

新型手性近晶 C 相液晶共聚酯的设计与合成*

李自法¹ 牛明军¹ 张淑媛² 郑世军¹ 裴海燕¹

(¹ 郑州大学材料工程系 郑州 450052) (² 郑州大学化学化工学院 郑州 450052)

周其凤** 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]对苯二酚和乙二醇、一缩乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇和聚乙二醇为单体, 采用低温溶液缩聚方法, 合成了一系列新的手性近晶 C 相串型液晶共聚酯。共聚酯通过 GPC、DSC、TG、WAXD、偏光显微镜和旋光仪等方法表征。发现所有的共聚酯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近晶相的焦锥织构, 所有的手性化合物和共聚酯都有较高的旋光性。通过变温 X-射线衍射研究结合偏光显微镜观察和旋光分析证明它们为手性近晶 C 相。所有共聚酯的熔融温度(T_m)和各向同性温度(T_i)随共聚酯中不同柔性链段长度的增加逐渐降低, 液晶态温度范围变宽。

关键词 手性近晶 C 相, 液晶共聚酯, 设计与合成

设计和合成新型结构的液晶高分子一直是高分子液晶研究中的一个热点。手性近晶 C 相串型液晶高分子的设计与合成是一项新的研究课题, 研究这类液晶高分子的合成、结构与性能的关系, 对拓宽液晶高分子的研究领域和开发新型铁电液晶高分子材料有重要的理论意义和应用前景^[1,2]。至今为止, 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^[7-10]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”到大分子主链上形成的聚合物, 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 相。本文将含手性棒状液晶性单体和非手性单体, 引入共聚酯主链, 合成了一系列新的含手性近晶 C 相串型液晶共聚酯。考察共聚酯单体的类型及共聚酯单体含量对共聚酯的影响, 发现所有共聚酯均有很好的热致液晶性; 随共聚酯中柔性链段长度的变化, 共聚酯的 T_m 和 T_i 呈现规律性变化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 所用的乙二醇、一缩乙二醇、二缩

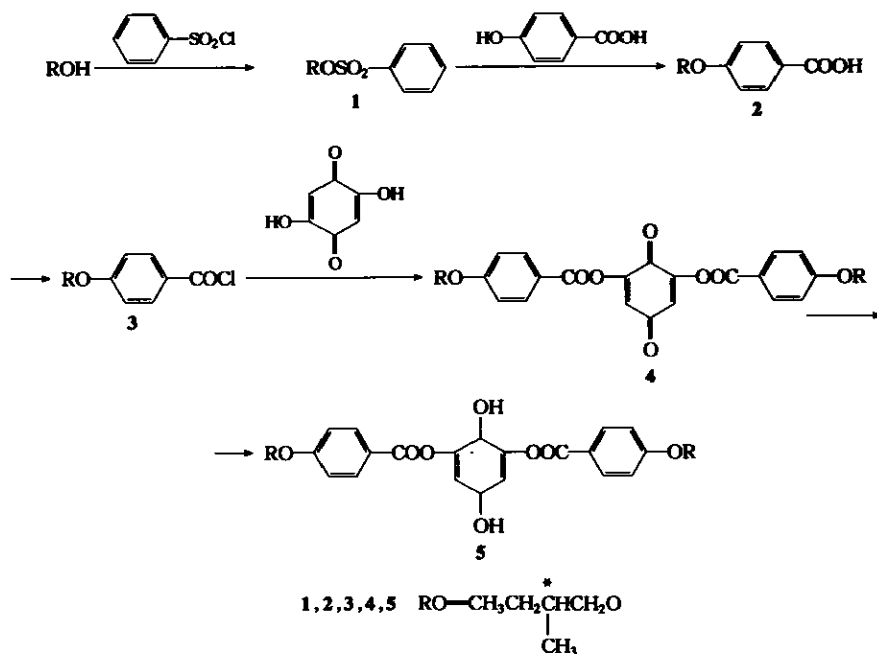
三乙二醇、三缩四乙二醇、聚乙二醇(PEG400)均经减压蒸馏纯化, 其它试剂和溶剂都是化学纯和分析纯。

1.1.2 仪器 熔点测定采用上海物理光学仪器厂 WRS-1 数字熔点仪, 升温速率 1K/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, KBr 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 10K/min; TG 测试采用 RIGAKU TG-DTA-DSC 热分析仪, 升温速率 20K/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 CuK α , 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照。

1.2 单体合成

合成路线如下:

* 2000-03-09 收稿, 2000-06-12 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29674025); ** 通讯联系人



化合物 1、2、3、4 和 5 的合成, 参照文献[8]的方法。

化合物 1、2 和 4 的产率分别为 98%、68.6% 和 77.5%。

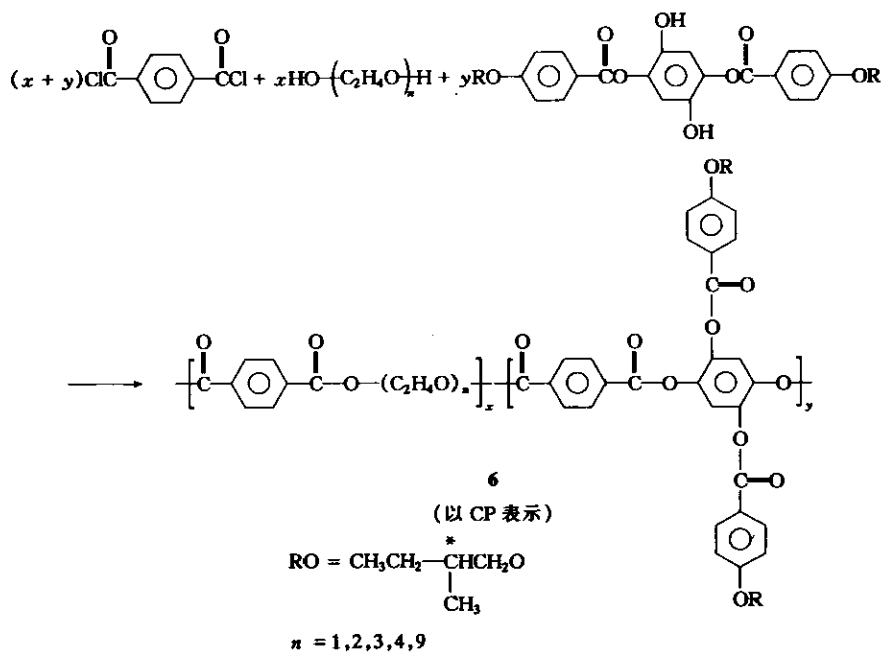
化合物 2 和 4 的结构经元素分析、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 等方法确证。

化合物 5 的产率为 95.7%。 $T_m = 185.1 \sim 185.8^\circ\text{C}$ 。元素分析实测值(计算值)%: C 68.77 (68.95), H 6.70 (6.56)。IR (ν/cm): 3400 (OH), 1710 (C=O), 1604, 1505 (Aromatic ring

framework), 840 (1,4-Ar)。 $^1\text{H-NMR}$ (δ): 0.92 ~ 0.96 (t, 6H, $2 \times \text{CH}_3^-$), 1.00 ~ 1.02 (d, 6H, $2 \times \text{C}^* \text{H} (\text{CH}_3)^-$), 1.25 ~ 1.57 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_3\text{CH}_2^-$), 1.85 ~ 1.89 (m, 2H, $2 \times \text{C}^* \text{H}^-$), 3.84 ~ 4.00 (m, 4H, $2 \times -\text{CH}_2\text{O}^-$), 6.73 (s, 2H, phenolic ring protons), 7.13, 8.07 (d, each 4H, other aromatic protons)。MS (m/e): M^+ (%), 522 (20), base(100)。

1.3 共聚酯的合成

聚合反应和聚合物的结构式如下所示:



采用与对苯二甲酰氯等摩尔的化合物 5 和聚乙二醇,按照化合物 5 与聚乙二醇各 50% 摩尔比取量,用 5~10 mL 四氯乙烷将其分别溶解.向二羟基单体中加入 0.5~0.6 mL 吡啶,冰浴下缓慢滴加对苯二甲酰氯的四氯乙烷溶液,冰浴反应 2 天,室温下搅拌 3 天,用 20 倍甲醇沉淀,抽滤,干燥.用 THF/甲醇重结晶,真空干燥得白色粉状固体.

2 结果与讨论

化合物 2、4 和 5 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 2 和 4 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织构.

共聚酯外观为白色粉末,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 1.

Table 1 Thermal properties and molecular weight of the copolyesters

Copolyesters	Phase transition temperature($^{\circ}\text{C}$) ^a		Mol wt ^b		$T_d(^{\circ}\text{C})^c$
	T_m	T_i	M_n	M_w	
CP1	150	228	5600	7600	342
CP2	141	225	5800	8300	338
CP3	128	220	6100	8400	333
CP4	90	185	6500	9100	335
CP5	79	178	7800	11000	315

^aDetermined by using MDSC and proved by using POM;

^bDetermined by GPC;

^cTemperature of decomposition(5% mass loss in N_2)

由表 1 可见,随共聚酯分子中柔性间隔段长度的增加,共聚酯的熔点和液晶态的清亮点降低,液晶态温度范围变宽;共聚酯的分子量不高, M_n 在 5600~7800 之间,分子量不高的主要原因,是由于单体 5 二羟基近旁庞大的取代基对聚合起阻碍作用所致.

共聚酯经 DSC 和偏光显微镜观察,均具有热致液晶性.图 1 为共聚酯 CP1~CP5 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的熔融峰和由液晶态进入各向同性态的清亮点峰.

热台偏光显微镜观察和 DSC 测定结果是一

致的.室温下样品的双折射较弱.样品熔融后进入液晶态,呈现出明显的双折射,可观察到破碎的焦锥织构.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.图 2 为 CP4 的液晶态图像.

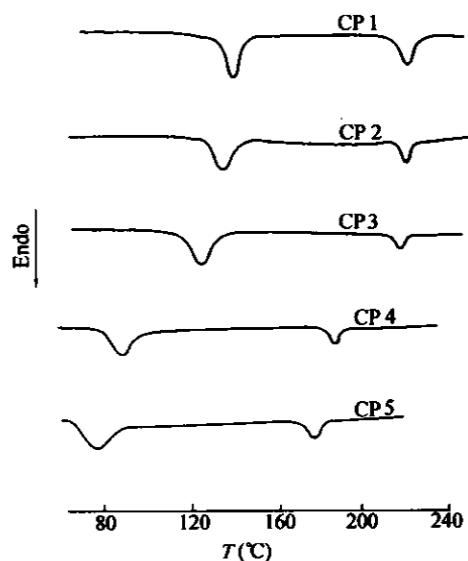


Fig. 1 DSC thermograms (first scan) of polyesters CP1~CP5 (heating rate: 10K/min)



Fig. 2 Optical polarizing micrograph of polyester CP4, focal-conic texture, obtained at 165 $^{\circ}\text{C}$ ($\times 320$)

为了进一步确定聚酯的相态,做了聚酯粉末样品的变温 X-射线衍射(WAXD)实验.以聚酯 CP3 为例,CP3 在不同温度下变温 X-射线衍射曲线如图 3 所示.图中曲线(a)和(b)为样品进入液晶态后于 140 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 下的衍射图,曲线(c)为各向同性态于 240 $^{\circ}\text{C}$ 的衍射图.曲线(a)和(b)衍射峰对应的 $2\theta(^{\circ})$ 、层间距 $d(\text{nm})$ 分别为 0.440、0.200 和 0.432、0.204,计算单体 5 采取完全伸直链的构象长度 $L=2.69(\text{nm})$,大于分子排列的层厚,所以分子在层内呈倾斜排列,按公式 $\alpha =$

$\cos^{-1}(d/L)$ 计算层法线的倾斜角在 140°C 时为 42.0° , 在 180°C 时为 40.7° . 由此可见, 超出一般近晶A相可能的 $10\sim 20^{\circ}$ 倾角范围, 所以可以判断CP3属于近晶C相; 倾斜角随温度升高而减小也是液晶分子具有近晶C相的另一有力证据^[11]

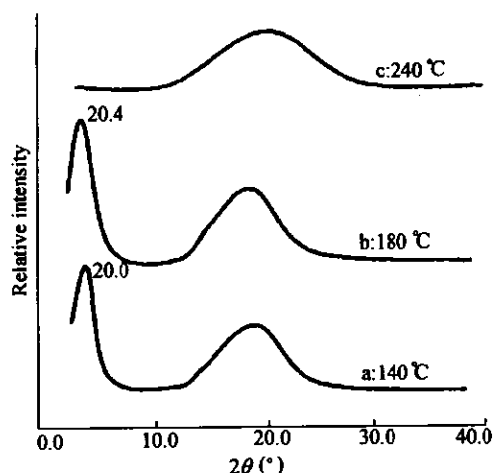


Fig. 3 Powder X-ray diffraction patterns for polyesters CP3 at different temperatures

CP1、CP2、CP4 和 CP5 在不同温度下测量和计算的结果列于表 2. 由表 2 可见, α 均超过 40° , 因此, 可判定该系列聚酯为近晶C相.

含手性中心的化合物和共聚酯稀溶液的光活性测定结果列于表 3.

Table 2 The results of WAXD measurements

Polyesters	T(°C)	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{nm})$	$L(\text{nm})$	$\alpha(^{\circ})$
CP1	170	4.50	1.97	2.69	42.9
	200	4.36	2.03	2.69	41.0
CP2	160	4.44	1.99	2.69	42.3
	175	4.30	0.25	2.69	40.4
CP3	140	4.40	2.00	2.69	42.0
	180	4.32	2.04	2.69	40.7
CP4	120	4.46	1.98	2.69	42.6
	150	4.40	2.01	2.69	41.6
CP5	100	4.48	1.97	2.69	42.9
	140	4.38	2.03	2.69	41.0

Table 3 Optical activity of the chiral compounds and copolyesters

Compounds or copolyesters	No. of chiral carbons in the compounds ^a	Solution concentration (10^{-2}g/mL)	Optical rotation (degree, +)	Specific rotation ($\text{deg dm}^{-1}\text{g}^{-1}\text{cm}^3$)	Molar rotation ^b ($10^{-2}\text{deg cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$)
2	1	1.6560	0.432	13.1	27.3
4	2	0.3412	0.080	11.7	60.9
5	2	0.4852	0.108	11.1	58.0
CP1	2	0.2433	0.037	7.6	64.4
CP2	2	0.2432	0.036	7.4	65.9
CP3	2	0.2732	0.041	7.5	70.1
CP4	2	0.2512	0.036	7.2	70.5
CP5	2	0.2501	0.033	6.6	79.1

^aNumber of chiral center of each repeating units of copolyesters;

^bMolar rotations were calculated with the molecular weight for low molar mass molecules and that of the repeating monomeric unit for copolyesters

表中数据, 旋光度 α 是由实验直接测定的. 比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 由公式:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \alpha / c \times L$$

计算而得. 式中 c 为溶液浓度 (g/mL), L 是管长 (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:

$$[\alpha]_{\text{mol}} = 10^{-2} \times [\alpha]_{\text{D}}^{20} \times M$$

式中 M 为小分子化合物的分子量和共聚物中重复单元的分子量.

由表 2 可见, 含手性中心的化合物 2、4、5 和共聚酯都有旋光性, 旋光性得到保持; 旋光值具有加和性, 单体 5 含二个手性中心, 其摩尔比旋光度约为化合物 2 (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.

REFERENCES

- 1 Finkelmann H. *Polymer Liquid Crystals*, New York: Academic Press, 1982. 35~62
- 2 Michele L, Annino S A, Giancalo G. *Polymer*, 1995, 36(6): 1261~1268
- 3 Berg S, Krone V, Ringadrof 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): 97~97
- 5 Zhou Q F, Li Z F, Zhang Z 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), Zhang Zheng(张征), Ning Chaofeng(宁超峰), Zheng Shijun(郑世军), Zhang Shuyuan(张淑媛), Zhou Qifeng(周其凤), Xie Ren(谢仁), Zhang Dong(张东). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (4): 412~418
- 8 Zhang Shuyuan(张淑媛), Guo Kai(郭凯), Zheng Shijun(郑世军), Wei Hao(魏浩), Wang Ke(王珂), Li Zifa(李自法). *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 1999, 16(3): 57~61
- 9 Zheng Shijun, Li Zifa, Zhang Shuyuan, Cao Shaokui, Tang Mingsheng, Feng Qiujun, Zhou Qifeng. *Chin J Polym Sci*, 1999, 17(6): 579~587
- 10 Li Zifa, Ning Chaofeng, Zheng Shijun, Zhang Shuguan, Cao Shaokui, Zhang Dong, Zhou Qifeng. *Macromolecules*, 1999, 32(21): 7040~7044
- 11 Tian Yanqing(田颜清), Lin Feng(林凤), Zhao Yingying(赵英英). *Chin J Appl Chem(应用化学)*, 1995, 12(4): 90~92

DESIGN AND SYNTHESIS OF NOVEL LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTERS WITH CHIRAL SMECTIC C PHASE

LI Zifa¹, NIU Mingjun¹, ZHANG Shuyuan², ZHENG Shijun¹, PEI Haiyan¹

(¹ Department Materials and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHOU Qifeng, ZHANG Dong

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

Abstract A series of novel Shish-Kebab type liquid crystalline copolyesters with chiral smectic C phase was synthesized by low temperature solution polycondensation with terephthaloyl chloride, 2,5-bis[4-((s)-2-methylbutoxy) benzoyloxy] hydroquinone, ethylene glycol, diglycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol and polyethylene glycol as the monomers. The copolyesters were characterized by GPC, DSC, TG, WAXD, polarizing microscope(POM) with a heating stage and rotational analysis instrument. It was found that the copolyesters entered into liquid crystal phase when heated to above their melting temperature. The focal-conic texture was observed. All the chiral compounds and copolyesters showed high optical activity. Temperature-variable X-ray diffraction study together with the POM and polarimetric analysis revealed that the copolyesters synthesized exhibited a chiral smectic C phase. Both T_m and T_i of all the copolyesters decreased with the increase of the length of polyethylene glycol flexible spacers in copolyesters, while the temperature range of the liquid crystal phase of the copolyesters became wider.

Key words Liquid crystal copolyesters, Chiral smectic C phase, Design and synthesis