

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-18-冠-6 冠醚环液晶共聚酯的合成与表征^{*}

张晓静^{1**} 张淑媛² 杨海隆² 贾天刚¹ 牛英英² 王世银¹ 李自法^{3**}

(¹ 郑州轻工业学院材料与化学工程学院 河南省表面科学重点实验室 郑州 450002)

(² 郑州大学 ³ 化学系 ³ 材料工程学院 郑州 450052)

摘 要 以 4,4'-(α, ω -辛二酰氧)二苯甲酰氯 (M_1)、2,5-双[4'-(对癸氧基苯基)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-18-冠-6 (M_3) 为单体,通过溶液共缩聚反应,合成了一系列新的含 X-型二维液晶基元和顺式-4,4'-双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6 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癸氧基苯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-18-冠-6 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 0.30 ~ 0.39 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,除共聚酯 CP9 外,室温下不溶于 $CHCl_3$ 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和向列相的典型织构. 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-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, 顺式-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

1986 年 Ringsdorf 等^[1] 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. 1990 年周其凤提出含二维液晶基元的液晶高分子的概念^[2]. 受此概念的启发,李自法等^[3~6] 合成了许多含二维液晶基元的液晶高分子,系统地研究了它们的结构与性质的相关性. 徐懋等^[7,8] 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.

液晶冠醚不仅具有选择性配位各种金属离子和中性离子等冠醚的特性,也具有液晶的各种性质,是集液晶和冠醚的优点于一体的新型功能材料,在分子光子器件、渗透膜、相转移催化、气相色谱固定液、离子识别与传输、超分子自组装等领域引起了广泛的关注^[9~11]. 液晶高分子冠醚的研究起步较晚,1989 年,Percec 等^[12] 首例报道了含二苯并-18-冠-6 冠醚环的主链型液晶共聚酯,迄今涉

及含二苯并-18-冠-6 冠醚环的液晶高分子的研究报道甚少^[13~15]. 冠醚的引入对其力学性能的影响尚未得到可靠的实验依据.

设想将含冠醚环的非液晶性单体和含 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,这是一项新的研究工作.

本文以 4,4'-(α, ω -辛二酰氧)二苯甲酰氯 (M_1)、2,5-双[4'-(对癸氧基苯基)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-18-冠-6 (M_3) 为单体,通过溶液共缩聚反应,合成了一系列新的 X-型二维液晶基元和冠醚环的液晶共聚酯,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. 冠醚作为一种离子受体对液晶高分子的影响已做了研究,将另文发表.

^{*} 2007-10-24 收稿,2007-12-21 修稿. 国家自然科学基金(基金号 29974026)、河南省自然科学基金(基金号 0211021100)和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: zhangxj@iccas.ac.cn; 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),亚磷酸三苯酯回流 3 h 后蒸出,收集 76.5 ~ 77.0℃ 馏分;正己烷(分析纯,天津市华东试剂厂), CaH_2 回流 6 h 后蒸出,收集 68.5 ~ 69.0℃ 馏分;吡啶(分析纯,郑州化学试剂三厂),KOH 回流 5 h 后蒸出,收集 115.0 ~ 116.0℃ 馏分;四氢呋喃(分析纯,天津市化学试剂一厂), CaH_2 回流 6 h 后蒸出,收集 64.5 ~ 65.4℃ 的馏分.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; $^1\text{H-NMR}$ 测试,采用 Bruker DPX2400 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(°)/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 $(40 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 用乌氏粘度计测定;液晶态织构用带热台的 Nikro EclipseE600 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[16]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 ~ 114.6℃.清亮点高于 300℃.

1.2.2 2,5-二(对癸氧基苯基苯甲酰氧基)对苯二酚(单体 2)的合成 参照文献[17]的方法,由 2,5-二羟基苯醛和对癸氧基苯基苯甲酰氯通过酯化和还原反应制备,产率 96.8%,熔点 179.6 ~ 180.5℃,清亮点 248.1℃.

1.2.3 顺式-4,4'双(4-羟基苯基偶氮)二苯并-18-冠-6(单体 3)的合成 参照文献[18,19]的方法,由顺式-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 68.8%,熔点 248.2 ~ 249.1℃.

1.3 共聚酯的合成

共聚酯的结构式如示意式 1 所示.

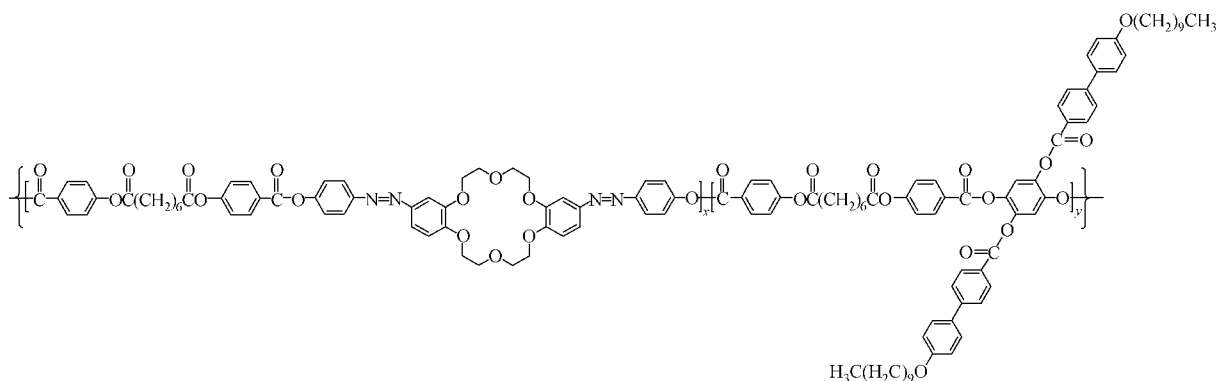


Fig. 1 Structure of the copolyester (abbr. CP)

单体 2 和单体 3 以不同的摩尔比,吡啶为溶剂, N_2 气氛下,室温搅拌溶解后,再滴加与单体 2 和 3 等摩尔的单体 1,滴完后,室温下反应 15 h,升温至 65℃ 反应 8 h.倒入 10 倍的水中沉淀,抽滤,水洗,冷乙醇洗,真空干燥.用吡啶重结晶,得淡黄色粉状固体,产率为 96.3% ~ 97.9%.

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, $^1\text{H-NMR}$ 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,呈现出近晶相的破碎焦锥织构和向列相的球粒织构.

共聚酯 CP 外观为黄色粉状固体,室温下,除

CP9 外不溶于 THF 和 CHCl₃ 等有机溶剂. 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

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, 这可从粉末 WAXD 曲线和 DSC 曲线(见图 1 和图 2)得到证实. 由于 CP1 的有序排列倾向较大, 并有较高的特性粘数($[\eta]$ 0.39 dL/g), 故相转变温度也较高.

Table 1 Thermal properties and molecular parameters of the copolyesters

Copolymer	Initial monomer ratio (M_2/M_3)	Phase transition temperature ($^{\circ}\text{C}$) ^a (corresponding enthalpy changes, J/g) [Heating/Cooling]	T_d ^b ($^{\circ}\text{C}$)	$[\eta]$ ^c (dL·g ⁻¹)	M_n ^d	M_w ^d
CP1	0.0/1.0	C 191.7(7.55) N 298.6(6.15) I I 290.8(-5.95) N 182.3(-7.32) C	318.5	0.39		
CP2	0.1/0.9	C 186.3(7.40) S 248.1(7.37) N 294.2(6.10) I I 285.2(-5.81) N 240.6(-7.15) S 177.5(-7.17) C	322.3	0.39		
CP3	0.2/0.8	C 181.2(7.35) S 237.5(7.27) N 285.5(6.50) I I 275.4(-6.20) N 231.2(-7.00) S 170.7(-6.83) C	325.4	0.37		
CP4	0.4/0.6	C 175.6(7.39) S 235.4(7.55) N 279.3(6.00) I I 268.8(-7.70) N 258.7(-7.44) S 164.0(-7.07) C	328.9	0.36		
CP5	0.5/0.5	C 169.1(7.56) S 215.9(7.39) N 275.7(6.47) I I 262.5(-6.02) N 210.8(-7.18) S 158.9(-7.36) C	339.0	0.34		
CP6	0.6/0.4	C 166.6(7.74) S 203.9(7.34) N 266.4(6.30) I I 252.7(-6.12) N 198.4(-7.15) S 153.5(-6.33) C	343.3	0.31		
CP7	0.8/0.2	C 163.3(7.48) S 198.5(7.30) N 260.9(6.38) I I 245.7(-5.98) N 195.1(-6.81) S 150.2(-7.01) C	350.2	0.31		
CP8	0.9/0.1	C 158.7(7.29) S 190.3(7.20) N 253.6(6.40) I I 238.6(-6.13) N 185.0(-7.06) S 141.8(-7.00) C	355.7	0.30		
CP9	1.0/0.0	C 153.9(7.17) N 251.9(6.26) I I 231.4(-5.88) N 134.7(-6.66) C	366.3		11000	27500

^a Determined using DSC and proved by using POM, the data are the peak values; ^b Temperature of decomposition 5% mass loss in N₂ 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.

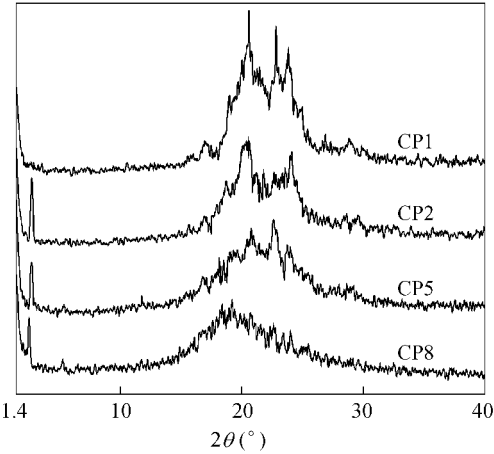


Fig. 1 WAXD powder patterns of copolyesters CP1, CP2, CP5 and CP8

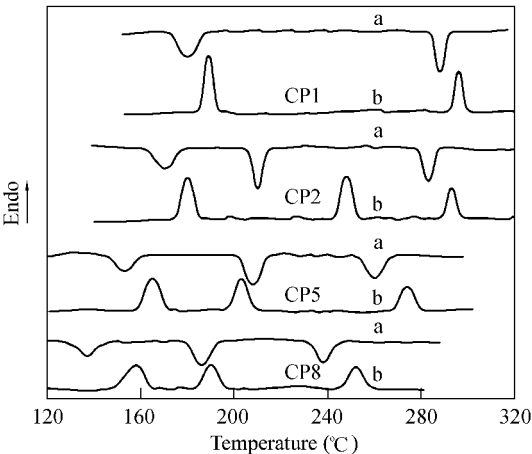


Fig. 2 DSC thermograms of copolyesters CP1, CP2, CP5 and CP8
a) First cooling scan; b) Second heating scan

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% 时的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.有序排列降低的情况可以从图 1 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.

共聚酯的特性粘数在 $0.30 \sim 0.39$ 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.

Perce 等^[12] 首例报道的含二苯并-18-冠-6 单元的主链型液晶共聚酯,其相转变温度较低,王经武等^[14] 合成的含 X-型二维液晶基元(烷氧基与苯基相连)和顺式-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, T_m 在 $103.8 \sim 174.5^\circ\text{C}$ 之间, T_i 在 $187.1 \sim 269.5^\circ\text{C}$ 之间,其中 CP7 和 CP8 只有近晶相没有向列相,CP1 ~ CP6 和 CP9 只有向列相.本文所合成的新的 X-型二维液晶基元(烷氧基与联苯基相连)和顺式-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, T_m 在 $153.9 \sim 191.7^\circ\text{C}$ 之间, T_i 在 $251.9 \sim 298.6^\circ\text{C}$ 之间,除 CP1 和 CP9 外,既有近晶相又有向列相.将 X-型二维液晶基元中的烷氧基苯基替换成烷氧基联苯基,引起共聚酯相转变温度的升高,液晶相态的类型增加.

所有共聚酯样品经 DSC 和热台偏光显微镜检测,均具有热致液晶性.部分共聚酯的 DSC 曲线如图 2 所示.由图 2 可见,CP1、CP2、CP5 和 CP8 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、CP5 和 CP8 熔融峰的强度和熔程范围也依次减弱、变宽,这和粉末 WAXD 曲线结果相符.热台偏光显微镜的观察和 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,呈现出近晶相的典型织构,当温度进一步升高时,近晶相转变为向列相,呈现出向列相的典型织构.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.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 的液晶织构.

WAXD 研究进一步证实了共聚酯的液晶性,将共聚酯样品 CP1、CP2、CP5 和 CP8 加热至液晶态,恒温 10 min,用冰盐水淬火,测得的 WAXD 曲

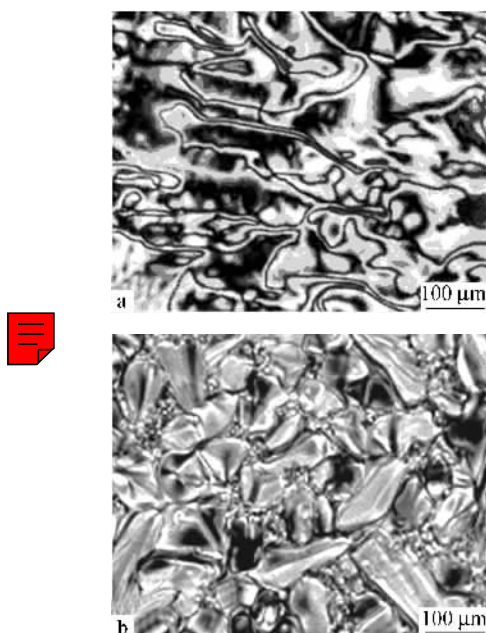


Fig. 3 Polarizing optical micrographs of copolyester CP5
a) Schilien texture, obtained after cooling to 232°C ; b) Fan texture, obtained after cooling to 185°C

线见图 4. 由图 4 可见,CP1 的 WAXD 曲线上峰包中心 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近均有一个宽的弥散峰,其对应的 d 值为 0.412 nm,对应于横向堆砌.在小角区近晶相层状结构的尖锐的衍射峰没有出现,这是向列相的典型特征^[20],再结合 DSC 和织构图像确定 CP1 为向列相.CP2、CP5 和 CP8 分别在小角 $2\theta = 2.68^\circ$ 、 2.50° 和 2.46° 处有一个尖锐的衍射峰,对应的层间距 d 值为 3.348 、 3.500 和 3.667 nm;在峰包中心 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近均有一个宽的弥散峰,其对应的 d 值为 0.472 、 0.425 和 0.423 nm,对应于横向堆砌.这些特征表明近晶相的存在^[21].

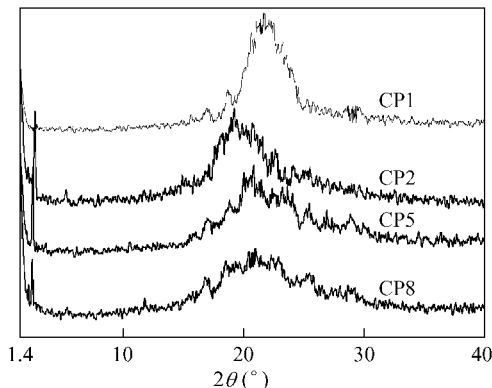


Fig. 4 WAXD patterns of quenched copolyesters CP1, CP2, CP5 and CP8

为了确定 CP2、CP3、CP4、CP5、CP6、CP7 和 CP8 是否存在向列相,对以上共聚酯进行了变温

X-射线衍射.以 CP5 为例,分别在 194℃、250℃进行了变温 X-射线衍射.在小角 $2\theta = 2.45^\circ$ 处有一近晶相层状结构的衍射峰,在 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近均有一个宽的弥散峰;在 250℃时,小角区的尖锐峰没有出现,在 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近有一个宽的弥散峰,其对应的 d 值为 0.454 nm,这是向列相的典型特征^[20].

根据 X-射线衍射峰的特征,结合 DSC 和织构图像,确定 CP5 存在近晶相和向列相.同样也可以确定,CP2、CP3、CP4、CP6、CP7 和 CP8 存在着近晶相和向列相.

3 结论

综上所述,通过溶液共缩聚反应,改变不同单

体的配比,合成了一系列新的含 X-型二维液晶基元(2,5-双[4'-(对癸氧基苯基)苯甲酰氧基]对苯二酚)和顺式-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 0.30 ~ 0.39 之间,除 CP9 外,室温下不溶于 CHCl_3 和 THF 溶剂.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和向列相的典型织构.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 X-型二维液晶基元含量的增加而逐渐降低,而热失重 5% 时的温度(T_d)逐渐升高.

REFERENCES

1 Berg S, Krone V, Ringsdorf H. Makromol Chem Rapid Commun, 1986, 7(6) 381 ~ 388
2 Zhou Qifeng(周其凤). Polymer Bulletin(高分子通报), 1991, (3) 160 ~ 161
3 Zhou Q F, Li Z F, Zhang S Y. Macromolecules, 1989, 22(9) 3821 ~ 3823
4 Zhang C X, Li Z F, Zhou H B. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(4) 348 ~ 353
5 Li Z F, Li L, Zhang S Y, Cao S K, Zhou Q F. Polym Adv Technol, 1997, 8(11) 674 ~ 682
6 Li Z F, Li L, Zhang SY, Zheng S J, Cao S K, Zhou Q F. Chinese J Polym Sci, 1999, 17(5) 483 ~ 490
7 Hou J A, Wu W, Shen D Y, Xu M, Li Z F. Polymer, 1994, 35(4) 699 ~ 705
8 Hou J A, Wu W, Xu M, Li Z F. Polymer, 1996, 37(23) 5205 ~ 5211
9 Lehn J M. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27(1) 39 ~ 112
10 Zhu Y M, Jia S S, Nishi J M T. Chem Lett, 1991, (3) 437 ~ 440
11 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
12 Percec V, Rodemhouse R. Macromolecules, 1989, 22(5) 2043 ~ 2047
13 Fischer H, Zuev V V. Polymer Bulletin, 1994, 32(5-6) 559 ~ 563
14 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
15 Zhang Shuyuan(张淑媛), Liu Yukun(刘玉坤), Xu Xiaohui(徐晓辉), Zheng Shijun(郑世军), Wang Jingwu(王经武), Wang Meng(王萌), Shi Hongwei(史鸿威), Li Zifa(李自法), Zhou Qifeng(周其凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (3) 402 ~ 407
16 Li Z F, Li L, Zhang S Y, Cao S K, Zhou Q F. Polym Adv Technol, 1997, 8(11) 674 ~ 682
17 Zhang Shuyuan(张淑媛), Zhu Xin(朱鑫), Liu Cuihong(刘萃红), Wang, Pengfei(王鹏飞). J Zhengzhou Univ(Nat Sci Ed)(郑州大学学报(理学版)) 2006, 38(1) 79 ~ 82
18 Dznan M F, Mamontov V P, Kolesenik A A. Ukrain Khim Zhur, 1984, 50(12) 1285 ~ 1288
19 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
20 Barclay G G, Ober C K, Papathomas K I. Macromolecules, 1992, 25(11) 2947 ~ 2954
21 Hsiue G H, Sha Y A, Jeng R J. Macromol Chem Phys, 2001, 202(2) 287 ~ 296

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

ZHANG Xiaojing¹, ZHANG Shuyuan², YANG Hailong², JIA Tiangang¹,
NIU Yingying², WANG Shiyin¹, LI Zifa³

⁽¹⁾ College of Material and chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002)

⁽²⁾ College of Materials Engineering, ⁽³⁾ Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract A 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-18-crown-6 was synthesized *via* solution cocondensation polymerizations from 4,4'-(α , ω -octanedioxyloxy) dibenzoyl dichloride (M_1), 2,5-bis(*p*-decyloxyphenylbenzoyloxy)hydroquinone (M_2) and *cis*-4,4'-bis(4-hydroxyphenylazo) dibenzo-18-crown-6 (M_3) as the monomers. Monomer M_1 was synthesized by esterification and substitution reactions of *p*-hydroxybenzoic acid and octanedioyl chloride. Monomer M_2 was synthesized by esterification and reduction reactions of 2,5-dihydroxybenzoquinone and *p*-decyloxyphenylbenzoyl chloride. Monomer M_3 was synthesized by diazotization and coupling reactions of *cis*-diaminodibenzo-18-crown-6 and phenol. The molecular weights of copolyesters were not high, and the $[\eta]$ of the copolyesters was in the range of 0.39 ~ 0.30 dL/g. The monomer structures were identified by using elementary analysis, IR, UV, ¹H-NMR and MS *etc.* All the copolyester samples were yellowish powders and insoluble at room temperature in THF and CHCl₃ except the 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). CP2 ~ CP8 can exhibit both smectic and nematic phases, and the typical liquid crystal textures of smectic and nematic phases can be observed. CP1 and CP9 only have nematic phase. The melting temperature and isotropic temperature (T_i) of all copolyesters increased regularly with increasing the *cis*-4,4'-bis(4-hydroxyphenylazo) dibenzo-18-crown-6 unit content in the copolyesters for the reason that the flexibility of $-\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$ chains in comonomer M_3 rendered the copolymer to build up regular structure easily and increase its degree of ordered arrangement. The temperatures of 5% weight loss, (T_d) in TG experiments were in the range of 318.5 ~ 366.3 °C and increased with an increase of the content of T-shaped mesogenic units in the copolyesters. The reason is that the T-shaped two-dimensional mesogenic unit has a very rigid structure and high thermal stability. Increasing the content of T-shaped two-dimensional mesogenic units will improve the thermal stability of the copolyesters. The WAXD studies illustrated that the copolyesters were 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.

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