

一种侧链液晶高分子的合成与表征*

武长城¹ 谷勤翠¹ 陈寿羲¹ 黄 勇^{1, 2**}

(¹中国科学院化学研究所 分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

(²中国科学院广州化学研究所 纤维素化学重点实验室 广州 510640)

摘 要 合成了一种主链为甲基丙烯酸酯,侧链是三个苯环以酯键相连的介晶基元,柔性间隔段为两个亚甲基的新的侧链液晶高分子.聚合物和单体的化学结构、液晶相转变和液晶态织构采用红外光谱、核磁共振、偏光显微镜、差热分析和广角X光衍射进行了表征.研究表明,单体呈现近晶相和向列相两个液晶相,聚合物在很宽的温度范围内呈向列相.该单体和聚合物在一定条件下可形成固化诱导条带织构.

关键词 侧链液晶高分子, 向列相, 固化诱导条带

侧链液晶高分子既具有小分子液晶的光电敏感性,又具有高分子的可加工性,可被广泛应用于光学记录、信息存储和显示材料等领域^[1, 2].近年来,设计合成和表征新型结构的侧链液晶高分子,已经成为液晶高分子研究中的一个活跃的领域^[3-5].一般侧链液晶高分子呈现出近晶中介相,在接近各向同性化温度前才出现向列相,不利于研究侧链液晶高分子的向列相结构和性质,特别是织态结构.至今有关侧链液晶高分子近晶相织态结构的研究报道较多^[6, 7],而对于侧链液晶高分子的向列相结构和性质,尤其是关于侧链液晶高分子的向列相的各种织态结构特征,取向态织构等的了解还不够.侧链液晶高分子一般具有与小分子液晶化合物相似的特征,普遍认为侧链液晶高分子在受剪切力或冷却固化后不会形成条带织构.最近报道了一种具有液晶性的小分子单体可呈现出近晶相和向列相.这些单体的向列相呈现典型的纹影织构,并在一定的条件下可形成剪切诱导或固化诱导条带织构,其固化诱导条带织构围绕纹影织构有序取向排列,可装饰出其向列相中的向错形态及其向错周围的指向矢场^[8, 9].同时发现,侧链液晶高分子降温过程从向列相到近晶相转变时,在向列相纹影织构周围出现焦锥织构,其焦锥织构围绕纹影织构有序取向排列,同样可以装饰出其向列相中的向错形态及其向错周围的指向矢场^[8-10].

本文用自由基聚合的方法,合成了一种以甲

基丙烯酸酯为主链,柔性间隔段为两个亚甲基,侧链介晶基元为三个苯环的单体,通过酯键相连的新的侧链液晶高分子,单体聚合后得到的侧链液晶高分子在很宽的温度范围内只呈现向列相的纹影织构,并在一定的条件下可形成剪切诱导条带织构和固化诱导条带织构.这些实验结果直接证实了这种侧链液晶高分子的独特性,有关该侧链液晶高分子的固化诱导条带织构及其装饰的向错形态的详细研究将在另文报道.

1 实验部分

1.1 试剂与测试

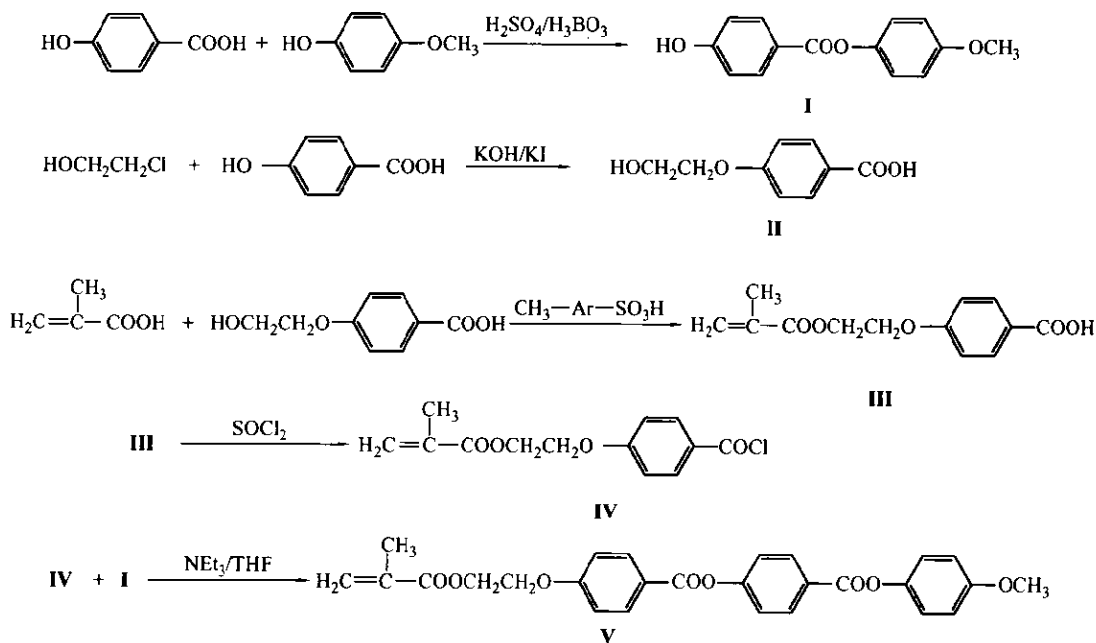
二氯亚砷(SOCl_2 , AR, 上海试剂公司)、三乙胺(NEt_3 , AR, 天津化学试剂一厂)、四氢呋喃(THF, AR, 北京化工厂)和偶氮二异丁腈(AIBN, AR, 北京益利精细化学品有限公司)按常规方法纯化,其它试剂和溶剂均为化学纯或分析纯.

Bruker EQUINOX55 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Bruker-300MHz 核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂; Olympus BH-2 偏光显微镜(POM),配有热台(Mettler FP-52); Pekin-Elmer DSC-7 示差扫描量热仪,升温速度为 10 K/min; Waters 201 凝胶色谱仪, THF 为溶剂, PS 为标样. Rigaku D/max-2400 X-射线衍射仪, Cu 靶, 波长为 0.154 nm.

1.2 化合物的合成

1.2.1 化合物 I、II、III 的制备 化合物 I、II、III 的制备按文献[11~13]的方法进行.

* 2003-06-23 收稿, 2004-02-01 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29925411); ** 通讯联系人



1.2.2 单体(IV)的合成 2.5 g(10 mmol)Ⅲ溶解在10 mL SOCl_2 中,加入少许对苯二酚和两滴 N,N -二甲基甲酰胺,于室温下搅拌 30 min,减压抽除未反应的 SOCl_2 至无刺激气味止,所得酰氯固体Ⅳ溶解于20 mL无水 THF 中备用。

2.44 g (10 mmol) I 溶解于40 mL无水 THF 中,加入 2.2 mL 三乙胺,于搅拌冰盐浴下,缓慢滴加上述酰氯Ⅳ的 THF 溶液,滴完后,继续在室温下反应 24 h.反应结束后,加入二氯甲烷稀释溶液,并用水多次洗涤,分出有机层,用无水硫酸镁干燥,除去溶剂,残留固体以硅胶为固定相,二氯甲烷为淋洗剂进行薄层色谱柱分离,再用无水乙醇重结晶,得产物 3.05 g,产率 64%。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2959, 2837 ($-\text{CH}_2-$), 1731 ($-\text{C}=\text{O}$), 1636 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1605, 1509, 848, 810 ($-\text{Ar}-$), 1266, 1160, 1069 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_3$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.97 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.83 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 4.30 ~ 4.35 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.52 ~ 4.57 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 5.60, 6.16 (d, 2H, $\text{CH}_2=$), 6.82 ~ 7.05 (q, 4H, $-\text{Ar}$), 7.12 ~ 7.26 (d, 2H, $-\text{Ar}$), 7.34 ~ 7.38 (d, 2H, $-\text{Ar}$), 8.15 ~ 8.29 (q, 4H, $-\text{Ar}$); MS (EI): $M/Z = 476$ (M^+); 元素分析: C 67.93% (calc 68.06%), H 5.07% (calc 5.04%)。

1.2.3 聚合物的合成 将 1 g 单体 V 溶于 10 mL 无水 THF 中,以 AIBN 为引发剂(单体摩尔

量的 1%),在 N_2 保护下于 60℃ 水浴中反应 24 h.反应产物在甲醇中沉淀,过滤,氯仿中溶解,甲醇中再沉淀,真空干燥,得白色粉末状固体 0.85 g。

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的结构表征

单体(IV)的合成鲜见报道,其测试结果与化学结构一致。

单体的 IR 谱图中(图 1a), 1636cm^{-1} 峰代表 $-\text{C}=\text{C}-$ 的伸缩振动。在经溶液聚合方法制备的聚合物的 IR 谱图(图 2b)上 1636cm^{-1} 则完全消失,这表明单体已完全聚合。

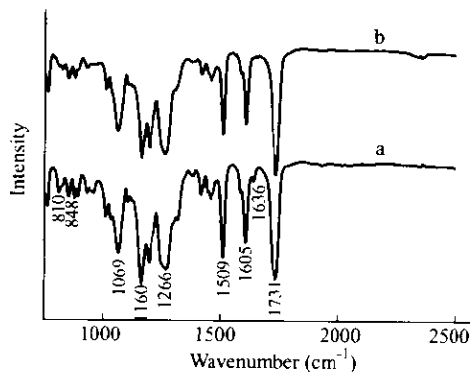


Fig. 1 Infrared spectra of monomer and polymer
a) Monomer; b) Polymer

从聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 2)也可以看出,碳碳双键上的氢同碳偶合峰($\delta = 5.60, 6.16$)完全消失,在 $\delta = 1.64 \sim 1.95$ 附近出现了主链上 $-\text{CH}_2-$

的质子峰,同时 $-\text{CH}_3$ 的化学位移从 $\delta = 1.97$ 处转移到 1.0 附近,这也表明了聚合物中已无单体存在。

聚合物的分子量经 GPC 测定, $M_n = 3 \times 10^4$, $M_w/M_n = 4.2$ 。

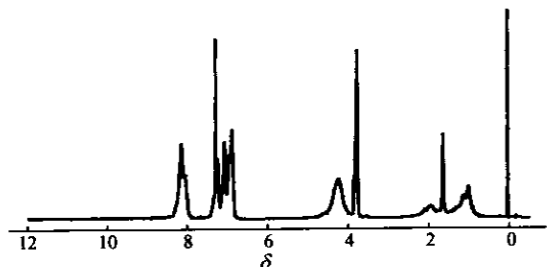


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of polymer(CDCl_3)

2.2 单体和聚合物的液晶性

单体的 DSC 谱图如图 3。由图 3 可以看出,单体在升温过程中,于 37°C 有一放热峰,这对应于单体的晶型转变峰或者结晶完善峰。 83°C 和 104°C 有两个吸热峰,为了对这两个吸热峰进行归属,采用配有热台的偏光显微镜对单体的相变行为进行了研究。结果发现,当样品加热到 83°C 以后,单体呈现近晶相的典型的焦锥织构(图 4a)。继续加热到 104°C 时,焦锥织构开始消失,并出现纹影织构(图 4b),同样,当样品降温至 104°C 时在纹影织构的周围出现焦锥织构,并随着温度降低焦锥织构逐渐充满整个视野。因此,可以确定 83°C 为从晶相到近晶相的转变温度,而 104°C 为从近晶相到向列相的转变温度,如进一步加热到 120°C 单体会发生热聚合。有趣的是,该单体的向列相在一定的条件下可形成固化诱导条带织构,这在低分子液晶化合物中属首次发现^[9]。

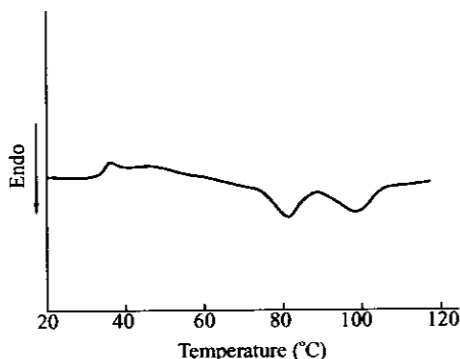


Fig. 3 DSC heating curve at heating rate of 10 K/min of monomer

图 5 给出了该聚合物的 DSC 谱图,可以看到在 128°C 和 290°C 有两个吸热峰,其中 128°C 为玻

璃态到液晶相的转变峰, 290°C 则对应于液晶相到各向同性相的转变峰。从 POM 的研究结果也可以得到与 DSC 相近的相转变温度,聚合物在 $135 \sim 298^\circ\text{C}$ 呈现出典型纹影织构(图 6)。因此,可以确定该聚合物只呈现一个向列型液晶相。为了进一步证实该侧链液晶聚合物的中介相性质,进行了广角 X-射线衍射分析。图 7 为聚合物在 190°C 冻结下来的液晶玻璃态的 X-射线衍射图。从图 7 可见,该聚合物仅在 $2\theta = 20^\circ$ 附近有一较宽的衍射峰,它对应的是液晶相中聚合物的分子间距(0.444 nm),而在小角区无衍射峰出现,结果说明其液晶相为典型的向列型中介相。

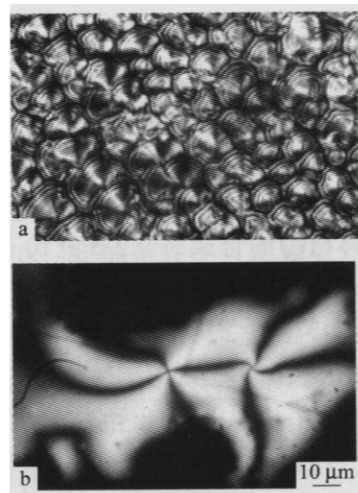


Fig. 4 POM micrograph of monomer

a) Smectic phase at 90°C , $\times 320$; b) Nematic phase at 104°C

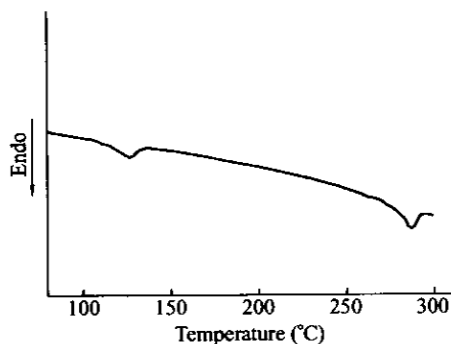


Fig. 5 DSC heating curve at heating rate of 10 K/min of polymer

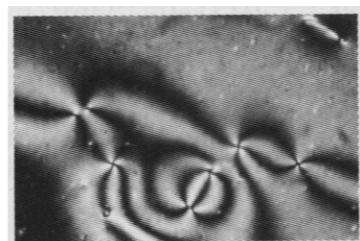


Fig. 6 POM micrograph polymer at 190°C

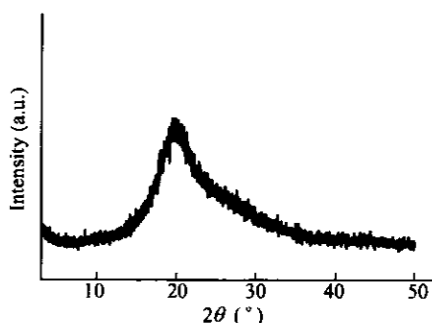


Fig. 7 WAXD pattern of polymer quenched from liquid crystalline state of 190°C

本文所合成的侧链液晶聚合物具有一定的独特性,它的中介相在很宽的温度范围内呈显单一的稳定的向列相.将聚合物样品膜在 285°C 热处理 4 min,紧接着淬冷到室温,最后置于偏光显微镜下进行观察发现,可以形成固化诱导条带织构.图 8 为经 285°C 热处理 4 min 并淬冷到室温样品的偏光显微镜照相,从图中可以明显看到,在向列相的纹影织构的周围出现条带,并且条带沿着纹影织构有序排列.这种条带织构即为固化诱导条带

织构.与主链型液晶聚合物一样^[14,15],固化诱导条带织构可以用来装饰向列相中向错形态,其排列方式反映了向列相纹影织构周围指向矢的取向方式.利用这种向错装饰技术再配合其它手段如红外二色性等可用来研究侧链液晶高分子中液晶基元的排列情况^[6,7].



Fig. 8 POM micrograph of solidification-induced band texture in quenched nematic state from 285°C for 4 min to room temperature of a side chain liquid crystalline polymer

通过以上的研究结果,进一步了解到,主链型液晶聚合物和侧链型液晶聚合物之间的液晶性质没有本质的差别.在合适的条件下,它们均可以形成剪切诱导条带织构和固化诱导条带织构.

REFERENCES

- 1 Anderele K, Bireheide R, Werner M J A, Wendorff J H. *Liquid Crystals*, 1991, 9(5): 691 ~ 699
- 2 Eich M, Wendorff J H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1987, (8): 467 ~ 471
- 3 Oriol L, Pinol J L, Serrano L. *Polmer*, 2001, 42: 2737 ~ 2744
- 4 Hou Shaosheng(侯绍升), Zhang Qizhen(张其震), Wang Daqing(王大庆), Zhu Minggang(朱鸣岗), Wang Bingbing(王冰冰). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2002, (6): 742 ~ 745
- 5 Yu Zhenning(于振宁), Wan Xinhua(宛新华), Tu Huilin(涂慧琳), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2003, (3): 430 ~ 433
- 6 Song Wenhui(宋文辉), Chen Shouxi(陈寿羲), Jin Yongze(金永泽), Zhang Shufan(张树范). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 129 ~ 135
- 7 Hu Zhongming, Chen Shoux, Zhang Shufan, Qian Renyuan. *Liquid Crystals*, 2001, 28: 503 ~ 509
- 8 Hu Zhongming, Chen Shoux, Zhang Shufan, Qian Renyuan. *Makromol Chem Rapid Commun*, 2000, 21: 1028 ~ 1031
- 9 Gu Qincui(谷勤翠), Wu Changcheng(武长城), Chen Shouxi(陈寿羲), Huang Yong(黄勇). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 2002, 47(14): 1071 ~ 1073
- 10 Gu Qincui(谷勤翠), Wu Changcheng(武长城), Chen Shouxi(陈寿羲), Huang Yong(黄勇). *Liquid Crystals*, 2003, 30(2): 117 ~ 123
- 11 Van Meter J P, Klanderman B H. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1973, 22: 285 ~ 299
- 12 Finkelmann H, Ringsdorf H, Wendorff J H. *Makromol Chem*, 1978, 179: 273 ~ 276
- 13 Poortugali M, Ringsdorf H, Zentel R. *Makromol Chem*, 1982, 183: 2311 ~ 2321
- 14 Chen Shouxi, Song Wenhui, Jin Yongze, Qian Renyuan. *Liquid Crystals*, 1993, 15: 247 ~ 254
- 15 Song Wenhui(宋文辉), Chen Shouxi(陈寿羲), Jin Yongze(金永泽), Qian Renyuan(钱元元), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 1996, (2): 172 ~ 176

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMER

Wu Changcheng¹, Gu Qincui¹, Chen Shouxi¹, Huang Yong^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract A new side chain liquid crystalline polymer based on the backbone of polymethacrylate containing triphenyl which was connected with ester bond as side chain mesogenic moiety, and its flexible spacer was two methylenes was prepared. FT-IR, ¹H-NMR, POM with hot stage, DSC and WAXD were used to study the structure, phase behavior and mesophase texture of this polymer and monomer. The monomer shows nematic and smectic phases and the polymer is nematic over a wide temperature range. The solidification-induced band texture can be observed in nematic phase of the side chain liquid crystalline polymer.

Key words Side-chain liquid crystalline polymer, Nematic phase, Solidification-induced band texture