

一系列含 T-型二维液晶基元的液晶高分子配体的合成*

张淑媛 邓 刚 李自法 郑世军

(郑州大学化学化工学院 郑州 450052)

周其凤**

(北京大学化学学院高分子科学与工程系 北京 100871)

摘 要 以 4,4'-(α, ω -亚烷基二酰氧)二苯甲酰氯和 2,4-二羟基-4'-烷氧基偶氮苯为单体,通过溶液聚合,合成了一系列新的含 T-型二维液晶基元的液晶高分子配体.单体的结构通过元素分析、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 等方法确证.高分子配体通过 GPC、DSC、TG、WAXD 和偏光显微镜等方法测试表征,发现所有的高分子配体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向列型的丝状织构和纹影织构.它们的熔点(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呈规律性变化.特别值得一提的是,发现末端不含取代基的高分子配体也能产生液晶态,这对该类高分子液晶态生成的机制与液晶态的织构提供了一个新的研究课题^[1].

关键词 T-型二维液晶基元,液晶高分子配体,合成与表征

设计并合成新型结构的液晶高分子,已成为近年来高分子液晶中一个非常有趣的课题.将具有二维结构的液晶基元引入高分子链合成含二维液晶基元的液晶高分子是一个新的研究方向^[1],这方面的研究工作已有文献报道^[2~7],但对于含有配位原子的二维液晶基元的液晶高分子配体的研究甚少^[8~10].作者设计并合成的含 T-型二维液晶基元的液晶高分子配体,一是分子中含有配位原子可与金属钬、汞等生成高分子液晶配合物,二是具有类似棒状液晶高分子的伸展链形态且分子间的相互作用可望得到加强.有关这方面的研究工作将另文报道.因此研究这类液晶高分子配体对进一步了解液晶高分子结构与性能之间的关系及金属离子引入配体对液晶性能的影响都是有意义的.

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.

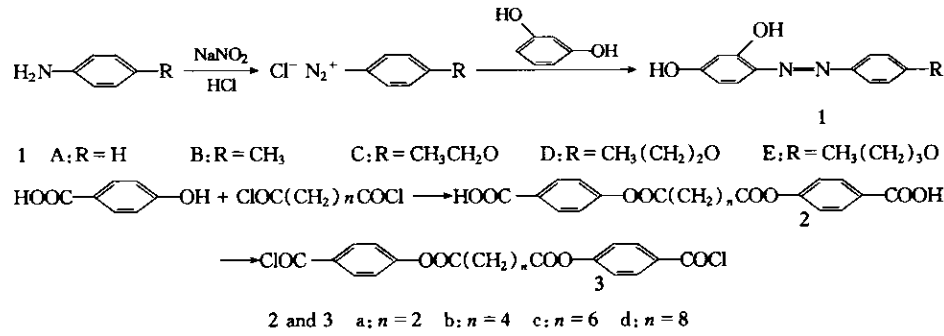
1.1.2 仪器 熔点测定采用上海物理光学仪器厂 WRS-1 型数字熔点仪,升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$;元素分析采用 MOD 1106 型元素分析仪; $^1\text{H-NMR}$ 测试采用 AC-80 型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂,内标 TMS;IR 测试采用 SHIMADZU IR-435 型仪, KBr 压片;MS 测试采用 VG-ZAB-HS 质谱仪, EI 源;DSC 测试采用 SHIMADZU DSC-50 型差示扫描量热仪,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;TG 测试采用 RIGAKU TGDTA-DSC 热分析仪,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛;WAXD 测试采用 RIGAKU D/MAX-3B X-射线衍射仪, Cu 靶,工作电压 35kV,

* 1998-02-04 收稿, 1998-10-09 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29374174); ** 通讯联系人

工作电流 30mA,扫描速率 5°/min,扫描范围 5~35°;GPC 测试采用 Waters 201 型仪,PS 为标样;液晶态织构用 Leitz 公司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 在 500mL 烧杯中,加入 0.1mol 对烷氧基苯胺,30mL 浓 HCl,温度控制在 0℃ 左右,搅拌下滴加 6.97g(0.101mol)NaNO₂ 和 75mL 的水溶液,滴加过程中反应温度控制在 0℃ 以下,溶液 pH 值保持在 3 以下,在接近滴完时,淀粉碘化钾试纸变蓝后,再酌加少许尿素破坏过量的 NaNO₂.

在 500mL 烧杯中,加 NaOH 12.0g(0.3mol)溶于 100mL 水中,再加入间苯二酚 11.0g (0.1mol),待溶解完后用稀 HCL 调 pH=10 左右,温度控制在 0℃ 左右,然后滴加重氮盐溶液,滴加过程中,用饱和 Na₂CO₃ 溶液调节使 pH 保持在 10 左右,滴加完后继续搅拌 30min,用稀 HCl 中和于 pH=6. 抽滤,水洗至中性,得红棕色固体,用甲醇重结晶,化合物 1 的表征列于表 1.

1.2.2 化合物 2 的合成 参照文献[4]的方法进行,化合物 2 的表征列于表 2.

1.2.3 化合物 3 的合成 参照文献[4]的方法进行,化合物 3 的表征列于表 3.

Table 1 Characterization data of the compound 1

Compounds	1A	1B	1C	1D	1E
Yield(%)	82	84	83	86	80
Melting point(C)	168.5~168.7	153.3~153.5	167.3~167.5	140.1~140.6	121.2~121.7
Elementary analysis(%)					
C(calc.)	67.76(67.28)	63.73(63.93)	65.11(65.11)	66.29(66.16)	66.76(67.12)
H(calc.)	4.75(4.70)	5.05(4.95)	5.45(5.46)	5.94(5.92)	6.53(6.34)
N(calc.)	13.10(13.08)	11.50(11.47)	10.73(10.85)	10.23(10.29)	9.72(9.78)
IR(KBr, cm ⁻¹)	3400(OH)	3400(OH)2830 (OCH ₃)	3370(OH)	3370(OH)	3400(OH)
	1595, 1580, 1500	1600, 1580, 1500	1600, 1580, 1500	1600, 1580, 1500	1600, 1580, 1500
	(Aromatic ring	(Aromatic ring	(Aromatic ring	(Aromatic ring	(Aromatic ring

续表 1

	framework)	framework)	framework)	framework)	framework)
	1455(N=N)	1440(N=N)	1460(N=N)	1470(N=N)	1470(N=N)
	1230(C—O—Ar)	1240(C—O—Ar)	1250(C—O—Ar)	1240(C—O—Ar)	1242(C—O—Ar)
	823(1, 2, 4-Ar)	822(1, 2, 4-Ar)	820(1, 2, 4-Ar)	824(1, 2, 4-Ar)	828(1, 2, 4-Ar)
¹ H-NMR (δ CDCl ₃)	6.41~7.86(8H, <i>m</i> , ArH)	3.88(3H, <i>s</i> , CH ₃ O)	1.36~1.54(3H, <i>t</i> , CH ₃)	0.97~1.18(3H, <i>t</i> , CH ₃)	0.87~1.07(3H, <i>t</i> , CH ₃)
	3.6, 13.5, (2H, <i>b</i> , OH)	6.45~7.83(7H, <i>m</i> , ArH)	3.98~4.24(2H, <i>q</i> , OCH ₂)	1.47~1.88(2H, <i>m</i> , —CH ₂)	1.37~1.86(2H, <i>m</i> , —CH ₂ C)
		4.1, 13.7(2H, <i>b</i> , OH)	6.43~7.84(7H, <i>m</i> , ArH)	3.96~4.14(2H, <i>t</i> , OCH ₂)	3.95~4.10(2H, <i>t</i> , OCH ₂)
			2.8, 13.54(2H, <i>b</i> , OH)	6.44~7.81(7H, <i>m</i> , ArH)	6.46~7.80(7H, <i>m</i> , ArH)
				3.4, 13.8(2H, <i>b</i> , OH)	4.48, 13.89(2H, <i>b</i> , OH)
MS(<i>m/e</i>)					
<i>m</i> ⁺ (%)	215(18)	244(27)	258(37)	272(100)	286(28)
base	154(100)	154(100)	137(100)	272(100)	154(100)

Table 2 Characterization data of the compound 2

Compounds	2a	2b	2c	2d
Yield(%)	84.2	83.7	82.7	81.7
Melting point(°C)	280.7~281.3	268.7~269.1	255.8~256.7	246.7~247.4
Clearing point(°C)	>300*	>300*	>300*	>300*
Elementary analysis(%)	60.12(60.34)	62.09(62.18)	63.37(63.76)	65.02(65.15)
C(calc.)	3.97(3.94)	4.81(4.70)	5.27(5.25)	5.78(5.92)
H(calc.)				
	3300~2400(COOH)	3300~2400(COOH)	3300~2400(COOH)	3300~2400(COOH)
	1687, 1756(C=O)	1686, 1757(C=O)	1687, 1757(C=O)	1687, 1756(C=O)
IR(KBr, cm ⁻¹)	1604, 1508(aromatic ring framework)	1603, 1509(aromatic ring framework)	1604, 1508(aromatic ring framework)	1604, 1509(aromatic ring framework)
	1205(C—O—C)	1205(C—O—C)	1205(C—O—C)	1204(C—O—C)
	865(1, 4-Ar)	864(1, 4-Ar)	865(1, 4-Ar)	866(1, 4-Ar)
	3.03(4H, <i>s</i> , —COCH ₂)	1.54~1.78(4H, <i>m</i> , (CH ₂) ₂)	1.50~1.69(8H, <i>m</i> , (CH ₂) ₄)	1.36~1.66(12H, <i>m</i> , (CH ₂) ₆)
H-NMR(δ , DMSO- <i>d</i> ₆)	7.22~8.08(8H, <i>m</i> , Ar-H)	2.47~2.71(4H, <i>t</i> , COCH ₂)	2.47~2.73(4H, <i>t</i> , COCH ₂)	2.53~2.70(4H, <i>t</i> , COCH ₂)
		7.22~8.06(8H, <i>m</i> , Ar-H)	7.21~8.06(8H, <i>m</i> , Ar-H)	7.20~8.06(8H, <i>m</i> , Ar-H)

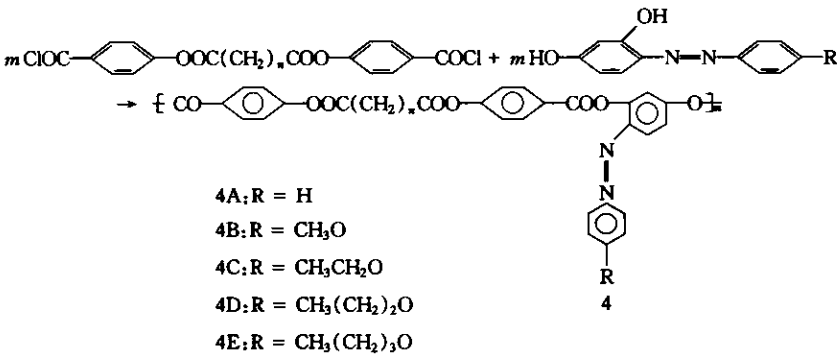
* with decomposition

Table 3 Characterization data of the compound 3

Compounds	3a	3b	3c	3d
Yield(%)	87.5	86.4	88.0	85.4
Melting point(℃)	152.0~153.7	113.0~114.6	113.5~114.6	95.6~96.1
Elementary analysis(%)				
C(calc.)	54.53(54.71)	56.59(56.76)	58.41(58.55)	60.25(60.14)
H(calc.)	2.91(3.06)	3.80(3.81)	4.37(4.47)	5.09(5.05)
Cl(calc.)	17.81(17.94)	16.71(16.75)	15.63(15.71)	14.65(14.79)
IR(KBr, cm ⁻¹)	1754, 1780(C=O)	1756, 1782(C=O)	1756, 1780(C=O)	1756, 1782(C=O)
	1599, 1497(aromatic ring framework)	1595, 1497(aromatic ring framework)	1597, 1498(aromatic ring framework)	1595, 1497(aromatic ring framework)
	1204(C—O—C)	1203(C—O—C)	1205(C—O—C)	1202(C—O—C)
	888(1,4-Ar)	882(1,4-Ar)	878(1,4-Ar)	877(1,4-Ar)
H-NMR(CDCl ₃ , δ)	3.04(4H, s, —COCH ₂ —)	1.60~1.90(4H, m, —(CH ₂) ₂)	1.50~1.90(8H, m, —(CH ₂) ₄ —)	1.42~1.75(12H, m, —(CH ₂) ₆ —)
	7.21~8.21(8H, m, Ar-H)	2.55~2.68(4H, t, —COCH ₂ —)	2.55~2.70(4H, t, —COCH ₂ —)	2.51~2.69(4H, t, —COCH ₂ —)
		7.20~8.21(8H, m, Ar-H)	7.19~8.20(8H, m, Ar-H)	7.19~8.20(8H, m, Ar-H)
MS(m/e)				
M ⁺ (%)	395.0(4)	423.0(5)	451.0(4)	479.0(4)
base	121(100.0)	121(100.0)	121(100.0)	121(100.0)

1.3 液晶高分子配体(简称配体)的合成

聚合反应及配体结构式如下式所示：



将二酚类单体和二酰氯单体按等摩尔(4mmol)取量,用 10~20mL 四氯乙烷将其分别溶解,向二酚类单体中加入 1mL PY,于 0℃ 下将二酰氯溶液慢慢滴加到二酚溶液中,室温搅拌反应四天,油浴 100℃ 反应二天,倒入 20 倍甲醇中沉淀,抽滤.用 THF/甲醇重结晶,抽滤,真空干燥,得黄色粉状固体.

2 结果与讨论

化合物 1、2 和 3 经元素分析、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 等方法测试, 结果与其化学结构一致. 化合物 2 熔融后进入液晶态, 呈现出明显的双折射, 300°C 以上仍观察不到清亮点, 继续升高温度伴有弱的分解现象发生. 其熔点随分子中亚甲基数目增加而逐渐降低. 在液晶态可观察到向列型的丝状织构. 图 1 为 2a 和 2d 的液晶态图像. 化合物 2 经 DSC 检测和偏光显微镜观察均具有热致液晶性, 化合物 2 的 DSC 曲线如图 2 所示. 化合物 1 和 3 无液晶性. 热台偏光显微镜观察的相转变温度与 DSC 测试的结果一致.

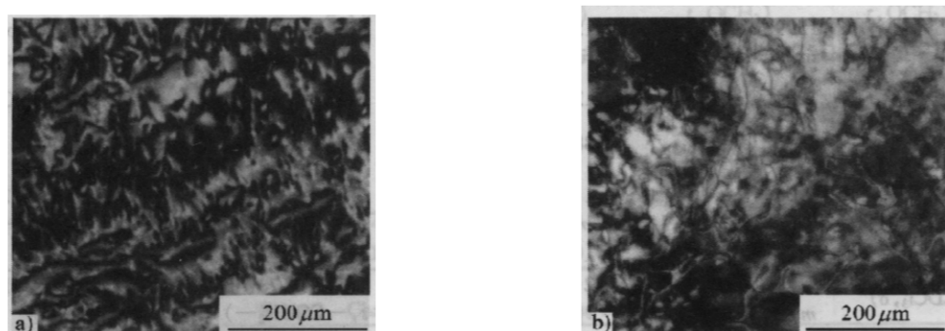


Fig. 1 Optical polarizing micrograph of 2a(a) and 2d(b)

a) nematic threaded texture, obtained at 290°C ; b) nematic threaded texture, obtained at 260°C

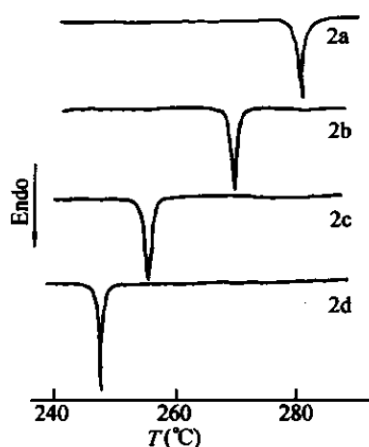


Fig. 2 DSC thermograms (first scan) of compound 2a~2d

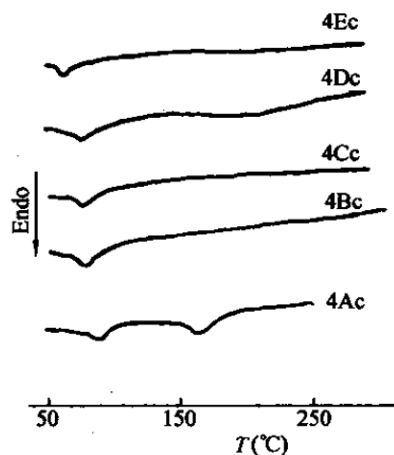


Fig. 3 DSC thermograms (first scan) of 4Ac~4Ec

配体在室温下溶于 THF, 由 DSC、TG 测定的热性能和由 GPC 测定得的分子量列于表 4. 由表 4 可见, 配体的分子量不高, 在 5700~6300 之间. 热分解温度在 300°C 以上, 当 $\text{R}=\text{H}$ 和 CH_3O 时, 配体的熔点高于同系列的其它配体, 对 n 相同的同系列配体, 随分子末端烷基增大, 熔点趋于降低. 柔性间隔段的长度对配体的熔点也有影响, 配体的熔点 $4\text{Ba}>$

4Bb>4Bc>4Bd, 其它三个系列也有类似的结果, 由此可见, 随配体中柔性间隔段长度的增加, 熔点降低。

配体经 DSC 检测和热台偏光显微镜观察均具有热致液晶性, 配体 4Ac~4Ec 的 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可见, 在加热过程中均出现由固态进入液晶态的熔融峰, 除 4Ac 和 4Ad 外, 在样品发生热分解前, 未观察到液晶态进入各向同性态的清亮点转变。

Table 4 Properties of the ligand

Ligand	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$	M_n	M_w	$T_d(^{\circ}\text{C})$
4Aa	101	>290*	5700	12000	313
4Ba	88	>300*	5800	13000	325
4Ca	92	>300*	5800	12000	322
4Da	83	>290*	5600	12000	324
4Ea	76	>290*	5700	12000	323
4Ab	92	>290*	5800	12000	310
4Bb	84	>300*	5900	12000	323
4Cb	90	>300*	6100	13000	320
4Db	80	>290*	6000	13000	321
4Eb	72	>290*	6000	13000	318
4Ac	84	160	5900	12000	314
4Bc	78	>290*	6000	13000	320
4Cc	80	>300*	6000	13000	323
4Dc	74	>290*	6100	13000	320
4Ec	66	>290*	6200	13000	320
4Ad	72	152	6000	13000	305
4Bd	64	>290*	6100	13000	312
4Cd	70	>300*	6100	14000	320
4Dd	66	>300*	6300	15000	320
4Ed	60	>290*	6000	13000	317

T_m : Melting point; T_i : Clearing point; T_d : Temperature of decomposition (5% weight loss in N_2);

* with decomposition

热台偏光显微镜观察和 DSC 测定结果是一致的。室温下粉末样品的双折射较弱, 表明该系列配体有一定的结晶性, 将样品加热至熔点时, 样品熔融后进入液晶态, 在液晶态可以观察到清晰的丝状或纹影结构, 表明它们为向列型液晶高分子配体。图 4 为配体 4Aa 和 4Dd 的液晶态结构图像。

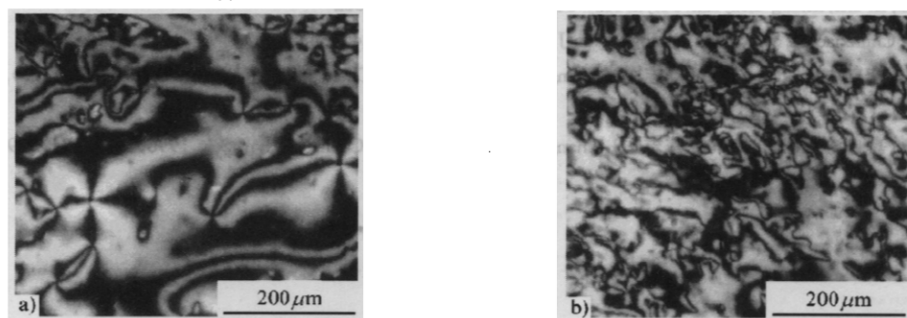


Fig. 4 Optical polarizing micrograph of 4Aa(a) and 4Dd(b)
a) Typical nematic schlieren texture, obtained at 185°C;
b) Typical nematic threaded texture, obtained at 129°C

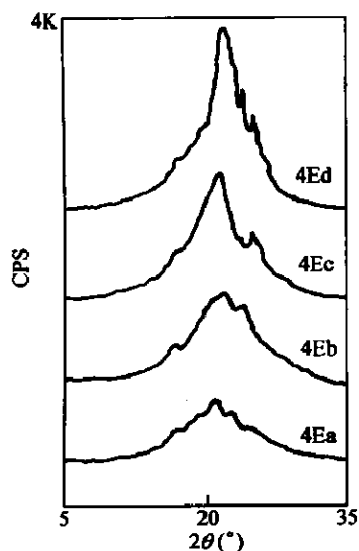


Fig. 5 WAXD of powder samples of 4Ea-4Ed, measured at room temperature

观察中发现,除 4Ac 和 4Ad 外,其它样品从熔融直至有弱的分解现象发生时,液晶态织构都没有变化,表明它们只有一种液晶态;不同样品进入液晶态后的粘度不同,样品随分子中末端烷氧基增大和柔性间隔段长度增加,流动性变好,这反映出分子中末端基的大小和柔性链段长度对液晶高分子配体运动难易程度的影响。

配体的 WAXD 研究表明,取代基大小和柔性间隔段长短对配体的结晶性均有影响,图 5 为不同柔性链段的粉末样品的 WAXD 图,在 $2\theta = 15 \sim 25^\circ$,可观察到强弱不同的衍射峰,其中 4Ed 结晶性较好,4Ea 结晶较差,其余样品次之。由此可见,随配体中柔性链段长度的增大,配体的结晶性增强。

将 4Ea~4Ed 样品加热至液晶态,恒温 10min,用冰盐水淬火,其 WAXD 图在 $2\theta = 20^\circ$ 附近均有一个弥散峰,符合一般冻结向列型液晶态特性,峰的强弱与相应的粉末样品的 WAXD 曲线一致。

REFERENCES

- 1 Zhou Qifeng(周其凤). Polymer Bulletin(高分子通报), 1991, (3):160~161
- 2 Berg S, Krone V, Ringseofr H. Makromol Chem, Rapid Commun, 1986, (7):381~388
- 3 Zhou Qifeng(周其凤), Li Zifa(李自法), Zhang Ziyong(张子勇). Macromolecules, 1989, 22(9):3821~3823
- 4 LI Zifa(李自法), Zhou Qifeng(周其凤), Zhang Ziyong(张子勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (1):51~59
- 5 Li Zifa(李自法), Zhou Qifeng(周其凤), Zhang Ziyong(张子勇), Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (6):694~702
- 6 Li Zifa, Zheng Shijun, Zhang Shuyuan. Chin J Polym Sci, 1997, 15(1):65~73
- 7 Li Zifa, Li Lei, Zhang Shuyuan. Polym Adv Technol. 1997, 8:674~682
- 8 Zhang Chunxiao, Li Zifa, Zhou Qifeng. Chin J Polym Sci, 1993, 11(4):348~353
- 9 Li Zifa(李自法), Chen Zhijun(陈志军), Zhang Shuyuan(张淑媛). Chem J Chin Univ(高等学校化学学报), 1994, 15(11):1723~1726
- 10 Li Zifa(李自法), Chen Zhijun(陈志军), Zhang Shuyuan(张淑媛). Chem J Polym Sci, 1996, 14(1):71~79

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A SERIES OF THE LIGANDS OF LIQUID CRYSTAL POLYMERS WITH T-SHAPED TWO-DIMENSIONAL MESOGENIC UNITS

ZHANG Shuyuan, DENG Gang, LI Zifa, ZHENG Shijun

(College of Chemistry and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHOU Qifeng

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

Abstract A new series of the ligands of liquid crystal polymers with T-shaped two-dimensional mesogens was synthesized by solution condensation polymerization by using 4,4'-(α,ω -alkylenedioxy)-dibenzol dichlorids with 2,4-dihydroxy-4'-alkoxyl azobenzene as the monomers. The low molecular weight compounds were analyzed by elementary analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$ and MS. The ligands were characterized by GPC, DSC, TG, WAXD and polarizing microscopy with a heating stage. It was found that all the ligand of polymers went to liquid crystal phase when heated to their T_m , the threaded texture and schlieren texture can be observed. Both T_m and T_i of all the ligands change regularly with the increase of the end alkoxy group length and when the flexible spacer unit in the ligand gets longer. It is worth specially being noted that some of the ligands having no end substituent groups were also found to show liquid crystal behaviors, which would be a new subject for further research on the formation mechanism and the texture of such kind of the ligands.

Key words T-shaped two-dimensional mesogens, Ligand of liquid crystal polymers, Synthesis and characterization