

含冠醚环的席夫碱型液晶高分子的合成与表征*

郑世军¹ 郭 凯¹ 牛明军¹ 张淑媛² 李自法^{1**}

(郑州大学¹ 材料工程学院² 化学系 郑州 450052)

周其凤 李 磊

(北京大学化学与分子工程学院 高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 以 4,4'-(α, ω -烷亚甲基二酰氧)二苯甲醛和二氨基二苯并-14-冠-4 为单体,采用溶液缩聚方法,首次合成了一类新的含冠醚环的席夫碱型液晶高分子.一种单体采用脂族二酰氯和对羟基苯甲醛反应制备,另一种新的单体采用二硝基二苯并-14-冠-4,在钨-碳催化剂存在下,水合肼还原制备.通过¹H-NMR、¹³C-NMR 和分子力学计算方法研究了二氨基二苯并-14-冠-4 的两种异构体的空间立体结构,发现能从¹H-NMR 谱图上区分它们的立体结构.它们的立体结构近似属于 C₂ 和 C_{2v} 群.聚合物的分子量不高, M_n 在 13000~24000 之间.单体的结构通过元素分析、IR、¹H-NMR 和 MS 等方法确证.聚合物的性质采用 GPC、DSC、TG 和 POM 等方法进行了研究.发现所有的聚合物加热到各自的熔融温度(T_m)以上都能形成液晶态,在液晶态可以观察到向列相的丝状织构和纹影织构.聚合物的玻璃化转变温度(T_g),熔融温度和各向同性温度(T_i)随聚合物分子中柔性间隔基的变化而变化,它们有较高的清亮点温度和宽的液晶态温度范围.WAXD 的研究进一步证实了聚合物的液晶性.

关键词 冠醚环,席夫碱,液晶高分子,合成与表征

液晶冠醚是一类将冠醚环插入或连接在具有液晶性的分子结构中并保持液晶性质的化合物,这种化合物是一类结构有序和功能特性一体化的体系,它是既有液晶特性又有冠醚选择配位能力的新型化合物,它们在分子结构、性能和应用功能等方面都与通常的液晶化合物不同.在分子光子器件、分子离子器件、离子传输与选择识别、仿生膜及分子水平进行信号和信息传递的能力等领域引起了广泛关注^[1-3].液晶高分子冠醚的研究起步较晚,直到 1988 年, Cowie 等^[4] 合成了主链含冠醚环的液晶高分子以来,迄今为止涉及含冠醚环的液晶高分子的研究报告甚少^[5-9].

以 4,4'-(α, ω -烷亚甲基二酰氧)二苯甲醛和二氨基二苯并-14-冠-4 为单体,采用溶液缩聚方法,合成了一类新的席夫碱型液晶高分子冠醚,研究结果表明,它们均为向列型热致液晶高分子冠醚,聚合物的玻璃化转变温度、熔融温度和各向同性温度随聚合物分子中柔性间隔基的变化而变化,它们有较高的清亮点和宽的液晶态温度范围.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 氯化亚砷(分析纯,北京中联化工试剂厂),用亚磷酸三苯酯回流 3 h 以上蒸出,收集 76.5~77℃ 馏分;石油醚(分析纯,中国解放军 9066 厂),用 CaH₂ 回流 6 h 以上蒸出,收集 60~90℃ 馏分;吡啶(分析纯,郑州市化学试剂三厂),用 KOH 回流 5 h 以上蒸出,收集 115~116℃ 馏分.其它试剂与溶剂都是化学纯或分析纯,使用前未进一步纯化.

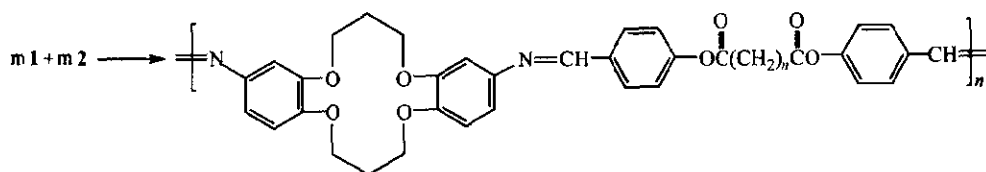
1.1.2 仪器 熔点测定采用上海物理光学仪器厂 WRS-1 型数字熔点仪,升温速率 1 K/min;元素分析采用 MOD 1106 元素分析仪;IR 测试,采用 Nicolet 460 红外分光光度计, KBr 压片;¹H-NMR 测试,采用 Bruker DPX-400 型核磁共振仪,内标 TMS,溶剂 DMSO-*d*₆ 和 CF₃COOD;MS 测试,采用 VG-ZAB-HS 质谱仪, EI 源;DSC 测试,采用 NETZSCH DSC-204 差示扫描量热分析仪, N₂, 升温速率 10 K/min;TG 测试,采用 NETZSCH TG-204 热分析仪, N₂, 升温速率 10 K/min;GPC 测试,采用

* 2003-01-13 收稿, 2003-03-14 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29974026)和河南省自然科学基金及河南省教育厅自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

Waters 515-410-2010 GPC 仪, 流速 1 mL/min, 标样 PS; WAXD 测试, 采用 RIGAKU D/MAX-3BX-射线衍射仪, Cu 靶, 工作电压 35 kV, 工作电流 30 mA, 扫描速率 5 °/min, 扫描范围 5 ~ 35°; 液晶态织构用带 Leitz350 热台的 Leitz Laborlx 12 Pol 偏光显微镜观察并拍照。

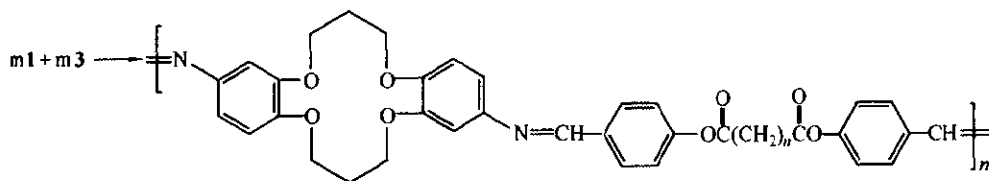
1.2 单体合成

4,4'-(α, ω -烷亚甲基二酰氧)二苯甲醛(单体



PI

PI_a: $n=2$; PI_b: $n=4$; PI_c: $n=6$; PI_d: $n=8$



PII

PII_a: $n=2$; PII_b: $n=4$; PII_c: $n=6$; PII_d: $n=8$

将单体 1 分别与单体 2 和单体 3 按等摩尔比取量, PI 用氯仿(PII 用吡啶)溶解, 在 N₂ 气下于 40℃ 反应 24 h. 倒入 3 倍甲醇中沉淀, 过滤, 用氯仿洗涤, 用 DMF 和乙醇混合溶剂重结晶. 真空干燥得桔黄色粉状固体。

2 结果与讨论

单体 2 和单体 3 的 IR 和 ¹³C-NMR 谱图无明显区别, 而 ¹H-NMR 谱图则有明显区别^[11]. 根据二苯并-14-冠-4 的结晶数据^[11], 用分子力学法计算模拟了单体 2 和单体 3 的能量最低最优构象, 发现单体 2 近似于 C_s 群, 单体 3 近似于 C₂ 群, 与 ¹³C-NMR 谱图的结果一致^[11].

单体 1、2 和 3 经元素分析、IR、¹H-NMR 和 MS 等方法测试, 结果与其化学结构一致。

聚合物外观为桔黄色粉末, 室温下溶于 DMF 等溶剂. 由 DSC、TG 测得的热性能和 GPC 测得的分子量列于表 1。

由表 1 可见, 随聚合物分子中柔性间隔基长度的增大, 聚合物 PI_a ~ PI_d 和 PII_a ~ PII_d 的玻璃化

转变温度和各向同性温度逐渐降低, 熔融温度(除 PI_c 外)也逐渐降低. 聚合物分子量不高, M_n 在 13000 ~ 24000 之间, 热失重温度在 306℃ 以上。

聚合物经 DSC 检测和偏光显微镜观察, 均具有热致液晶性, 聚合物 PII_a ~ PII_d 的 DSC 加热曲线如图 1 所示. 由图 1 可见, 在加热过程中, 均出现玻璃化转变、熔融峰和液晶态清亮点峰。

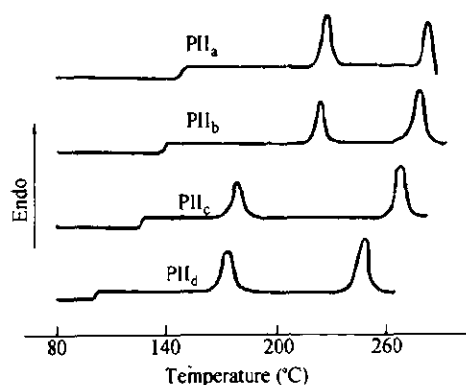
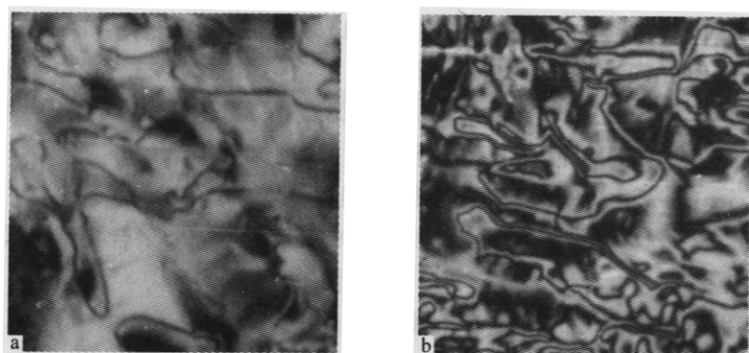


Fig. 1 DSC thermograms (first scan) of polymers PII_a ~ PII_d
Heating rate: 10 K/min

热台偏光显微镜观察和 DSC 测试的结果是

Fig. 2 Polarizing optical microscopy photographs of PI_a^{a)} and PII_b^{b)}

a) Threaded texture, obtained at 240°C (320X)

b) Schlieren texture, obtained at 240°C (320X)

Table 1 Thermal properties and molecular weight of the polymers

Polymers	Phase transition			Mol wt ^b		T_d (°C) ^c
	Temperature(°C) ^a			M_n	M_w	
PI _a	T_g 151.9	T_m 233.3	T_i 310.0*	23000	45000	315
PI _b	T_g 142.2	T_m 178.4	T_i 300.0*	22000	46000	320
PI _c	T_g 125.5	T_m 221.0	T_i 306.0	24000	49000	317
PI _d	T_g 118.0	T_m 175.0	T_i 285.0	19000	43000	323
PII _a	T_g 147.5	T_m 230.5	T_i 285.0*	18000	40000	312
PII _b	T_g 140.0	T_m 227.9	T_i 280.0	15000	32000	306
PII _c	T_g 126.5	T_m 180.0	T_i 270.0	17000	35000	310
PII _d	T_g 101.8	T_m 175.0	T_i 250.0	13000	30000	309

* With decomposition

^a Determined by using DSC and proved by using POM, T_g : glass transition temperature; T_m : melting temperature; T_i : isotropic temperature^b Determined by GPC^c Determined by TG

一致的.室温下样品双折射较弱.随温度升高样品软化,继续升高温度,样品熔融后进入液晶态,呈现出清晰的丝状结构或纹影结构,表明它们均为向列型热致液晶高分子.除 PI_a、PI_b 和 PII_a 加热至清亮点时有微弱的分解现象外,其它样品加热至清亮点以上温度时,样品双折射消失进入各向同性态.在降温的过程中,又重新出现双折射.图 2 为 PI_b 和 PII_b 的液晶态图像.

WAXD 的研究进一步证实了聚合物的液晶性.将聚合物 PI_b、PI_d、PII_b 和 PII_d 加热至液晶态,然后在冰盐水中骤冷淬火,测得的 WAXD 曲线上峰包中心位置在 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近,符合一般冻结的向列型液晶高分子特征.

REFERENCES

- Lehn J M. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27(1): 89 ~ 112
- Zhu Y M, Jia Shinkai S, Nishi J, Matsude T. Chem Lett, 1991, (3): 437 ~ 440
- Zhu Y M, Jia X B, Xiao D, Lu Z H, Wei Y, Wu Z H, Hu Z L, Xie M G. Phys Lett A, 1994, 188(3): 287 ~ 290
- Cowie J M G, Wu H H. Brit Polym J, 1988, 20: 515 ~ 519
- Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1989, 22: 2043 ~ 2047
- Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1989, 22: 4408 ~ 4412
- Ungar G, Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1991, 24: 1996 ~ 2002
- Percec V, Johansson G, Rodemhouse R. Macromolecules, 1992, 25: 2563 ~ 2566
- Zhang S Y(张淑媛), Zhao Y B(赵玉彬). Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 1993, 14(1): 199 ~ 122
- Li Zifa(李自法), Guo Kai(郭凯), Zhang Xiaojing(张晓静), Zhang Teng(张腾), Zheng Shijun(郑世军), Zhang Shuyuan(张淑媛), Zhou Qifeng(周其凤), Li Lei(李磊). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 175 ~ 179
- Guo Kai(郭凯), Zhang Shuyuan(张淑媛), He Keke(何可可), Zheng Shijun(郑世军), Zhang Teng(张腾), Yan Tao(阎涛), Li Zifa(李自法). Chin J Appl Chem(应用化学), 2002, 19(4): 329 ~ 332

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SCHIFF BASE TYPE LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS WITH CROWN ETHER CYCLE

ZHENG Shijun¹, Guo Kai¹, NIU Mingjun¹, ZHANG Shuyuan², LI Zifa¹

(¹ College of Materials Engineering, ² Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHOU Qifeng, LI Lei

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A novel series of Schiff base type liquid crystalline polymers with crown ether cycle was synthesized for the first time by solution polycondensation from 4,4'-(alkylene dioxy)dibenzaldehyde (M_1), *cis*-diamino-dibenzo-14-crown-4 (M_2) and *trans-cis*-diamino-dibenzo-14-crown-4 (M_3) as the monomers. Monomer M_1 has been synthesized by esterification reaction of aliphatic diol chloride and 4-hydroxybenzaldehyde. Monomers M_2 and M_3 have been synthesized by reduction reaction of *cis*-dinitrodibenzo-14-crown-4 and *trans*-dinitrodibenzo-14-crown-4 in the presence of 10% Pd/C catalyst and hydrazine hydrate. The stereo structures of *cis*-(*trans*)-dinitrodibenzo-14-crown-4 have been investigated by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and molecular mechanics theory. It was found that the stereo structures of *cis-trans*- and dinitrodibenzo-14-crown-4 can be differentiated by $^1\text{H-NMR}$ spectrum, approximately belonging to groups C_s and C_2 , respectively. The molecular weights of the polymers are not high, and the M_n of the polymers ranges from 13000 to 24000. The monomer structures were identified by using elementary analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$ and MS *etc.* The properties of polymers were investigated by using GPC, DSC, TG, WAXD and POM. It was found that all the polymers went into liquid-crystal phase when they were heated over their melting temperature (T_m). The threaded texture and schlieren texture can be observed. The glass transition temperature (T_g), melting temperature and isotropization temperature (T_i) change with varying of the flexible spacer unit in the polymers. All the polymers have high clearing points and wide mesophase range. The WAXD study illustrated that the polymers of PI_b , PI_d , PII_b and PII_d are liquid crystalline with a nematic phase. A dispersive peak at 2θ near 20° appeared in their WAXD patterns, which is a typical character for quenched nematic liquid crystal polymers.

Key words Crown ether cycle, Schiff base, Liquid crystalline polymer, Synthesis and characterization