

长侧基甲壳型液晶高分子的合成及性质研究^{*}

梁小朝¹ 陈小芳¹ LI Christopher Y.² 沈志豪¹ 范星河¹ 周其凤^{1**}

(¹ 北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(² Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia PA 19104)

摘 要 设计并合成了一系列尾链为不同长度烷氧基的长侧基甲壳型液晶高分子聚[2,5-二(4'-烷氧基联苯氧羰基)苯乙烯](PnCbiPCS, $n = 4, 6, 8, 10, 14$). 这些聚合物都具有良好的热稳定性. 偏光显微镜及一维和二维广角 X 射线衍射等研究结果表明 PnCbiPCS 这一系列聚合物均能形成稳定的近晶 A 相结构, 所对应的层间距随末端尾链的增长而增加, 当 $n = 4, 6$ 时层间距与侧基的理论长度相同, $n \geq 8$ 时层间距小于理论值, 形成部分穿插的近晶 A 相结构. 在剪切力场作用下, 所有这些聚合物所形成的近晶相均易发生宏观取向, 近晶层法线方向与剪切方向垂直.

关键词 甲壳型液晶高分子, 长侧基, 近晶相

常见液晶高分子分子设计时通常会在聚合物链中引入一些有助于液晶相出现的结构成分, 如棒状或盘状的刚性结构, 我们通常称之为液晶基元. 在侧链液晶高分子体系中, 合适长度的柔性间隔基通常会用来连接柔性主链和液晶基元, 以避免刚性液晶基元有序排列受聚合物链运动的干扰, 从而达到去耦合的目的. 而周其凤等在研究中并没有束缚于这类思路并在 20 世纪 80 年代提出甲壳型液晶高分子的概念^[1]. 在这类液晶高分子中侧基通过很短的间隔基 (甚至只有一个共价键) 腰接于主链上. 研究发现这类特殊的腰接型侧链液晶高分子体系表现出非常稳定的液晶性质和特殊的液晶相发育过程^[1~4]. 由于受刚性侧基空阻的影响主链被迫伸展, 因此整个聚合物链具有半刚性链的构象, 多形成以整个聚合物链为构筑单元的超分子柱状向列相或是六方柱状相液晶结构^[5~20]. 而近期研究发现侧基含不对称液晶基元的聚[4,4'-二(丁氧基苯氧基羰基)-2-乙烯联苯]和聚[4,4'-二(丁氧基苯氧基羰基)-3-乙烯联苯]^[21, 22]以及侧基含 1,3,4-噁二唑结构液晶基元的体系则形成稳定的近晶相液晶结构^[23, 24]. 在腰接型侧链液晶高分子体系中, 近晶相液晶高分子的设计一直被认为是一个难题. Pugh 等曾经采用多种手段, 如在体系中尾链部分引入与烷氧基链热力学不相容基团如氟碳链、硅氧烷链等、近晶相液晶基元等来设计合成近晶相腰接型侧链液晶高

分子, 但是所得聚合物的近晶相温度范围都比较窄^[25~29].

在甲壳型液晶高分子体系中新的相态的发现引起我们对其结构与性能关系的深入思考. 甲壳型液晶高分子的分子结构可简化为主链和侧链两大部分, 侧链又由刚性核和柔性尾链组成. 在柱状相甲壳型液晶高分子体系, 侧链围绕在主链周围, 侧链之间缺乏彼此的有序排列, 而在近晶相甲壳型液晶高分子体系, 侧链之间彼此平行排列形成近晶相. 为了深入理解甲壳型液晶高分子体系中侧基与主链之间的相互作用以及侧基与侧基之间的相互作用与液晶相形成机制之间的关系, 本文设计并合成了一类具有长链侧基的甲壳型液晶高分子聚[2,5-二(4'-烷氧基联苯氧羰基)苯乙烯](PnCbiPCS, $n = 4, 6, 8, 10, 14$), 并采用 X 射线衍射 (XRD) 和偏光显微镜 (PLM) 等研究手段对其液晶行为进行了详细的研究.

1 实验部分

1.1 试剂

N, N, N', N'' -五甲基二亚乙基三胺 (PMDTA) 购自 TCI, 纯度大于 99.5%; 2-溴乙基苯 (BEB) 购自 Aldrich, 纯度大于 99%; 4,4'-联苯二酚购自北京杨树化学公司, 分析纯; 乙烯基对苯二甲酸参考文献[7]合成; 氯苯使用前经浓硫酸、碳酸氢钠水溶液、水洗涤后干燥, 氢化钙回流 24 h

* 2011-01-14 收稿, 2011-02-15 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20634010) 部分资助课题; ** 通讯联系人, E-mail: qfzhou@pku.edu.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.11012

后蒸馏得到;溴化亚铜(CuBr)使用前经冰醋酸、甲醇洗后真空干燥.其他试剂均为分析纯或化学纯.如未说明均未作其它处理.

1.2 仪器与测试

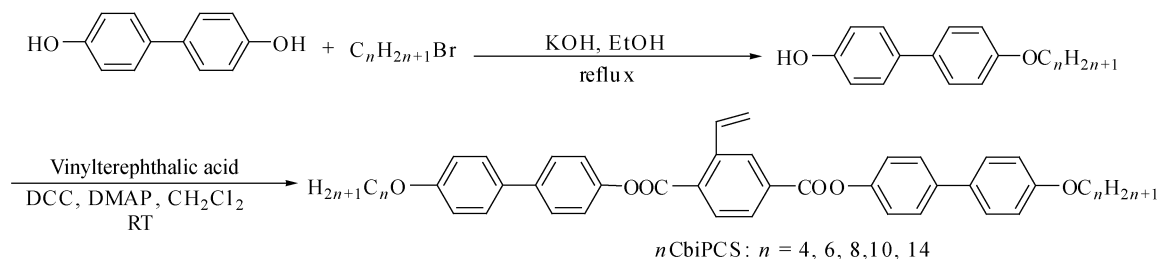
单体和聚合物的化学结构测试采用 Bruker ARX 400 MHz 核磁共振仪,溶剂以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标;单体的元素分析采用 Elemental Vario EL 元素分析仪;单体的分子量测试采用 Finnigan-MAT ZAB-HS 质谱仪,离子化方法采用 EI 源,分子量大于 800 时,由 MADLI-TOF 测定.聚合物的相对分子量以及分子量分布测试采用 Waters 凝胶渗透色谱仪(GPC),仪器配有 Waters 515 泵、Waters μ -Styragel ($10^2, 10^3, 10^4$ nm) 色谱柱以及 Waters 2410 示差折光检测仪.测试条件:柱温 35°C ,四氢呋喃为淋洗剂,流速为 1.0 mL min^{-1} ,以单分散聚苯乙烯标样对分子量进行校正.

样品的热重分析(TGA)采用 Q600 SDT 热重以及示差扫描量热联合测定仪,温度扫描范围为 $30 \sim 600^\circ\text{C}$,升温速率为 20 K min^{-1} ,氮气流速为 100 mL min^{-1} ,样品量约 $2 \sim 3\text{ mg}$.样品的液晶织构观察采用 Nikon LV100 偏光显微镜,配有 Insetc HCS 302 热台,样品薄膜热压成型,厚度控制在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右.一维广角 X 射线衍射(1D WAXD)所

用仪器为 Philips X'Pert Pro 衍射仪,X 射线源($\text{CuK}\alpha$)由陶瓷光管产生,X 射线波长为 0.154 nm ,仪器配有 X'celerator 检测器,Anton Parr TTK 450 热台以及 TCU-100 温度控制装置,样品台平行放置,扫描范围为 2.5° 到 30° .将铜片用稀硫酸、去离子水、丙酮浸泡后干燥使用.样品制备采用四氢呋喃浇铸成膜的方法,在铜片上滴膜,膜厚约 1 mm ,样品用量约 30 mg .二维广角 X 射线衍射(2D WAXD)所用仪器为 Bruker D8 Discover X 射线衍射仪,仪器配有 GADDS 面检测器.聚合物在液晶相温度剪切,淬冷到室温后测定.样品放置在样品台上,点光源分别垂直和平行于剪切方向.一维小角 X 射线散射(1D SAXS)采用 Anton Paar SAXSess 散射仪.X 射线波长为 0.154 nm .X 射线经 Kratky 模块进行准直,得到线聚焦 X 射线.散射信号用感光影像板(IP)记录,分辨率为 $42.3\text{ }\mu\text{m} \times 42.3\text{ }\mu\text{m}$.仪器配有 TCU 300 温度控制装置.

1.3 单体及聚合物的合成

2,5-二(4'-烷氧基联苯氧羰基)苯乙烯($n\text{CbiPCS}$)的合成路线如示意图 1 所示,首先由联苯二酚单边醚化后得到烷氧基取代的联苯酚,再进一步与乙烯基对苯二甲酸进行酯化反应得到目标单体.



Scheme 1 Synthesis of $n\text{CbiPCS}$

具体合成步骤以 8CbiPCS 为例:

(1) 1-辛氧基-4-联苯酚的合成.将 18.60 g ($1.00 \times 10^{-1}\text{ mol}$) 4,4'-联苯二酚、 8.14 g ($1.50 \times 10^{-1}\text{ mol}$) 氢氧化钾溶于 120 mL 乙醇、 9.60 g ($5.00 \times 10^{-2}\text{ mol}$) 正溴辛烷滴加到上述溶液中,在惰性气氛中回流 24 h .反应结束后冷却、过滤,得到白色固体.所得固体在乙醇中重结晶数次,得到白色片状固体 5.80 g ,产率 40% .

(2) 2,5-二(4'-辛氧基联苯氧羰基)苯乙烯的合成.将 2.98 g ($1.00 \times 10^{-2}\text{ mol}$) 1-辛氧基-4-联苯酚、 2.06 g ($1.00 \times 10^{-2}\text{ mol}$) N,N' -二环己

基碳二亚胺(DCC)、 $1.20 \times 10^{-1}\text{ g}$ ($1.00 \times 10^{-3}\text{ mol}$) 4-二甲氨基吡啶(DMAP)、 $9.60 \times 10^{-1}\text{ g}$ ($5.00 \times 10^{-3}\text{ mol}$) 乙烯基对苯二甲酸溶于 60 mL 二氯甲烷,反应 12 h 后过滤,分别用乙酸乙酯、丙酮、乙醇冲洗,得到白色固体.所得固体通过柱色谱进行进一步分离提纯(氯仿为展开剂)得到白色固体 1.20 g ,产率 31% .

8CbiPCS. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, δ) (图 1(A)): $8.48\text{ (d, 1H, Ar-H)}$, $8.27 \sim 8.23\text{ (m, 2H, Ar-H)}$, $7.63 \sim 7.61\text{ (q, 4H, Ar-H)}$, $7.61 \sim 7.54\text{ (q, 1H, -CH=CH}_2)$, $7.54 \sim 7.51\text{ (q, 1H, -CH=CH}_2)$.

4H, Ar—H), 7.31 ~ 7.26 (q, 4H, Ar—H), 6.99 ~ 6.97 (d, 4H, Ar—H), 5.89 ~ 5.85 (q, 1H, —CH=CH₂), 5.53 ~ 5.50 (q, 1H, —CH=CH₂), 4.04 ~ 3.98 (t, 4H, —OCH₂CH₂), 1.83 ~ 1.78 (m, 4H, —OCH₂CH₂C₆H₁₃), 1.50 ~ 1.30 (m, 20H, —CH₂C₅H₁₀CH₃), 0.91 ~ 0.88 (t, 6H, —CH₂CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 14.21 (CH₃), 22.77 ~ 31.94 (—(CH₂)₄CH₃), 68.21 (Ar—OCH₂), 114.94 (aromatic C *ortho* to —OCH₂CH₂), 118.66 (—CH=CH₂), 121.89 (aromatic C *ortho* to —O—C=O), 127.88 (aromatic C *meta* to O=C—O—), 128.20 (aromatic C *meta* to —OCH₂), 128.82 (aromatic C *ortho* to —CH=CH₂ and —C=O), 129.28 (aromatic C *para* to —CH=CH₂), 131.14 (aromatic C *meta* to —CH=CH₂ and *ortho* to —C=O), 131.99 (—CH=CH₂), 132.63 (aromatic C *para* to O=C—O—), 134.75 (aromatic C—C=O), 139.16 (aromatic C—CH=CH₂), 140.75 (aromatic C *para* to O=C—O), 149.73 (aromatic C—O—C=O), 158.99 (aromatic C—O—CH₂CH₂OCH₃), 164.41 ~ 165.17 (C=O). Elemental analysis, found (calc.): C 79.43 (79.75), H 7.52 (7.50). MS (EI): M⁺ = 752.

4CbiPCS. ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 8.48 (d, 1H, Ar—H), 8.27 ~ 8.23 (m, 2H, Ar—H), 7.63 ~ 7.61 (q, 4H, Ar—H), 7.61 ~ 7.54 (q, 1H, —CH=CH₂), 7.54 ~ 7.51 (q, 4H, Ar—H), 7.31 ~ 7.26 (q, 4H, Ar—H), 6.99 ~ 6.97 (d, 4H, Ar—H), 5.89 ~ 5.85 (q, 1H, —CH=CH₂), 5.53 ~ 5.50 (q, 1H, —CH=CH₂), 4.04 ~ 3.98 (t, 4H, —OCH₂CH₂), 1.83 ~ 1.78 (m, 4H, —OCH₂CH₂C₆H₁₃), 1.50 ~ 1.30 (m, 4H, —CH₂C₅H₁₀CH₃), 0.91 ~ 0.88 (t, 6H, —CH₂CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 13.78 (CH₃), 19.20 (—CH₂CH₃), 29.10 (Ar—OCH₂CH₂—), 67.74 (Ar—OCH₂), 114.76 (aromatic C *ortho* to —OCH₂CH₂), 118.51 (—CH=CH₂), 121.71 (aromatic C *ortho* to —O—C=O), 127.74 (aromatic C *meta* to O=C—O—), 128.06 (aromatic C *meta* to —OCH₂), 128.66 (aromatic C *ortho* to —CH=CH₂ and —C=O), 129.07 (aromatic C *para* to —CH=CH₂), 130.98 (aromatic C *meta* to —CH=CH₂ and *ortho*

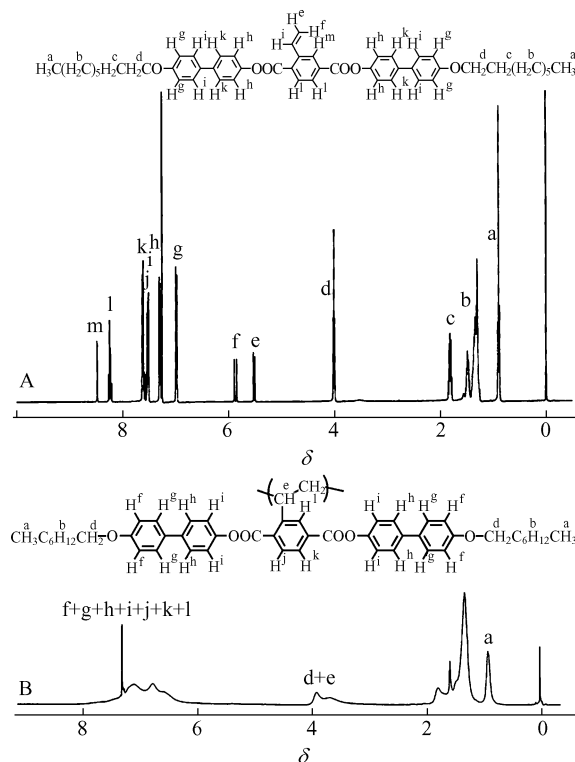


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of 8CbiPCS (A) and P8CbiPCS (B)

to —C=O), 131.85 (—CH=CH₂), 132.52 (aromatic C *para* to O=C—O—), 134.59 (aromatic C—C=O), 139.04 (aromatic C—CH=CH₂), 140.61 (aromatic C *para* to O=C—O), 149.46 (aromatic C—O—C=O), 158.83 (aromatic C—O—CH₂CH₂OCH₃), 164.30 ~ 165.01 (C=O). Elemental analysis, found (calc.): C 78.52 (78.73), H 6.28 (6.29). MS (EI): M⁺ = 640.

6CbiPCS. ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 8.48 (d, 1H, Ar—H), 8.27 ~ 8.23 (m, 2H, Ar—H), 7.63 ~ 7.61 (q, 4H, Ar—H), 7.61 ~ 7.54 (q, 1H, —CH=CH₂), 7.54 ~ 7.51 (q, 4H, Ar—H), 7.31 ~ 7.26 (q, 4H, Ar—H), 6.99 ~ 6.97 (d, 4H, Ar—H), 5.89 ~ 5.85 (q, 1H, —CH=CH₂), 5.53 ~ 5.50 (q, 1H, —CH=CH₂), 4.04 ~ 3.98 (t, 4H, —OCH₂CH₂), 1.83 ~ 1.78 (m, 4H, —OCH₂CH₂C₆H₁₃), 1.50 ~ 1.30 (m, 12H, —CH₂C₅H₁₀CH₃), 0.91 ~ 0.88 (t, 6H, —CH₂CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 13.98 (CH₃), 22.20 ~ 31.56 (—(CH₂)₄CH₃), 68.07 (Ar—OCH₂), 114.78 (aromatic C *ortho* to —OCH₂CH₂), 118.52 (—CH=CH₂), 121.74

(aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 127.73 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$), 128.06 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $-\text{OCH}_2$), 128.67 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$ and $-\text{C}=\text{O}$), 129.08 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 131.00 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$ and *ortho* to $-\text{C}=\text{O}$), 131.85 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.50 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$), 134.61 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$), 138.98 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 140.61 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}$), 149.50 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 158.85 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 164.28 ~ 165.03 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$). Elemental analysis, found (calc.): C 79.16 (79.28), H 6.92 (6.94). MS (EI): $M^+ = 696$.

10CbiPCS. ^1H -NMR (CDCl_3, δ): 8.48 (d, 1H, Ar—H), 8.27 ~ 8.23 (m, 2H, Ar—H), 7.63 ~ 7.61 (q, 4H, Ar—H), 7.61 ~ 7.54 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.54 ~ 7.51 (q, 4H, Ar—H), 7.31 ~ 7.26 (q, 4H, Ar—H), 6.99 ~ 6.97 (d, 4H, Ar—H), 5.89 ~ 5.85 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.53 ~ 5.50 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.04 ~ 3.98 (t, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.83 ~ 1.78 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$), 1.50 ~ 1.30 (m, 20H, $-\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.91 (0.88 (t, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)). ^{13}C -NMR (CDCl_3, δ): 14.028 ($\underline{\text{CH}}_3$), 22.59 ~ 31.81 ($-(\underline{\text{CH}}_2)_4\text{CH}_3$), 68.02 (Ar— $\underline{\text{OCH}}_2$), 114.77 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 118.46 ($-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 121.67 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 127.67 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$), 128.01 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $-\text{OCH}_2$), 128.62 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$ and $-\text{C}=\text{O}$), 129.03 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.00 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$ and *ortho* to $-\text{C}=\text{O}$), 131.80 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.50 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$), 133.09 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$), 138.94 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 140.56 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}$), 149.50 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 158.79 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 164.22 ~ 164.99 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$). Elemental analysis, found (calc.): C 79.80 (80.16), H 8.01 (7.97). MS (MALDI-TOF): $(M + \text{Na})^+ = 831$.

14CbiPCS. ^1H -NMR (CDCl_3, δ): 8.48 (d,

1H, Ar—H), 8.27 ~ 8.23 (m, 2H, Ar—H), 7.63 ~ 7.61 (q, 4H, Ar—H), 7.61 ~ 7.54 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.54 ~ 7.51 (q, 4H, Ar—H), 7.31 ~ 7.26 (q, 4H, Ar—H), 6.99 ~ 6.97 (d, 4H, Ar—H), 5.89 ~ 5.85 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.53 ~ 5.50 (q, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.04 ~ 3.98 (t, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.83 ~ 1.78 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$), 1.50 ~ 1.30 (m, 44H, $-\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$), 0.91 ~ 0.88 (t, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C -NMR (CDCl_3, δ): 14.06 ($-\underline{\text{CH}}_3$), 22.63 ~ 31.87 ($-(\underline{\text{CH}}_2)_4\text{CH}_3$), 68.07 (Ar— $\underline{\text{OCH}}_2$), 114.77 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 118.45 ($-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 121.70 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 127.73 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$), 128.06 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $-\text{OCH}_2$), 128.67 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *ortho* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$ and $-\text{C}=\text{O}$), 129.08 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 131.00 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *meta* to $-\text{CH}=\text{CH}_2$ and *ortho* to $-\text{C}=\text{O}$), 131.85 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.10 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$), 134.61 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{C}=\text{O}$), 138.98 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 140.61 (aromatic $\underline{\text{C}}$ *para* to $\text{O}=\text{C}-\text{O}$), 149.50 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 158.80 (aromatic $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 164.28 ~ 165.04 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$). Elemental analysis, found (calc.): C 79.20 (80.83), H 8.55 (8.75). MS (MALDI-TOF): $(M + \text{Na})^+ = 943$.

我们采用原子转移自由基聚合(ATRP)方法来合成目标聚合物.以P8CbiPCS为例,具体操作如下:在聚合管中依次加入 $1.60 \times 10^{-1} \text{ g}$ ($2.00 \times 10^{-1} \text{ mmol}$)单体8CbiPCS、 $7.40 \times 10^{-1} \text{ mg}$ ($4.00 \times 10^{-3} \text{ mmol}$)BEB、 $6.90 \times 10^{-1} \text{ mg}$ ($4.0 \times 10^{-3} \text{ mmol}$)PMDETA和8 g氯苯.经过冷冻—真空—充氮气2个循环排除氧气后,加入 $6.00 \times 10^{-1} \text{ mg}$ ($4.00 \times 10^{-3} \text{ mmol}$)CuBr,再经过冷冻—真空—充氮气3次循环.在冷冻、真空条件下用煤气灯封管,在90℃恒温油浴中聚合,24 h后取出聚合管,冷却到室温、开管.用10 mL四氢呋喃稀释聚合物溶液,经过中性氧化铝柱除去铜盐,滤液旋干后,得到的固体溶于氯仿,在搅拌下缓慢加入石油醚,析出白色沉淀,通过离心后得到白色固体.如此反复数次除去未反应的单体.单体聚合转化率87%.

2 结果与讨论

2.1 单体及聚合物的合成

按示意图 1 的合成路线合成了一系列烷氧基长度不同的目标单体 $n\text{CbiPCS}$ ($n = 4, 6, 8, 10, 14$), 并由 $^1\text{H-NMR}$ 、EI 和 MS 等表征方法确认这些单体的结构和纯度. 在此基础上采用 ATRP 的方法聚合得到了目标聚合物 PnCbiPCS . 由于单体在常见的沉淀剂中不溶, 因此我们采用氯仿溶解产物, 加石油醚沉淀离心的方法除去未反应单体, $^1\text{H-NMR}$ (图 1(B)) 以及 GPC (图 2) 测试表明我们最后得到了目标聚合物, 所有聚合物样品的分子量在 $2 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$, 分散度在 1.20 左右 (表 1). 它们的相对分子量等相关数据见表 1.

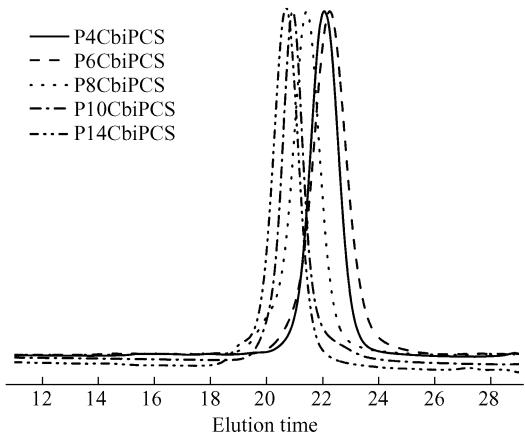


Fig. 2 GPC curves of PnCbiPCS ($n = 4, 6, 8, 10, 14$)

Table 1 Polymerization results and properties of PnCbiPCS

Sample	$M_n \times 10^{-4a}$	PDI ^a	Liquid crystallinity ^b	T_d (°C) ^c
P4CbiPCS	2.60	1.20	Yes	298
P6CbiPCS	2.52	1.18	Yes	315
P8CbiPCS	3.74	1.24	Yes	325
P10CbiPCS	4.69	1.20	Yes	315
P14CbiPCS	4.73	1.25	Yes	324

^a Molecular weights and polydispersities were measured by GPC, using tetrahydrofuran as the eluent at 35°C, and monodispersed polystyrene as the standard; ^b Determined by PLM; ^c Determined by TGA

2.2 聚合物液晶相行为研究

TGA 研究表明聚合物 PnCbiPCS 均具有良好的热稳定性, 1 wt% 热失重温度都在 300°C 附近 (图 3).

P8CbiPCS 进行 PLM 测试时发现在室温下就可以观察到明显的双折射现象, 随着温度升高, 在较高温度下, 样品逐渐变软, 但仍然保持较高的黏度 (图 4), 升温至 300°C 双折射仍然保持.

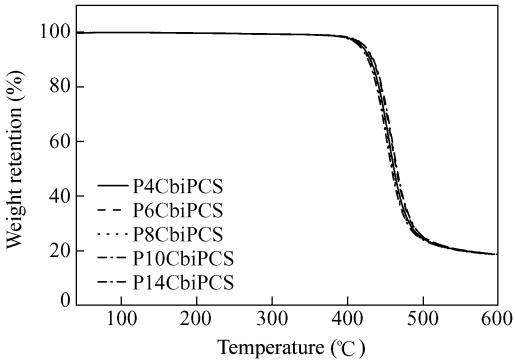


Fig. 3 TGA curves of PnCbiPCS ($n = 4, 6, 8, 10, 14$)

PnCbiPCS 系列其他聚合物的 PLM 测试结果与 P8CbiPCS 类似, 都具有稳定的液晶性质.

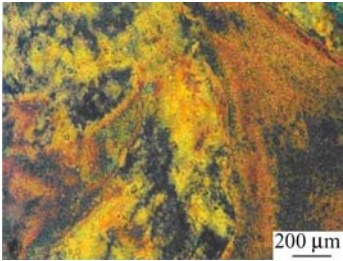


Fig. 4 PLM micrograph of P8CbiPCS at 250°C

对这些聚合物进行 DSC 测试时发现很难检测到这些聚合物的玻璃化转变温度, 并且与 PLM 观察结果一致, 我们在 DSC 测试范围内没有检测到明显的相转变, 这可能与聚合物具有较大的刚性侧基导致主链的运动受限有关.

为了进一步研究 P8CbiPCS 液晶相行为, 我们对其进行变温 1D SAXS 的测试. 样品采用溶液浇铸成膜的方法制得. 测试过程中升降温速率为 10 K min^{-1} . 所得结果如图 5 所示. 室温下, 在低角度部分出现明显衍射峰, 随着温度的升高, 衍射峰强度逐渐增加, 并出现多级衍射峰, 在随之的降温过程中各衍射峰没有发生明显变化. 通过各衍射峰对应的 q 值计算得到衍射面间距 d 值, 聚合物在 200°C 时的衍射峰对应的 d 值分别为 4.34、2.17 和 1.45 nm, 其比值关系为 $1:1/2:1/3$, 表明聚合物形成了近晶相, 近晶层的厚度略小于侧基的理论计算长度 (表 2).

我们对其它聚合物样品同样进行了 1D SAXS 和 1D WAXD 的测试 (图 6), 1D SAXS 结果如图 6 (a) 所示, 与 P8CbiPCS 类似, 这些聚合物均形成稳定的近晶相液晶结构. 低角度区域出现的一系列衍射峰为近晶相层的衍射, 1D WAXD 结果如

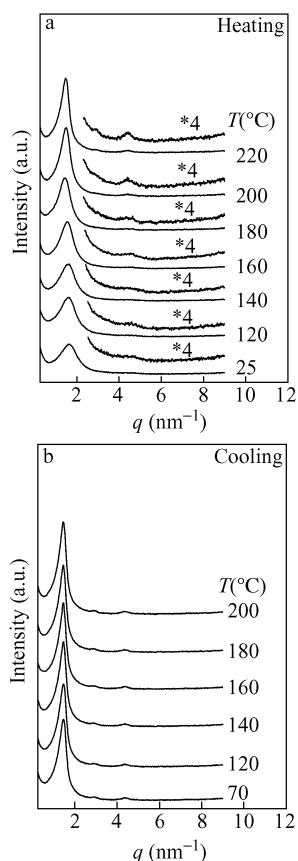


Fig. 5 1D SAXS profiles of P8CbiPCS during the first heating (a) and subsequent cooling (b) processes

图 6(b), 6(c) 所示, 除在低角度区域出现与 1D SAXS 结果相对应的衍射峰之外, 在高角度区域出现的散射峰对应近晶层内液晶基元之间的距离, 其散射峰宽而弥散, 表明在层内液晶基元缺乏长程有序. 通过 1D SAXS 结果所得的 d 值与侧基理论计算长度比较结果如表 2 所示, 可得到随末

端尾链长度的增加, d 值随之增加结论. 在 n 为 4 和 6 时, d 值与侧基长度相当, 当末端碳数大于 8 后, 实验所得 d 值小于侧基理论长度. 由于 1D XRD 缺乏空间取向的信息, 我们无法判断液晶基元在层内的排列方向, 因此我们采用 2D WAXD 的方法对这系列聚合物的相结构进行了进一步的研究.

Table 2 d -Spacing (d) of PnCbiPCS and corresponding calculated side-chain length (L)

n	d^a (nm)	d^b (nm)	L (nm) (calc.)
4	3.62	3.61	3.64
6	4.16	4.17	4.10
8	4.34	4.34	4.56
10	4.59	4.59	5.02
14	4.63	4.62	5.94

^a Determined by 1D SAXS; ^b Determined by 1D WAXD

为了进一步确认聚合物 P8CbiPCS 的相结构, 样品在 200 °C 下进行剪切后淬冷至室温, 得到取向的聚合物膜, 并对其进行 2D WAXD 测试. 所得结果如图 7 所示. 当 X 射线平行于剪切方向入射时 (图 7(a)), 在子午线方向低角度部分出现多对衍射弧, 它们对应的 d 值比为 1:1/2:1/3. 该结果与 1D SAXS 的结果相符, 同时在高角度区域散射强度集中在赤道方向上, 该弥散的散射弧所在的 2θ 角以及计算后的 d 值与液晶基元之间的距离相对应. X 射线沿聚合物膜, 垂直于剪切方向入射所得的 2D WAXD 结果 (图 7(b)) 与 X 射线沿剪切方向入射时所得结果相类似. 而当 X 射线沿剪切梯度方向 (shear gradient direction) 入射时低角度区域没有衍射弧出现, 只在高角度区域出

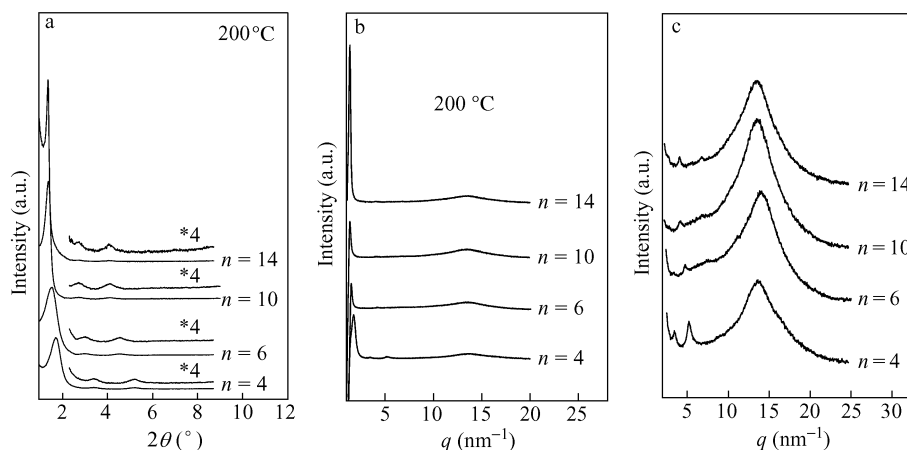


Fig. 6 1D SAXS (a) and 1D WAXD profiles of PnCbiPCS ($n = 4, 6, 10, 14$) at 200 °C (b) and the enlarged patterns in the high-angle region (c)

现一个弥散的散射环(图 7(c)). 以上结果表明聚合物 P8CbiPCS 的液晶态为近晶 A (SmA) 相结构. 此时在近晶层内甲壳型液晶高分子 P8CbiPCS 形成片状结构,侧基液晶基元沿层的法线方向彼此平行排列,聚合物主链穿插在层内. 同时,剪切

取向后的 2D WAXD 图也表明聚合物在剪切力场作用下,液晶结构发生了宏观取向,其层状结构的法线方向垂直于剪切方向. 剪切后聚合物链的排列方式如图 7(d)所示.

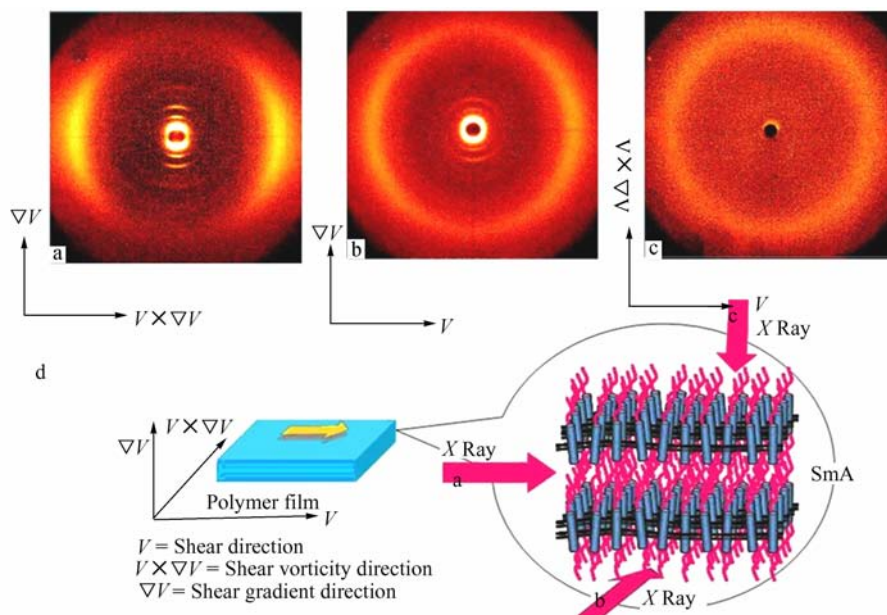


Fig. 7 2D WAXD patterns of P8CbiPCS

The X-ray incident beam was parallel to shear direction (a), shear vorticity direction (b), shear gradient direction (c); Part (d) shows the schematic representation of P8CbiPCS.

对 PnCbPCS 系列聚合物采用同样方法进行剪切取向,均得到类似 2D WAXD 图案(图 8),表明这一系列聚合物都能形成近晶 A 相液晶结构.

前面提到当 $n > 8$ 时,聚合物形成的近晶 A 相结构的 d 值小于侧基的理论计算长度,2D

WAXD 图给出的低角度和高角度的衍射弧互相正交的关系,排除了存在近晶 C 相的可能性,因此我们认为烷氧基链长度增加后,聚合物可能形成的是部分穿插的近晶 A 相结构.

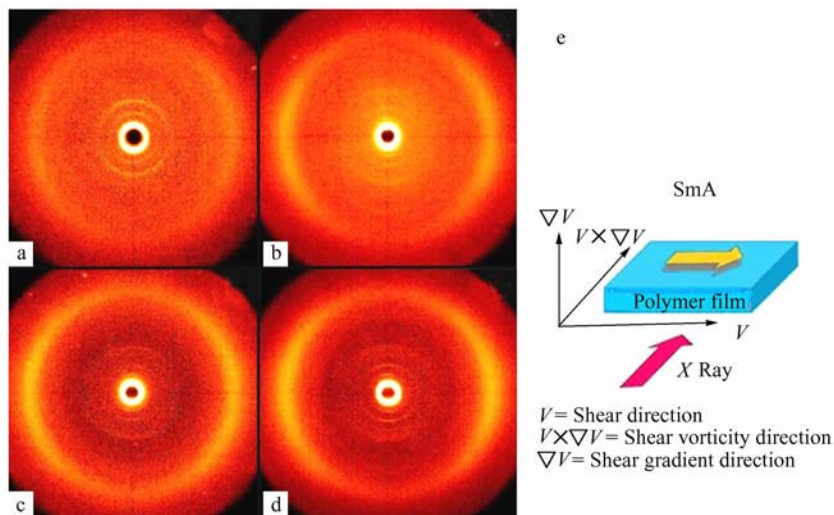


Fig. 8 2D WAXD patterns of PnCPCS ($n = 4$ (a), 6 (b), 10 (c), 14 (d)) obtained with the X-ray beam perpendicular to the shear direction and the schematic representation of PnCPCS (e)

通过与文献已报道的聚[2,5-二(4'-烷氧基苯氧基羰基)苯乙烯](PnCPCS)系列聚合物^[11], 如聚[2,5-二(4'-甲氧基苯氧基羰基)苯乙烯](PMPCS)^[13]和聚[2,5-二(4'-丁氧基苯氧基羰基)苯乙烯](PBPCS)^[14]比较可发现,当侧基刚性部分为3个苯环通过酯键相连接而成时,聚合物PnCPCS形成的是超分子柱状向列相液晶结构,而将苯乙烯两端的苯环变为联苯结构以后,所得到的聚合物PnCbiPCS则形成近晶相结构,此时聚合物链成片状结构,侧基互相平行排列.可见侧基刚性部分长度的增加可引起甲壳型液晶高分子的液晶相结构发生明显变化.由于在甲壳型液晶高分子体系中,侧基与主链之间仅通过共价键相连,两者之间存在强相互作用.因此侧基与侧基之间以及侧基与主链之间作用力的互相竞争、互相协调的过程在甲壳型液晶高分子体系中得到了充分体现.在PnCPCS体系中,侧基之间互相排列形成液晶相的趋势受到主链和侧基间相互作用的抑制,最后侧基围绕在主链周围,形成由整个聚合物链组装成的超分子柱状向列相结构.而在PnCbiPCS体系中,侧基刚性核部分增加,此时侧基间的相互作用力克服了侧基与主链之间的相互作用而占主导地位,从而有利于侧基之间互相平行堆积,最终使聚合物形成近晶液晶相结构.不过与传统的侧链型液晶高分子不同的是,在PnCbiPCS体系,由于主链与侧基之间仅有一个共价键的距离,柔性间隔基的缺失使其不能形成传

统的无规主链与侧基有序排列的微相分离结构,而是主链穿插在液晶层内,因此从整个聚合物链的角度考察,其形状更象是刚性片状高分子结构^[23].这也意味着我们可以通过调整甲壳型液晶高分子侧基的结构来得到形状持久的棒状或片状高分子,前者倾向形成柱状相液晶,而后者倾向形成近晶相液晶.具体的相结构的机制以及柱状相与近晶相之间的相互关系等问题,还在进一步的研究中.

3 结论

设计合成了单体nCbPCS($n = 4, 6, 8, 10, 14$),并通过ATRP方法得到了相应的长侧基甲壳型液晶高分子PnCbiPCS.这类甲壳型液晶高分子具有良好的热稳定性,XRD研究表明这类聚合物能形成稳定的近晶A相结构.随着尾链长度增加,近晶A相所对应的层间距随之增加,并且发现当 $n \geq 8$ 时层间距小于理论值,这可能归因于尾链增长后,尾链间存在部分穿插所致.与具有类似结构的PMPCS、PBPCS等甲壳型液晶高分子液晶性质相比较,我们的结果表明侧基刚性部分的长度增加导致侧基间的相互作用力增强,最后克服主链和侧基之间的相互作用,形成由侧基组装成的近晶相结构.因此在甲壳型液晶高分子体系,可通过调节改变侧基的化学结构来调节侧基与主链之间的相互作用,最后得到不同的液晶相态.

REFERENCES

- 1 Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20(1): 233 ~ 234
- 2 Chen Xiaofang(陈小芳), Fan Xinghe(范星河), Wan Xinhua(宛新华), Zhou Qifeng(周其凤). *Chemical Journal of Chinses University*(高等学校化学学报), 2008, 29(1): 1 ~ 12
- 3 Gao L C, Fan X H, Shen Z H, Chen X F, Zhou Q F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(2): 319 ~ 330
- 4 Chen X F, Shen Z H, Wan X H, Fan X H, Chen E Q, Ma Y G, Zhou Q F. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(8): 3072 ~ 3101
- 5 Xu G Z, Wu W, Shen D Y, Hou J N, Zhang S F, Xu M, Zhou Q F. *Polymer*, 1993, 34(9): 1818 ~ 1822
- 6 Zhou Q F, Wan X H, Zhang F, Zhang D, Wu Z C, Feng X D. *Liq Crys*, 1993, 13(6): 851 ~ 858
- 7 Wan X H, Zhang F, Wu P Q, Zhang D, Feng X D, Zhou Q F. *Macromol Symp*, 1995, 96: 207 ~ 218
- 8 Zhou Q F, Wan X H, Zhu X L, Zhang F, Feng X D, Yang Q C. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 231: 107 ~ 117
- 9 Zhou Q F, Zhu X L, Wen Z Q. *Macromolecules*, 1989, 22(1): 491 ~ 493
- 10 Zhang D, Liu Y X, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 1999, 32(16): 5183 ~ 5185
- 11 Yu Z N, Tu H L, Wan X H, Chen X F, Zhou Q F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41(10): 1454 ~ 1464
- 12 Yu Zhenning(于振宁), Wan Xinhua(宛新华), Tu Huilin(涂慧林), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (3): 430 ~ 433
- 13 Ye C, Zhang H L, Huang Y, Chen E Q, Lu Y L, Shen Y L, Wan X H, Shen Z H, Cheng S Z D, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2004, 37(19): 7188 ~ 7196

- 14 Zhao Y F, Fan X H, Wan X H, Chen X F, Yi Y, Wang L S, Dong X, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 948 ~ 956
- 15 Tu H L, Zhang D, Wan X H, Chen X F, Liu Y X, Zhang H L, Zhou Q F. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(10): 549 ~ 551
- 16 Tu H L, Wan X H, Liu Y X, Chen X F, Zhang D, Zhou Q F, Shen Z H, Ge J J, Jin S, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 2000, 33(17): 6315 ~ 6320
- 17 Yin X Y, Chen E Q, Wan X H, Zhou Q F. *Chinese J Polym Sci*, 2003, 21(1): 9 ~ 14
- 18 Yin X Y, Ye C, Ma X, Chen E Q, Qi X Y, Duan X F, Wan X H, Cheng S Z D, Zhou Q F. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(23): 6854 ~ 6855
- 19 Chen X F, Tenneti K K, Li C Y, Bai Y W, Zhou R, Wan X H, Fan X H, Zhou Q F. *Macromolecules* 2006, 39(2): 517 ~ 527
- 20 Xu Y D, Yang Q, Shen Z H, Chen X F, Fan X H, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2542 ~ 2550
- 21 Chen S, Gao L C, Zhao X D, Chen X F, Fan X H, Xie P Y, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5718 ~ 5725
- 22 Chen S, Zhang L Y, Gao L C, Chen X F, Fan X H, Shen Z H, Zhou Q F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47(2): 505 ~ 514
- 23 Chai C P, Zhu X Q, Wang P, Ren M Q, Chen X F, Xu Y D, Fan X H, Ye C, Chen E Q, Zhou Q F. *Macromolecules*, 2007, 40(26): 9361 ~ 9370
- 24 Chai Chunpeng(柴春鹏), Wang Jing(王婧), Fan Xinghe(范星河), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (3): 532 ~ 536
- 25 Kim G H, Jin S, Pugh C, Cheng, S Z D. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2001, 39(23): 3029 ~ 3037
- 26 Kim G H, Pugh C, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 2000, 33(24): 8983 ~ 8991
- 27 Arehart S V, Pugh C. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(13): 3027 ~ 3037
- 28 Pugh C, Bae J Y, Dharia J, Ge J J, Cheng S Z D. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5188 ~ 5200
- 29 Small A C, Pugh C. *Macromolecules*, 2002, 35(6): 2105 ~ 2115

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SERIES OF MESOGEN-JACKETED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS WITH LONG MESOGENIC SIDE CHAINS

LIANG Xiaochao¹, CHEN Xiaofang¹, LI Christopher Y.², SHEN Zhihao¹, FAN Xinghe¹, ZHOU Qifeng¹

(¹ *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

(² *A. J. Drexel Nanotechnology Institute and Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA*)

Abstract A series of mesogen-jacketed liquid crystalline polymers, poly [2, 5-(4'-alkoxybiphenyloxycarbonyl) styrene] (PnCbiPCS, $n = 4, 6, 8, 10, 14$) with long mesogenic side chains, were prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP). Molecular weights and molecular weight distributions of the polymers were measured by gel permeation chromatography (GPC). The liquid crystalline (LC) behavior was studied by a combination of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), polarized light microscopy (PLM), one-dimensional (1D) and two-dimensional (2D) wide-angle X-ray diffraction (WAXD), and small-angle X-ray scattering (SAXS). All the polymers had good thermal stability and exhibited stable LC properties, and no isotropization temperatures were observed before the onset temperatures of thermal decomposition. 1D SAXS and WAXD studies revealed that PnCbiPCS could form smectic structures with the long mesogenic side chains aligned parallel to each other. The d -spacings increased with increasing aliphatic tails. 2D WAXD results showed that the sheared samples exhibited Smectic A structures with the layer normal perpendicular to the shear direction. Comparing with the results of poly { 2, 5-bis[(para-substituted phenyl) oxycarbonyl] styrene } s, one may indicate that the length of the mesogenic group is crucial in determining the LC structure.

Keywords Mesogen-jacketed liquid crystalline polymer, Long side chain, Smectic A phase