

· 研究简报 ·

手性丙烯酸酯侧链液晶共聚物的研究*

何流 张树范 漆宗能 王佛松

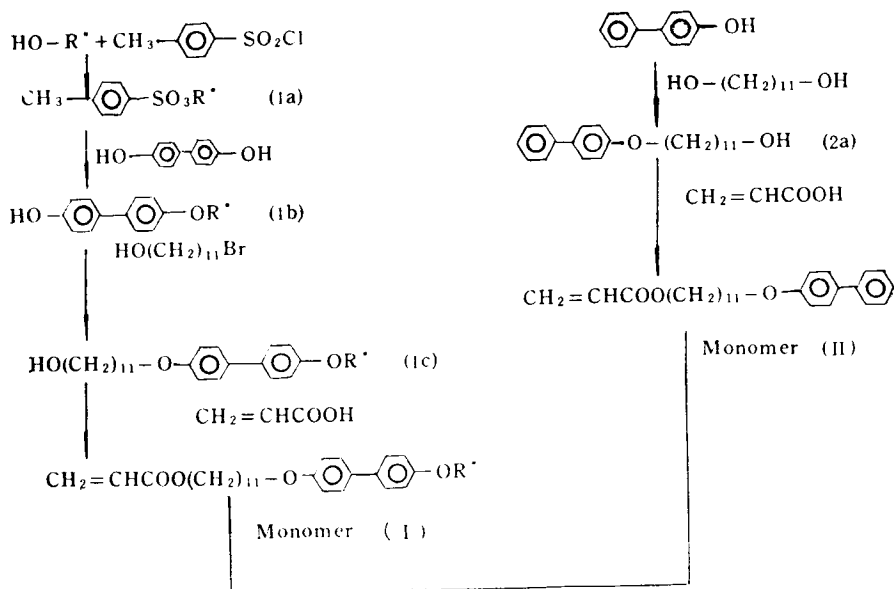
(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 手性液晶, 近晶相, 丙烯酸酯共聚物

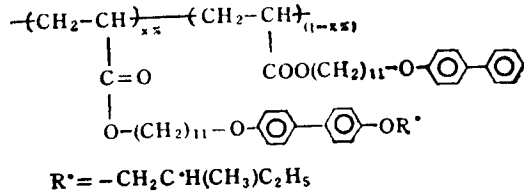
侧链液晶聚合物既具有小分子液晶的光电敏感性, 又具有高分子聚集态结构性质, 在光学记录、贮存和显示材料领域有潜在的实用价值^[1]。末端含手性基团的侧链液晶聚合物具有近晶 S* 相显示铁电性, 有快速响应及双稳定性的特点^[2]。与小分子铁电液晶相比, 由于液晶聚合物熔体粘度高, 对外场响应较慢。为降低液晶聚合物的熔体粘度、提高外场响应速度, 一般可用液晶聚合物与低分子液晶共混或加入第二组份共聚的方法来实现。共聚反应通过两种单体组份的控制可以调整共聚物的相变温度及液晶态的温度范围等^[3]。

本工作从分子设计角度出发, 合成了手性丙烯酸酯单体 4-丙酰十一烷氧基-4'-[2-甲基丁氧基]-联苯 (I), 非手性单体 4-丙酰十一烷氧基联苯 (II), 通过自由基溶液聚合, 合成了单体 (I)、(II) 的均聚物及其不同组分的共聚物。用 DSC、POM 等方法研究了组分比对侧链液晶共聚物液晶行为的影响。

手性单体 (I)、非手性单体 (II) 及其均聚物和共聚物合成路线如下所示:



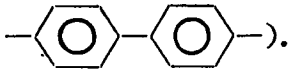
* 1994-03-09 收稿; 国家自然科学基金资助项目



1 单体的制备^[4,5]

1.1 对甲基苯磺酸-S(-)-2-甲基-1-丁醇酯 (1a) 的合成 产率, 44%; 元素分析, C, 59.06%; H, 7.25% (计算值: C, 59.47%; H, 7.40%).

1.2 对 S(-) 甲基丁氧基联苯酚 (1b) 的合成 产率, 30%; mp., 136.5°C; 元素分析, C, 79.30%; H, 7.86% (计算值: C, 79.65%; H, 7.79%). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm), 0.9—2.3(m, 9H, —CH(CH₃)C₂H₅), 3.4—4.3(m, 2H, —OCH₂—), 6.7—7.6(m, 8H,



1.3 4-(1-羟基十一烷氧基) 4'-(S(-)-2-甲基丁氧基) 联苯 (1c) 的合成 产率, 71%; mp., 108.2°C; ¹H-NMR (CDCl₃, ppm), 0.9—1.8(m, 27H, —CH(CH₃)C₂H₅, —(CH₂)₉—),

3.4—4.3(m, 2H, —OCH₂—), 6.7—7.6(m, 8H, — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ —).

1.4 4-丙烯酰十一烷氧基-4'-(S(-)-2-甲基丁氧基)-联苯 (I) 的合成 将 0.05mol 1c、2.20mol 丙烯酸、5.0g 对甲苯磺酸、1.6g 对苯二酚、250ml 无水苯混合溶解后, 搅拌下共沸酯化 20 小时, 分去反应生成的水。水洗生成物至呈中性, 该溶液用无水 Na₂SO₄ 干燥, 然后过滤出 Na₂SO₄, 将溶剂蒸发, 用无水乙醇重结晶, 干燥。产率, 50%; 元素分析, C, 77.33%; H, 9.16% (计算值: C, 77.45%; H, 9.23%). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm), 0.9—1.8(m, 27H, —CH(CH₃)C₂H₅, —(CH₂)₉—), 3.4—4.3(m, 6H, 3—OCH₂—), 5.6—6.6(m, 3H, —CH₂=CH—), 6.7—7.6(m, 8H, — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ —). IR (KBr), 1636 cm⁻¹, (—C=C—).

1.5 4-(1-羟基十一烷氧基)联苯 (2a) 的合成 产率, 60%; mp, 101.4°C; 元素分析, C, 77.10%; H, 8.39% (计算值: C, 79.15%; H, 8.69%). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm), 0.9—1.8(m, 18H, —(CH₂)₉—), 3.2—4.3(m, 6H, 3—OCH₂—), 6.6—7.6(m, 9H, — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ —).

1.6 4-丙烯酰十一烷氧基联苯 (II) 的合成 单体 II 的合成同单体 (I)。

产率, 60%; 元素分析, C, 79.10%; H, 8.39% (计算值: C, 79.15%; H, 8.69%). ¹H-NMR (CDCl₃, ppm), 0.9—1.8(m, 18H, —(CH₂)₉—), 3.7—4.3(m, 4H, 2—CH₂O—), 6.6—7.6(m, 9H, — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ — $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ —).

2 聚合反应

2.1 均聚反应 将单体 I (或单体 II) 溶入四氢呋喃中, N₂ 下, 加入引发剂 AIBN (单体 mol 1%) 于回流温度下反应 48 小时, 反应物在甲醇中沉淀, 过滤, 氯仿溶解, 甲醇再沉

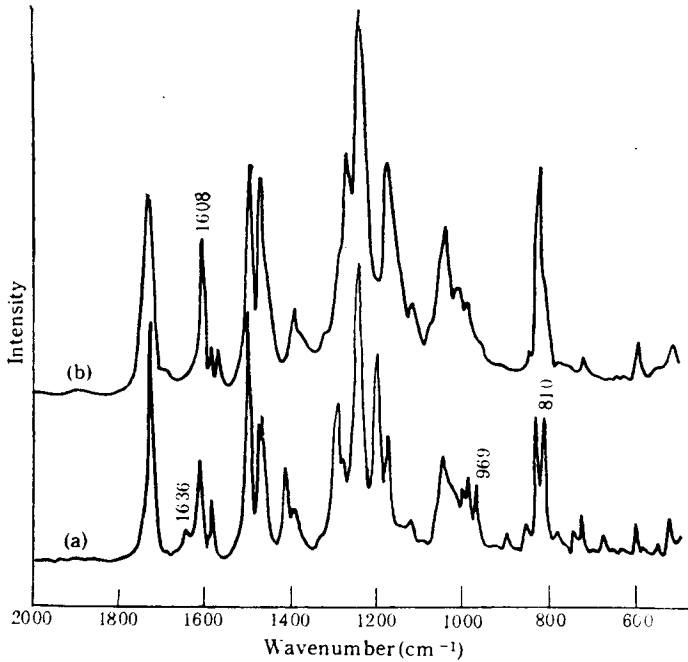


Fig. 1 IR spectra of monomer (I) (a) and homopolymer P-1 (b)

淀,真空干燥得产物。

图 1 给出单体 I 及其均聚物 P-1 的红外谱图,从图中可见,在单体中表征 C=C 双键伸缩振动的谱带 (1640cm^{-1}) 在聚合物 P-1 的 IR 谱图上完全消失,表明单体已发生聚合反应。

2.2 共聚反应 单体 I 和单体 II 按不同的摩尔投料比,以四氢呋喃为溶剂, AIBN 为引发剂(单体 mol. 1%), 聚合反应条件同均聚反应。

Tab. 1 Composition of copolyacrylates

Copolyacrylates	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-1
Monomer feed (I/II mol ratio)	0/1	1/9	1/3	1/1	3/1	1/0
Content of chiral unit in copolyacrylates (mol%)	0	12.9	26.4	58.0	77.0	100

3 单体及聚合物的表征

$^1\text{H-NMR}$ 测试在 JNM-FX100 型核磁共振谱仪上进行。

用 Bruker 型 IFS113V FTIR 波谱仪进行单体及聚合物的红外分析。

单体及聚合物相转变温度的测定在 Perkin Elmer DSC7 型差热扫描量热仪上于氮气中进行,样品重量约 6mg,升降温速率为 $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

通过 Olympus BH-2 型偏光显微镜(与 Mettler FP5 热台连接)观察了聚合物的液晶态结构。

图 2 为单体及聚合物的 DSC 升降温谱图。非手性单体 II 及其均聚物 P-2 只出现结晶熔融峰,无液晶性。手性单体 I 表现出液晶性,降温过程中出现过冷现象。在 DSC

升温谱图上,共聚物出现两个吸热峰,第一个峰为结晶熔融峰,是共聚物由各向异性的晶态向液晶态的转变,第二个吸热峰是由液晶态向各相同性液态的转变.从 DSC 降温谱图上可见,共聚物 P-3, P-4 出现两个放热峰,它们分别对应于各相同性的液态向液晶态、液晶态向结晶态的转变.值得注意的是,聚合物 P-1, P-5, P-6 在 DSC 升温谱图上出现两个吸热峰,而在降温过程中却出现三个放热峰,它们分别对应各向同性液态向液晶

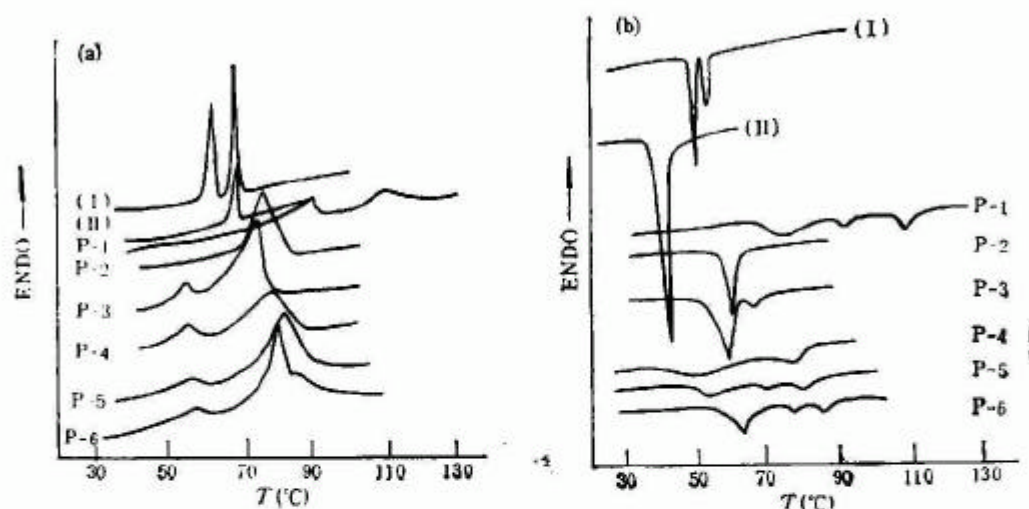


Fig. 2 DSC thermograms for monomer I, II, homopolyacrylates and copolyacrylates
(a) heating scan, (b) cooling scan



Fig. 3 Photomicrograph of S_A texture of copolyacrylate P-3

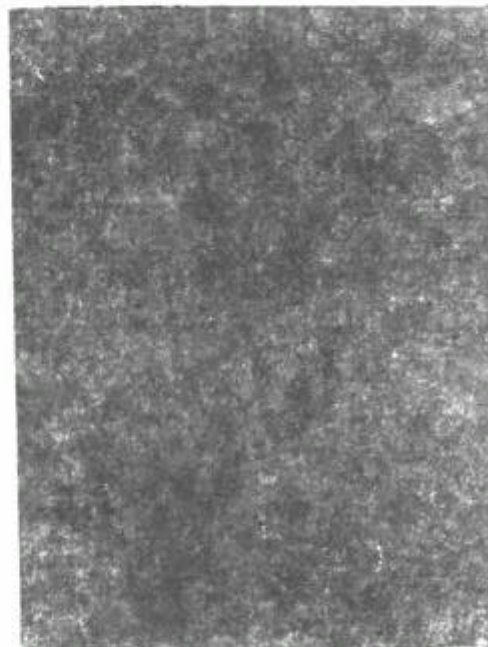


Fig. 4 Photomicrograph of S_C^* texture of P-3, annealing at 71°C for 5h

态,液晶态向有序性更高的另一种液晶态,高有序的液晶态向结晶态的转变。

从 POM 观察结果可见,共聚物 P-3, P-4 加热到各向同性相,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等速降温到低于清亮点 2°C 的温度,退火 10 分钟,出现 S_A 相特有的焦锥状结构,如图 3 所示,而共聚物 P-5 出现 S_A 相之后,继续降温到 75°C ,再以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢降温到 71°C ,退火约 5 小时,可观察到 S^* 相的螺旋状焦锥织构 (disclination lines in the focal-conic texture) 如图 4 所示。P-1, P-6 的 POM 观察结果与 P-5 相同。POM 的观察结果与 DSC 降温曲线的结果一致。

综合 DSC 及 POM 的结果可见,手性单体组分直接影响共聚物的液晶相行为。随着手性单体组分含量的增加,共聚物的清亮点升高;共聚物的熔融温度随着手性单体含量的增加而降低,当手性单体含量高于 12.9% 时,熔融温度随着手性单体含量的增加而升高;当手性单体组分含量高于 58.0% 时,共聚物受分子极性的影响,显示多重液晶相 S_A 和 S^* ,当手性单体含量低于 58.0% 时,只显示近晶 S_A 相,而液晶相的温度范围与手性单体组分含量关系不大,如表 2 和图 5 所示。

Tab. 2 Phase transition temperature of copolyacrylates

Polymers	Phase Transition heating	Temperature ($^{\circ}\text{C}$) cooling
P-1	K 96.9°C S $_{A113.9^{\circ}\text{C}}$ I	K 78.8°C S $^*_{93.5^{\circ}\text{C}}$ S $_{A109.3^{\circ}\text{C}}$ I
P-2	K 79.1°C I	K 61.6°C I
P-3	K 56.5°C S $_{A77.0^{\circ}\text{C}}$ I	K 59.4°C S $_{A67.2^{\circ}\text{C}}$ I
P-4	K 57.0°C S $_{A82.1^{\circ}\text{C}}$ I	K 51.0°C S $_{A78.6^{\circ}\text{C}}$ I
P-5	K 61.2°C S $_{A90.9^{\circ}\text{C}}$ I	K 58.3°C S $^*_{72.7^{\circ}\text{C}}$ S $_{A85.5^{\circ}\text{C}}$ I
P-6	K 61.8°C S $_{A113.9^{\circ}\text{C}}$ I	K 78.8°C S $^*_{93.5^{\circ}\text{C}}$ S $_{A109.3^{\circ}\text{C}}$ I

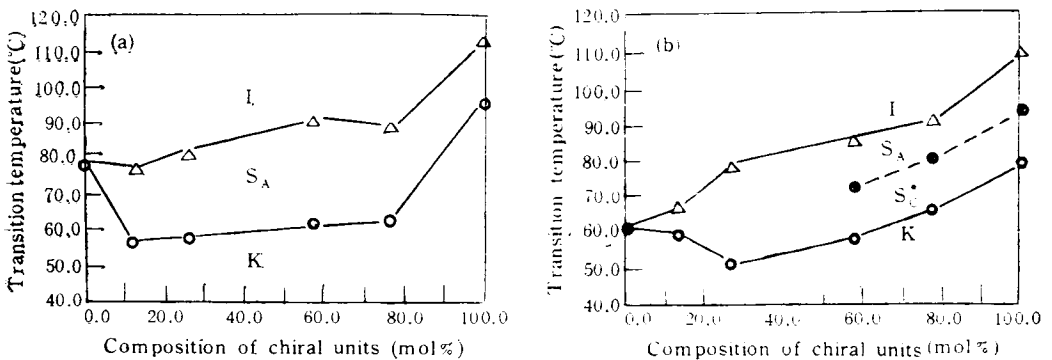


Fig. 5 Phase diagrams of the chiral copolyacrylates
(a) from heating (b) from cooling
K, crystalline; S, smectic I isotropic

室温 X-光衍射结果表明,在小角区共聚物 P-5, P-6 均出现近晶相的特征衍射峰,但 POM 观察及室温下 X-光衍射测定难于准确判断 S^* 相。用变温 X-光衍射方法研究共聚物的液晶相结构尚在进行中。

参 考 文 献

- [1] Mearldle C B. (ed), *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blacking, Glasgow, 1989
[2] Scherowsky G. *Maκromol Chem Macromol Symp*, 1993, **69**:87
[3] Percec V, Myongsoo Lee. *Liquid Crystals*, 1992, **12**(5): 715
[4] Keller P. *Macromolecules*, 1987, **20**:462
[5] Uchiad S, Morita K, *et al. Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, **155**: 93

STUDY ON CHIRAL SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTALLINE
COPOLYACRYLATES

HE Liu, ZHANG Shufan, QI Zongneng, WANG Fosong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The chiral liquid crystalline monomer (I) 4-acryloxyundecanloxy-4'-(S(-)-2-methylbutyloxy)-biphenyl, the achiral monomer (II) 4-acryloxyundecanloxy-biphenyl and the copolyacrylates of (I) and (II) with different composition of chiral units have been synthesized in the present work. The structures of the monomers and the copolyacrylates were identified by Elemental Analysis, FTIR and ¹H-NMR. The liquid crystalline behavior of copolyacrylates has been studied by DSC, POM, and X-Ray diffraction. The results of DSC and POM demonstrate that the liquid crystalline phase texture and phase transition temperature of the copolyacrylates are affected by the composition of chiral units in copolyacrylates. The copolyacrylates with chiral moiety exceeding 58.0% show S_A and S_C^* phase, whereas the copolyacrylates with chiral moiety below 58.0% only exhibit S_A phase probably due to the molecular polarizability.

Key words Chiral liquid crystal, Smectic phase, Copolyacrylate