

一类新的刚性链侧链型液晶高分子的合成*

李自法 郭银忠 张春晓

(郑州大学化学系 郑州 450052)

周其凤**

(北京大学化学系 北京 100871)

摘要 以自由基聚合方法,合成了一系列含有三个苯环通过酯键相联的液晶性单体及其聚合物。在这类新的液晶高分子中,刚性液晶基元不通过柔性间隔基而直接竖挂在聚甲基丙烯酸酯大分子主链上。这些高分子有很高的玻璃化转变温度,表明其分子链刚性较大,因而代表了一类新的刚性链侧链型液晶高分子。它们的液晶行为用 DSC、偏光显微镜和 X-光衍射进行了表征。发现所有单体和聚合物均为向列型热致性液晶。

关键词 刚性链侧链型液晶高分子,液晶性单体,4-[4'-(对烷氧基-苯甲酰氧基)-苯甲酰氧基]-苯基-甲基丙烯酸酯

设计并合成新型结构的液晶高分子,已成为液晶高分子研究中一个十分活跃的领域^[1,2]。近年来,周其凤等人^[3]合成了液晶基元直接横挂于大分子主链上的新型侧链液晶高分子。本文以4-[4'-(对烷氧基-苯甲酰氧基)-苯甲酰氧基]-苯基-甲基丙烯酸酯为单体,采用自由基聚合方法,合成了含不同烷氧基的液晶基元直接竖挂于大分子主链上新的刚性链侧链型液晶高分子,经研究发现所有的单体和聚合物均为向列型热致性液晶,对聚合物的液晶行为进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:所用的试剂和溶剂都是化学纯和分析纯。

仪器:熔点测定采用上海物理光学仪器厂 WRS-1 型数字熔点仪,升温速率 1℃/min;元素分析采用意大利 1106 型元素分析仪;¹H-NMR 测试采用 Varian FT-80A 型仪, DMSO-d₆ 作溶剂;MS 采用 ZAB-HS 型质谱仪;DSC 测试采用 Dupont 1090 差示扫描量热仪,升温速率 20℃/min, N₂ 气氛;TG 测试采用 Rigaku TG-DTA-DSC 热分析仪,升温速率 20℃/min, N₂ 气氛;WAXD 测试用 Rigaku D/MAX-3B, Cu 靶。

液晶态织构用 Leitz 公司热台偏光显微镜观察并拍照。

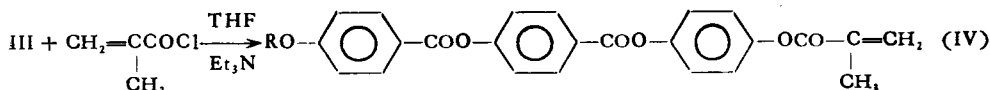
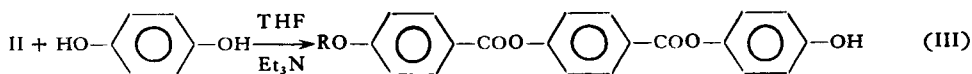
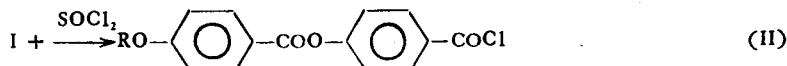
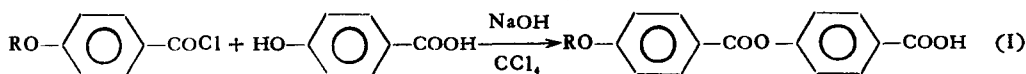
聚合物的特性粘数是以苯酚/四氯乙烷/对氯苯酚(体积比 25/35/45)为溶剂,配成 0.5g/dl 的溶液,于 40℃用乌氏粘度计测定。

* 1993-02-08 收稿;NNSFC 资助课题

** 通讯联系人

1.2 单体合成

合成路线如下:



I, II, III, IV A: RO—H
 B: R—CH₃
 C: R—CH₂CH₃
 D: R—CH₂CH₂CH₃
 E: R—CH₂(CH₂)₂CH₃

以 R—CH₃ 为例, 化合物 I、II、III 和 IV 的制备方法如下:

化合物 I 的制备 4.09 (26.3mmol) 对甲氧基苯甲酸与 15ml SOCl₂, 加热回流 3 h, 减压蒸出过量的 SOCl₂, 加入 25ml CCl₄ 备用。

4.5g (32.6mmol) 对羟基苯甲酸溶于 2.7g (67.5mmol) NaOH 和 55ml 水的溶液中, 在剧烈搅拌下加入上面所制的酰氯 CCl₄ 溶液, 反应 5h, 过滤, 干燥, 用稀盐酸酸化并搅拌 1h, 过滤, 水洗, 干燥。用冰醋酸重结晶得化合物 IB 的白色片状晶体 3.0g, 产率 42%。化合物 IA (以苯甲酰氯为原料)、IC、ID 和 IE 用类似的方法制备, 其产率分别为: IA, 36.5%; IC, 38.2%; ID, 30.8%; IE, 46.7%。

化合物 II 的制备 1.8g (6.61mmol) IB 与 8ml 的 SOCl₂ 加热回流 4h, 减压蒸出过量的 SOCl₂, 产物用氯仿/正己烷重结晶, 真空干燥得产物 1.8g, 产率 93%。IIA、IIC、IID 和 IIE 用类似的方法制备, 其产率分别为: IIA, 90.5%; IIC, 88.7%; IID, 93.8%; IIE, 91.4%。

Tab. 1 Phase Transition Data of the Compounds

Compounds	Melting point (°C)	Clearing point (°C)	Compounds	Melting point (°C)	Clearing point (°C)
IA	232.2—232.6	—	IIIA	196.6—197.2	—
IB	218.2—218.7	271	IIIB	181.6—182.6	>275*
IC	230.5—231.4	279	IIIC	189.4—190.0	>275*
ID	214.4—215.2	260	IIID	182.9—183.3	>266*
IE	206.5—207.2	264	IIIE	197.6—198.5	>268*
IIA	131.3—132.3		IVA	152.7—153.6	162
IIB	144.8—145.5		IVB	127.7—128.0	>270*
IIC	110.2—110.9		IVC	170.3—171.1	>280*
IID	90.2—91.2		IVD	168.2—169.1	>320*
IIE	81.4—81.8		IVE	147.1—148.0	>300*

* with decomposition

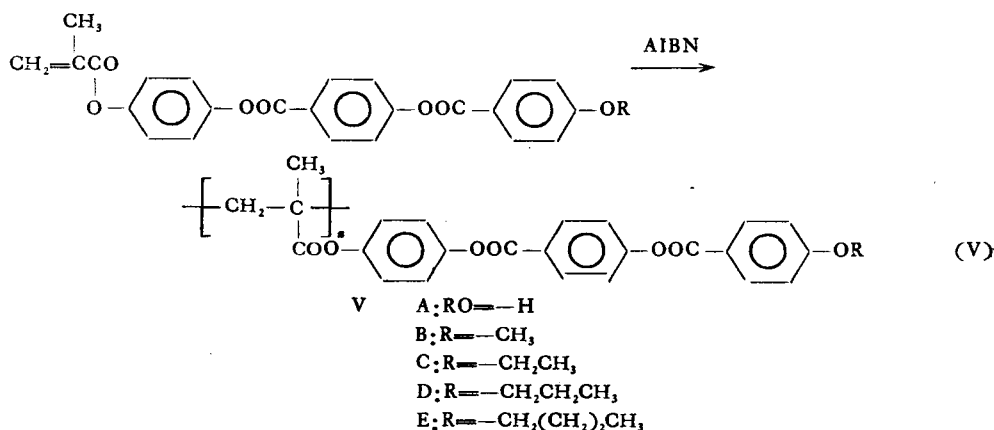
化合物 III 的制备 3.7g(33.6mmol) 的对苯二酚溶于 20ml THF 中,加入 1ml 三乙胺,在搅拌下于 0℃缓慢滴加 1.8g(6.19mmol)IIB 和 15ml THF 溶液,滴完后室温反应 6h. 过滤,浓缩滤液,倒入水中沉淀,过滤,水洗,真空干燥,用甲苯重结晶得白色针状晶体 1.6g, 产率 71%. IIIA、IIIC、IIID 和 IIIE 用类似方法制备,其产率分别为: IIIA, 73.2%; IIIC, 68.5%; IIID, 65.7%; IIIE, 73.7%.

化合物 IV (单体)的制备 1.0g(2.75mmol)IIB 溶于 30ml 干燥的 THF 中,加入 1.5ml 干燥的三乙胺,在搅拌下于 0℃滴加 1.0ml 甲基丙烯酰氯和 5ml 干燥的 THF 溶液,滴完后室温反应过夜. 后处理仿化合物 III. 产品用氯仿/正己烷重结晶得白色粉末状固体 0.8g, 产率 67.2%. IVA、IVC、IVD 和 IVE 用类似的方法制备,其产率分别为: IVA, 67.8%; IVC, 66.5%; IVD, 63.8%; IVE, 65.7%.

化合物 I—IV 的熔点和液晶相清亮点综合列于表 1.

1.3 聚合物的合成

聚合反应式可表示如下:



将单体溶在 DMF 中,以 AIBN 为引发剂(相当于单体摩尔数的 0.5h%),通过封管聚合,在 60℃水浴中反应 36h,升温至 70℃,反应 12h,抽滤,用 DMF、甲醇洗,真空干燥得白色粉末状固体.

2 结果与讨论

合成的化合物 I、II、III 和 IV 经测试分析,结果与其化学结构一致,它们的熔点和液晶态清亮点经热台偏光显微镜观察和 DSC 测定,两种方法所得的结果相符.

由表 1 可见,除 IA 外,化合物 IB、IC、ID 和 IE 均为液晶性化合物,它们的熔点都比 IA 低;清亮点随末端烷氧基中碳原子数的增加趋降,表现出奇偶效应,烷氧基中含偶数碳的清亮点高于邻近含奇数碳的清亮点.在带热台的偏光显微镜下观察,化合物 I 熔融后,除 IA 外均显示出清晰的丝状织态结构.

化合物 II 随分子中末端基碳原子数的增加,熔点逐渐降低;在偏光显微镜下观察,均无液晶性.

化合物 III (除 IIIA 外)熔融后进入液晶态,显示出丝状织态结构,但没到清亮点时

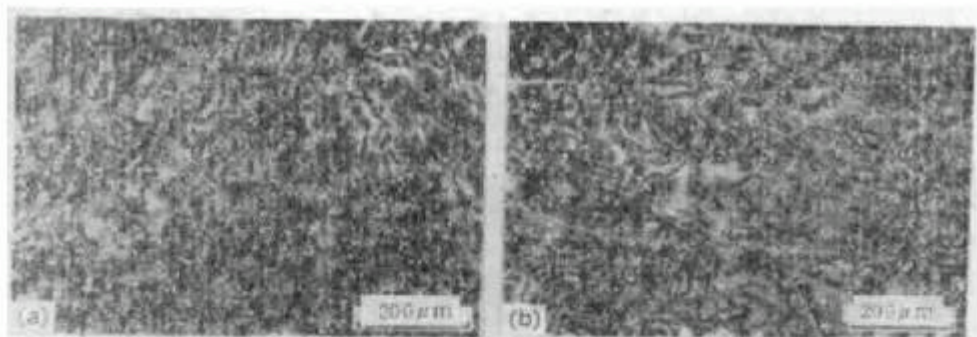


Fig. 1 Photomicrograph under crossed polarizers of monomers

a, IVA taken at 155°C; b, IVE taken at 160°C

就开始有分解现象发生。

合成的 5 个单体 (IV) 均为液晶性化合物, 它们的清亮点都比较高。偏光显微镜下观察, 样品熔融后进入液晶态, 呈现清晰的丝状织态结构, 除 IVA 外, 其它样品在没到清亮点时就有弱的分解现象发生。图 1 为单体 IVA 和 IVE 液晶态织构图象。

由单体聚合所得的五个聚合物样品, 外观均为白色粉末状固体, 室温下不溶于氯仿和 THF 等常用有机溶剂, 故聚合物的分子量未能测定, 由 DSC、TG 测定的热性能和由混合溶剂测得的特性粘数列于表 2。

Tab. 2 Properties of the polymers

Polymer	$[\eta]$ (g/dl)	T_g^a (°C)	T_i^b (°C)	T_d^c (°C)	Liquid ^d crystallinity
VA	0.63	252		390	+
VB	1.25	302		410	+
VC	0.81	290		400	+
VD	0.70	287		395	+
VE	0.65	275		383	+

a, T_g : glass transition temperature; b, T_i : clearing point. T_i of the polymers are very high and not to be observed in our experiment; c, T_d : temperature of decomposition (5% weight loss in N_2); d, "++": indicate liquid crystalline

在相同条件下测定的聚合物的特性粘数, 在一定程度上反映了不同聚合物相对分子量的大小。由表 2 可见, 聚合物的特性粘数在 0.63—1.25 之间, 除 VA 外, $[\eta]$ 随侧链末端碳原子数增加逐渐降低。实验表明, 当聚合物、溶剂和温度确定以后, $[\eta]$ 的数值仅由试样的分子量 M 决定, 所以 $[\eta]$ 的下降可能主要是由于 M 的减小。

从表 2 还可以看到, 这类聚合物的 T_g 都很高, 在 252—302°C 之间, 这主要是由于聚合物分子中引入庞大的刚性侧基和侧链末端取代基, 使空间位阻增加, 分子链的内旋转严重受阻, 致使 T_g 高达 250°C 以上。

聚合物的 DSC 加热曲线如图 2 所示, 结合图 4 所示的结果, 可见它们都只有一个玻璃化转变峰而没有结晶熔融峰, 表明该系列聚合物属于无定形聚合物。这一结果与绝大多数聚甲基丙烯酸酯一致。图 2 的玻璃化转变以峰的形式出现, 可能与很多其它高分子体系类似, 也与物理老化以及链缠结过程有关^[4]。

热台偏光显微镜观察的结果与 DSC 测定是一致的。将样品加热到 300℃ 以上时, 均能呈现出清晰的条纹状织态结构, 表明此类聚合物为向列型热致液晶高分子。它们的清亮点很高, 在本实验条件下观察不到, 这是由于连续三个苯环构成的液晶基元较刚硬, 液晶态的有序排列不易被大分子的热运动破坏所致。图 3 是聚合物 VB 和 VD 的液晶态图象。

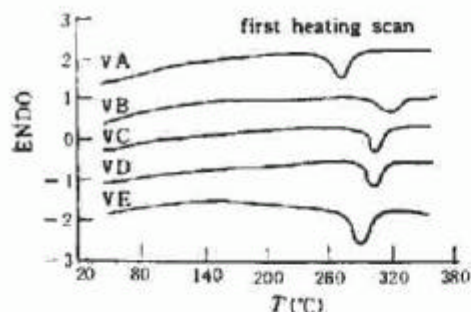


Fig. 2 DSC curves of polymers
(heating rate: 20°C/min)

对该类聚合物进行了 WAXD 研究, 得的 WAXD 曲线如图 4 所示, 结果表明在 2θ 约为 20° 附近均存在一个弥散峰, 这与非晶态聚合物的特征衍射峰是一致的, 从而进

一步表明该系列聚合物为非结晶性液晶聚合物。

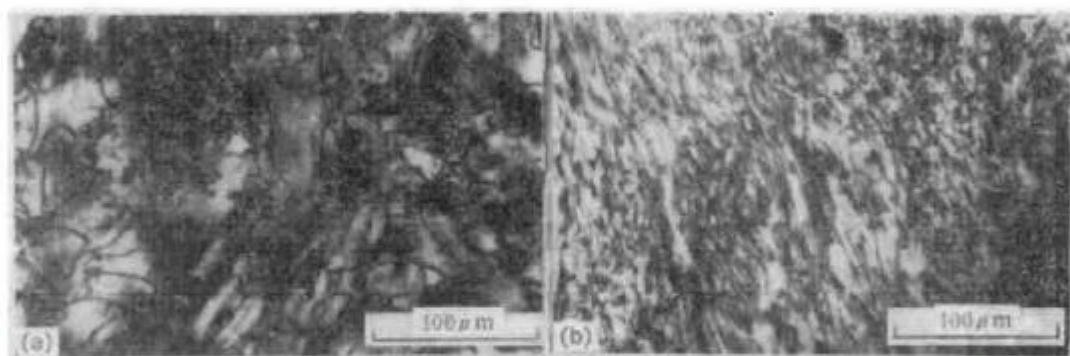


Fig. 3 Photomicrograph under crossed polarizers of polymers
a. VB taken at 350°C; b. VD taken at 350°C

综上所述, 该系列液晶高分子具有很高的玻璃化转变温度 (大于 250℃) 和很高的液晶态热稳定性 (清亮点很高, 液晶态维持到聚合物在 380℃ 以上发生热分解), 说明它们有很高的分子链刚性, 代表了一种新类型的刚性侧链型液晶高分子。与周其凤^[5,6]提倡的第一种类型的刚性侧链型液晶高分子相比较, 不同的是第一种类型的刚性液晶基元是横挂于大分子主链之上的, 而本文所介绍的这种新类型的刚性液晶基元是竖挂于大分子主链之上的。两者间的共同点是庞大的刚性液晶基元都是直接即不通过柔性间隔挂于大分子主链之上。因此不论那种类型, 大分子链的刚性都是来自庞大的刚性液晶基元的空间要求, 液晶基元

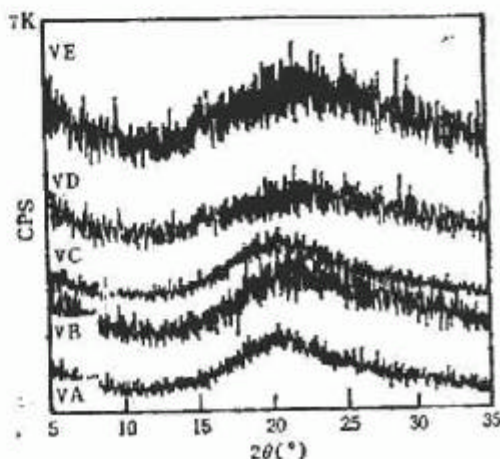


Fig. 4 WAXD powder patterns of polymers

之间的相互排斥迫使分子采取尽可能伸直的链构象并有很高的内旋转位垒。可见不论采取何种悬挂方式,都有可能制得刚性侧链型液晶高分子。

参 考 文 献

- [1] Kreuder W, Ringsdorf H, Tschirner P. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1985, (6):367
- [2] Virgil P, Randall R. *Macromolecules*, 1989, 22(5):2034
- [3] Zhou Q F, Zhu X L, We, Z. *Macromolecules*, 1989, 22(1):491
- [4] 金顺子,沈德言. *高分子学报*, 1991, (6): 667
- [5] Zhou Q F. *Polymer Bulletin (Chinese)*, 1991, (3):160
- [6] Zhou, Q F. *Abstracts, The 14th International Liquid Crystal Conference, 1992, Pisa Italy*, 915

SYNTHESIS OF A NEW KIND OF RIGID SIDE CHAIN TYPE LIQUID CRYSTAL POLYMERS

LI Zifa, GUO Yinzong, ZHANG Chunxiao

(*Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

ZHOU Qifeng

(*Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract A series of mesogenic monomers and polymers with three benzene rings linked by ester bond were synthesized for the first time by means of radical polymerization. In this type of liquid crystal polymers, rigid mesogens are directly fixed on the main chain backbone of polymethacrylic [ester not by flexible spacer. Their glass transition temperatures were very high, indicating showed that these molecular chain have significant rigidity. The liquid crystalline behavior of the polymers was characterized by DSC, polarized optical microscopy and X-ray diffraction. It was found that all the monomers and polymers were nematic.

Key words Rigid side chain liquid crystal polymers, Mesogenic monomer, 4-[4'-(p-alkoxyl-benzoy)-benzoy]-benzyl-methylacrylate