

·研究简报·

含聚乙二醇柔性间隔段的主链型液晶聚酯的合成*

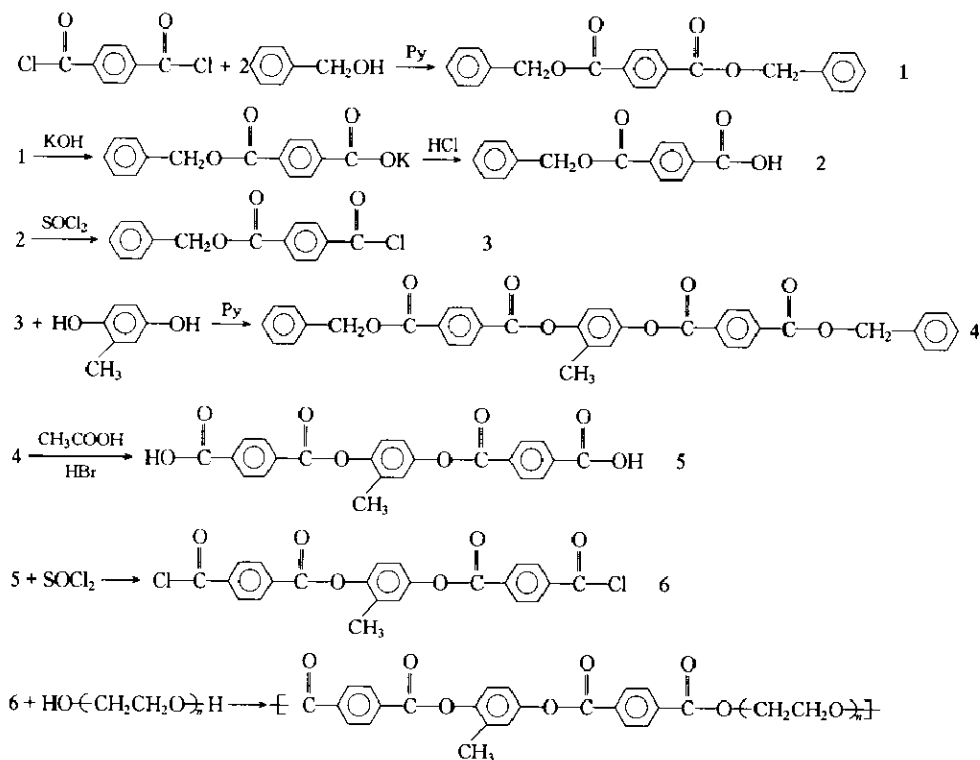
谭赤兵 张树范** 徐 懋

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

关键词 主链液晶聚酯, 聚乙二醇, 溶液缩聚

分子结构与液晶行为间的关系是液晶性高分子物理问题研究的核心, 通常的液晶性高分子中除液晶性基元外还引入一些相对来说很柔顺的链段, 称作柔性间隔段. 这是因为人们认识到高分子的液晶行为不只决定于液晶性基元的结构, 也受到这些基元间以及基元和间隔段间相互作用的影响. 这种影响的重要性在近年一些研究中得到了更好的反映^[1,2]. 为了深入认识这种相互作用的影响, 有必要去研究设计和合成不同结构与组成的液晶性高分子. 本文报道的是一系列以聚乙二醇为柔性间隔段与由三个苯环通过酯基相连而成的液晶性基元组成的主链型高分子的合成.

单体和聚合物的合成路线如下:



$n = 1, 2, 3, 4, 8, 13, 22$

* 1998-07-11 收稿, 1998-10-22 修稿; ** 通讯联系人

1 二酰氯单体的制备

化合物(1)至(4)的合成方法参照文献[3~5].

1.1 化合物(5) 将 18.5 化合物(4)溶于 200mL 三氟醋酸中,加入 14mL 50% HBr/冰醋酸溶液和 10mL 冰醋酸,室温下反应三天后,将反应物倒入丙酮中沉淀,过滤、用丙酮、水洗涤数次,真空干燥.产率 96%.元素分析:C, 65.72%;H, 3.91%(计算值:C, 65.71%;H, 3.81%).IR(KBr): 1735, 1690 cm^{-1} (—C=O 特征峰). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$): $\delta = 8.29 \sim 8.15$ (m; 8H, —C₆H₄—), $\delta = 7.5 \sim 7.2$ (m; 3H, —C₆H₃<), $\delta = 2.22$ (d; 3H, —CH₃).

1.2 化合物(6) 14g 化合物(5)中加入 160mL SOCl_2 , 加数滴 DMF, 100~120℃ 下回流反应 4h, 除去未反应的 SOCl_2 . 冷却过夜, 过滤产物. 用甲苯洗数次, 50℃ 真空干燥. 产率 85%, 熔点 235℃. 元素分析:C, 60.37%;H, 2.94%;Cl, 15.49%(计算值:C, 60.39%;H, 3.06%;Cl, 15.54%).

2 聚乙二醇的处理

乙二醇、二甘醇、三甘醇和四甘醇和聚乙二醇(PEG400)均经减压蒸馏纯化. PEG600 和 PEG1000 以甲醇为溶剂, 通过色谱柱分离后, 经冷冻分离纯化.

3 聚合反应

将 4.4mmol 化合物(6)加热溶于 40mL 1, 1, 2, 2-四氯乙烷中, 搅拌下滴加含有等克分子比的聚乙二醇的 TCE 溶液 20mL, 氮气下于 40~60℃ 搅拌反应 3 天. 反应液倒入甲醇中, 聚合物沉淀, 过滤产物, 用 5% 的 NaHCO_3 水溶液洗涤, 过滤, 用水、甲醇分别洗涤, 真空干燥.

4 表征方法

中间体和单体的熔点用 Mettler FP51 型熔点仪测定.

$^1\text{H-NMR}$ 测试在 Varian 200 MHz 型核磁共振波谱仪上进行.

用 Nicolet 750 型红外光谱仪测定化合物的红外光谱.

分级处理后的 PEG 绝对分子量采用 VPO 方法在 25℃ 下测定, 溶剂为丙酮.

用 Perkin-Elmer DSC-4 型差示扫描量热仪在氮气下测量试样的转变温度, 升降温速率为 20℃/min.

用 Rigaku D/Max-3B 型 X-射线衍射仪测定聚合物的 X-射线衍射图(Cu 靶, $2\theta = 1.5^\circ \sim 40^\circ$).

用 Olympus BHSP 型偏光显微镜与 Mettler FP-5 热台联结观察了聚合物的液晶结构.

聚合物的特性粘数是以 1, 1, 2, 2-四氯乙烷为溶剂, 于 25℃ 下用乌氏粘度计测定.

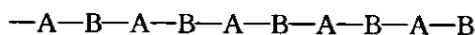
由二酰氯单体(6)与聚乙二醇溶液缩聚所得的七个聚合物, 外观均为粉末状或块状固体, 除聚合物 MP1 微溶于氯仿外, 其它皆易溶于氯仿和四氯乙烷. 合成的各聚合物的化学结构及其组成用红外光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 测定来确定. 将各种氢原子化学位移对应的峰进行归一化处理, 分别计算液晶基元和柔性链段各占聚合物的重量和摩尔百分比, 其结果与以四氯乙烷为溶剂测定的聚合物特性粘数值列于表 1.

Table 1 Synthesis yield and properties of a series of polyester

Polymer	n	Yield (%)	Content of PEG		[η] ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)
			in wt%	in mol%	
MP1	1	56	9.9	47	0.15
MP2	2	62	18	48	0.18
MP3	3	60	24.7	46	0.18
MP4	4	65	31.2	47	0.23
MP8	8	63	46.3	47	0.22
MP13	13	57	56.4	47	0.27
MP22	22	48	68.7	47	0.27

本文采用的单体合成路线与以亚甲基为柔性间隔链段的液晶共聚酯的合成路线^[6]相似,与 Gaali^[7]合成的以聚二元醇为柔性间隔段,以氯代甲苯为基础的液晶共聚酯相比液晶相变温度降低。

表 1 列出的 PEO 柔性链段占聚合物的摩尔百分比接近 50%,得以证明所合成的聚合物与设计一致.如果以 A 和 B 分别代表液晶基元和 PEG 链段,那么 A 和 B 基本上是按照 1:1 的比例交替排列,如下所示:



聚合物的相变行为以 DSC 和偏光显微镜(POM)进行了表征,四个聚合物 MP2、MP3、MP4 和 MP8 具有明显的液晶性,其它三个聚合物液晶性不明显或没有液晶性。

DSC 测定的上述四个聚合物的相转变温度的结果见表 2,结果表明随着柔性链段长度的增加,熔点和清亮点等转变温度均下降,偏光显微镜观察的结果与其一致.如果我们将每个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 看成相当于三个 $-\text{CH}_2-$ 线性组合,与以 $-\text{CH}_2-$ 为柔性链段的聚合物^[6]相比,以聚乙二醇为柔性段的聚合物转变温度相应要低,这可能是由于 $-\text{O}-$ 键的影响。

Table 2 Phase transition temperatures($^{\circ}\text{C}$) of the polymers

Polymer	n	Result of DSC			Observed by POM		
		T_m	T_{sc}	T_{is}	T_m	T_{sc}	T_{is}
MP2	2	89	232.5	246.8	92	225	252
MP3	3	77	133.5	165.6	80	135	176
MP4	4	62.0	—	134.9	69.5	—	138
MP8	8	56.5	—	105.4	55	—	113

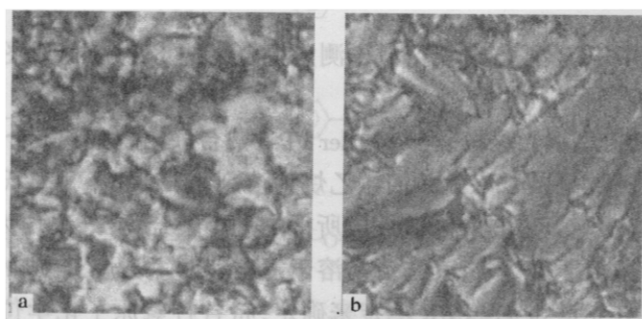


Fig. 1 Polarizing micrographs of MP2 taken at (magnification:340X)

(a)230 $^{\circ}\text{C}$ in cooling and (b) 160 $^{\circ}\text{C}$ in coolin

POM 结果表明,升温过程中聚合物 MP2 熔融后首先进入近晶 A 相,然后是向列相,最后液晶相消失.降温时各向同性熔体液晶化,并呈现出向列型液晶典型的丝状结构,继续降温,丝状结构消失,扇状焦锥织构生成,为近晶 A,如图 1.图 2 为 MP2 的广角 X 光衍射图谱,原始样品具有多个尖锐衍射峰,表明结晶完善;240℃ 恒温处理 20min 并淬火的样品仅在 2θ 为 20° 附近相当于 $d=0.43\text{nm}$ 处有一弥散峰;而当 170°C 处理后的样品除在 2θ 为 20° ($d=0.43\text{nm}$) 处出现一个弥散衍射峰外,还在 2θ 为 3.5° 处有一尖锐的衍射峰,相当于 $d=2.6\text{nm}$ 处,其值大约与刚性液晶基元的长度(估计为

2.3nm)基本一致,表明此时液晶基元为层状排列,液晶基元与层面垂直,该结果进一步表明样品 MP2 在熔融后先后进入近晶 A 和向列型两个液晶相区.聚合物 MP3 具有类似同样的两个液晶区;聚合物 MP4 和 MP8 在熔融后只有一个液晶相,皆显示向列型液晶态.

有关这类主链高分子液晶性能的深入研究,以及液晶基元间的相互作用对其液晶行为的影响,工作尚在进行中,相关研究结果将陆续报道.

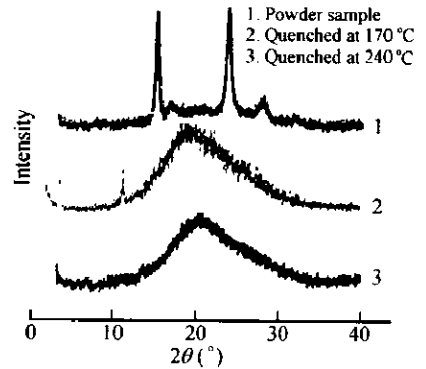


Fig. 2 WAXD results of MP2

REFERENCES

- 1 Xu Guozhong, Wu Wei, Shen Deyan, Hou Jianan, Zhang Shufan, Xu Mao, Zhou Qifeng. *Polymer*, 1993, 34:1818~1822
- 2 Xu Guozhong, Hou Jianan, Zhu Shannon, Yang Xiaozhen, Xu Mao, Zhou Qifeng. *Polymer*, 1994, 35:5441~5446
- 3 Hasslin H W, Droscher M, Wegner G. *Makromol Chem*, 1980, 181:301~323
- 4 Zahn V H, Seidel B. *Makromolecular Chemie*, 1959, 29:70~92
- 5 Ober C, Lenz R W, Chiellini E. *Macromolecules*, 1983, 16:1034~1036
- 6 Zhou Q F, Lenz R W. *J of Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1983, 21:3313~3320
- 7 Galli G, Chiellini E, Ober C K, Lenz R W. *Macromol, Chem*, 1982, 183:2693~2708

SYNTHESIS OF MAIN-CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYESTERS CONTAINING FLEXIBLE SPACER OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

TAN Chibing, ZHANG Shufan, XU Mao

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract A series of polyesters based on triad aromatic ester mesogenic unit but different length of poly(ethylene oxide) flexible spacers in the main chain was prepared by solution polycondensation and its chemical structure and mesogenic behavior were examined. The intermediates of each step and assynthesized polymers and monomers containing mesogenic unit were characterized by elementary analysis, IR, $^1\text{H-NMR}$ and melting point measurement.

Key words Main-chain liquid crystalline polyester, Poly(ethylene oxide), Solution polycondensation