

• 研究简报 •

手性聚甲基丙烯酸酯液晶聚合物的合成及相行为的研究*

向前 张纪宇 张树范

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 手性液晶聚合物, 相行为

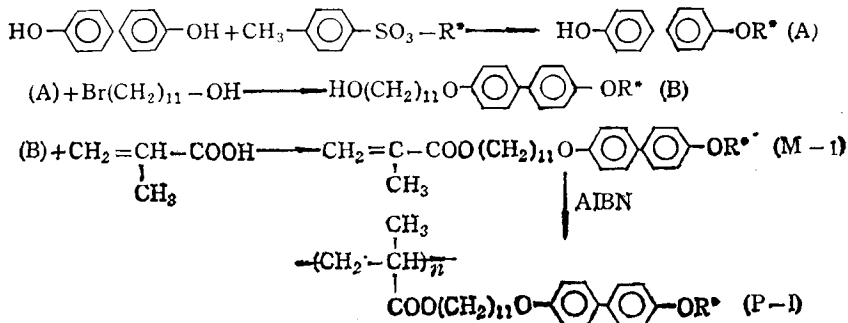
手性侧链液晶聚合物在侧链中含有不对称碳原子的末端基, 使聚合物显示 S^*_c 相。 S^*_c 相层中的分子呈倾斜排列而产生自发极化。 具有快速响应及双稳定性。 可望在光电材料方面有应用前景。 近年来进行了有关研究及应用探索^[1-3]。

手性侧链液晶聚合物的液晶行为, 如多重液晶相 (Liquid crystalline polymorphism) 和高有序度的 S^*_c 相的形成条件与聚合物分子的链结构, 介晶基元, 柔性间隔 (Flexible spacer) 及连接基团直接有关。 此外, 在聚合物分子中引入功能性基团—光致基团, 将使液晶聚合物可具有新的光电效应。

本文用带有手性末端基的介晶基元通过柔性间隔与甲基丙烯酸连接合成了三种不同的单体。 经游离基聚合反应获得手性侧链液晶聚合物。 通过偏光显微镜, DSC 及 X-光衍射对液晶聚合物的研究表明, 近晶相的生成与介晶基元和联接基团有关。

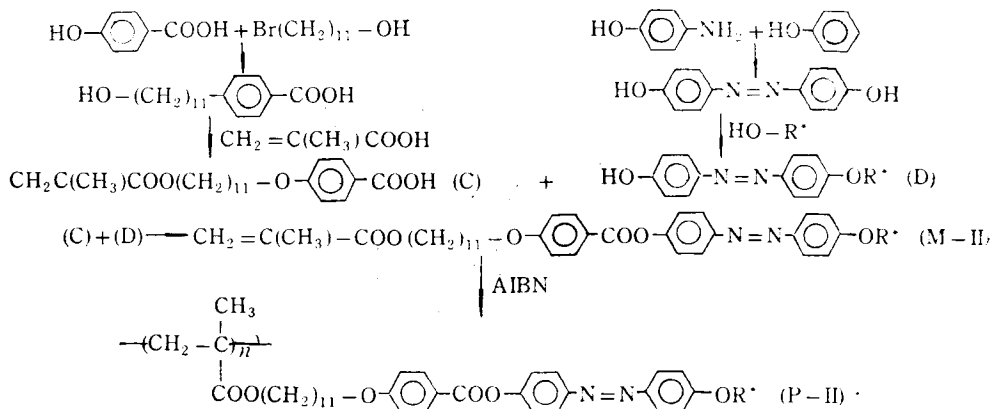
三种手性液晶聚合物的合成路线如下所示。

聚合物 I

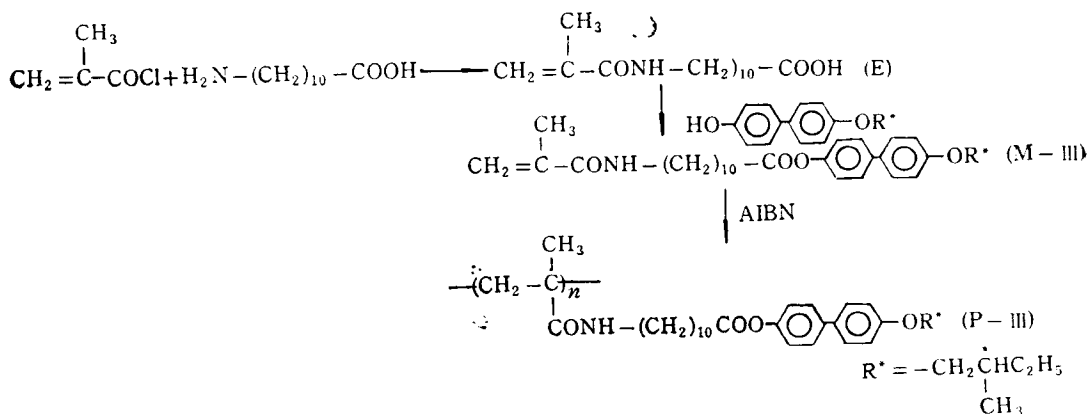


* 1993-11-11 收稿; 国家自然科学基金资助项目

聚合物 II



聚合物 III



单体 M-I 和 M-II 及化合物 (A)、(B)、(C)、(D) 的合成参考文献[4,5].

化合物 (E) 的合成将氨基十一酸溶解在四氢呋喃中, 在 0—50°C 下滴加甲基丙烯酸酰氯的四氢呋喃溶液。所得产物用乙醇重结晶。熔点 93°C, 产率 68%, 化合物结构经元素分析及核磁共振谱证明。

单体 M-III 的合成系将等摩尔的化合物 (E) 与化合物 (A) 溶于无水苯中, 加入甲基苯磺酸及对苯二酚酯化 20 小时, 分去反应生成的水, 洗涤, 干燥, 除去溶剂。产物用无水乙醇重结晶。产率 62%, 熔点 92.0°C。元素分析: C, 74.97%; H, 9.25%; N, 2.69% (计算值: C, 75.50%; H, 8.93%; N, 2.76%)。¹H-NMR(CDCl₃) δ = 0.9—1.8(m; 25H, -(CH₂)₈-, -CH(CH₃)C₂H₅), 2.0(s; 3H, -C(CH₃)-), 2.5—4.0(m; 6H, -OCH₂), 5.4—5.7(s; 2H, -C=C-), 6.9—7.8(m; 8H, -C₆H₄C₆H₄-)。

聚合物的合成

将 0.01mol 单体溶解于 10ml 四氢呋喃溶液中, 加入偶氮二异丁腈 (占单体浓度的 1%), 于 60°C 下, 氮气中反应 48 小时, 于丙酮中沉淀, 用三氯甲烷再溶解, 沉淀二次。聚合物转化率为 80% 左右。

图 1 给出了手性聚甲基丙烯酸酯 P-1 的核磁共振谱。从图 1 中可见, 表征碳碳双键氢的同碳耦合峰消失, $-CH_2-$ 化学位移从 5.6 和 6.2 附近移至 0.8—1.20 处, 表明单体已发生了聚合反应。

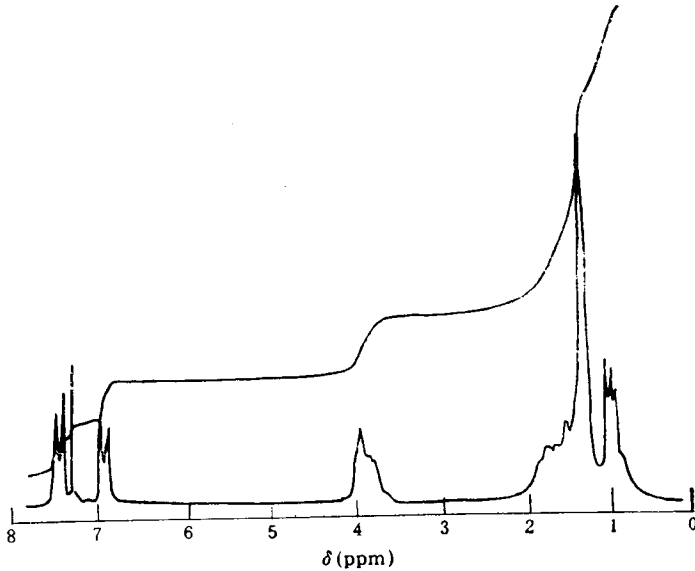


Fig. 1 1H -NMR spectrum of polymer P-1

表征

单体及聚合物的结构用 JEOL JNM FX-100 FT 1 NMR 谱仪测定。

Du pont 8800 液相色谱仪, 四氢呋喃为溶剂聚苯乙烯为标样, 测定了聚合物分子量。Perkin-Elmer DSC-7 型和 Dupont 1090 示差扫描量热仪, 10mg 样品以 20°C/min 的升温或降温速率进行了聚合物的相变温度测定。

用 Mettler Fp-5 热台与 Olympus BH-2 型偏光显微镜观察了液晶态结构。

德国 SIEMENS D-500 型 X-光衍射仪, 铁靶进行了聚合物的 X-光衍射分析。

单体的相转变及液晶态

三种单体的相变过程见表 1。由于侧链介晶基元与聚合体主链的连接基团或介晶基元不同, 只有单体 M-II 显示液晶态。M-II 在 DSC 加热曲线上有二个相转变温度, 表示了晶态→液晶态→各向同性化液相的转变。在偏光显微镜下, 第一个相变温度下可观察到液晶态结构。

在偏光显微镜下, 对三种手性聚甲基丙烯酸酯的观察结果表明, 加热到聚合物的相变温度时, 由于聚合物的熔体粘度较高, 阻碍着液晶态结构的形成。继续升温到清亮点, 出现流动的各向同性液态。由各向同性液态降温到低于清亮点温度下退火。聚合物 P-1 首

Tab. 1 Phase transition of monomers

Monomers	Transition temperature (°C)	
	DSC	POM
M-I	K74.81	K75.21
M-II	K84.9S1021	K90S1021
M-III	K1951	K1941

先显示近晶 S_A 相。继续降温到第二个相变温度下退火, 出现螺旋状线条的焦锥液晶态结构 (disclination lines in the focal conic texture) 的高有序近晶相 S_A^* 。 S_A^* 相的判断正在用其它方法确认中。聚合物 P-II 在降温下退火 5 小时, 仍具有较高的熔体粘度, 未能形成近晶相特有的结构。偏光显微镜的观察见图 2 及图 3。聚合物 P-III 中, 聚合物主链与介晶基元是通过酰胺键连接。文献报道带有长链烷基的介晶基元通过酰胺键与聚合物主链连接的侧链液晶聚合物显示多重液晶相^[6]。而聚合物 P-III 在偏光显微镜观察不到明显的液晶结构。



Fig. 2 Optical photograph texture of polymer P-I annealed for 10h at 120°C



Fig. 3 Optical photograph texture of polymer P-II annealed for 5 h at 190°C

图 4 是聚合物的 DSC 加热曲线, 三种聚合物皆有二个吸热峰, 它们分别对应于结晶态向液晶态及由液晶态向各向同性态的转变温度。另外在聚合物 P-I 的加热曲线上还可观察到玻璃化转变温度。DSC 测定的热转变温度与偏光显微镜观察结果一致。

由 DSC 分析及偏光显微镜观察结果表明, 手性聚甲基丙烯酸酯侧链液晶聚合物的液晶行为与聚合物中介晶基元和主侧链间的连接键密切相关。用偶氮苯取代联苯基做介晶基元时, 聚合物的各向同性的转变温度增加, 而液晶相变温度略有降低。使聚合物 P-II 的液晶相温度的存在范围大于聚合物 P-I。当主侧链间连接基团用酰胺键取代酯键后因聚合物分子间氢键的作用, 聚合物 P-III 与 P-I 比较, 相变温度增加, 但液晶相存在的温度范围变窄。

为进一步确认聚合物液晶相的归属, 进行了聚合物 P-I 及 P-II 从各向同性液态淬火样品的 X-光衍射分析。两种聚合物均给出了相似的 X-光衍射图谱 (图 5)。聚合物 P-I 在 2θ 为 2.0 至 7.0° 之间有二个衍射峰, 相当于 $d = 3.30\text{nm}$ 及 1.75nm 。聚合物 P-II 在 2θ 为 6° 附近时有一个相当于 $d = 1.97\text{nm}$ 的衍射峰。X-光衍射给出的多级衍射峰

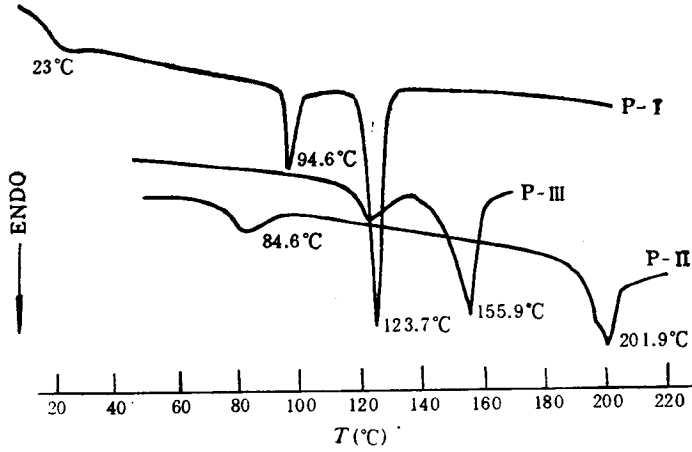


Fig. 4 DSC heating curves of polymers

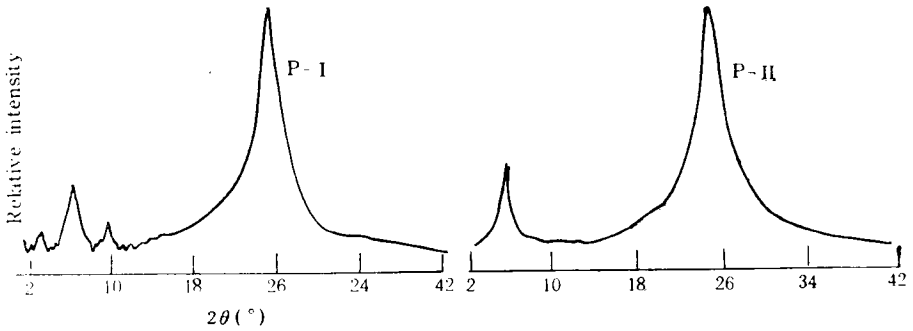


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of polymers P-I and P-II

结果表明, 聚合物 P-I 及 P-II 均有明显的规则层状结构。说明聚合物显示着近晶相。

参 考 文 献

- [1] Decobert G, Soyer F, Dubois J C. *Polymer Bulletin*, 1985, **14**: 179
- [2] Fingelmann H, Kieche V, Rehage G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **94**: 343
- [3] Shibaev V S, Kozlovsky N V, Beresnev L M, et al. *Polymer Bulletin*, 1984, **12**: 299
- [4] Zhang Shufan, Lin Meiqin, *Chinese J of Polym Sci*, 1991, **10**(4): 336
- [5] Zhang Shufan, Xian Qian, *Chinese J. of Polym Sci*, 1994, (3):143
- [6] Ruhmann R, Zschuppe V, Ruebner J. *Symp Materialforsch*, 1991, **3**: 2514

SYNTHESIS AND PHASE BEHAVIOUR OF CHIRAL POLYACRYLATES LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

XIANG Qian, ZHANG Jiyu, ZHANG Shufan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract Chiral polyacrylates liquid crystalline polymers have been prepared by free radical polymerization. The structure of these polymers was confirmed by analysis of $^1\text{H-NMR}$. They were examined by polarizing optical microscopy, DSC and X-ray diffraction. The experimental results showed that these polymers exhibit liquid crystal phase. The transition temperature range of liquid crystal phase and isotropic temperature depend on mesogenic unit and connection group. On cooling from the isotropic liquid Smectic A or Smectic S_c^* has been evidenced.

Key words Chiral polyacrylates, Liquid crystalline polymer, Phase behaviour