

近晶 C(Sc)相串型液晶高分子的合成与表征*

李自法 张 征 宁超峰 郑世军 张淑媛

(郑州大学材料工程系 郑州 450052)

周其凤** 谢 刃 张 东

(北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 以 2,5-二(对烷氧基苯甲酰氧基)-对苯二酚和不同结构的脂族二酰氯为单体,采用低温溶液缩聚的方法,合成了一系列新的液晶基元垂直于分子主链的 Sc 相串型液晶高分子.单体的结构通过元素分析、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 等方法确证.聚合物通过 GPC、DSC、TG、WAXD 和偏光显微镜等方法测试表征.研究发现,所有的聚合物加热至各自的熔点以上都能形成液晶态,在液晶态可以观察到纹影或焦锥织构.通过变温 X-射线衍射证明它们为 Sc 相.所有聚合物的熔点(T_m)和液晶态的清亮点(T_i)随分子中末端烷氧基增大和柔性间隔段长度增加逐渐降低,液晶态温度范围变窄.

关键词 近晶 C 相,液晶高分子,合成与表征

设计并合成新型结构的液晶高分子,一直成为近年来高分子液晶中的一个有趣的课题.1986年 Ringsdorf 等^[1]以 2,5-二羟基-1,4-亚苯基双-(对甲氧基苯甲酸酯)为单体,合成了几种不同柔性链段长度的串型结构的聚合物.1991年李自法等^[2]改变液晶基元上取代基类型,合成了一系列不同烷氧取代基的串型结构的液晶高分子.其中,甲氧取代基的聚合物与 Ringsdorf 等合成的样品具有相同的结构,但与其无明显液晶性的报道相反,在 DSC 和偏光显微镜的检测中都显出液晶性.至今为止,已报道的这类串型液晶高分子均为向列型热致液晶高分子.本文以 2,5-二(对烷氧基苯甲酰氧基)-对苯二酚和不同结构的脂族二酰氯为单体,采用低温溶液缩聚的方法,合成了一系列新的液晶基元垂直于主链的串型液晶高分子.研究表明,它们均为近晶 C 相串型液晶高分子.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 所用的试剂和溶剂都是化学纯和分析纯.

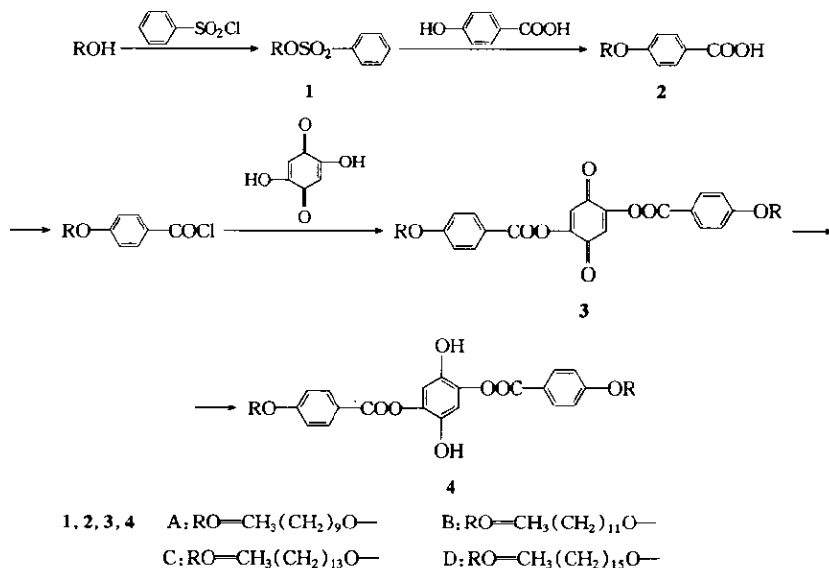
1.1.2 仪器 熔点测定采用上海物理光学仪器厂 WRS-1 型数字熔点仪,升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$;元素分析采用 MOD 1106 型元素分析仪; $^1\text{H-NMR}$ 测试采用 DPX-400 核磁共振仪,DMSO- d_6 和 CF_3COOD 为溶剂,内标 TMS;MS 测试采用 VG-AB-HS 质谱仪,EI 或 CI 源;IR 测试采用 SHIMADZU IR-435 型仪,KBr 压片;DSC 测试采用 MDSC VI. 1A TA Inst. 2100,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$;TG 测试采用 RIGAKU TG-DTA-DSC 热分析仪,升温速率

* 1997-11-24 收稿,1998-03-05 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29674025);** 通讯联系人

10℃/min, N₂ 气氛; X-ray 衍射测试采用 Phillip PW-1700 自动粉末 X-射线衍射仪, CuKα, 管压 40KV, 管电流 30mA, 扫描范围 1.5~40°; GPC 测试采用 Waters 201 型仪, PS 为标样; 液晶态织构用 Leitz 热台偏光显微镜观察并拍照。

1.2 单体合成

合成路线如下:



1.2.1 化合物 1 的合成 以 1A 为例. 在 250mL 的烧瓶中, 加入 26.3mL(0.14mol)正癸醇, 50mL 吡啶, 电磁搅拌, 于 4℃ 以下滴加 27mL(0.21mol)氯化苯磺酰, 维持 4~6℃ 反应 5h, 加入 100mL 水和 20mL 盐酸, 搅拌 3h 后分液. 水层用乙醚提取后与油层合并. 依次用水、10% Na₂CO₃ 溶液、稀盐酸和水洗涤至中性, 用无水 Na₂SO₄ 干燥. 旋掉乙醚得黄色固体 40.1g, 产率 98.13%. 化合物 1B、1C 和 1D 用类似的方法制备. 产率分别为 1B, 97.5%; 1C, 98.2%; 1D, 97.6%.

1.2.2 化合物 2 的合成 以 2A 为例. 在 500mL 的烧瓶中, 加入 40.1g(0.134mol)化合物 1A, 27.0g(0.20mol)对羟基苯甲酸和 27.0g(0.40mol)KOH, 90mL 乙醇和 90mL 水, 加热回流后, 调节乙醇和水的比例使体系呈均相, 回流 36h. 冷却, 用盐酸酸化至 pH=1~2, 析出白色晶体 29.4g, 用乙醇重结晶得 25.7g, 产率 68.9%. 化合物 2B、2C 和 2D 用类似方法制备. 产率分别为 2B, 67.5%; 2C, 65.9%; 2D, 69.3%.

1.2.3 化合物 3 的合成 以 3A 为例. 称取 2A 10.0g(0.036mol), 加入过量的 SOCl₂ 加热回流透明后, 继续回流 3h. 旋出多余的 SOCl₂, 溶于 20mL 干燥的 THF, 加入吡啶 2.6mL. 再将 2.3g(0.016mol)2, 5-二羧苯酐溶于 70mL THF, 冰浴下, 将后一种溶液缓慢滴加到前一种溶液中, 滴完后, 继续搅拌 2~3h. 旋出 THF, 产物用丙酮或二氧六环重结晶, 得黄色针状晶体 8.2g, 产率 77.6%. 3B、3C 和 3D 用类似方法制备, 产率分别为 3B, 75.2%; 3C, 74.5%; 3D, 81.4%.

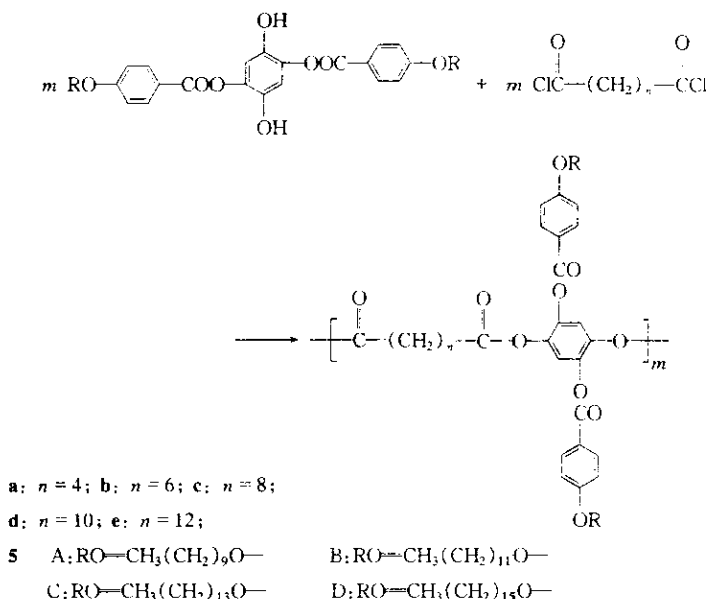
化合物 2 和 3 的结构经元素分析、IR、¹H-NMR 和 MS 等方法确证.

1.2.4 化合物 4 的合成 以 4A 为例. 取 3g(0.0045mol)3A, 室温下溶于 50mL THF, 滴

加 15g NH_4Cl 、15g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 与 70mL 水配成的溶液,冰浴下搅拌 30min.旋出 THF,抽滤,水洗,干燥,得白色固体 3.0g,用丙酮或二氧六环重结晶.4B、4C 和 4D 用类似方法合成,化合物 4 的表征列于表 1.

1.3 聚合物的合成

聚合反应和聚合物结构式如下所示:



将二酸类单体在过量的 SOCl_2 中回流,除去 SOCl_2 后得二酰氯.将二酚类和二酰氯单体按等摩尔比取量,用 5~10mL 四氯乙烷将其分别溶解.向二酚类单体中加入 0.5~1mL 吡啶,冰浴下缓慢滴加二酰氯溶液,冰浴反应 2d,室温下搅拌 3d,用 20 倍甲醇沉淀,得白色粉状或絮状沉淀.抽滤,干燥,用 THF/甲醇重结晶.

2 结果与讨论

化合物 2、3 和 4 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,它们的熔点和液晶态的清亮点经热台偏光显微镜观察和 DSC 测定,两种方法得到的结果相符.

化合物 2 均具有液晶性,其相应的相转变温度为:2A, K97S125N144I; 2B, K87S133N141I; 2C, K96S135I; 2D, K100S135I (K: 晶体, S: 近晶相, N: 向列相, I: 各向同性).

化合物 3 和 4 均能显示向列相、近晶相的典型结构.

聚合物外观为白色粉状固体,室温下溶于 THF 等溶剂.由 GPC 测得的分子量和由 DSC、TG 测定的热性能列于表 2.

由表 2 可见,随聚合物分子中末端烷氧基增大和柔性间隔段长度增加,聚合物的熔点和清亮点逐渐降低,液晶态温度范围变窄;聚合物的分子量不高, M_n 在 5000~6300 之间,分子不高的主要原因,是由于单体二羟基的近旁庞大的取代基对聚合产生阻碍作用所致.

Table 1 Characterization data of the compound 4

Compounds	4A	4B	4C	4D
Yield(%)	97	98	96	97
Melting point(°C)	172.0~172.5	164.6~165.5	158.8~159.5	156.5~157.1
Clearing point(°C)	173	167	163	160
Elemental analysis(%)				
C(calc.)	72.39(72.48)	73.66(73.51)	74.61(74.38)	75.30(75.14)
H(calc.)	8.27(8.21)	8.78(8.69)	9.02(9.10)	9.58(9.46)
IR(KBr, ν/cm)	3400(—OH) 1720(C=O) 1606, 1582, 1508 (Aromatic ring framework) 840(1,4-Ar)	3410(—OH) 1720(C=O) 1608, 1582, 1510 (Aromatic ring framework) 840(1,4-Ar)	3410(—OH) 1720(C=O) 1608, 1582, 1510 (Aromatic ring framework) 840(1,4-Ar)	3410(—OH) 1710(C=O) 1600, 1500 (Aromatic ring framework) 840(1,4-Ar)
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ or	0.84~0.86(τ , 6H, $2x\text{CH}_3$ —) 1.25~1.41 (m , 28H, $2x$ —(CH_2) $_7$ —) 1.72~1.75 (m , 4H, $2x$ — C_6H_4 —) 4.01~4.08 (τ , 4H, $2x$ — CH_2 — C_6H_4 —) 6.93 (S, 2H, hydroquinone ring protons) 7.08, 8.02 (d , each 4H aromatic protons) 9.60(S, 2H, $2x$ HO—)	0.89~0.91(τ , 6H, $2x\text{CH}_3$ —) 1.35~1.56 (m , 36H, $2x$ —(CH_2) $_9$ —) 1.90~1.94 (m , 4H, $2x$ — C_6H_4 —) 4.26~4.30 (τ , 4H, $2x$ — CH_2 — C_6H_4 —) 6.98 (S, 2H, hydroquinone ring protons) 7.14, 8.25 (d , each 4H aromatic protons) 9.65(S, 2H, $2x$ HO—)	0.89~0.91(τ , 6H, $2x\text{CH}_3$ —) 1.35~1.56 (m , 44H, $2x$ —(CH_2) $_{11}$ —) 1.91~1.95 (m , 4H, $2x$ — C_6H_4 —) 4.25~4.30 (τ , 4H, $2x$ — CH_2 — C_6H_4 —) 6.93 (S, 2H, hydroquinone ring protons) 7.14, 8.20 (d , each 4H aromatic protons) 9.65(S, 2H, $2x$ HO—)	0.89~0.91(τ , 6H, $2x\text{CH}_3$ —) 1.36~1.56 (m , 52H, $2x$ —(CH_2) $_{13}$ —) 1.90~1.96 (m , 4H, $2x$ — C_6H_4 —) 4.26~4.30 (τ , 4H, $2x$ — CH_2 — C_6H_4 —) 6.96 (S, 2H, hydroquinone ring protons) 7.15, 8.20 (d , each 4H aromatic protons) 9.68(S, 2H, $2x$ HO—)
CF_3COOH , δ				
MS(m/e)				
M^+ (%)	663(21)	719(23)	775(17)	831(15)
base	261(100)	289(100)	335(100)	361(100)

Table 2 Thermal properties and molecular parameters of the polymers*

Polymers	Phase transition temperature(°C)			$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$T_d(^{\circ}\text{C})$
	T_m	T_i	ΔT			
5Aa	66	111	45	5000	11000	324
5Ba	60	100	40	5300	12000	320
5Ca	50	85	35	5400	13000	320
5Da	43	78	30	5500	13000	321
5Ab	49	90	41	4900	11000	319
5Bb	47	84	37	5400	12000	317
5Cb	43	78	35	6000	13000	315
5Db	39	68	29	6100	13000	313
5Ac	35	72	37	5000	11000	309
5Bc	35	65	30	5300	12000	304
5Cc	34	64	30	5500	12000	306
5Dc	34	58	24	6000	14000	309
5Ad	37	71	34	5100	12000	304
5Bd	36	66	30	5000	11000	301
5Cd	34	62	28	5400	12000	305
5Dd	32	55	23	5800	13000	307
5Ae	36	64	28	5100	11000	298
5Be	34	61	27	5300	12000	296
5Ce	33	58	25	6100	12000	294
5De	30	51	21	6300	13000	297

* T_m : Melting point; T_i : Clearing temperature of liquid crystal phase; T_d : Temperature of decomposition(5% mass loss in N_2)

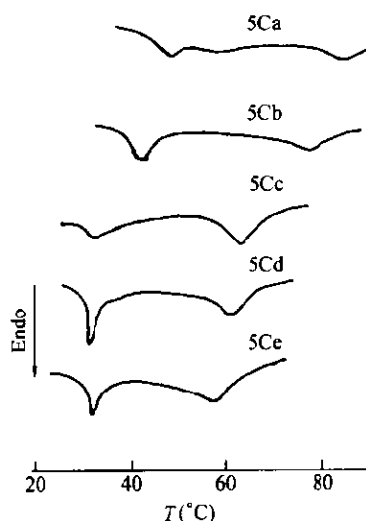


Fig. 1 DSC thermograms (first scan) of polymers 5Ca—5Ce(heating rate: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

聚合物经 DSC 和偏光显微镜观察, 均具有热致液晶性. 聚合物 5Ca—5Ce 的 DSC 曲线如图 1 所示. 由图 1 可见, 在加热过程中均出现由固态进入液晶态的熔融峰和由液晶态进入各向同性态的清亮峰.

热台偏光显微镜和 DSC 测定的结果是一致的. 室温下样品的双折射较弱, 表明聚合物有一定的结晶性. 将样品加热至熔点时, 样品熔融后进入液晶态, 呈现出明显双折射, 但粘度较高, 直至接近清亮点时, 才变成流动性很好的液体. 加热至清亮点以上温度时, 样品双折射消失进入各向同性液态. 在缓慢降温过程中, 又重新出现双折射. 图 2 为 5Ab 的 5Dd 液晶态图像. 但仅根据它们所呈现的纹影和焦锥织构, 确定相态是不可靠的. 为了进一步确定聚合物相态, 做了聚合物粉末样品的变温广角 X-ray 衍射(WAXD)实验, 为了讨论方便, 将单体 4 采取完全伸直链构象的分子长度计算值列于表 3.

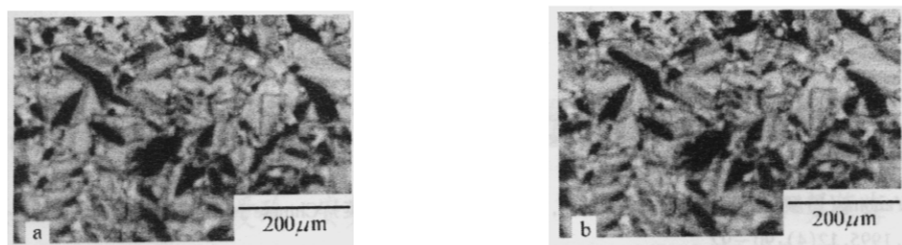


Fig. 2 Optical polarizing micrograph of 5Ab (a) and 5Dd(b)

a, Focal-conic texture, obtained at 81°C ; b, Schlieren texture, obtained at 45°C

Table 3 The length of mesogenic units(compound 4) with fully extended chain conformation

Polymers	R	The length of mesogenic units L (nm)
5A	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$	39.97
5B	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-$	44.74
5C	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}-$	49.56
5D	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-$	54.42

以聚合物 5Ca 为例. 5Ca 在不同温度下变温广角 X-ray 衍射曲线如图 3 所示, 图 3 中曲线(a)是室温下粉末样品的衍射图, 曲线(b)和(c)分别为进入液晶态后于 60°C 和 75°C 测得衍射图, 曲线(d)是进入各向同性态后于 100°C 的衍射图. 曲线(b)和(c)衍射峰对应的 $2\theta(^{\circ})$ 、相关尺寸 $d(\text{\AA})$ 分别为 3.23、27.37 和 3.11、28.36. 曲线(b)在 $2\theta = 3.23^{\circ}$ 对应于分子排列的层厚为 27.37nm, 计算所得分子采取完全伸直链构象长度 $L = 49.56\text{nm}$ (见表 3), 大于分子排列的层厚, 所以分子在层内是倾斜排列的, 按公式 $\alpha = \cos^{-1}(d/L)$, 计算出层法线的倾角在 60°C 时为 56.5° . 同理, 曲线(c)在 75°C 时倾斜角为 55.1° . 由此可见: 均超出一般近晶 A(S_A)相可能的 $10 \sim 20^{\circ}$ 倾角范围, 所以, 从 X-ray 衍射图, 可以判断 5Ca 属于 Sc; 倾斜角随温度的升高而减小, 这是液晶分子具有 Sc 相的有力证明^[3], 因为 S_A 相, 在小角区域衍射峰不随温度的升降而改变^[4]. 通过变温 X-射线衍射实验证明聚合物 5 为 Sc 相.

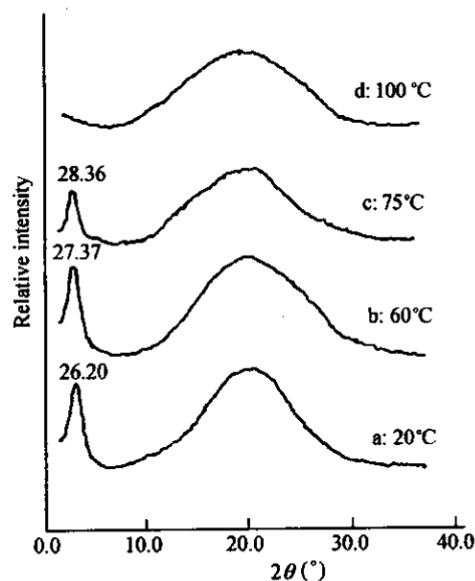


Fig. 3 Temperature-variable X-ray diffractions for polymer 5Ca at a: 20°C ; b: 60°C ; c: 75°C ; d: 100°C

REFERENCES

- 1 Berg S, Krone V, Ringsdorf H. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1986, 7: 381~388
- 2 Li Zifa(李自法), Zhou Qifeng(周其凤), Zhang Ziyong(张子勇), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1991, (1): 91~97
- 3 Tian Yanqing(田颜清), Ling Feng(林 凤), Zhao Yingying(赵英英). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), 1995, 12(4): 90~92
- 4 Sun Zhengmin(孙政民), Li Guozhen(李国镇), Dong Chuchuan(董除川). *Journal of East China Institute of Chemical Technology*(华东化工学院学报), 1989, 15(6): 795~802

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SEMETIC C PHASE LIQUID CRYSTAL POLYMERS WITH MESOGENIC LATERALLY FIXED ONTO THE MAIN CHAIN

LI Zifa, ZHANG Zheng, NING Chaofeng, ZHENG Shijun, ZHANG Shuyuan

(*Department Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

ZHOU Qifeng, XIE Ren, ZHANG Dong

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

Abstract A new series of smectic C phase liquid crystal polymers with mesogens laterally fixed onto the main chain was synthesized via low temperature solution polycondensation from 2, 5-bis(p-alkoxy benzoyloxy)-hydroquinone and aliphatic diol chloride with different structure. The low molecular weight compounds were analyzed by elemental analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$ and MS. The polymers were characterized by GPC, DSC, TG, WAXD and polarizing microscope with heating stage. It was found that all the polymers went to liquid crystal phase when heated to their T_m . The Schlieren texture or focal-conic texture can be observed. Temperature-variable X-ray diffraction realized that they are smectic c phase. Both T_m and T_i of all the polymers decreased with the increase of the end alkoxy group length and the flexible spacer unit in the polymers gets longer, the temperature range of the liquid crystal phase of the polymers becomes narrow.

Key words Smectic C phase, Liquid crystal polymer, Synthesis and characterization