能的影响的研究,尚少有人问津。作者报导了关于芳香-脂肪族共聚酰胺合成方法的研究<sup>[3]</sup>。在此基础上,本文着重研究了该类共聚酰胺的溶致液晶性能,包括共聚物的组成、温度等对液晶临界浓度的影响,溶致液晶态的织构及其液晶的类型。

### 实 验 部 分

#### 1. 主要原料

对苯二甲酰氯 (TPC): 市售工业品,减压精制,  $T_m$  83—84℃。

对苯二胺 (PPD): BASF 公司工业品,减压精制,  $T_m$  140—141℃。

1,6-己二胺 (HDA): 分析纯,北京化工厂产品;  $T_m$  39—41℃。

1,2-乙二胺 (EDA): 分析纯,北京化工厂产品。

1,10-癸二胺: 化学纯,上海试剂一厂产品。

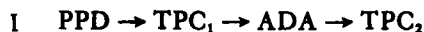
1,8-辛二胺,1,12-十二胺: Aldrich 化学公司产品。

N-甲基吡咯烷酮 (NMP): 日本工业品,苯共沸脱水,减压精制,  $\text{H}_2\text{O} < 100\text{PPm}$ 。

其它助剂: 无水 LiCl, 吡啶 (Py) 和三乙胺 (TEA)。

#### 2. 共聚物的合成

单体 TPC, PPD 和 ADA 按一定顺序投料,在 NMP-LiCl 溶剂体系中低温溶液缩聚法合成三元芳香-脂肪族共聚酰胺。Py 和 TEA 作为复合酸吸收剂。加料顺序为:



\* 1991年1月28日收到; 国家自然科学基金资助课题

### 3. 共聚酰胺对数比浓粘度

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{t}{t_0}$$

$t$ ——溶液在毛细管中流经的时间

$t_0$ ——溶剂在毛细管中流经的时间

$C \approx 0.5 \text{g/dl}$ , 95—98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶剂, 乌式粘度计, 30℃ 测定。

### 4. 液晶临界浓度 ( $C^*$ ) 和临界温度 ( $T^*$ ) 的测定

用 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将共聚物样品配制成不同浓度的溶液。在 Olympus BH-2 型偏光显微镜下测定。在偏光场下, 溶液双折射现象出现时的溶液浓度认定为液晶的临界浓度  $C^*$ 。

用浓度大于  $C^*$  的样品溶液在 X<sub>1</sub> 型熔点显微镜热台上缓缓加热, 在偏光场下观测双折射现象消失的现象, 从而确定  $T^*$ 。

### 5. 溶致液晶结构的观察

在 Olympus BH-2 型偏光显微镜下观察浓度大于  $C^*$  的样品的结构并拍摄照片。

### 6. X-光衍射分析

日本理学 D/max-rB 型 X-光衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$ , 40 KV。宽角扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta = 10-40^\circ$ ; 小角范围  $2\theta = 3-5^\circ$ 。样品制备方法为: 将浓度大于  $C^*$  的样品溶液在  $\text{N}_2$  保护下快速夹于二盖玻片中间, 用石蜡或其它密封物封住四周, 经偏光显微镜确认无吸收湿气而析出结晶, 干燥器内存放待用, 最多不超过两小时。

## 结果和讨论

### 1. 共聚物中 ADA 链单元含量的变化对 $C^*$ 的影响

由于酰氯和二胺在溶液中的反应是活化能很低的 Schotten-Bauman 反应, 因而投料比和共聚物链单元的比例是基本一致的。在共聚物中有两种链单元。即 TPC-PPD (PPTA) 和 TPC-ADA (PATA)。由于 ADA/DA (PPD + ADA  $\approx$  TPC) 投料的改变, 引起共聚物中 PATA/PPTA 的改变, 共聚物序列结构参数 (无规度  $B$  和数均序列长度  $\bar{L}_n$ ) 也发生变化<sup>[4,5]</sup>。当然, 共聚物的对数比浓粘度也会发生改变。共聚物的这三种变化都会影响共聚物硫酸溶液溶致液晶临界浓度的变化。从图 1 可以看出, 当 ADA 用量较小时,  $C^*$  变化较快; ADA 用量较大时;  $C^*$  变化较平稳; 中间一段近于直线的变化关系。在这三个阶段中, ADA 用量对  $C^*$  的影响程度依次降低。TPC-EDA-PPD 和 TPC-HDA-PPD 体系的变化规律基本一致。

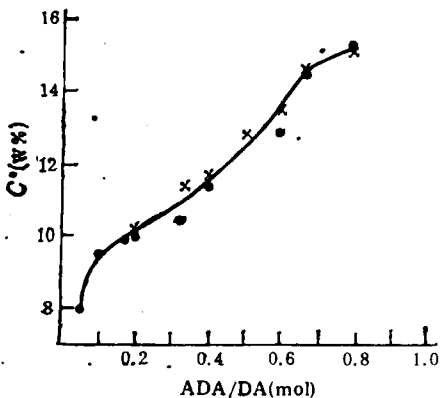


图 1 ADA 链单元含量与  $C^*$ (I)

--- TPC-EDA-PPD, -x- TPC-HDA-PPD

影响程度依次降低。TPC-EDA-PPD 和 TPC-HDA-PPD 体系的变化规律基本一致。

### 2. 共聚酰胺的对数比浓粘度和临界浓度

芳香-脂肪族共聚酰胺的对数比浓粘度是一个综合的物理量。它与共聚物组成、序列

结构和聚合度都有关系。在 TPC-EDA-PPD 和 TPC-HDA-PPD 这两类共聚酰胺中, 我们选取 ADA/PPD = 0.5 (mol) 和序列结构参数中无规度 B 较为接近的样品进行其硫酸溶液液晶临界浓度的测定。其结果见表 1。由此可知, 随共聚物对数比浓粘度的增加, 其液晶临界浓度下降。相同粘度的共聚物, EDA 共聚物的  $C^*$  要稍低于 HDA 共聚物的  $C^*$ 。而粘度越高, 二者的差别越小。这些与有关溶致液晶的结构理论是一致的<sup>[6]</sup>。

表 1 共聚酰胺的  $\eta_{inh}$ 、B 和  $C^*$

共聚物	TPC-HDA-PPD				TPC-EDA-PPD			
	B	0.40	0.40	0.41	0.40	0.72	0.61	0.70
$\eta_{inh}(\text{dl/g})$	0.42	0.50	0.98	1.42	0.44	0.54	0.59	1.43
$C^*(\%W)$	13.9	13.4	11.8	11.7	13.5	12.8	12.6	11.7

### 3. 温度对共聚酰胺液晶临界浓度的影响

温度的变化导致液晶态下有序排列的大分子的无序运动的改变, 因而引起其  $C^*$  的变化<sup>[6]</sup>。温度增加,  $C^*$  也呈规律性的增加 (图 2)。脂肪族二胺含量的增加,  $C^*$  随温度变化的幅度越明显。

### 4. 共聚酰胺溶致液晶中介相的类型

利用大于  $C^*$  的 ADA/PPD 组成不同的共聚物的浓硫酸溶液, 分别进行小角和宽角的 X 光衍射。宽角 X-光衍射的结果表明 (见图 3), 两类共聚物在  $2\theta = 25^\circ$  左右均出现一个弥散峰; 而小角 X-光衍射的结果表明 (见图 4), 对 ADA/DA > 0.167 (mol), 即

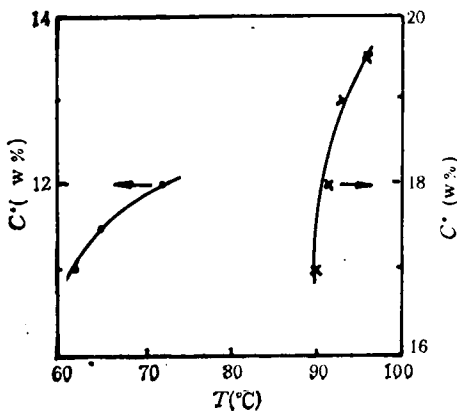


图 2 温度对共聚酰胺  $C^*$  的影响 (I)

--- HDA/DA = 0.2 (mol), -x- HDA/DA = 0.5 (mol)

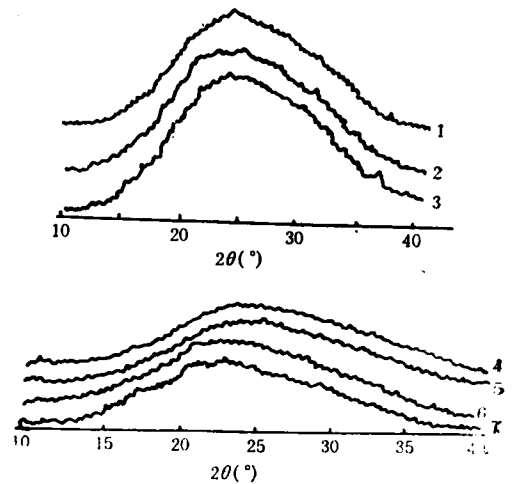


图 3 共聚酰胺液晶溶液的宽角 X-光衍射  
ADA/DA (mol.) 1. 0.50, 2. 0.33, 3. 0.10  
4. 0.20, 5. 0.33, 6. 0.60, 7. 0.10  
上: TPC-EDA-PPD; 下: TPC-HDA-PPD

ADA/PPD = 0.2 (mol) 的所有共聚物样品, 在  $2\theta = 4.3^\circ$  左右时均出现一尖锐的衍射峰; 而 ADA/DA < 0.167 (mol) 的样品则不出现这一衍射峰。X-光衍射分析结果结合偏光显微镜的直接观察和织构照片的分析, 可以认为当脂肪族二胺用量大于 16.7% (mol)

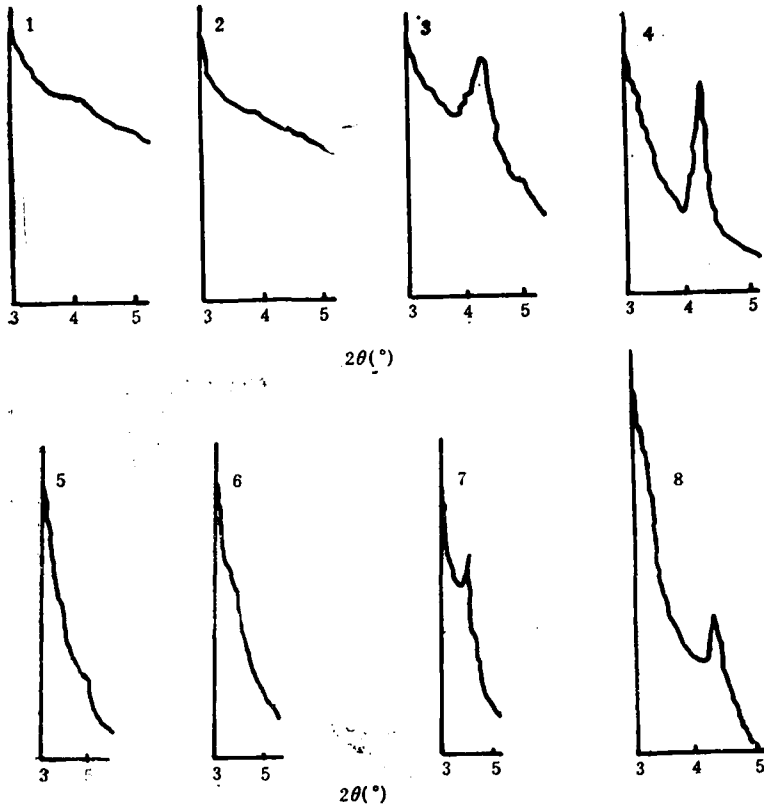


图4 共聚酰胺液晶溶液小角 X-光衍射  
 ADA/DA(mol) 1. 0.05, 2. 0.10, 3. 0.167, 4. 0.50,  
 5. 0.05, 6. 0.10, 7. 0.167, 8. 0.50  
 1,2,3,4为 TPC-EDA-PPD; 5,6,7,8为 TPC-HDA-PPD

时, 所得共聚物为溶致近晶型液晶共聚物; 而脂肪族二胺用量小于 16.7% (mol) 时, 共聚物基本为向列型溶致液晶聚合物。

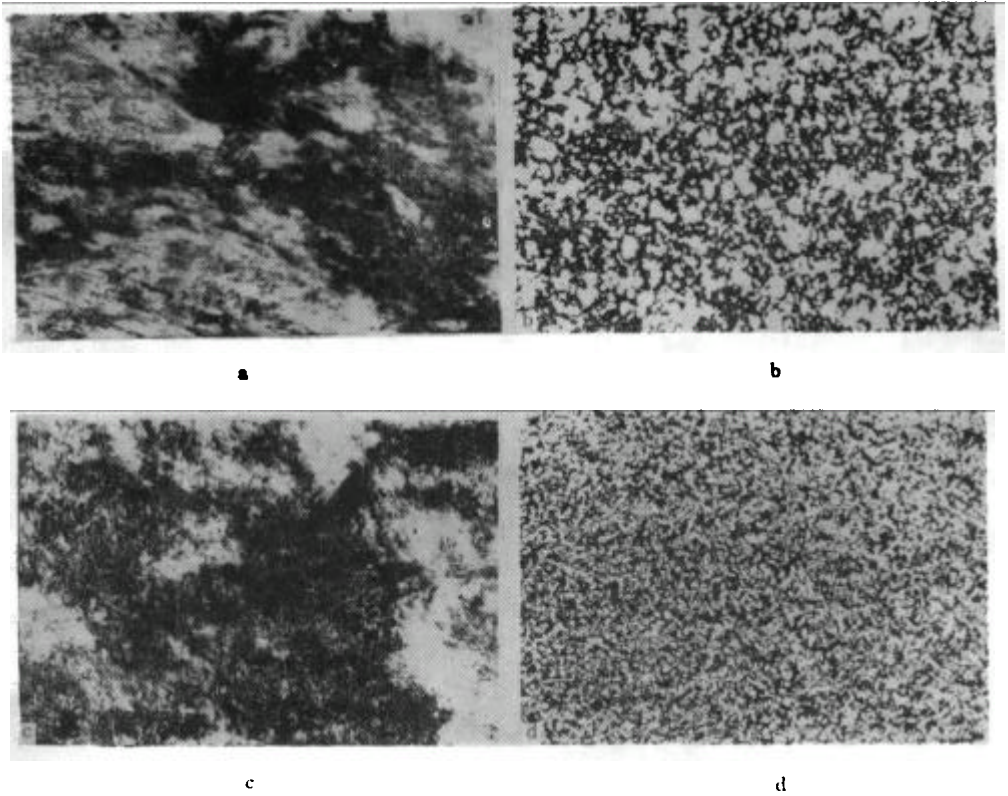
应该说明, 由于该类共聚物的序列结构对液晶行为的影响是很重要的<sup>[4]</sup>, 因此, ADA 用量在 16.7% (mol) 左右时, 共聚物中介相的类型并不是很典型的。

### 5. 共聚酰胺溶致液晶的织构

用偏光显微镜拍摄了不同 ADA 用量的共聚酰胺硫酸液晶溶液的织构照片。直接观察和对照片的分析证实了上述 X-光衍射分析的结果。对 HDA 和 EDA 两个共聚物系列, 其 ADA 的用量在 10% (mol) 的聚合物的液晶织构具有明显的向列型特点(见图 5 中的 a, c); 而 ADA 用量在 50% 的共聚物的溶致液晶织构就具有明显的近晶型结构的特征(见图 5 中的 b, d)。这二者有很大差异。这两个系列不同 ADA 用量的共聚酰胺在其临界浓度以上的织构, 除 16.7% (ADA) 左右的共聚物织构不典型外, 尚未见到织构类型的变化。

### 6. 脂肪族二胺亚甲基数对 $C^*$ 的影响

对于亚甲基数为 8、10、12 三种脂肪二胺所合成的共聚酰胺的硫酸溶液 X-光衍射分

图5 共聚酰胺溶致液晶结构( $\times 320$ )

a、EDA/DA = 0.10 (mol); b、EDA/DA = 0.50 (mol);  
c、HDA/DA = 0.10 (mol); d、HDA/DA = 0.50 (mol)

析研究表明,在小角和宽角范围内衍射峰的情况均与图3和图4所示的情况相同,说明在ADA链单元高于16.7% (mol)时,该类共聚酰胺均呈现溶致近晶型液晶特征。 $n$ 不同的共聚酰胺的液晶临界浓度,在ADA用量相同时,亚甲基数增加,其 $C^*$ 的变化不大(见表2)。这种现象与上述X光衍射等的研究所得出的近晶型液晶的结论相一致。

表2 脂肪二胺中亚甲基数和其共聚酰胺的 $C^*$ (加料顺序 II)

$n$	2	6	8	10	12
$C^*$ (% W)	13.8	13.8	13.3	13.2	13.2

## 参 考 文 献

- [1] Lenz, R. W., Furukawa, A., *Polym. Prep.*, 1988, 1(29), 480
- [2] Jedlinski, Z., Franck, J., Kulozycki, A., Sirigu, A., Carfagna, C., *Macromolecules*, 1989, 4(22), 1600
- [3] 刘德山、王晓工、谷立广、李振健、王慧芬、周其庠, *合成纤维工业*, 1988, 11(6), 30
- [4] 谷立广、刘德山、王晓工、杨翠荣、周其庠, “第三次全国高分子液晶态学术会议”预印集, 济南, 1991, 56
- [5] Liu, Deshan, Gu, Liguang, Wang, Xiaogong, Xu, Yanlin, Zhou, Qixiang, “Proceeding of Fourth Asian Chemical Congress”, Beijing, 1991, 884
- [6] Ciferri, A., Krigbaum, W. R., Meyer, Robert B., “Polymer Liquid Crystals”, Academic Press, New York, 1982, 63—68

## STUDY ON LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL PROPERTIES OF AROMATIC-ALIPHATIC COPOLYAMIDES

LIU Deshan, GU Liguang, WANG Xiaogong, CAI Changtong, ZHOU Qixiang  
(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, Post code: 100084)

### ABSTRACT

In this paper the aromatic-aliphatic copolyamides were synthesized from terephthalyl chloride (TPC), p-phenyldiamine (PPD) and aliphatic diamines (ADA,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ,  $n = 2, 6, 8, 10, 12$ ) by low temperature solution polycondensation. The effects of the amount of the aliphatic diamine chain unit in copolyamides, inherent viscosity of copolyamides and temperature on the critical concentration of liquid crystalline copolyamides obtained were studied. It was confirmed that the sulfuric acid solution of these copolyamides was smectic if the aliphatic diamine unit in copolyamides was more than 16.7 mol%.

**Key words** Aromatic-aliphatic copolyamide, Lyotropic liquid crystal, Smectic, Nematic