

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 冠醚环液晶共聚酯的合成与表征*

郑世军¹ 徐晓辉¹ 王经武¹ 张淑媛² 杜 洋¹ 李晓威¹ 李自法^{1**} 周其凤³

(¹郑州大学材料工程学院 ²郑州大学化学系 郑州 450052)

(³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 -辛二酰氧)二苯甲酰氯(M_1)、2,5-(对十二烷氧基苯甲酰氧基)对苯二酚(M_2)和顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-14-冠-4(M_3)为单体,通过溶液共缩聚反应,合成了一系列含 X-型二维液晶基元和顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-14-冠-4 冠醚环的主链型液晶共聚酯.单体 1(M_1)由对羟基苯甲酸和辛二酰氯,通过酯化和取代反应制备,单体 2(M_2)由 2,5-二羟基苯醌和对十二烷氧基苯甲酰氯通过酯化和还原反应制备,单体 3(M_3)由顺式-二氨基二苯并-14-冠-4 和苯酚通过重氮化和偶联反应制备.共聚酯的分子量不高, $[\eta]$ 在 0.35~0.25 dL/g 之间.单体的化学结构通过 IR、UV、¹H-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 CHCl₃ 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行列相的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)随共聚酯分子中顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-14-冠-4 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, 顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-14-冠-4, 液晶共聚酯, 合成与表征

含二维液晶基元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作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^[1].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”,除在沿分子链的方向上可能有很好的力学性能外,在其它方向上的性能可能也较好.这是因为,由于二维液晶基元的存在,分子间相互作用力可望得到加强,这无疑将加强材料在各个方向的强度.

1986 年 Ringsdorf 等^[2] 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^[3-7] 合成了约 180 个含二维液晶基元的液晶高分子.徐懋等^[8,9] 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型化合物,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^[10-12].液晶高分子冠醚的研究起步较晚,直到 1988 年, Cowie 等^[13] 首例报道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道甚少^[14-17].

在上述背景下,本文将一种为 X-型二维液晶基元的液晶性单体,另一种为含二苯并-14-冠-4 冠醚环的非液晶性单体引入共聚物主链,合成一系列含 X-型二维液晶基元和冠醚环的主链型液晶共聚酯,考察这类共聚酯是否具有液晶性、共聚单体的类型和摩尔比对共聚酯性能的影响,为研制新型功能材料提供实验依据.

* 2004-10-11 收稿,2004-11-20 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 200215000004)资助项目;** 通讯联系人, E-mail: lzf@zzu.edu.cn

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;正己烷(分析纯,天津市华东试剂厂),用 CaH_2 回流 6 h 后蒸出,收集 68.5 ~ 69.0℃ 馏分;吡啶(Py,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; ^1H -NMR 测试,采用 Bruker DPX-400 型核磁共振仪,内标 TMS,溶剂 $\text{DMSO}-d_6$ 和 CF_3COOD ;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, N_2 ,升温速率 10 K/min,以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_2 ,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 $4(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 $1.4 \sim 40^{\circ}$;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 $(40 \pm 0.05)^{\circ}\text{C}$ 用乌式粘度计测定;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

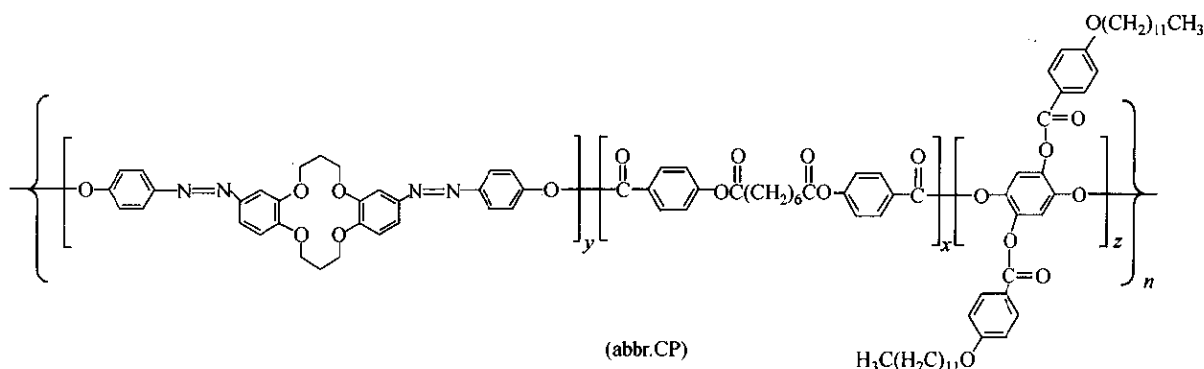
1.2.1 4,4'-(α, ω -辛二酰氧)二苯甲酰氯(单体 1)的合成 参照文献[18]的方法,由对羟基苯甲酸和辛二酰氯,通过酯化和取代反应制备,产率 85.2%,熔点 $113.5 \sim 114.6^{\circ}\text{C}$,清亮点高于 300°C .

1.2.2 2,5-(对十二烷氧基苯甲酰氧基)对苯二酚(单体 2)的合成 参照文献[19]的方法,由 2,5-二羟基苯醌和对十二烷氧基苯甲酰氯通过酯化和还原反应制备,产率 95.8%,熔点 $164.6 \sim 165.5^{\circ}\text{C}$,清亮点 167°C .

1.2.3 顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-14-冠-4(单体 3)的合成 参照文献[20,21]的方法,由顺式-二氨基二苯并-14-冠-4 和苯酚通过重氮化和偶联反应制备,产率 73.4%,熔点 $213.4 \sim 213.5^{\circ}\text{C}$.

1.3 共聚酯的合成

共聚酯的结构式如示意图 1 所示.



Scheme 1 Structure of the copolyester

单体 2 和单体 3 以不同的摩尔比,Py 为溶剂, N_2 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°C 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 90% ~ 95%.

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、 ^1H -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_3 有机溶剂.共聚酯经 IR 测

试,以 CP5 为例,图 1 为单体 1、单体 2 和单体 3 的 IR 谱图.由图 1 可见,单体 1 中酰氯 C=O 的伸缩振动峰在 1780 cm^{-1} 处和 1756 cm^{-1} 处出现双峰,单体 2 中的 O—H 的伸缩振动峰在 3405 cm^{-1} 处,单体 3 中的 O—H 的伸缩振动峰在 3381 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. 1741 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 .由于单体 3 的结构规整性比含 X-液晶基元的单体 2 好,且冠醚环中又有柔

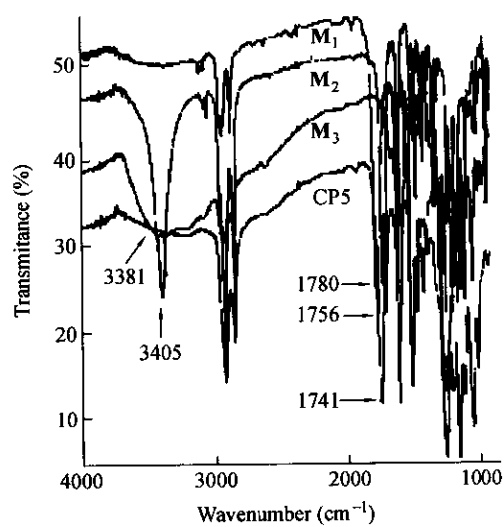


Fig. 1 IR spectra of monomer 1,2,3 and CP5

Table 1 Thermal properties and molecular parameters of the copolyesters

Copolyesters	Initial monomer ratio (M_2/M_3)	Phase transition $^{\circ}\text{C}^a$ (corresponding enthalpy	$TG\ (^{\circ}\text{C})^b$	$[\eta]^c$ (dL/g)	M_n^d	M_w
		changes, Jg^{-1}), [Heating]				
CP1	0.0/1.0	K 153.4(4.98) N 261.7(4.85)I	285.3	0.35		
CP2	0.1/0.9	K 147.9(4.46) N 241.3(4.62)I	277.4	0.32		
CP3	0.2/0.8	K 143.7(4.42) N 234.6(4.35)I	273.1	0.31		
CP4	0.4/0.6	K 139.5(4.39) N 225.2(4.20)I	270.5	0.30		
CP5	0.5/0.5	K 131.2(4.56) N 219.8(4.12)I	268.2	0.29		
CP6	0.6/0.4	K 127.8(4.31) N 210.5(4.47)I	265.7	0.28		
CP7	0.8/0.2	K 123.1(4.52) N 194.9(4.18)I	261.6	0.26		
CP8	0.9/0.1	K 121.6(4.60) N 185.3(4.60)I	259.8	0.25		
CP9	1.0/0.0	K 115.3 (5.15) N 181.0(4.37)I	315.7	—	7100	19000

^a Determined using DSC and proved by using POM, the data are the peak values;
^b Temperature of decomposition 5% mass loss in N_2 as detected by thermogravimetry;
^c Intrinsic viscosity;
^d Copolyesters CP1 ~ CP8 are not soluble in THF, M_n of these copolyesters not determined by GPC.

性的亚甲基,更有利于分子链作规整堆砌排列, CP1 结晶性较好,这可以从共聚酯粉末样品的 WAXD 曲线和 DSC 曲线(见图 2 和图 3)得到证实. CP1 在 $2\theta \approx 20^{\circ}$ 附近的衍射峰最强.由于 CP1 的有序排列倾向较大,并有较高的特性粘数($[\eta] = 0.35\text{ dL/g}$),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.热失重 5% 时温度变化与共聚酯的分子量有关,其变化规律与共聚酯的特性粘数的变化是一致的.相转变温度降低的原因不难理解,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

的情况可以从图 2 看出,随共聚酯分子中 X-型液晶基元含量增加,共聚酯 CP1、CP2、CP4、CP6 和 CP8 在 $2\theta \approx 20^{\circ}$ 附近的衍射峰强度逐渐减弱、变宽.

共聚酯的特性粘数在 $0.25 \sim 0.35\text{ dL/g}$ 之间,可见分子量不高,分子量低的原因可能是单体 2 中二羟基旁庞大的取代基对聚合产生的阻碍作用.

所有的共聚酯样品经 DSC 和热台偏光显微镜检测,均具有热致液晶性.共聚酯 CP1 ~ CP9 的 DSC 曲线如图 3 所示.由图 3 可见,所有的共聚酯在加热过程中均出现熔融峰和清亮点峰,其中 CP1 的熔融峰较高,熔程较窄,表明 CP1 的结晶性较好. CP2 ~ CP9 熔融峰的强度和熔程范围也依次减弱、变宽,这和 WAXD 曲线相符.热台偏光显微

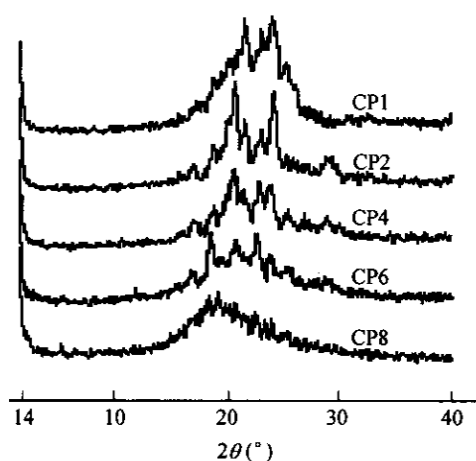


Fig. 2 WAXD powder pattern of copolymers CP1, CP2, CP4, CP6 and CP8

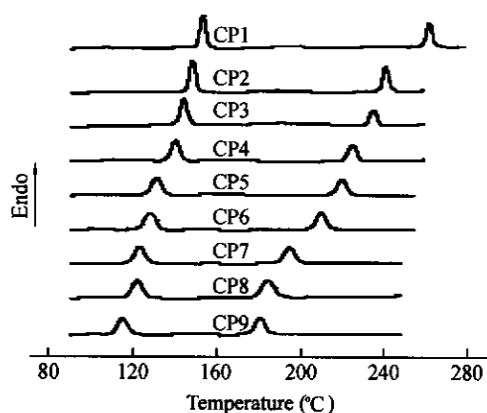


Fig. 3 DSC thermograms (first scan) of copolymers CP1 ~ CP9
Heating rate: 10 K/min

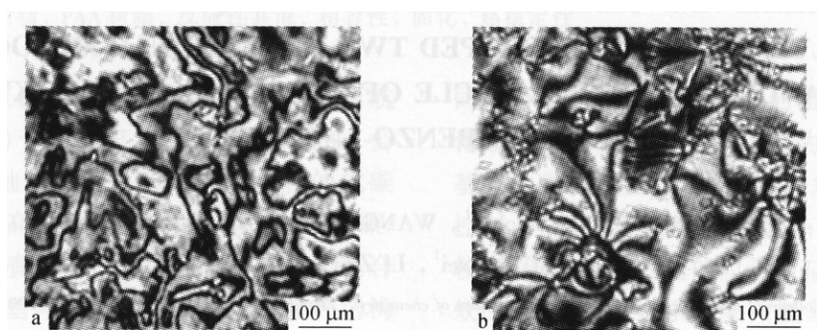


Fig. 4 Polarizing optical microscopy photographs of CP2 (a) and CP8 (b)
a) Threaded texture, obtained at 197°C; b) Schlieren texture, obtained at 155°C

镜的观察和 DSC 测试的结果相符。室温下样品的双折射较弱,将样品缓慢加热,熔融后进入液晶态,呈现出清晰的丝状或纹影织构,表明它们均为向列型热致液晶高分子。CP1 熔体的流动性较差,随分子链中 X-型液晶基元含量的增加,熔体的流动性变好,这大体上反映出液晶态不同共聚酯分子运动难易的情况。继续加热至清亮点以上温度时,样品的双折射消失,进入各向同性态,在缓慢降温过程中,又重新出现双折射。图 4 为 CP2 和

CP8 的液晶态图像。

WAXD 研究进一步证实了共聚酯的液晶性,将共聚酯 CP1、CP2、CP4、CP6 和 CP8 样品加热至液晶态,恒温 10 min,用冰盐水淬火,测得的 WAXD 曲线上峰包中心在 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近均有一个弥散峰。峰的强度也随共聚酯分子中 X-型液晶基元含量的增加而减弱,与相应的粉末状样品的 WAXD 曲线是一致的,符合一般冻结的向列型液晶高分子的特征。

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 Zhang C X, Li Z F, Zhou Q F, Zhou H B. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(4):348 ~ 353
- 5 Li Z F, Li L, Zhang S Y, Zheng S J, Cao S K, Zhou Q F. Polym Adv Technol, 1997, 8:674 ~ 682
- 6 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
- 7 Zhang S Y, Deng G, Li Z F, Cao S K, Zhou Q F. Polym Adv Technol, 2002, 13:1 ~ 5
- 8 Hou J A, Wei W, Shen D Y, Xu M, Li Z F. Polymer, 1994, 35(4):699 ~ 705

- 9 Hou J A, Wei W, Xu M, Li Z F. *Polymer*, 1996, 37(23): 5205 ~ 5211
- 10 Lehn J M. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988, 27(1): 89 ~ 112
- 11 Zhu Y M, Jia S S, Nishi J M T. *Chem Lett*, 1991, (3): 437 ~ 440
- 12 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
- 13 Cowie J M G, Wu H H. *Brit Polym J*, 1988, 20: 515 ~ 519
- 14 Percec V, Rodemhouse R. *Macromolecules*, 1989, 22: 2043 ~ 2047
- 15 Percec V, Johansson G, Rodemhouse R. *Macromolecules*, 1992, 25: 2563 ~ 2566
- 16 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
- 17 Wang Haiqiao(王海桥), Liu Deshan(刘得山), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 433 ~ 436
- 18 Li Z F, Li L, Zhang S Y, Cao S K, Zhou Q F. *Polym Adv Technol*, 1997, 8: 674 ~ 682
- 19 Li Z F, Ning C F, Zheng S J, Zhang S Y, Cao S K, Zhang D, Zhou Q F. *Macromolecules*, 1999, 32: 7040 ~ 7044
- 20 Zheng Shijun(郑世军), Guo Kai(郭凯), Niu Mingjun(牛明军), Zhang Shuyuan(张淑媛), Li Zifa(李自法), Zhou Qifeng(周其凤), Li Lei(李磊). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1): 32 ~ 35
- 21 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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS WITH X-SHAPED TWO-DIMENSIONAL MESOGENIC UNITS AND CROWNETHER CYCLE OF *cis*-4,4'-BIS(4-HYDROXY PHE- NYLAZO)DIBENZO-14-CROWN-4

ZHENG Shijun¹, XU Xiaohui¹, WANG Jingwu¹, ZHANG Shuyuan²,

DU Yang¹, LI Xiaowei¹, LI Zifa¹, ZHOU Qifeng³

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

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

Abstract A novel series of main chain liquid crystalline copolyesters with X-shaped two-dimensional mesogenic units and crown ether cycles of *cis*-4,4'-bis(4-hydroxyphenylazo) dibenzo-14-crown-4 was synthesized *via* solution cocondensation polymerizations from 4, 4'-(α , ω -octanedioylxy)dibenzoyl dichloride (M_1), 2, 5-bis(*p*-dodecyloxybenzoyloxy)hydro-quinone (M_2) and *cis*-4,4'-bis(4-hydroxyphenylazo) dibenzo-14-crown-4 (M_3) as the monomers. Monomer M_1 was synthesized by esterification and substitution reaction of *p*-hydroxybenzoic acid and octanedioyl chloride. Monomer M_2 was synthesized by esterification and reduction reaction of 2, 5-dihydroxybenzoquinone and *p*-dodecyloxybenzoyl chloride. Monomer (M_3) was synthesized by diazotization and coupling reaction of *cis*-diaminodibenzo-14-crown-4 and phenol. The molecular weights of copolyesters are not high, and the $[\eta]$ of the copolyesters ranges from 0.35 ~ 0.25 dL/g. The monomer structures were identified by using elementary analysis, IR, UV, ¹H-NMR and MS *etc*. All the copolyester samples are yellowish powders and insoluble at room temperature in THF and CHCl₃ except for 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). The thread texture and schlieren texture can be observed. Their melting temperature and isotropic temperature (T_i) change regularly with varying the *cis*-4,4'-bis(4-hydroxyphenylazo) dibenzo-14-crown-4 unit content in the copolyesters. The WAXD study illustrated that the copolyesters 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 copolyesters.

Key words X-shaped two-dimensional unit, *cis*-4,4'-bis(4-hydroxyphenylazo) dibenzo-14-crown-4, Liquid crystalline copolyester, Synthesis and characterization