

新型光活性串型液晶共聚物合成与表征*

李自法 郑世军 张淑媛 邹清洁

(郑州大学材料工程系 郑州 450052)

周其凤** 张东

(北京大学化学学院高分子科学工程系 北京 100871)

摘 要 以对苯二甲酰氯, 2, 5-二[4-((S)-2-甲基丁氧基)苯甲酰氧基]对苯二酚和己二醇为单体, 采用溶液共缩聚的方法, 合成了一系列新的光活性串型液晶共聚物. 共聚物通过 GPC、DSC、TG、WAXD、偏光显微镜和旋光仪等方法表征. 发现所有的共聚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沙地织构或破碎焦锥织构. 通过变温 X-射线衍射证明它们为手性近晶 C(S_c^{*}) 相. 所有共聚物的熔点 (T_m) 和液晶态清亮点 (T_i) 随共聚物中己二醇用量的改变呈规律性变化. 共聚物有很高的旋光性, 在合成反应中旋光性保持.

关键词 光活性, 串型液晶共聚物, 合成与表征, 手性近晶 C(S_c^{*}) 相

新型结构的液晶高分子的设计合成, 是近年来高分子液晶合成中一个十分有趣的课题. 光活性串型液晶高分子设计与合成是一项新的研究工作, 研究这类液晶高分子结构与性能的相关性, 对拓宽液晶高分子研究的新领域和开发新型铁电液晶高分子材料均有重要的理论意义和应用前景^[1,2]. 至今串型(或光活性串型)液晶高分子报道甚少, 且均为向列型热致性液晶高分子^[3~6]. 李自法等人设计和合成的串型液晶高分子是液晶基元以其重心位置“串接”到大分子主链上的聚合物, 通过改变分子结构, 在单体或在大分子主链中引入手性中心, 可使串型液晶高分子生成手性近晶 C(S_c^{*}) 相^[7]. 共聚合是改变分子主链化学结构、降低相转变温度的一种有效方法. 本文是将两种不同单体, 一是含手性棒状液晶单体, 另一是非手性单体, 引入共聚物主链, 合成了一系列新型光活性串型液晶共聚物. 考察共聚单体的类型及共聚单体的含量对共聚物性能的影响, 发现所有共聚物均有很好的热致液晶性; 随共聚物中己二醇用量的改变, 共聚物的熔点和液晶态清亮点呈现规律性变化.

1 实验部分

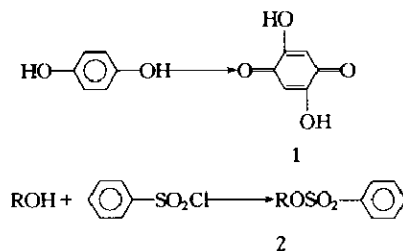
1.1 试剂与仪器

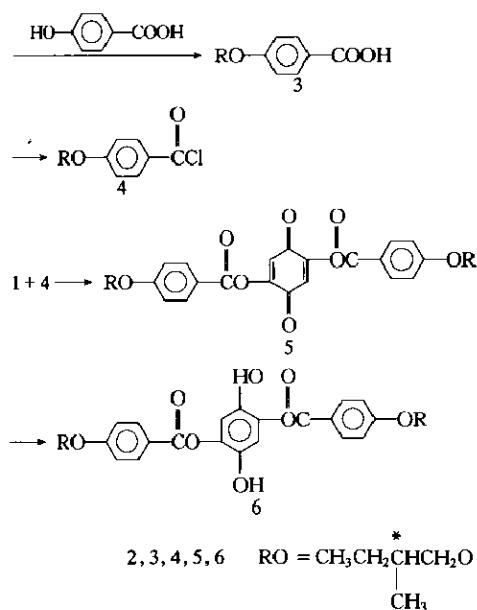
1.1.1 试剂 所用的试剂与溶剂都是化学纯或分析纯.

1.1.2 仪器 熔点测定采用上海物理光学仪器厂 WRS-1 数字熔点仪, 升温速率 1℃/min; 元素分析采用 MOD 1106 元素分析仪. IR 测试, 采用 Shimadzu IR-435 红外光谱仪; KB 压片¹H-NMR 测试, 采用 DPX-400 核磁共振仪, 内标 TMS, CDCl₃ 为溶剂; MS 测试, 采用 VG-2AB-HS 质谱仪, EI 源; DSC 测试, 采用 MDSC TA Inst 2100 调制差示扫描量热分析仪, 升温速率 10℃/min; TG 测试, 采用 Rigaku TG-DTA-DSC 热分析仪, 升温速率 20℃/min, N₂ 气氛; GPC 测试, 采用 Waters 515-410-2010 GPC 仪, 流速 1mL/min, 标样 PS; WAXD 测试, 采用 Phillip PW-1700 自动粉末 X-射线衍射仪, 靶源 CuKα, 管压 40kV, 电流 30mA, 扫描范围 1.5~40°, 扫描速率 5°/min; 旋光度测定 采用 WZZ-1 自动指示旋光仪, 管长 200mm, 波长 589.0nm, 温度 20℃; 液晶态织构用带 Leitz 350 热台的 Leitz Laborlx 12 Pol 偏光显微镜观察并拍.

1.2 单体合成

合成路线如下:





1.2.1 化合物 1 的合成 参照文献[8]的方法.

1.2.2 化合物 2 的合成 在 250mL 烧瓶中, 加入 15mL (0.14mol) S-(-)-2-甲基-1-丁醇, 50mL 吡啶, 电磁搅拌下于 4℃ 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% Na_2CO_3 溶液、稀盐酸和水洗至中性, 用无水 Na_2CO_3 干燥. 旋掉乙醚得黄色固体 31.3g, 产率 98.3%.

1.2.3 化合物 3 的合成 在 500mL 烧瓶中加入 29.2g (0.13mol) 化合物 2, 27.6g (0.20mol) 对羟基苯甲酸和 22.4g (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, 过滤, 干燥得白色晶体 18.7g, 产率 69.0%, 用乙醇重结晶. T_m 109.7~110.4℃, T_i 114℃. 元素分析实测值(计算值)%: C 69.36(69.21), H 7.60(7.74). $^1\text{H-NMR}(\delta)$: 0.91~1.04(m, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ —), 1.27~1.58(m, 2H, CH_3CH_2 —), 1.88(m, 1H, —C*H—), 3.78~3.90(m, 2H, — CH_2O —), 6.94, 8.05(dd, each 2H, aromatic protons), 10.08~12.55(w, 1H, —COOH).

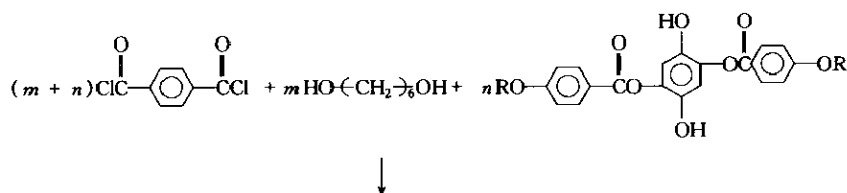
1.2.4 化合物 5 的合成 取 7.5g (0.036mol) 化合物(3), 加入过量 SOCl_2 , 回流透明后, 继续回流

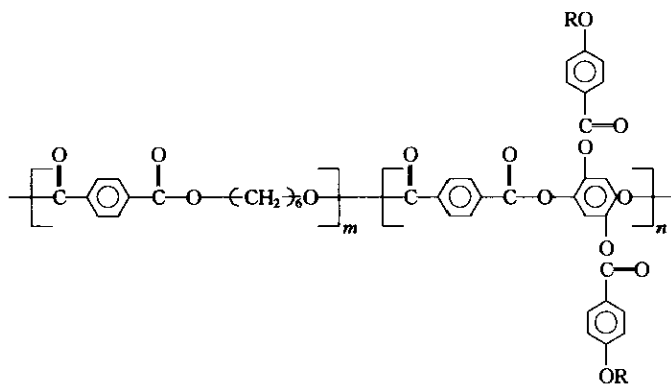
3h, 旋出过量 SOCl_2 , 用石油醚洗涤, 旋出过量石油醚之后, 将旋得酰氯溶于 20mL 干燥的 THF 中, 加入 2.6mL 吡啶. 慢慢向反应瓶中滴加 2.3g (0.016mol) 2,5-二羟基苯醌的 THF 溶液, 滴完后继续搅拌 2~3h. 旋出 THF, 产品用 1,4-二氧六环重结晶, 干燥得黄色针状晶体 6.4g, 产率 77.1%. T_m 115.9~116.1℃, T_i 132℃. 元素分析实测值(计算值)%: C 69.44(69.22), H 6.29(6.20). IR (ν/cm^{-1}): 1743 (C=O, ester), 1684 (C=O, quinone), 1620 (C=C, quinone), 1600, 1508 (aromatic ring framework), 1252, 1038 (C—O—C, ether), 1122 (C—O—C, ester), 840(1,4-Ar). $^1\text{H-NMR}(\delta)$: 0.95~1.05(m, 12H, $2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*(\text{CH}_3)$ —), 1.28~1.59(m, 4H, $2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2$ —), 1.90~1.92(m, 2H, $2 \times$ — $\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)$ —), 3.81~3.93(m, 4H, $2 \times$ — CH_2O —), 6.84(s, 2H, quinone ring protons), 7.08, 8.11(d, each 4H, aromatic protons). MS(m/e): M^+ (%), 520(10), base 191(100).

1.2.5 化合物 6 的合成 取 4.7g (9.0mmol) (5), 室温下溶于 100mL THF, 滴加 135mL 饱和 NH_4Cl 溶液和 22g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 配成的溶液, 滴完后冰浴下搅拌 30min. 旋出 THF, 抽滤, 水洗, 干燥. 用 1,4-二氧六环重结晶, 真空干燥得白色, 固体 4.5g, 产率 95.7%. T_m 185.1~185.7℃. 元素分析实测值(计算值)%: C 68.77(68.95), H 6.70(6.56), IR (ν/cm^{-1}): 3400(OH), 1710(C=O), 1604, 1504(aromatic ring framework), 840(1,4-Ar). $^1\text{H-NMR}(\delta)$: 0.92~0.96(t, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ —), 1.00~1.02(d, 6H, $2 \times$ —C*H(CH₃)—), 1.25~1.57(m, 4H, $2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2$ —), 1.85~1.89(m, 2H, $2 \times$ —C*H—), 3.88~4.00(m, 4H, $2 \times$ — CH_2O —), 6.73(s, 2H, phenolic ring protons), 7.13, 8.07(d, each 4H, aromatic protons), 9.29(s, 2H, $2 \times \text{HO}$ —). MS(m/e): M^+ (%), 522(20), base 191(100).

1.3 共聚物的合成

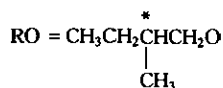
聚合物结构式如下所示:





7

(以 CP 表示)



以单体 6 和己二醇不同摩尔配比, 在适量 Py 存在下, 于 1,1,2,2-四氯乙烷中和纯化 N_2 下, 加热溶解, 再加入与 6 和己二醇等摩尔的对苯二甲酰氯, 在 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 下反应 24h, 倒入 20 倍甲醇中沉淀, 抽滤, 水洗, 甲醇洗. 用 THF/甲醇重结晶, 真空干燥得白色粉末状固体.

2 结果与讨论

化合物 3、5 和 6 经元素分析、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 等方法测试, 结果与其化学结构相一致. 它们的相变温度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 3 和 5 均有液晶性, 在热台偏光显微镜下可观察到它们所呈现出的近晶型的典型结构.

共聚物外观为白色粉末, 室温下溶于 THF 等溶剂. 由 DSC、TG 测得的热性能和由 GPC 测得的分子量列于表 1.

由表 1 可见, 随配比中己二醇用量增加, 共聚物熔点单调下降, 直到单体 6/己二醇摩尔比为 0.2/0.8 时, 达到最低熔点, 然后再上升. 表明这类串型液晶共聚物为典型无规共聚物. 共聚物液晶态清亮点也随配比中己二醇用量增加, 逐渐降低而后上升. 数均分子量不高, 在 6400~7300 之间, 热失重温度大于 300°C .

共聚物经 DSC 检测和热台偏光显微镜观察, 均有热致液晶性. 图 1 为 CP1~CP9 的 DSC 曲线. 由图 1 可见, 在加热过程中均出现由固态进入液晶态和由液晶态进入各向同性态的清亮点峰.

Table 1 Thermal properties and molecular weight of the copolymers

Copolymers	Initial monomer molar ratio 6/hexandiol	Phase transition temperature($^\circ\text{C}$) ^a		Mol. wt ^b		T_d ($^\circ\text{C}$)
		T_m	T_i	M_n	M_w	
CP1	1/0	134	235	6700	12000	351
CP2	0.9/0.1	123	221	6500	11000	349
CP3	0.8/0.2	105	201	6600	11000	345
CP4	0.6/0.4	86	180	6400	11000	340
CP5	0.5/0.5	69	156	6500	11000	335
CP6	0.4/0.6	63	134	6800	12000	331
CP7	0.2/0.8	62	114	7100	13000	322
CP8	0.1/0.9	99	130	6900	12000	325
CP9	0/1	116	143	7300	14000	316

a) phase transition temperature were determined by combining the data from optical polarized microscopy and DSC studies; b) determined by GPC; c) temperature of decomposition (5% mass loss in N_2)

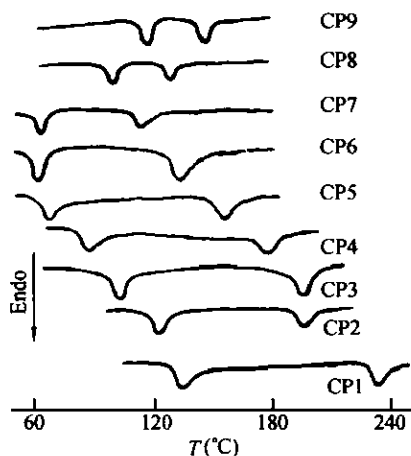


Fig.1 DSC thermograms (first scan) of copolymers CP1~CP9 (heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

热台偏光显微镜观察和 DSC 测定结果是一致的. 将样品加热至相应的熔点时, 样品熔融后进入液晶态, 呈现出明显的双折射, 可观察到液晶态的破碎焦锥织构或沙地织构. 图 2 为 CP2 和 CP8 的液晶态图像. 加热至清亮点以上温度时, 样品双折射

消失进入各向同性态. 在降温过程中, 又重新出现双折射.

合成的含手性中心的化合物和共聚合物稀溶液的光活性测定结果列于表 2.

Table 2 Optical activity of the chiral compounds and copolymers

Chiral compounds	No. of chiral C^* / compounds ⁺	Solution concentration (10^{-2} g/mL)	Optical rotation (deg, +)	Specific rotation ($\text{deg dm}^{-1} \text{g}^{-1} \text{cm}^3$)	Molar rotation ($10^{-2} \text{deg dm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$) ⁺⁺
3	1	1.6560	0.432	13.1	27.3
5	2	0.3054	0.072	11.8	61.4
6	2	0.4930	0.108	11.0	57.5
CP1	2	0.2130	0.030	7.0	469.0
CP2	2	0.2431	0.036	7.4	481.0
CP3	2	0.3102	0.045	7.3	481.8
CP4	2	0.2561	0.039	7.6	486.4
CP5	2	0.2730	0.040	7.3	474.5
CP6	2	0.2143	0.030	7.0	476.0
CP7	2	0.2340	0.031	6.6	468.6
CP8	2	0.2502	0.034	6.8	469.2

+) number of chiral C^* of repeating unit of copolymers; ++) molar rotations were calculated with molar molecular weight for low mass molecular and number-average molecular weight for copolymers

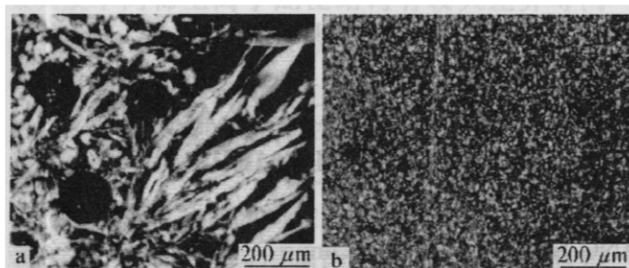


Fig. 2 Optical polarizing micrograph of CP2 a) and CP8 b)

a) broken focal-conics texture, obtained at 187°C; b) sanded texture, obtained at 119°C

表中数据, 旋光度 α 是由实验直接测得的, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 是由公式

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha / C \times L$$

计算而得, 式中 c 为溶液浓度, 单位 g/mL, L 为管长, 单位 dm.

化合物的摩尔比旋光度表示每摩尔物质所具有的旋光度, 可由下式计算

$$[\alpha]_{\text{mol}} = 10^{-1} [\alpha]_D^{20} \times M$$

式中 M 为小分子化合物分子量和共聚物的数均分子量.

由表 2 可见, 含手性中心的化合物 3、5、6 和共聚物都有旋光性, 说明在反应的过程中没有发生消旋化; 旋光度值具有加和性, 单体 6 含二个

手性中心, 其摩尔比旋光度约为化合物 3 (只含一个手性中心) 的两倍, 相同手性中心的化合物随分子量增大, 化合物的比旋光度呈下降趋势; 共聚物均有很高的旋光活性, 由于其分子中含多个手性中心, 其摩尔比旋光度较单体大许多倍.

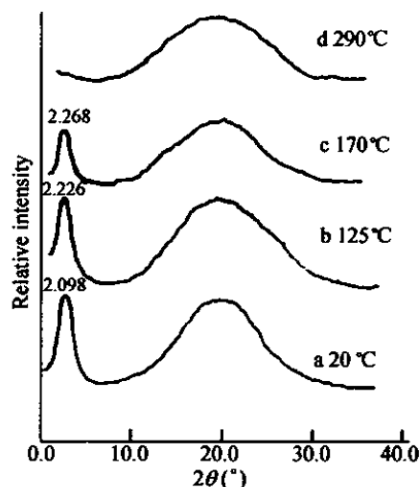


Fig. 3 Temperature-variable X-ray diffractions for copolymer CP3

聚合物相态由 DSC 和偏光显微镜观察确定. 对于近晶相样品, 还要采用粉末 X-射线衍射的方法结合偏光显微镜观察, 对其相态进行确证. 图 3

为共聚物 CP3 在不同温度下的变温 X-射线衍射 (WAXD) 图. 图中曲线 a 是室温下粉末样品的衍射图, 曲线 b 和 c 为进入液晶态后于 125℃ 和 170℃ 下的衍射图, 曲线 d 为各向同性态于 290℃ 的衍射图. 曲线 b 衍射峰对应的 2θ 为 3.970° , 分子排列层厚 d 为 2.226nm, 曲线 c 对应的 2θ 为 3.892° , 分子排列层厚 d 为 2.268nm. 理论计算出化合物 6 (单体) 的分子采取完全伸展构象的长度 L 为 2.686nm, 大于测得的分子排列的层厚, 说明分子是倾斜于层面排列的. 由公式 $\alpha = \cos^{-1} d/L$

计算出分子长轴与层法线的夹角 α 在 125℃ 时为 34.05° , 在 170℃ 为 32.39° . 这样大的倾角可以排除近晶 A 相的可能性, 另外 α 随温度升高而减小也是液晶高分子具有 S_C^* 相的有力证明^[9]. 因此, 我们可判定该样品为手性近晶 C 相.

由此可见, 在含手性棒状液晶单体的串型液晶聚合物中^[7], 引入非手性共聚单体己二醇并不影响其手性近晶 C 相的形成, 但可以改变聚合物的相变温度.

REFERENCES

- 1 Finkelmann H. *Polymer Liquid Crystals*. New York: Academic Press, 1982. 35~62
- 2 Michele L, Annino S A, Giancarlo G. *Polymer*, 1995, 36(6): 1261~1268
- 3 Berg S, Krone V, Ringsdorf H. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1986, 7: 381~388
- 4 Li Zifa (李自法), Zhou Qifeng (周其凤), Zhang Ziyong (张子勇). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1991, (1): 91~97
- 5 Zhou Q F, Li Z F, Zhang Z Y, Pei X Y. *Macromolecules*, 1989, 22(9): 3821~3824
- 6 Zhou Qifeng, Xie Ren, Zhu Yantao. *Macromol Symp*, 1997, 118: 183~188
- 7 Li Zifa (李自法), Ning Chaofeng (宁超峰), Zheng Shijun (郑世军). *Quanguo Gaofenzi Xueshu Lunwen Baogao hui Lunwenji (全国高分子学术论文集)*, 1997. 36
- 8 Jone R G, Shonle H A. *J Am Chem Soc*, 1946, 67: 1034~1035
- 9 Tian Yanqing (田颜清), Lin Feng (林风), Zhao Yingying (赵英英). *Chin App Chem (应用化学)*, 1995, 12(4): 90~92

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL OPTICALLY ACTIVE SHISH-KEBAB TYPE LIQUID-CRYSTALLINE COPOLYMERS

LI Zifa, ZHENG Shijun, ZHANG Shuyuan, ZHOU Qinjie

(Department Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHOU Qifeng, ZHANG Dong

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

Abstract A series of novel optical active shish-kebab type liquid-crystalline copolymers was synthesized via solution polycondensation of terephthaloyl chloride with 2, 5-bis[4-(S)-2-methyl butoxy] benzoyloxy] hydroquinone and hexandiol. The copolymers were characterized by GPC, DSC, TG, WAXD, polarizing microscope and rotational analysis instrument. It was found that all the copolymers change to liquid crystal phase when heated to their T_m . The broken focal-conics texture or sanded texture can be observed. Temperature-variable X-ray diffraction realized that they are chiral smectic C (S_C^*) phase. Both melting temperatures (T_m) and isotropization temperatures (T_i) change regularly with varying the hexandiol content in the copolymers. It was found that the rotation was maintained during the synthesis process and all the chiral copolymers were optically highly active.

Key words Chiral smectic C (S_C^*) phase, liquid-crystalline copolymers, Optical activity