

·研究简报·

侧链聚硅氧烷液晶高分子的合成与表征及应用研究*

朱鸣岗^{1,2} 张其震^{1**} 侯昭升¹ 唐新德¹ 李桂英¹

(¹ 山东大学化学与化工学院 济南 250100) (² 山东交通学院 济南 250023)

关键词 侧链聚硅氧烷液晶高分子, 热致液晶, 近晶相, 胆甾相, 气相色谱

液晶高分子既具有独特的液晶性, 又具有高分子的良好材料性能, 引起了人们的广泛关注^[1-9]. 侧链液晶高分子大多可以作为功能材料, 对它们的研究有很大的理论与现实意义. 以往报道的此类化合物的介晶基元大多是通过烷氧基与间隔基相连^[10]. 我们以催化活性很高的铂络合物为催化剂, 通过硅氢加成反应制备了间隔基与介晶基元通过酰氧基相连的两种侧链聚硅氧烷液晶高分子, 并对它们的性质进行了初步表征. 发现它们具有很好的液晶性. 已有研究表明侧链聚硅氧烷液晶在气相色谱分离结构近似的物质方面, 具有易涂渍、选择性及热稳定性优于低分子液晶的优点. 我们采用刚性更强的单体制备的液晶高分子, 可在较高的温度和较宽的温度范围内保持很好的分离效果.

1 单体的合成

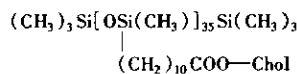
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 同 SOCl_2 反应制得 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOCl}$ (A), A 再同胆固醇反应制得单体 1 (M1). A 同对羟基苯甲酸反应制得 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COO}-\text{Ph}-\text{COOH}$, 它与 SOCl_2 反应制成的酰氯再与胆固醇反应制得单体 2 (M2).

2 聚合物的合成

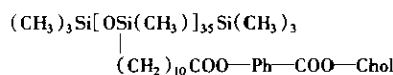
6 mL 冰醋酸溶解 2.76 g 氯铂酸, 100 mL 水稀释后, 加入 2 mL 二聚环戊二烯, 70℃ 下剧烈搅拌 24 h. 将反应后的混合物用活性炭脱色后过滤, 得到的白色粉末用四氢呋喃重结晶, 最终得乳白色片状晶体 1.66 g, mp 218℃. 用二氯甲烷将其配成 1 mg/mL 溶液, 备用.

将 M1 或 M2 溶于适量无水甲苯中, 之后先通干燥的 N_2 以去除体系中残留的 O_2 , 整个体系隔绝潮气, 加入适量聚氢甲基硅氧烷, 恒温在 (90 ±

0.5)℃ 之间, 每隔 4 h 以后重新加一次催化剂, 共加两次. 反应过程中持续通过 N_2 . 反应的程度则以 $\text{Si}-\text{H}$ 红外峰 (2160 cm^{-1}) 强度来判断, 硅氢峰消失时停止反应. 将浓缩后的甲苯溶液倒入甲醇中, 得到的白色沉淀, 以 CHCl_3 溶解, 甲醇沉淀, 如此重复 3~5 次.



聚合物 1 (P1)



聚合物 2 (P2)

3 仪器

DSC (示差扫描量热法) 使用的仪器为 Rheometric Scientific DSC SP, 升降温速率为 20 K/min, 样品为原始样品, N_2 气氛.

POM (Polarizing optical micrograph) 法使用的仪器为新天 XP-1D 仪, 江南偏光熔点仪热台, 震华控温仪; 相机为 DF300 海鸥相机.

4 单体 1 (M1) 液晶性的表征

结合 DSC 数据我们在偏光显微镜下观察了单体 1 在不同温度下的结构变化. 单体 1 室温下为晶体, 温度升高至 76℃ 时开始流动, 逐渐呈现油条织构, 这是胆甾相液晶的典型织构. 继续升温到 87℃, 视场变黑暗, 表明进入各向同性液体状态. 逐渐降温, 至 82℃, 视场中出现细小的亮点, 表明进入液晶态. 随着温度的降低, 液晶流体逐渐呈现油条织构及螺旋垒加织构, 至 80.5℃ 呈现明显的菊花状螺旋织构. 见图 1(a). 这是胆甾相的特征织构. 降温至 69℃, 液晶层更易流动, 轻轻按压玻璃片, 发现液晶层反射彩色光. 并且随着温度

* 2002-06-20 收稿, 2002-08-26 修稿; 国家自然科学基金资助项目 (基金号 29874020 和 59573029); ** 通讯联系人

的降低,液晶层开始按蓝-绿-黄-红的顺序反射彩色光,这正是胆甾相液晶的螺距变化所致.在 68.5 ~ 55.5℃ 之间,视场中出现了近晶相的焦锥扇形织构,见图 1(b),55℃ 时样品结晶.

5 单体 2(M2)液晶性的表征

室温下单体 2 为晶体,升温至 140℃ 有明显的丝状油条出现,随着温度的升高视场中的不同区域同时存在着丝状油条、细碎花、焦锥扇形织构.

温度达到 210℃ 时,视场变暗,样品转化为各向同性的液体.冷却时,随着温度的降低先出现细小焦锥,然后焦锥逐渐长大,见图 2(a).在 130 ~ 110℃ 之间,又出现油条织构.见图 2(b).70℃ 时开始出现大面积的晶体干涉图象.在 120 ~ 190℃ 之间样品玻片随着温度的升高,按红-绿-蓝-紫的次序反射彩色光.这些现象进一步证明了对-十一烯酰氧基-苯甲酸胆甾酯经历了一个胆甾相液晶过程.

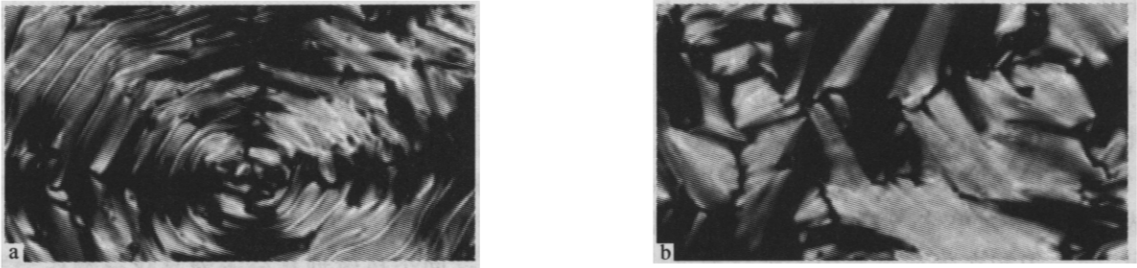


Fig. 1 POM of M1 at 80.5℃ (a) and at 50.0℃ (b)

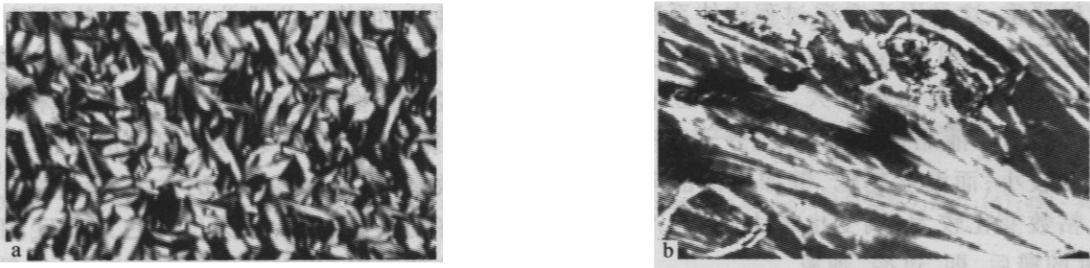


Fig. 2 POM of M2 at 163.0℃ (a) and at 125.0℃ (b)

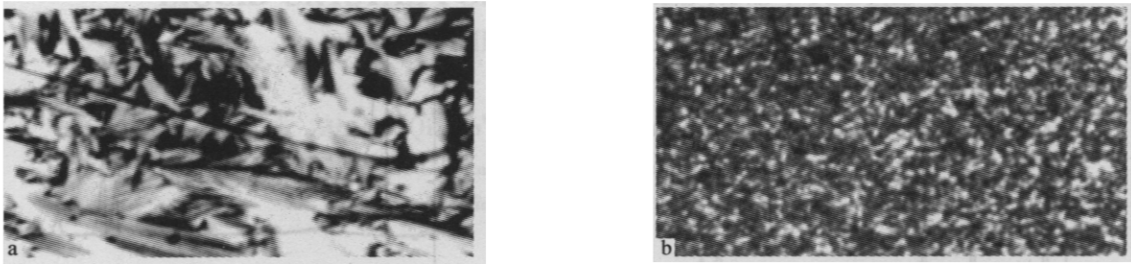


Fig. 3 POM of P1 at 140.0℃ (a) and at 158.0℃ (b)

Table 1 The DSC data of M1 and M2

Monomer	Sample	T(℃)	ΔH(J/g)	ΔS(J·K ⁻¹ ·g ⁻¹)
M1	1st cooling	i83.4ch68s33.1k	i2.09ch0.92s15.66k	i0.006ch0.003s0.051k
	2nd heating	k82.2ch87.1i	k59.57ch0.75i	k0.168ch0.002i
M2	1st cooling	i211.4ch74.92k	i0.91ch 222.51k	i0.002ch0.64k
	2nd heating	k118.93ch214.90i	k24.49ch0.76i	k0.062ch0.002i

k:Crystalline; ch:Cholesteric; s:Smectic; i:Isotropic

6 聚合物液晶性的表征

聚合物 P1 由于本身的粘度很大其织构只能在接近清亮点时才出现,聚合物先在 138 ~ 143℃ 之间出现的并不典型的织构.之后,视场逐渐变暗.至 162℃,视场至最暗,说明聚合物已经熔化

为各向同性的液体.逐渐降温,至 140℃ 聚合物又呈现扇型织构,见图 3(a),表明进入近晶相.聚合物 I 始终没有出现胆甾相,这是由于聚合物主链的无规则取向阻止了胆甾相液晶的螺旋结构的形成^[12].

Table 2 The DSC data of P1 and P2

Polymer	Sample	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	$\Delta S(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$
P1	Heating	g22.3s146.0i	s3.5500i	s0.0085i
	Cooling	i135.1s18.0g	s3.5493i	s0.0087i
P2	Heating	g70.5s308.8i	s1.3215i	s0.0023i

缓慢加热聚合物 P2, 在 295℃ 以前未观察到任何织构. 约 308℃ 时视场变全变暗, 熔化为各向同性的液体. 然后降温至 160 ~ 150℃ 聚合物呈现碎花织构. 见图 3(b). 此织构属于近晶相或胆甾相. 由于均聚的侧链液晶高分子不可能为胆甾相^[3], 所以在 308.08℃ 出现的峰为近晶相向液态的转化峰.

7 单体及聚合物的 DSC

表 1 及表 2 为单体与聚合物的 DSC 数据, 由此可见, 同一织构在降温过程中的转化温度, 要低于升温过程中的转化温度, 而且越是低温织构“过冷”现象越严重. 这是因为升温过程中体系粘度由大变小, 分子运动相对容易, 没有热滞后发生. 而降温过程中体系粘度由小变大, 各向同性液体向晶态转化时, 由于液晶相有流动性, 分子运动相对容易, 熵变较小; 而温度越低, 譬如由液晶向固态化时, 粘度变化较大, 熵变也较大, 从而产生了较大程度的滞后, 即“过冷”现象.

由于侧链部分受到主链的牵制, 液晶高分子

的性质与其单体有较大差异: 高聚物介晶相的结构发育不完善, 流动性也不好; 高聚物的清亮点较之单体都有很大提高. M1, M2 的清亮点分别为 87.1℃, 214.9℃; P1, P2 的清亮点分别为 146.0℃, 308.8℃.

单体 M2 较之单体 M1, 聚合物 P2 较之聚合物 P1 的相应相态转化温度都要高. M2 的液晶态温度范围(k118.93 ch214.90i)也比 M1 的液晶态温度范围(k82.2 ch87.1i)宽. 这些都是由于分子结构中引入 1,4-COO-Ar-COO-共轭刚性结构, 从而大大提高了液晶相的热稳定性. 这恰恰符合我们的设计思想.

8 聚合物作为毛细管气相色谱固定相的应用研究

这两个热致型高分子液晶化合物作为毛细管固定相表现出很好的热稳定性、分离选择性和较高的柱效, 可将一些难分离的化合物很好地分离. 我们以聚合物 I 作为气相色谱固定相, 实现了多环芳烃混合物(蒽, 菲, 蒽, 芘)及取代苯芳烃混合物(二氯苯)的分离. 较以前报道的方法^[14-17]具有分离效果好、工作温度高的优点. 聚合物 II 由于有着更好的热稳定性, 作为气相色谱固定相应有着更佳的表现, 此方面研究正在进行, 结果另文发表.

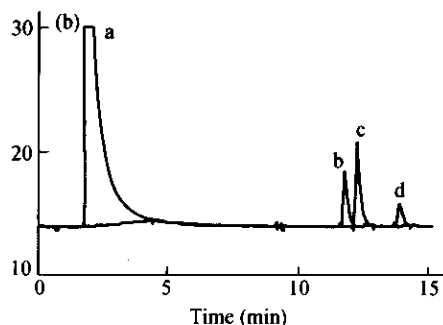
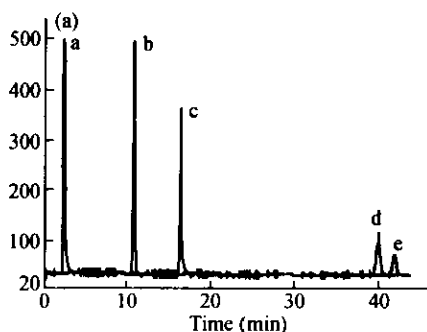


Fig. 4 The chromatogram of the mixture of anthracene, phenanthrene, fluorene and acenaphthene (a) and dichlorobenzene isomers (b)

9 蒽、菲、芴及芘混合物的分离

在柱温为 200℃ 时, 以蒽、菲、芴及芘混合物为测试对象, 其分离色谱图见图 4(a). 4 种物质得到完全分离, 蒽与菲的分离度 $R = 2.30$. 其中 a 为二氯甲烷, b 为芘, c 为芴, d 为菲, e 为蒽.

10 二氯苯异构体混合物的分离

在柱温 80℃ 时以 3 种二氯苯异构体的混合物为测试对象, 分离谱图见图 4(b). 可见 3 种异构体完全分离. 间二氯苯与对二氯苯的分离度 $R = 1.61$. 其中 a 为甲醇, b 为间二氯苯, c 为对二氯苯, d 为邻二氯苯.

REFERENCES

- 1 Zhang Qizhen(张其震),Xue Qingbin(薛庆斌),Li Xiaofang(李小放).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1994,(5):604 ~ 608
- 2 Zhang Qizhen(张其震),Li Xiaofang(李小放),Yang Zhaohe(杨兆荷).Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报),1994,(2): 299 ~ 302
- 3 Zhang Qizhen(张其震),Li Xiaofang(李小放).Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报),1994,(4):612 ~ 615
- 4 Zhang Qizhen(张其震),Sun Jirun(孙继润),Cui Li(崔利),Pan Jingxi(潘景喜).Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 1997,(1):158 ~ 159
- 5 Zhang Qizhen(张其震),Sun Jirun(孙继润),Wang Daqing(王大庆),Wang Yan(王艳),Li Guang(李光).Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报),1998,(7):1175 ~ 1177
- 6 Wei Chun(韦春),Tan Songting(谭松庭),Liu Minna(刘敏娜),Wang Xiayu(王霞瑜).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2):187 ~ 191
- 7 Fuller M J, Walsh C J, Zhao Y, Wasielewski M R. Chem Mater, 2002 14(3):952 ~ 953
- 8 Shibaev P V, Tang K, Genack A Z, Kopp V, Green M M. Macromolecules, 2002, 35(8):3022 ~ 3025
- 9 Liu Jie(刘杰),Li Zengchang(李增昌),Zhang Qijin(张其锦).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(1):33 ~ 37
- 10 Ringsdorf H, Schneller A. Makromol Chem Rapid Commun, 1982, 3:557
- 11 Huang Jianhua(黄建华),Jiang Hua(姜华),Wu Renjie(吴人洁).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1993,(5):624 ~ 628
- 12 Wendorff J H. Mol Cryst Liq Cryst, 1973, 24:129
- 13 Shibaev P P, Plate N P. Liquid Crystal Polymers (II ~ III). Berlin: Springer-Spinner Verlag, 1984. 220
- 14 Fu Ruonong(付若农),Wu Wenhui(吴文辉),Tian Linxiang(田林祥).Chemical Agent(化学试剂),1984,6(2):81 ~ 85
- 15 Fu Ruonong(付若农),Zhang Aiqin(张爱琴),Deng Jinghui(邓景辉),Liu Huwei(刘虎威),Zhu Jiya(朱济亚).Analytical Chemistry(分析化学),1991,19(11):1238 ~ 1242
- 16 Fang Guozhen(方国真),Wu Chun(吴纯),Xie Minggui(谢明贵),Zeng Yongchang(曾永昌).Chemical Agent(化学试剂),1996,18(4):213 ~ 222;246
- 17 Tang Xinde(唐新德),Zhang Qizhen(张其震),Zhao Jun(赵军).Chinese Journal Analytical Chemistry(分析化学),2002,(4):458 ~ 460

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTAL POLYSILOXANES AND STUDIES ON THEIR APPLICATION

ZHU Minggang^{1,2}, ZHANG Qizhen¹, HOU Zhaosheng¹, TANG Xinde¹, LI Guiying¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

(² Shandong Jiaotong University, Jinan 250023)

Abstract Two liquid crystal monomers, cholesteryl 10-undecylenate (M1), and cholesteryl 4-(10-undecylenoyloxy)-benzoate (M2), and their respective side-chain liquid crystal homopolymers (P1, P2) were synthesized. Their liquid crystal properties were characterized by POM and DSC method. M1 could form smatic liquid crystal and cholesteric liquid crystal, while M2-only cholesteric liquid crystal. The Polymers, P1 and P2, exhibited smatic liquid crystal behavior. The results also indicated that, because of the structure of 1,4-COO-Ar-COO-in M2 and P2, the isotropization temperatures of the liquid crystalline M2 and P2 were higher than those of M1 and P1, respectively, and the temperature range of LC phases of M2 was also wider than that of M1. Homopolymer P1, was applied in the capillary column gas chromatography as a novel stationary phase and showed ideal separating selectivity. A mixture of anthracene, phenanthrene and acenaphene and a mixture of dichlorobenzene isomers were well separated.

Key words Liquid crystalline side-chain polysiloxanes, Thermotropic liquid crystal, Sematic phase, Cholesteric phase, Capillary gas chromatography