

含芪生色团聚醚的合成与热致液晶行为*

梁旭霞¹ 张灵志¹ 王 坚¹ 蔡志岗² 梁兆熙^{1**}

(¹ 中山大学高分子研究所 广州 510275)

(² 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室 广州 510275)

摘 要 β -氯乙基缩水甘油醚(GCE)和 GCE/羟丁基乙烯基醚(HBVE)分别通过阳离子聚合、光引发共聚合, 获得两种聚醚, 然后再分别与 4-硝基-4'-羟基芪(NHS)反应, 制备了两种侧链含芪生色团的液晶聚合物(PSEG, PSV). 用 FTIR、¹H-NMR 和 EA 对其化学结构及生色团含量进行了表征, 以 POM、DSC、TGA 和 WAXD 对聚合物介晶相转变温度、织构、热稳定性及相行为进行了研究. 结果表明, 这类聚合物属向列型热致双向性液晶, 液晶相转变温度较低、范围较宽; 聚合物热稳定性较好, 开始分解温度在 300℃ 以上.

关键词 芪基生色团, 聚醚, 聚合物液晶, 向列型热致液晶

含芪生色团的聚合物在光记录及二阶非线性光学(NLO)领域中已有广泛研究^[1~3], 其特殊的分子结构使其具有快速的响应时间和大的二阶分子极化率. 而具有液晶特性的极化聚合物还能提高生色团的取向, 增强 NLO 效应^[1], 因此近年来国际上对该项研究的报道迅速增多^[4~6].

侧链型聚合物液晶的主链性质对体系性质影响较大, 当主链柔性较好时, 其热运动对侧链介晶基团的影响较小, 可以获得较为稳定的介晶相. 已报道的主要有聚(甲基)丙烯酸酯类、聚苯乙烯类、聚硅氧烷类、聚乙烯醇类及聚醚类等. 其中聚硅氧烷链由于柔性较大, 受到许多研究者的重视^[7]. 而聚醚类侧链液晶聚合物目前还较少报道^[8].

本文设计合成了两种侧链含芪生色团的聚醚, 以期获得具有较低转变温度、较宽液晶相温度范围及较快的光电响应时间的液晶聚合物.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

4-硝基-4'-羟基芪(NHS)的合成参照文献[9], 单体 β -氯乙基缩水甘油醚(GCE)的合成参照文献[10], 其化学结构由¹H-NMR、IR 和元素分析得以确定. 羟丁基乙烯基醚(HBVE): 美国 Aldrich 公司产品, 直接使用. 三氟化硼乙醚溶液(BF₃·Et₂O)是化学纯, 广州化学试剂厂, 直接使用. 光引发剂双[4(二苯基硫)苯基]硫·双六氟磷

酸盐(BDS·2PF₆)是德国 Degussa 公司产品, 商品名 Degacure KI 85 B, 直接使用. 溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 二氯乙烷, 分析纯, 精制干燥后使用. 乙醇、甲醇、丙酮、石油醚等常用试剂均为分析纯, 广州化学试剂厂产品, 直接使用.

1.2 测试

1.2.1 合成产物的结构表征 ¹H-NMR 用 JEOL FX90Q 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, 氘代氯仿, 氘代二甲亚砜为溶剂. 元素分析用 Perkin Elmer 240 型元素分析仪测定. FTIR 用 Nicolet 205 型红外光谱仪, KBr 压片法和硅片涂膜法测定.

1.2.2 聚合物分子量测定 Waters 208LC 型凝胶渗透色谱仪, 四氢呋喃为溶剂及流动相, 窄分布聚苯乙烯作标样, 使用 Showdex GPCA-803 柱.

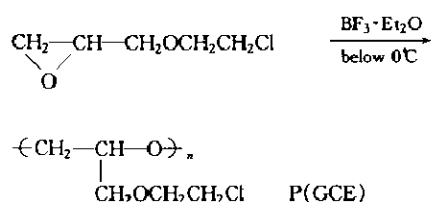
1.2.3 聚合物液晶性质测定 1) 液晶织构观察采用正交偏光显微镜(北京光电设备厂)观察液晶织态, 升降温速率 $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$. 选定液晶相某一温度恒温 10min 后, 冰水淬火, 再以 Olympus BH-2 型偏光显微镜(POM)观察并拍照, 放大倍数为 400. 2) DSC 分析是以差示扫描量热仪(Perkin Elmer DSC-2C)在 N₂ 气氛下进行, 升温速率 $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描范围 $-50 \sim 120^\circ\text{C}$, 每个样品均作升→降→升三次扫描测定. T_g 取起始拐点处两切线交点温度, T_i 取峰顶温度. 3) 热失重(TGA)测定使用 Shimadzu TA-501 热失重仪, N₂

* 1999-02-28 收稿, 2000-04-24 修稿; 广东省自然科学基金资助项目(基金号 980346, 980279); ** 通讯联系人

气氛,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。4) X 光衍射研究是用 X 射线衍射仪(WAXD, 北京大学 BD86)测定,管压 36kV,管流 20mA, $\text{CuK}\alpha$ 靶。制样方法:淬火样品压于刻蚀过的玻璃片中,加热至某一液晶态温度,保温 10min 至 1h 不等,冰水淬火;粉末样品于玛瑙研钵中研磨成粉状或片状压于刻蚀玻璃片中。

1.3 聚醚的合成

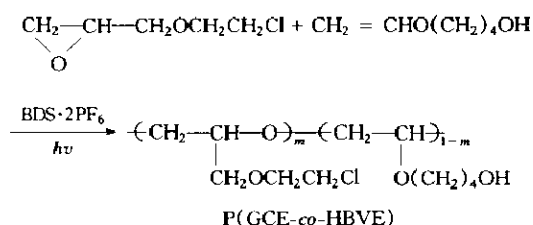
1.3.1 聚(β -氯乙基缩水甘油醚)(P(GCE))的合成 用 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 引发,聚合按下式进行。



在反应瓶中加入 25mL 二氯乙烷和 0.5mL $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$,冰浴下滴加入 25g β -氯乙基缩水甘油醚,搅拌 24h 后室温再搅拌 10h,水洗至中性后,蒸去溶剂,加丙酮溶解,用石油醚沉淀,重复一次,得淡黄色粘稠液 18g,转化率 72%。GPC $M_n = 1200$, $M_w = 1600$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 3.67(t , 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.3 ~ 4.0(m , 1H, $-\text{CHO}-$); 3.62(m , 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$)。FTIR (Film, cm^{-1}) 3460($-\text{OH}$); 2962 ~ 2758, 1457, 1431($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$); 1300, 750, 666($\text{C}-\text{Cl}$); 1120 ~ 1059($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。元素分析:计算值: ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$) C, 44.03; H, 6.59; 实验值: C, 43.96; H, 6.85。

1.3.2 β -氯乙基缩水甘油醚(GCE)-羟丁基乙烯基醚(HBVE)共聚物 P(GCE-co-HBVE)的合成

用硫鎓盐 $\text{BDS} \cdot 2\text{PF}_6$ 光引发共聚合,合成按下式进行。



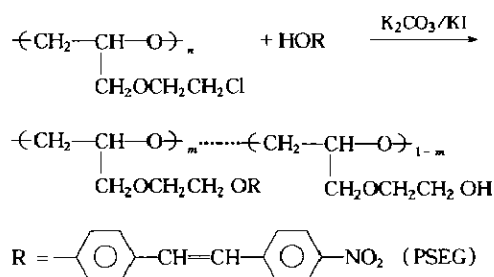
经 $^1\text{H-NMR}$ 及元素分析测定, $m = 0.950$ 。

在石英反应器中加入 10g β -氯乙基缩水甘油醚, 2g 羟丁基乙烯基醚(HBVE), 4wt% $\text{BDS} \cdot 2\text{PF}_6$ (0.48g), 恒温 20°C , 用 125W 中压汞灯照射 4h (灯距 36cm, 光强 $0.14 \sim 0.15\text{mW}/\text{cm}^2$), 撤去光源后, 于常温静置 24h, 产物用丙酮溶解, 甲醇沉

淀,重复一次,在 50°C 下真空干燥 4h 得无色透明粘稠液 7.8g, 产率 65%。GPC $M_n = 1100$, $M_w = 1900$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) 3.75(t , 1.9H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.4 ~ 4.0(m , 1H, $-\text{CHO}-$); 3.62(m , 6H, $-\text{CH}_2\text{O}-$); 1.58 ~ 1.80(d , 0.25H, $-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}-$, $-\text{OH}$)。FTIR (Film, cm^{-1}) 3468($-\text{OH}$); 2912 ~ 2750, 1458, 1431($-\text{CH}_2$); 1300, 750, 665($\text{C}-\text{Cl}$); 1120 ~ 1057($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。元素分析: 计算值: ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$) $_{0.95}$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$) $_{0.05}$: C, 44.73; H, 6.75; 实验值: C, 44.63; H, 7.16。

1.4 聚醚接生色团的大分子取代反应

1.4.1 PSEG 的合成 大分子取代反应按下式进行。

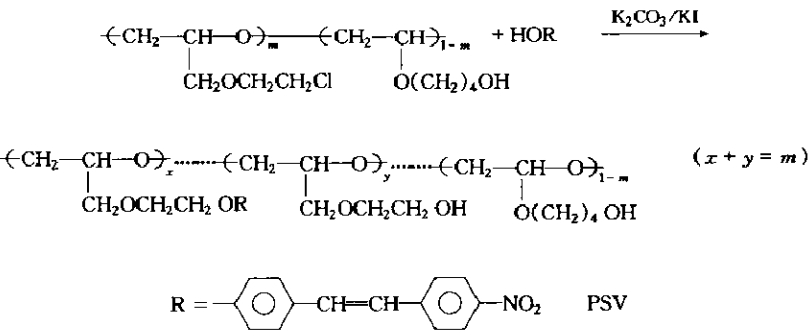


经 $^1\text{H-NMR}$ 及元素分析测定, $m = 0.943$ 。

在反应瓶中加入 1.50g (11.0mmol) 聚(β -氯乙基缩水甘油醚); 2.75g (11.4mmol) 4-硝基-4'-羟基芪(NHS), 0.5g KI, 2.0g 无水 K_2CO_3 及 25mL DMF, 在 130°C 下搅拌反应 24h, 反应物加水析出沉淀, 水洗至中性, 然后用 DMF 溶解, 再用乙醇沉淀, 抽滤, 不溶物用无水乙醇抽提约 10h, 至无染料溶出为止。在 50°C 下真空干燥 4h 得黄红色固体 3.2g, 产率 85.6%。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$, ppm) 7.9 ~ 8.3 (1.9H, nitrophenyl), 7.4 ~ 7.9 (3.6H, aromatic), 6.7 ~ 7.1 (1.9H, aromatic), 7.1 ~ 7.4 (1.9H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 3.2 ~ 4.4 (9H, $-\text{CH}-\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$)。FTIR (Film, cm^{-1}) 3550($-\text{OH}$); 1590, 1512($-\text{Ar}-$); 1512, 1341($-\text{NO}_2$); 1630($-\text{CH}=\text{CH}-$); 1110, 1061($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。元素分析: 计算值: ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_5$) $_{0.943}$ ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) $_{0.057}$ C, 66.53; H, 5.60; N, 4.02; 实验值: C, 66.47; H, 5.93; N, 4.01。

1.4.2 RSV 的合成 共聚物的大分子反应按下式进行。

经 $^1\text{H-NMR}$ 及元素分析测定, $x = 0.683$, $y = 0.267$ 。



PSV 聚合物参照 PSEG 方法合成与后处理. P (GCE-co-HBVE) 与 NHS 投料摩尔比为 11.0 : 11.2, 产物为黄红色固体, 产率 48.7%. ¹H-NMR (CDCl₃/DMSO-*d*₆, ppm) 7.9 ~ 8.3 (1.4H, nitrophenyl), 7.4 ~ 7.9 (2.7H, aromatic), 6.7 ~ 7.1 (1.4H, aromatic), 7.1 ~ 7.4 (1.4H, —CH=CH—), 3.2 ~ 4.4 (9.4H, —CH—O, —CH₂—O, —CH₂—OH). FTIR (Film, cm⁻¹) 3450 (—OH); 1590, 1512 (—Ar—); 1512, 1342 (—NO₂); 1630 (CH=CH); 1110, 1060 (C—O—C) 元素分析: 计算值: (C₁₉ H₁₉ NO₅)_{0.683} (C₅H₁₀ O₃)_{0.267} (C₆H₁₂O₂)_{0.05} C, 64.89; H, 6.01; N, 3.54; 实验值: C, 65.13; H, 6.16; N, 3.54.

2 结果与讨论

2.2 单体和聚合物的合成与表征

单体和聚合物的化学结构由¹H-NMR、FTIR 和元素分析的结果得以确证. 共聚物 P(GCE-co-HBVE) 的组成可由¹H-NMR 谱图 δ = 1.58 ~ 1.80 峰的积分强度(其对应于—C(CH₂)₂C—及—OH 氢)与 δ = 3.0 ~ 4.0 峰的积分强度(对应分子中其他氢)比值计算而得; PSEG、PSV 的组成可由¹H-NMR 谱图 δ = 6.7 ~ 8.3 峰的积分强度(对应于芳环氢)与 δ = 3.2 ~ 4.0 峰的积分强度(对应分子中—CH—O、—CH₂—O、—CH₂—OH 的氢)比值计算而得, 其结果与由元素分析计算的

结果相符. PSV 合成反应过程中未发现交联和环化现象, 这与 HBVE 共聚单元含量较低有关. 2.3 侧链聚醚液晶性质的研究 2.3.1 热致液晶行为 用 DSC、TGA、POM 研究了所合成的两种聚合物液晶的相转变温度、焓变、5wt% 热分解温度, 其结果见表 1. 从 DSC 谱图(图 1, 图 2)可见上述两种聚合物的 *T*_i 转变范围都相当宽, 可能是聚合物分子量多分散性引起的^[11]. 同时由 TGA 结果可知其热稳定性良好, 开始分解温度均在 300℃ 以上. 2.3.2 液晶相织构 在 POM 下观察, 两种含芪生色团的聚醚呈现向列相的纹影织构, 且均表现为双向性液晶. 经过升温至各向同性相后, 降温至室温时, 仍保持相应的液晶织构(图 3a, 3b). PSV 样品在受热过程中, 在 POM 下呈现典型的纹影织构, 此时对样品施加一定的剪切力, 在 POM 图象中出现一些垂直于剪切方向的相互平行的织态结构——条带织构(Banded texture)(图 3c). Windel^[12]在实验中观察到类似现象, 指出它不是在液晶态受剪切过程中产生的, 而是在受剪切停止后液晶分子的重排或松弛过程中形成的, 条带密度、有序性等受剪切力、剪切速度、剪切温度及样品处理条件等诸多因素的影响. 陈寿羲^[13]等证明了条带织构是液晶高分子特有的一种向列取向态.

Table 1 Thermotropic liquid crystalline properties of PSEG and PSV*

LCPs	Measured from DSC			Observed from POM (℃)	$T_g^5(℃)$
	Phase transition	$\Delta H_i(J/g)$	$\Delta T(℃)$		
	temperature(℃)				
PSEG	2H	g24N76i	1.52	Rt30N97i	308
	1C	g22N75i	-0.96	Rt30N95i	
PSV	2H	g20N64i	1.14	Rt30N80i	315
	1C	g21N61i	-0.96	Rt30N80i	

* 2H: The second heating scan; 1C: The first cooling scan; g: Glassy state; N: Nematic phase; i: Isotropic phase; Δ*H*_i: Enthalpy of transition between nematic phase and isotropic phase; Rt: Room temperature; *T*_d⁵: Temperature of decomposition at 5% mass loss in N₂

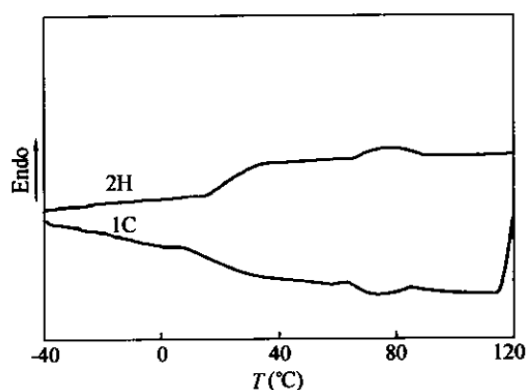


Fig. 1 DSC spectra of PSEG

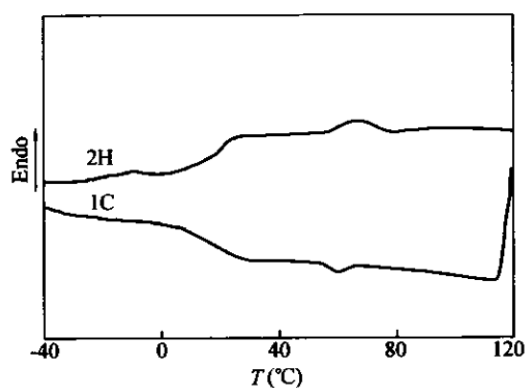


Fig. 2 DSC spectra of PSV

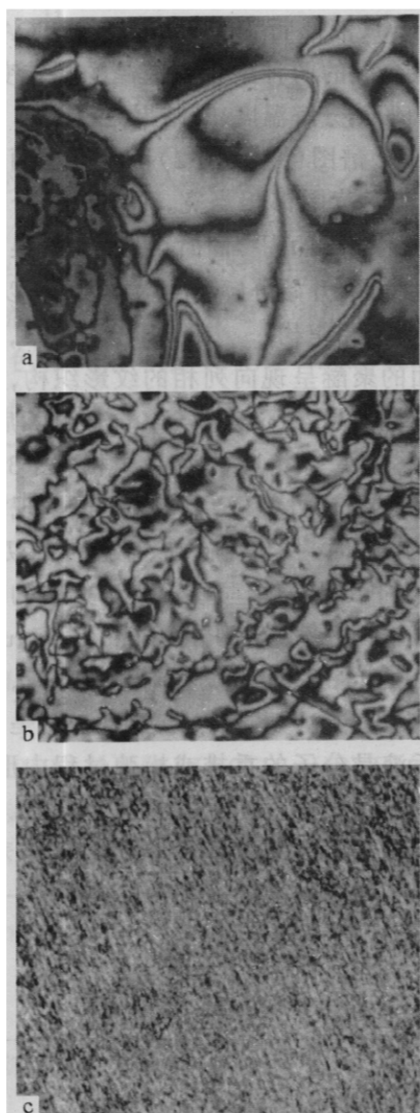


Fig. 3 Cross-polarized optical micrographs of PSEG and PSV (magnification 400×)

a) PSEG—Schilieren texture (102°C); b) PSV—Schilieren texture (84°C); c) PSV—Banded texture (84°C)

2.3.3 X 光衍射 (WAXD) 研究 PSEG 和 PSV 聚合物的 WAXD 谱图见图 4、5。PSEG、PSV 具有典型的向列相液晶的 WAXD 谱图,即在广角部分出现一弥散的包峰。根据 Bragg 方程 $d = \lambda / 2\sin\theta$,可计算出分子平均作用距离 d 值;根据 Scherrer 公式 $D_{hkl} = K\lambda / \beta_{hkl} \cdot \cos\theta$, (其中 $\lambda = 0.154056\text{nm}$, $K = 0.89$, β_{hkl} 为峰的半高宽,以弧度表示),可以求得分子短程有序作用范围。计算结果见表 2。其表明,分子短程有序作用范围与温度有明显关系,温度升高,作用范围增大。

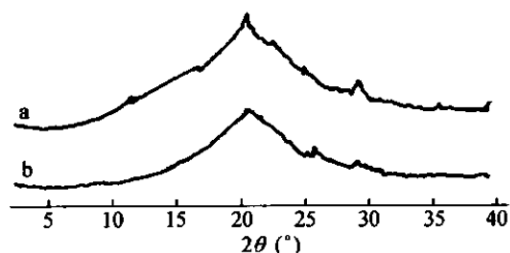


Fig. 4 WAXD spectra of PSEG

a) Powder at room temperature; b) 90°C, 60min

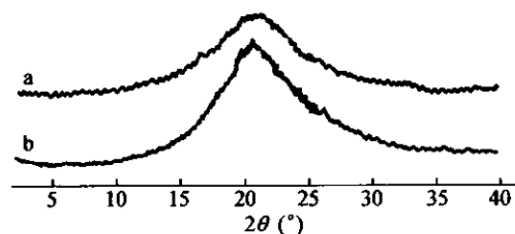


Fig. 5 WAXD spectra of PSV

a) Powder at room temperature; b) 70°C, 10min

Table 2 WAXD data of PSEG and PSV

Polyethers	Heat treatment condition	2θ(°)	d (nm)	β _{hkl}	D _{hkl} (nm)
PSEG	Room temperature	20.48	0.433	0.1178	1.183
	Quenched at 90℃	20.94	0.424	0.1052	1.326
PSV	Room temperature	20.83	0.426	0.1136	1.227
	Quenched at 70℃	20.71	0.429	0.1094	1.275

综合以上 DSC, POM 及 WAXD 的研究,
PSEG, PSV 为向列型热致双向性液晶.

致谢 本文的 X 光衍射测定得到中山大学物理系石
舜森老师的大力帮助和指导,特致谢忱.

REFERENCES

1 Koide N, Ogura S, Aoyama Y. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, 198:323~330
2 Gangadhara, Kishore K. *Macromolecules*, 1995, 28:806~815
3 McCulloch I A, Bailey R T. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1991, 200:157~165
4 Davidson P. *Prog Polym Sci*, 1996, 21:893~907
5 Tsutsumi O, Ikeda T. *Polymer Preprint*, 1998, 39(2):270~271
6 Morino S, Kaiho A, Ichimura K. *Polymer Preprint*, 1998, 39(2):320~321
7 Zhang Qijin(张其锦). *Introduction to Polymer Liquid Crystal(聚合物液晶导论)*. Hefei:China University of Science and Technology Press (中国科学技术大学出版社), 1994. 127
8 Pugh C, Percec V. *Polymer Preprint*, 1986, 27(2):36~37
9 Cullinane N M. *J Chem Soc*, 1923, 123:2053~2054
10 Xu Yuwu(徐羽梧), Zhang Chaocan(张超灿), Wang Ying(王颖), Dong Shihua(董世华). *Journal of Wuhan University(Natural Science Edition)(武汉大学学报, 自然科学版)*, 1998, (3):125~127
11 Zhou Qifeng(周其凤), Wang Xinjiu(王新久). *Liquid Crystal Polymers(液晶高分子)*. Beijing:Academic Press(科学出版社), 1994. 132~137
12 Beford S E, Windel A H. *Polymer*, 1990, 31:616~620
13 Chen Shouxi(陈寿羲), Chen Xin(陈欣), Jin Yongze(金永泽), Song Wenhui(宋文辉), Cai Liying(蔡丽英). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 1995, (6):732~737

SYNTHESIS AND THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE
BEHAVIOR OF TWO POLYETHERS CONTAINING STILBENE GROUPS

LIANG Xuxia¹, ZHANG Lingzhi¹, WANG Jian¹, CAI Zhigang², LIANG Zhaoxi¹

(¹ Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(² State Key laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Two stilbene-containing polyethers(PSEG, PSV) were synthesized and their thermotropic liquid crystalline behavior was investigated. The respective backbone polymers, poly (glycidyl 2-chloroethyl ether), P (GCE), and poly (glycidyl 2-chloroethyl ether)-co-4-hydroxybutyl vinyl ether), P (GCE-co-HBVE), were prepared by cationic polymerization and photo copolymerization respectively. Liquid crystal polyether PSEG, PSV were synthesized through the macromolecular reaction of P(GCE) and P(GCE-co-HBVE) with 4-nitro-4'-hydroxy stilbene (NHS) respectively. The chemical structures and chromophore contents of these polyethers were characterized by means of FTIR, ¹H-NMR and EA. The phase transition temperature, texture structure, thermal stability and phase behavior were investigated by POM, DSC, TGA and WAXD. The results showed that these polyethers were nematic bitropic liquid crystals with low and wide phase transition temperatures, as well as good thermal stability.

Key words Stilbene chromophore, Polyethers, Liquid crystalline polymers, Nematic thermotropic liquid crystalline