

## 含 X-型二维液晶基元和反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮) 二苯并-18-冠-6 冠醚环的液晶共聚酯的合成与表征<sup>\*</sup>

张淑媛<sup>1</sup> 刘玉坤<sup>2</sup> 徐晓辉<sup>2</sup> 郑世军<sup>2</sup> 王经武<sup>2</sup> 王 萌<sup>2</sup> 史鸿威<sup>2</sup> 李自法<sup>2\*\*</sup> 周其凤<sup>3</sup>

(郑州大学<sup>1</sup> 化学系 <sup>2</sup> 材料工程学院 郑州 450052)

(<sup>3</sup> 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'-( $\alpha, \omega$ -己二酰氧)二苯甲酰氯( $M_1$ )、2,5-二(对辛氧基苯甲酰氧基)氢醌( $M_2$ )和反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6( $M_3$ )为单体,通过溶液共缩聚反应,合成了一系列含 X-型二维液晶基元和反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 冠醚环的主链型液晶共聚酯.共聚酯的分子量不高,  $[\eta]$  在 0.37 ~ 0.25 dL/g 之间.单体的化学结构通过 IR、UV、H-NMR、MS 和元素分析等方法确证.共聚酯的外观为黄色粉状固体,除 CP9 外,室温下不溶于  $\text{CHCl}_3$  和 THF 溶剂.共聚酯的性质采用 GPC、 $[\eta]$ 、DSC、TG、WAXD 和 POM 等方法进行了研究.发现所有的共聚酯加热到各自的熔融温度以上都能形成液晶态,在液晶态可以观察到近晶相的镶嵌织构或焦锥织构或破扇型织构和向列相的球粒织构或丝状织构或纹影织构.共聚酯的熔融温度( $T_m$ )和各向同性温度( $T_i$ )随共聚酯分子中反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 用量的改变呈规律性变化. WAXD 研究进一步证实了共聚酯的液晶性.

**关键词** X-型二维液晶基元, 反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6, 液晶共聚酯, 合成与表征

含二维液晶基元的液晶高分子的概念是周其凤于 1990 年 7 月 25 日应邀在美国杜邦公司做学术报告时正式提出的,以该概念为标题的论文发表在“高分子通报”上<sup>[1]</sup>.将具有二维结构的液晶基元引入高分子链制得的“含二维液晶基元的液晶高分子”,有望不仅在沿分子链的方向上,而且在其它方向上均有较好的性能,期望人们能制得力学各向异性较弱的高强度高模量材料.

1986 年 Ringsdorf 等<sup>[2]</sup> 首例报道过我们今天称为“含二维液晶基元的液晶高分子”的聚合物,但没有提出这个概念,也没有从上述结构与性能关系的角度与其它液晶高分子进行比较.受此概念的启发,1989 年以来,李自法等<sup>[3-9]</sup> 合成了许多含二维液晶基元的液晶高分子,系统的研究了它们的结构与性质的相关性.徐懋等<sup>[10,11]</sup> 曾对某些含 X-型二维液晶基元的高分子的结构和性质进行过较为深入的研究.尽管至今尚未实现由这种高分子制得高性能材料的设想,但合成并研究“含二维液晶基元的液晶高分子”对进一步了解液晶高分子的结构与性能的关系是有益的.

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,这种化合物是既有液晶的特性又有冠醚选择配位功能的新化合物,在分子光子器件、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的关注<sup>[12-14]</sup>.液晶高分子冠醚的研究起步较晚,1989 年,Percec 等<sup>[15]</sup> 首例报道了含二苯并 18-冠-6 单元的主链型液晶共聚酯,迄今涉及含冠醚环的液晶高分子的研究报道甚少<sup>[16,17]</sup>.

含冠醚环的主链型液晶高分子、含 X-型和棒型两种液晶基元的主链型液晶高分子均有文献报道<sup>[15,5]</sup>.设想将不同结构的含冠醚环的非液晶性单体和不同结构的含 X-型二维液晶基元的液晶性单体引入共聚物主链,合成既含冠醚环又含 X-型二维液晶基元的主链型液晶共聚酯.这项工作鲜见文献报道.考察这类共聚酯是否具有液晶性,研究不同结构的单体对共聚酯性能的影响,为研制新型功能材料提供实验依据.

本文以 4,4'-( $\alpha, \omega$ -己二酰氧)二苯甲酰氯、2,5-二(对辛氧基苯甲酰氧基)氢醌和反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 为单体,通过

<sup>\*</sup> 2004-12-06 收稿,2005-01-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 29974026)和河南省自然科学基金(基金号 0211021100)及河南省教育厅自然科学基金(基金号 20021500004)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: lzf@zzu.edu.cn

溶液共缩聚反应,合成了一系列含 X-型二维液晶基元和反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 冠醚环的主链型液晶共聚酯,并对这类共聚酯的结构与性能的关系进行了研究。

## 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 后蒸出,收集 76.5 ~ 77℃ 馏分;吡啶(分析纯,郑州化学试剂三厂),用 KOH 回流 5 h 后蒸出,收集 115.0 ~ 116.0℃ 馏分。其它试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 MOD1106 元素分析仪;IR 测试,采用 Nicolet 460 红外分光光度计, KBr 压片;UV-Vis 采用 UV-2401 PC 紫外可见光谱仪, DMF 为溶剂;<sup>1</sup>H-NMR 测试,采用 Bruker DPX-400 型核磁共振仪,内标 TMS,溶剂 DMSO-*d*<sub>6</sub> 和 CF<sub>3</sub>COOD;MS 测试,采用 VG-ZAB-HS 质谱仪, EI 源;相转变温度的测试,采用 NETZSCH DSC-204 差示扫描量热分析仪,液氮冷却,加热和冷却速率 10 K/min,以第一次冷却放热峰和第二次加热吸热峰最大值的位置为相转变温度;TG 测试,采用 NETZSCH TG-204 热分析

仪, N<sub>2</sub>, 升温速率 10 K/min;GPC 测试,采用 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 4(°)/min,扫描范围 1.4 ~ 40°;特性粘数的测定是以苯酚/四氯乙烷/对氯苯酚(体积比 25/35/45)为溶剂配成 0.5 g/dL 的溶液,于 (40 ± 0.05)℃ 用乌氏粘度计测定;液晶态织构用带热台的 Nikro Ecliphse E600 偏光显微镜观察并拍照。

### 1.2 单体合成

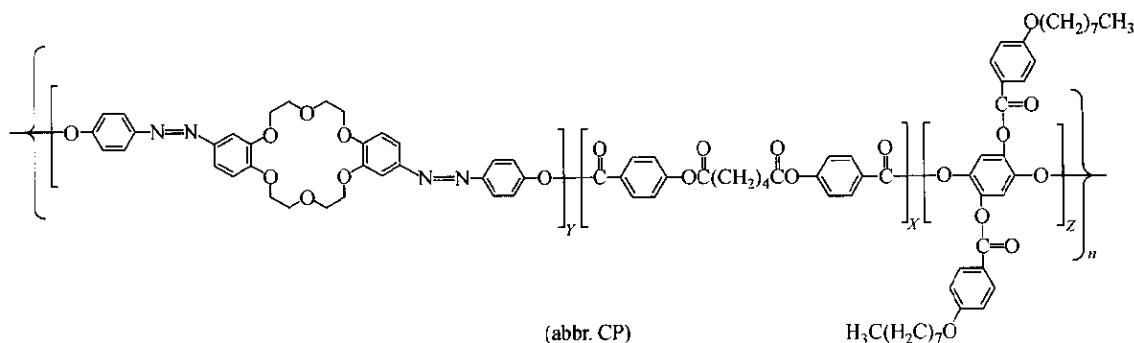
4,4'-( $\alpha, \omega$ -己二酰氧)二苯甲酰氯(单体 1)的合成参照了文献[4]的方法,由对羟基苯甲酸和己二酰氯,通过酯化和取代反应制备,产率 85.2%,熔点 113.0 ~ 114.6℃。

2,5-二(对辛氧基苯甲酰氧基)对苯二酚(单体 2)的合成参照了文献[7]的方法,由 2,5-二羟基苯醌和对辛氧基苯甲酰氯通过酯化和还原反应制备,产率 95.0%,熔点 177.6 ~ 178.0℃,清亮点 182.0℃。

反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6(单体 3)的合成参照了文献[18,19]的方法,由反式-二氨基二苯并-18-冠-6 和苯酚通过重氮化和偶联反应制备,产率 67.8%,熔点 254.5 ~ 255.1℃。

### 1.3 共聚酯的合成

共聚酯的结构式如下所示。



单体 2 和单体 3 以不同的摩尔比, Py 为溶剂, N<sub>2</sub> 气氛下, 室温搅拌溶解后, 再滴加与单体 2 和单体 3 等摩尔比的单体 1, 滴完后室温下反应 15 h, 升温至 65℃ 反应 8 h. 倒入 10 倍的甲醇中沉淀, 抽滤, 水洗, 冷乙醇洗, 真空干燥. 用 Py 重结晶, 得黄色粉状固体. 产率为 91% ~ 97%。

## 2 结果与讨论

单体 1, 2 和 3 的化学结构经元素分析、IR、

UV-Vis、<sup>1</sup>H-NMR 和 MS 等方法确证. 在偏光显微镜下观察, 单体 2 熔融后进入液晶态, 呈现出高强度向错的向列相的纹影织构。

共聚酯外观为黄色粉状固体, 室温下, 除 CP9 外不溶于 THF 和 CHCl<sub>3</sub> 有机溶剂. 共聚酯经 IR 测试. 以 CP5 为例, 图 1 为单体 1、单体 2、单体 3 和 CP5 的 IR 谱图. 由图 1 可见, 单体 1 中酰氯 C=O 的伸缩振动峰在 1782 cm<sup>-1</sup> 处和 1751 cm<sup>-1</sup> 处出现双峰, 单体 2 中的 O—H 的伸缩振动峰在 3348

$\text{cm}^{-1}$ 处,单体 3 中的 O—H 的伸缩振动峰在  $3406\text{ cm}^{-1}$ 处.单体 1、单体 2 和单体 3 经共缩聚反应后,它们的特征吸收峰消失了,表明共缩聚反应完全. $1743\text{ cm}^{-1}$ 处为 CP5 酯中的 C=O 的伸缩振动峰.

共聚酯的热性能经 DSC 和 TG 测试,分子量和特性粘数由 GPC 和乌式粘度计测定,数据列于表 1.

由表 1 可见,当共聚酯 CP1 中二酚全为单体 3 时有较高的  $T_m$  和  $T_i$ ,这是由于单体 3 中有柔性的一 $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ —,使分子链易于规整堆砌,有序排列的程度增大,结晶性较好.可从共聚酯粉末样品的 WAXD 曲线和 DSC 曲线(见图 2)得到证实.CP1

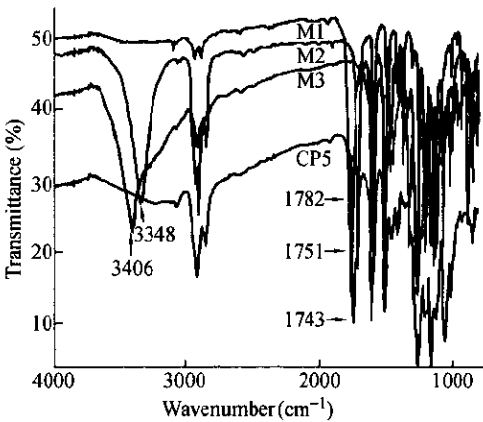


Fig. 1 IR spectra of monomer 1, 2, 3 and CP5

Table 1 Thermal properties and molecular parameters of the copolyesters

| Copolymers | Initial monomer ratio( $M_2/M_3$ ) | Phase transition( $^{\circ}\text{C}$ )*                                  | TG( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>b</sup> | $[\eta]^c(\text{dL/g})$ | $M_n^d$ | $M_w^d$ |
|------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------|---------|
|            |                                    | (corresponding enthalpy changes, $\text{Jg}^{-1}$ )<br>[Heating/Cooling] |                                       |                         |         |         |
| CP1        | 0.0/1.0                            | K 241.0 (7.65) N 291.7(5.71) I                                           | 301.8                                 | 0.37                    |         |         |
|            |                                    | I 284.9(5.10) N 231.4(5.90) K                                            |                                       |                         |         |         |
| CP2        | 0.1/0.9                            | K 232.7(7.12) N 288.4(5.70) I                                            | 311.9                                 | 0.36                    |         |         |
|            |                                    | I 278.9(5.15) N 220.6(6.13) C                                            |                                       |                         |         |         |
| CP3        | 0.2/0.8                            | K 228.5(7.72) S 271.0(7.41) N 285.7(6.31) I                              | 319.7                                 | 0.34                    |         |         |
|            |                                    | I 275.2(6.10) N 263.9(7.11) S 220.7(6.95) K                              |                                       |                         |         |         |
| CP4        | 0.4/0.6                            | K 171.4(7.43) S 198.2(7.71) N 275.1(6.92) I                              | 325.6                                 | 0.33                    |         |         |
|            |                                    | I 263.5(6.50) N 189.3(7.52) S 162.1(7.25) K                              |                                       |                         |         |         |
| CP5        | 0.5/0.5                            | K 151.9(8.66) S 193.9(6.91) N 269.8(5.85) I                              | 327.7                                 | 0.30                    |         |         |
|            |                                    | I 252.4(5.63) N 182.6(6.72) S 137.1(7.15) K                              |                                       |                         |         |         |
| CP6        | 0.6/0.4                            | K 137.9(7.85) S 190.6(6.51) N 258.3(6.17) I                              | 331.5                                 | 0.30                    |         |         |
|            |                                    | I 247.9 (5.93) N 178.7(6.20) S 125.3(7.43) K                             |                                       |                         |         |         |
| CP7        | 0.8/0.2                            | K 132.3(8.14) S 180.7(7.35) N 249.9(5.67) I                              | 335.1                                 | 0.28                    |         |         |
|            |                                    | I 235.3 (5.45) N 167.1(6.75) S 118.9(7.63) K                             |                                       |                         |         |         |
| CP8        | 0.9/0.1                            | K 129.0(8.93) S 164.5(6.87) N 239.0(6.47) I                              | 339.7                                 | 0.25                    |         |         |
|            |                                    | I 218.8(6.21) N 150.1(6.58) S 110.7(7.33) K                              |                                       |                         |         |         |
| CP9        | 1.0/0.0                            | K 105.9(6.37)N 199.1(5.30) I                                             | 347.4                                 | —                       | 7100    | 19000   |
|            |                                    | I 184.8(5.21) N 91.7(6.08) K                                             |                                       |                         |         |         |

\*Determined using DSC and proved by using POM, the data are the peak values; <sup>b</sup> Temperature of decomposition 5% mass loss in  $\text{N}_2$  as detected by thermogravimetry; <sup>c</sup> Intrinsic viscosity; <sup>d</sup> Copolyesters CP1 ~ CP8 are not soluble in THF,  $M_n$  of these copolyesters not determined by GPC; K; crystal; S: smectic; N: nematic; I: isotropic temperature

在  $2\theta \approx 20^{\circ}$ 附近的衍射峰最强,表明它有较好的有序排列,并有较高的特性粘数( $[\eta] = 0.37\text{ dL/g}$ ),故相转变温度也较高.进一步考察表 1,发现随原料配比中单体 2 的用量增加,共聚酯的相转变温度降低,原因不难理解,当单体 2 的用量增加时,共聚酯分子中 X-型液晶基元的含量增多,由于体积较大的 X-型液晶基元侧基的空间位阻作用,妨碍分子链作规整堆砌,使分子有序排列的能力降低,因而相转变温度降低.有序排列能力降低的情况可以从共聚酯粉末样品的 WAXD 曲线看出,随共聚酯分子中 X-型液晶基元含量增加,共聚酯

CP1、CP2、CP5 和 CP8 在  $2\theta \approx 20^{\circ}$ 附近的衍射峰强度逐渐减弱、变宽.

共聚酯热失重 5%时的温度随单体 2 用量的增加而升高,这是由于含 X-型二维液晶基元的单体 2 分子链刚性较强,热稳定性好,所以增加单体 2 的用量,有利于共聚酯热稳定性的提高.

共聚酯的特性粘数在  $0.25 \sim 0.37\text{ dL/g}$ 之间,可见分子量不高,原因可能是单体 2 中二羟基旁庞大的取代基对聚合产生的阻碍作用.

这类含反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 冠醚环的液晶共聚酯的相转变温度和

液晶态的类型与含顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 冠醚环的液晶共聚酯<sup>[20]</sup>相比,前者的熔点和液晶态的清亮点均高于后者,且前者 CP3 ~ CP8 均有近晶相和向列相,而后者只有 CP7 和 CP8 有近晶相和向列相。Perce 等<sup>[15]</sup> 首例报道的含二苯并-18-冠-6 单元的主链型液晶共聚酯,相转变温度较低,李自法等<sup>[5]</sup> 合成的含 X-型和棒型两种液晶基元的主链型液晶共聚酯,  $T_m$  在 130 ~ 190℃ 之间,  $T_i$  在 198 ~ 280℃ 之间,王经武等<sup>[18]</sup> 合成的含 X-型二维液晶基元和顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-14-冠-4 冠醚环的液晶共聚酯,  $T_m$  在 115.3 ~ 153.4℃ 之间,  $T_i$  在 181.0 ~ 261.7℃ 之间,且三者液晶态的类型均为向列相。本文合成的含反式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 冠醚环的液晶共聚酯,既有近晶相又有向列相。

所有的共聚酯样品经 DSC(第 1 次冷却和第 2 次加热)测试和热台偏光显微镜观察,均具有热致液晶性。部分共聚酯 CP1、CP2、CP5 和 CP8 第 1 次冷却和第 2 次加热扫描的 DSC 曲线如图 2 所示。由图 2 可见,在冷却和加热扫描中,CP1 和 CP2 有 2 个放热峰和吸热峰,CP7 和 CP8 有 3 个放热峰和吸热峰。以 CP5 为例,其第 2 次升温 DSC 曲线上有 3 个吸热峰,第 1 个是固相-近晶相的转变峰,峰顶的温度为 151.9℃;第 2 个峰是近晶相-向列相转变峰,峰顶的温度为 193.9℃;第 3 个峰是向列相-各向同性态的转变峰,峰顶的温度为 269.8℃。偏光显微镜观察,发现在 140℃ 附近,样品开始熔融,熔融后进入液晶态,呈现出近晶相的镶嵌织构,当温度升高到 204℃ 时,近晶相转变为向列相,呈现出向列相的球粒织构。随着温度继续升高,达到 288℃ 时,双折射消失,进入各向同性态。在缓慢降温过程中,又重新出现双折射,可观察到明显的液晶相态的转变温度及其相应的织构变化。图 3 为 CP5 的偏光显微镜照片。在偏光显微镜下观察,CP1 为向列相的纹影织构,CP2 为向列相的丝状织构,CP3 和 CP4 液晶相图像与 CP5 相似,CP6 为近晶相的破扇形织构和向列相的丝状织构,CP7 为近晶相的焦锥织构和向列相的丝状织构,CP8 为近晶相的镶嵌织构和向列相的纹影织构,CP9 液晶相图像与 CP2 相似。

由图 2 可见,CP1 的熔融峰较高,熔程较窄,表明 CP1 的结晶性较好。CP2、CP5 和 CP8 熔融峰的强度和熔程范围也依次减弱、变宽,这与粉末样

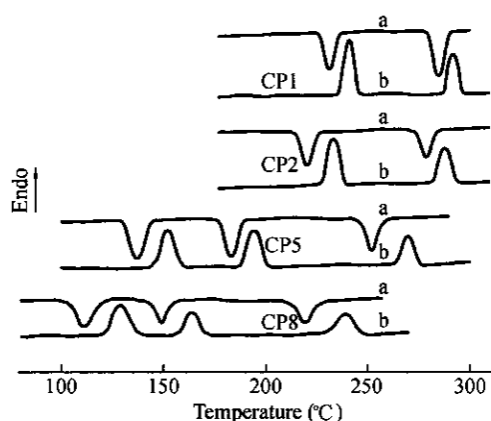


Fig. 2 DSC thermograms of copolyesters CP1, CP2, CP5 and CP8  
a) First cooling scan; b) Second heating scan

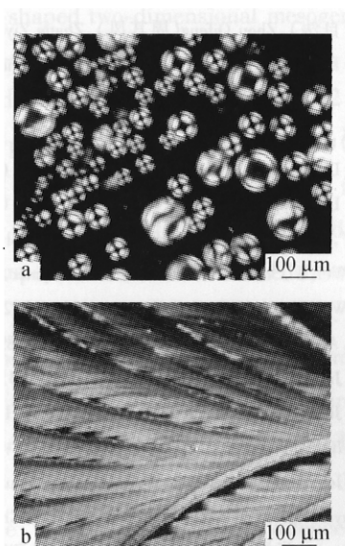


Fig. 3 Polarizing optical microscopy photographs of CP5  
a) Ball granule texture, obtained at 250℃;  
b) Mosaic texture, obtained at 180℃

品的 WAXD 曲线是一致的。热台偏光显微镜的观察和 DSC 测试的结果相符。

仅根据热台偏光显微镜观察的液晶态的织构

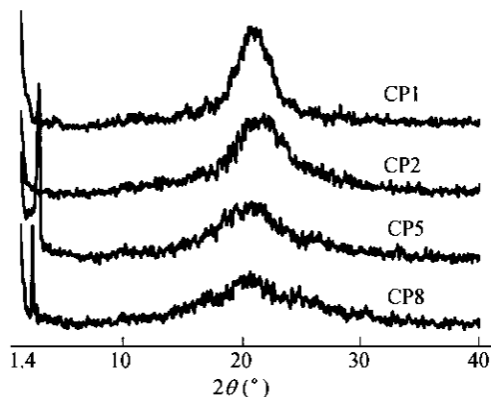


Fig. 4 WAXD pattern of quenched copolyesters CP1, CP2, CP5 and CP8

图像确定液晶态的归属是不够的,为了进一步确证共聚酯液晶态的相态,将共聚酯样品分别加热至液晶态,恒温 10 min,用冰盐水淬火,进行 WAXD 测试,部分样品 CP1、CP2、CP5 和 CP8 的 WAXD 曲线见图 4。由图 4 可见 WAXD 曲线上峰包中心在  $2\theta \approx 20^\circ$  附近均有一个弥散峰,其对应的  $d$  值在 0.413 ~ 0.454 nm 之间。CP1 和 CP2 的 X-射线衍射曲线上,在小角区近晶相层状结构的尖峰没

有出现。CP5 和 CP8 在小角  $2\theta = 2.92^\circ$  和  $2.42^\circ$  处分别有一尖锐的衍射峰,对应的层间距  $d$  为 3.023 nm 和 3.652 nm,根据 X-射线衍射峰的特征,结合 DSC 和它们的织构图像,确定 CP1 和 CP2 为向列相,CP5 和 CP8 为近晶相和向列相。同样,也可以确定 CP3、CP4、CP6 和 CP7 也为近晶相和向列相,CP9 为向列相。

## REFERENCES

- 1 Zhou Qifeng(周其凤). Polymer Bulletin (高分子通报), 1991, (3): 160 ~ 161
- 2 Berg S, Krone V, Ringsdorf H. Makromol Chem, Rapid Commun, 1986, 7: 381 ~ 388
- 3 Zhou Q F, Li Z F, Zhang S Y, Pei Y X. Macromolecules, 1989, 22: 3821 ~ 3823
- 4 Li Zifa(李自法), Zhou Qifeng(周其凤), Zhang Ziyong(张子勇), Pei Yuxin(裴玉新). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (1): 50 ~ 59
- 5 Li Zifa(李自法), Zhang Ziyong(张子勇), Li Tianhua(李天化), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (2): 162 ~ 168
- 6 Zhang C X, Li Z F, Zhou Q F, Zhou H B. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(4): 348 ~ 353
- 7 Li Z F, Li L, Zhang S Y, Zheng S J, Cao S K, Zhou Q F. Polym Adv Technol, 1997, 8: 674 ~ 682
- 8 Li Z F, Li L, Zhang S Y, Zheng S J, Cao S K, Zhou Q F. Chinese J Polym Sci, 1999, 17(5): 483 ~ 490
- 9 Zhang S Y, Deng G, Li Z F, Cao S K, Zhou Q F. Polym Adv Technol, 2002, 13: 1 ~ 5
- 10 Hou J A, Wei W, Shen D Y, Xu M, Li Z F. Polymer, 1994, 35(4): 699 ~ 705
- 11 Hou J A, Wei W, Xu M, Li Z F. Polymer, 1996, 37(23): 5205 ~ 5211
- 12 Lehn J M. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27(1): 89 ~ 112
- 13 Zhu Y M, Jia S S, Nishi J M T. Chem Lett, 1991, (3): 437 ~ 440
- 14 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
- 15 Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1989, 22: 2043 ~ 2047
- 16 Percec V, Johansson G, Rodemhouse R. Macromolecules, 1992, 25: 2563 ~ 2566
- 17 Zhang Shuyuan(张淑媛), Zhao Yubin(赵玉彬). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1993, 14(1): 119 ~ 122
- 18 Zhang Shuyuan(张淑媛), Deng Gang(邓刚), Li Zifa(李自法), Zheng Shijun(郑世军), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (3): 266 ~ 273
- 19 Dzenan M F, Mamontov V P, Kolesenik A A, Drozdokya A I. Ukrain Khim Zhur, 1984, 50(12): 1285 ~ 1288
- 20 Wang J W, Zheng S J, Xu X H, Zhu X Q, Zhang S Y, Li T S, Li Z F, Zhou Q F. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(5): 549 ~ 556

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIQUID CRYSTALLINE  
COPOLYESTERS WITH X-SHAPED TWO-DIMENSIONAL MESOGENIC  
UNITS AND CROWNETHER CYCLES OF  
*trans*-4,4'-BIS(4-HYDROXY-PHENYLAZO)DIBENZO-18-CROWN-6**

ZHANG Shuyuan<sup>1</sup>, LIU Yukun<sup>2</sup>, XU Xiaohui<sup>2</sup>, ZHENG Shijun<sup>2</sup>, WANG Jingwu<sup>2</sup>, WANG Meng<sup>2</sup>,  
SHI Hongwei<sup>2</sup>, LI Zifa<sup>2</sup>, ZHOU Qifeng<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, <sup>2</sup> College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(<sup>3</sup> Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** A series of main chain liquid crystalline copolyesters with X-shaped two-dimensional mesogenic units and crown ether cycles of *trans*-4, 4'-bis (4-hydroxyphenylazo) dibenzo-18-crown-6 was synthesized *via* solution cocondensation polymerizations from 4, 4'-( $\alpha$ ,  $\omega$ -hexanedioylxy) dibenzoyl dichloride ( $M_1$ ), 2, 5-bis (*p*-octyloxybenzoyloxy) hydroquinone ( $M_2$ ) and *trans*-4, 4'-bis(4-hydroxyphenylazo) dibenzo-18-crown-6 ( $M_3$ ) as the monomers. The molecular weights of copolyesters are not high, and the  $[\eta]$  of the copolyesters ranges from 0.37 ~ 0.25 dL/g. The monomer structures were identified by using elementary analysis, IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR and MS *etc.* All the copolyester samples are yellowish powders and insoluble at room temperature in THF and CHCl<sub>3</sub> except sample CP9. The properties of copolyesters were investigated by using GPC,  $[\eta]$ , DSC, TG, WAXD and POM. It was found that all the copolyesters went into liquid-crystal phase when they were heated over their melting temperature ( $T_m$ ). In their liquid crystalline state, the typical mosaic texture or focal-conics texture or broken fan texture of smectic phase, and ball granule texture or thread texture or schlieren texture of nematic phase can be observed. Their melting temperature and isotropization temperature ( $T_i$ ) changed regularly with varying the *trans*-4, 4'-bis (4-hydroxyphenylazo) dibenzo-18-crown-6 unit content in the copolyesters. The WAXD studies also evidenced the liquid crystallinity of these copolyesters.

**Key words** X-shaped two-dimensional unit, *trans*-4, 4'-Bis (4-hydroxyphenylazo) dibenzo-18-crown-6, Liquid crystalline copolyester, Synthesis and characterization