

# 热致液晶聚酰胺的合成与表征

金秀洪<sup>1</sup> 张文熊<sup>2</sup> 焦 芳<sup>1</sup> 周建梅<sup>2</sup> 张 卓<sup>2</sup> 金日光<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 采用低温溶液缩聚的方法, 合成了一种在结构上存在着大量醚键的聚酰胺, 并用红外光谱 (IR)、差示扫描量热法 (DSC)、偏光显微镜和扫描电子显微镜 (SEM) 等方法进行了表征。结果表明, 该聚酰胺在熔融状态下具有明显的液晶态结构, 属于典型的主链型热致液晶。

**关键词:** 热致; 液晶; 聚酰胺; 合成; 表征

**中图分类号:** TQ323.6

液晶高分子材料具有优良的力学性能, 在许多高新技术领域得到了广泛的应用。热致聚酰胺高分子液晶是 20 世纪 90 年代兴起的新型高分子材料<sup>[1-3]</sup>, 也是进入 21 世纪需要发展的具有战略意义的未来材料之一。

从液晶高分子的发展历史来看, 它经历了两代的发展。第一代液晶高分子, 是 20 世纪 60 年代用对苯二胺和对苯二甲酸聚合<sup>[4]</sup>, 其高分子链具有很大的刚性链断, 因此在纵向具有很高的拉伸强度; 但由于其只能在浓硫酸介质中通过纺丝的方法才能得到高刚度纤维, 因此在作为结构材料方面的使用受到了限制。第二代芳香族聚酯类高强度热致性液晶高分子始于 20 世纪 80 年代<sup>[5]</sup>, 由于酯基代替了酰胺基, 使聚酯高分子的熔解温度比聚酰胺高分子的熔解温度有了大幅度的降低, 使得这种聚酯高分子能在熔融状态下具有各向异性, 使其能象普通塑料或金属一样加工成型, 这种材料称为超级工程塑料。但也正是由于它的分子之间不存在氢键, 使其在横向上承受拉力的能力减弱。第二代液晶高分子对分子结构的改进并没有达到理想的效果。

目前, 正在进行第三代热致聚酰胺类液晶高分子的研究与开发。热致聚酰胺类液晶高分子在分子间存在氢键, 利用大量氢键所产生的在横向上能承受很大拉力的效应, 又能降低熔解温度<sup>[1-3]</sup>, 适合作为结构材料使用。

本文在合成的聚酰胺中引入柔性链段, 即在聚合时加入自制的含有 3 个醚键的新型二元酸单体 (PEG<sub>3</sub>), 以降低其熔融温度。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

聚乙二醇双(4-羧苯)醚 (PEG<sub>3</sub>), 自制; 邻联甲苯胺 (O. T), 北京瀛海精细化工厂; 亚磷酸三苯酯 (P(OPh)<sub>3</sub>), 军事医学科学院药材供应站; 无水氯化锂 (LiCl), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 分析纯, 北京化学试剂公司; 吡啶 (Py), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 甲醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 豆油, 市售品。

### 1.2 仪器

乌式黏度计; 自制多功能小型制样机; 万能试验机 Instron1185, 美国; 中国 Chintek FTIR1020 型红外光谱仪; JSM-6700F 型扫描电子显微镜, 日本电子有限公司。

### 1.3 合成

聚乙二醇双(4-羧苯)醚: 自制新型二元酸单体,  $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , 相对分子质量 390.3, 白色粉末。

在溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)/LiCl 中加入质量比为 1:1 的 PEG<sub>3</sub> 与邻联甲苯胺, 其中助溶剂 LiCl 质量分数为 4%, 然后加入亚磷酸三苯酯和吡啶。在氮气保护和磁力搅拌下, 在 120℃ 油浴中反应 3 h。冷却后, 将反应产物边搅拌边倒入甲醇中, 析出聚合物。用甲醇反复洗涤, 抽滤得到聚合

收稿日期: 2004-05-31

基金项目: 北京市自然科学基金 (2002003)

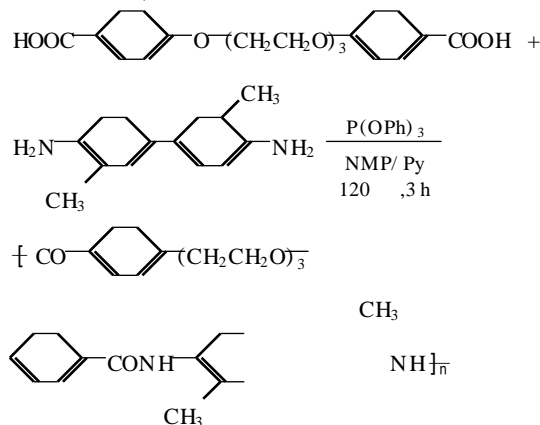
第一作者: 女, 1977 年生, 硕士生

E-mail: xiuhong\_jin@163.com

物。将聚合物收集干燥 12 h 称质量,得到灰白色粉末。

以亚磷酸三苯酯和吡啶(Py)为缩合剂,以 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂反应。该反应要求严格除水,所以无水 LiCl 的加入有利于提高相对分子质量。

新型二元酸单体(PEG<sub>3</sub>)与邻联甲苯胺合成聚酰胺(LCP),反应式如下



## 1.4 表征

**1.4.1 黏度测试** 溶剂为质量分数 4 % 的 LiCl/NMP 复合体系,在  $(30 \pm 1) ^\circ\text{C}$  下用乌式黏度计测定热致液晶聚酰胺的黏度。

**1.4.2 偏光显微镜** 将微量热致液晶聚酰胺粉末加载玻片上并盖上盖玻片,置于热台偏光显微镜下观察,温度范围  $250 \sim 380 ^\circ\text{C}$ ,升温速度  $5 ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

**1.4.3 红外光谱** 液晶聚酰胺用 KBr 压片制样。

**1.4.4 差热扫描分析仪(DSC)测试** 用 2.000 mg 的热致液晶聚酰胺(LCP)粉末制样,升温速度为  $10 ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

**1.4.5 扫描电子显微镜(SEM)** 将 LCP 于  $330 ^\circ\text{C}$  用自制多功能小型制样机制备拉伸样条,使用万能试验机拉伸,取样条断裂面真空喷金,铂金厚度为 10 nm,用 SEM 观察其断面的形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LCP 的黏度

称取 LCP 0.125 g,在  $(30 \pm 1) ^\circ\text{C}$  下用 25 mL 质量分数 4 % 的 LiCl/NMP 复合体系为溶剂,测得其对数比浓黏度为 1.022 dL/g。

通过与文献<sup>[1-3]</sup>中合成的聚合物的对数比浓黏度对比,说明本文合成的聚合物的相对分子质量与文献中相当,属于高相对分子质量的聚合物。

### 2.2 LCP 的结构组成

液晶聚酰胺的红外光谱如图 1 所示,在  $3300 \text{ cm}^{-1}$  处存在 N—H 的特征吸收峰,在  $1550 \text{ cm}^{-1}$  处为 C—N 的特征吸收峰,在  $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$  之间

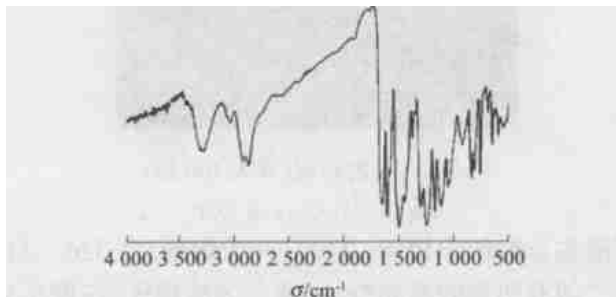


图 1 LCP 的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of LCP

为仲酰胺中的 C=O 伸展振动特征吸收峰<sup>[6]</sup>。对谱图的进一步分析发现,在  $1150 \sim 1085 \text{ cm}^{-1}$  之间有一个中等强度的峰,说明存在脂肪醚键(C—O—C),在  $1275 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  和  $1075 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$  出现的两个吸收峰,分别为 Ar—O 和 R—O 特征吸收峰,而在  $700 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$  之间出现的一组峰则对应于苯环结构,这说明目标化合物中存在芳基烷基醚基团,也就是 LCP 分子结构式中的醚,同时也说明了苯的存在<sup>[7]</sup>。以上分析说明合成的聚合物是一种在结构上存在着大量醚键的特殊芳基结构的聚酰胺。

### 2.3 LCP 的相转变

使用差热扫描分析仪观察 LCP 的升温过程,结果见图 2。

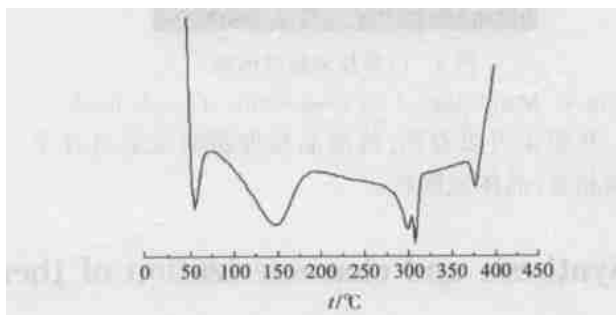


图 2 LCP 的 DSC 升温曲线

Fig. 2 Thermal behavior of LCP upon heating

从升温速度为  $10 ^\circ\text{C}/\text{min}$  测试范围为  $44 \sim 440$  的差热扫描分析(DSC)曲线可以看出,  $287.8 ^\circ\text{C}$  为聚酰胺熔点,  $308.0 ^\circ\text{C}$  为出现液晶态的温度,  $376.9 ^\circ\text{C}$  为清亮点的温度,即液晶的各向同性转变峰<sup>[8]</sup>。

### 2.4 LCP 的织态结构

采用热台式偏光显微镜于升温  $250 \sim 380 ^\circ\text{C}$  过

程中,观察所合成的聚酰胺的相转变过程,图 3 给出



图 3 LCP 的织构(放大 160 倍)

Fig. 3 Texture of LCP

了液晶态时的织构图。270 开始熔融,在 326~348 之间有明显的液晶特征,颜色为淡棕色,在偏光显微镜观察到丝状条纹,图 3 中可以观察到向列相纹理织构,350 液晶态开始消失,370 出现清亮,当温度高于 380 之后,LCP 变黑,开始分解。与 DSC 曲线基本吻合。

## 2.5 LCP 的拉伸断口形貌

热致液晶聚酰胺材料于 330 制作哑铃型的拉伸样条后,冷却,拉伸断裂后,在扫描电镜(SEM)下观察其断口形貌如图 4。

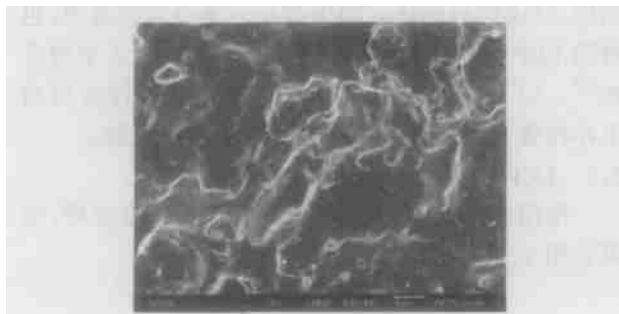


图 4 LCP 拉伸断口形貌

Fig. 4 Morphology of the cross-section at tensile break

从图 4 可以看到,纯液晶拉伸断面显示出有序的液晶态,晶体成簇状。

## 3 结论

合成的聚酰胺熔融状态下具有明显的液晶态结构,属于典型的主链型热致液晶。在其液晶温度范围内加工成型的材料,在常温状态可以保持很好的液晶状态。

## 参 考 文 献

- [1] Joboru Yamzaki, Makoto Matsumoto, Fukuji Higashi. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines XIV: wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts [J]. J Polym Sci: Polymer Chemistry Edition, 1975, 13 (6): 1373 - 1380
- [2] Fukuji Higashi, Kohji Nakajima, Mamoru Watabiki, *et al.* Thermotropic liquid crystalline polyamides from polyethyleneglycol bis (4-carboxyphenyl) ethers [J]. J Polym Sci: Polymer Chemistry, 1993, 31 (12): 2929 - 2933
- [3] Fukuji Higashi, Zhang Wenxiong, Khoji Nakajima. Thermotropic copolyamides from polyethyleneglycol bis (4-carboxyphenyl) ether and two kinds of aromatic diamines [J]. J Polym Sci: Polymer Chemistry, 1994, 32 (1): 89 - 95
- [4] Sidney Gross. Novel barrier technology for polyolefin containers [J]. Modern Plastics, 1984, 61 (1): 12 - 19
- [5] 王 勇, 吴大诚, 谢新元, 等. 全芳族热致液晶共聚酯的性能研究 [J]. 成都科技大学学报, 1993, (6): 51 - 58
- [6] 金日光, 华幼卿. 高分子物理 [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2000
- [7] 张美珍主编. 张美珍, 柳百坚, 谷晓昱合编. 聚合物研究方法 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003
- [8] 周其凤, 王久新. 液晶高分子 [M]. 北京: 科学出版社, 1994

## Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline polyamide

J IN Xiu-hong<sup>1</sup> ZHANG Wen-xiong<sup>2</sup> JIAO Fang<sup>1</sup>  
ZHOU Jian-mei<sup>2</sup> ZHANG Zhuo<sup>2</sup> J IN Ri-guang<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** A novel kind of polyamide containing a great mass of ester bonds in its backbone was synthesized via a solution condensation reaction at low temperatures. The polymer was characterized by techniques such as FT-IR, DSC, POM and SEM. The results demonstrate that this novel polyamide has an obvious liquid crystalline behavior when being heated into molten state, and is a typical kind of thermotropic liquid crystal.

**Key words:** thermotropic; liquid crystal; polyamide; synthesis; characterization

(责任编辑 朱晓群)