

用环氧乙烷低聚物为柔性间隔的手性侧链液晶 高分子的合成*

林梅钦 张树范

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

本文用乙氧基做为主链与侧链的柔性间隔, 合成了手性侧链液晶高分子。通过 DSC、热台偏光显微镜及 X-衍射等手段, 研究了柔性间隔链长对液晶行为的影响。结果表明, 这类液晶高分子有较宽的相变温度范围。聚合物的相变温度及液晶态的形成与柔性间隔链长有关。

关键词 手性侧链液晶高分子、液晶相转变、各向同性化温度

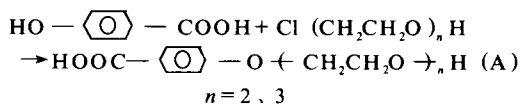
侧链液晶高分子具有分子结构的可设计性, 可望做为功能高分子材料开发, 是近年来引起人们关注的研究方向^[1,2]。若在侧链液晶高分子中的介晶基元引入手性基团后, 由于分子中的横向偶极矩和末端基团中不对称碳原子存在, 分子出现自发扭曲, 构成近晶相中的分子呈空间螺旋排列, 产生自发极化, 使聚合物具有快速响应及双稳定性。研究手性侧链液晶高分子的分子结构与液晶性能的关系以及研究这类液晶高分子的基本物理性能, 都是很有意义的研究课题。Shibaev 等^[3]及 Dubois 等人^[4]曾报道了合成有铁电性质的侧链液晶高分子, 聚合物的光电响应时间可达到微秒数量级。

本文合成了以不同链长的乙氧基做为连接主链甲基丙烯酸和含有手性基团的介晶基元侧链的液晶高分子并研究了这些聚合物的液晶性能。

实 验 部 分

1. 单体的合成^[5]

(1) 4(ω)-羟基-乙氧基苯甲酸的合成(A)。反应式如下:



0.10mol 对羟基苯甲酸溶于 50 ml 乙醇和含有 15.5g 氢氧化钠的 35ml 水溶液中, 加热搅拌回流 30min, 加少许碘化钾, 逐滴加入 0.12mol 的 2-(2-氯代乙氧基)乙醇(或 2[2-(2-氯代乙氧基)乙氧基]乙醇)。混合溶液回流反应 20h。冷却后加水稀释, 酸化

* 1992 年 1 月 10 日收到

析出白色沉淀. 产物用乙醇重结晶.

A-2 ($n=2$), 熔点 117.6°C , 产率 84%.

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD , ppm), $\delta=4.10$ (m; 8H, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$), 6.90—8.10 (t; 4H, 苯环的氢).

IR (KBr) 3200 (OH), 1705 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

元素分析: C, 58.05; H, 6.17% (计算: C, 58.40; H, 6.24%).

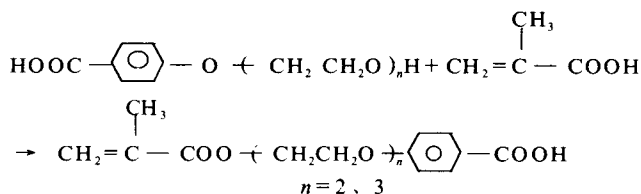
A-3 ($n=3$), 熔点 96.3°C , 产率 80%.

$^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD , ppm), $\delta=4.20$ (m; 12H, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-$), 6.90—8.10 (t; 4H, 苯环的氢).

I, R (KBr) 3200 (OH), 1705 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

元素分析: C, 57.90; H, 6.56 (%) (计算: C, 57.77; H, 6.71 %).

(2) 4(ω)-甲基丙烯酰氧-乙氧基苯甲酸的合成(B). 反应式如下:



0.025mol 化合物(A)溶解于 200ml 无水苯中, 加入 3g 对甲基苯磺酸, 1g 对苯二酚及 0.11mol 的甲基丙烯酸, 加热共沸酯化 15h. 有机层用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除掉溶剂, 固体用正己烷/乙醇 (2:1) 的混合溶液重结晶.

B-2 ($n=2$), 熔点 96.5°C , 产率 70%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm), $\delta=1.95$ (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 3.80—4.50 (m; 8H, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$), 5.60—6.10 (2s; 2H, CH_2), 7.10—8.10 (t; 4H, 苯环的氢), 9.80 (s; 1H, OH).

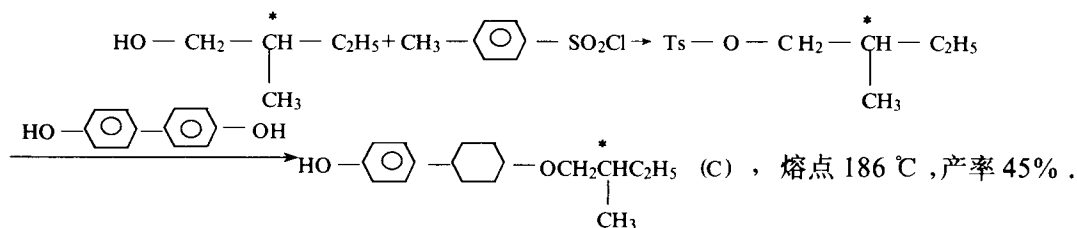
元素分析: C, 61.1; H, 6.00% (计算: C, 61.2; H, 6.17 (%)).

B-3 ($n=3$), 熔点 79.9°C , 产率 70%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm), $\delta=1.95$ (s; 3H, $-\text{CH}_3$), 3.80—4.50 (m; 12H, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-$), 5.60—6.10 (2s; 2H, $-\text{CH}_2$), 7.0—8.10 (t; 4H, 苯环的氢), 9.80 (s; 1H, OH).

元素分析: C, 60.39; H, 6.36% (计算: C, 60.34; H, 6.55%).

(3) p-(2-甲基丁氧基)联苯酚的合成(C). 合成方法见参考文献 [4]. 反应式如下:



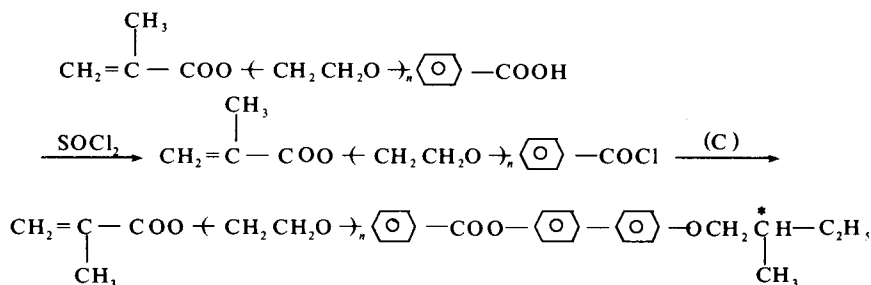
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ppm), $\delta=0.2-2.2$ (m; 9H, $-\text{CHCH}_3-\text{C}_2\text{H}_5$) 4.20

I. R. (KBr) 3200 (OH), 1250 ($-\text{O}-$) cm^{-1} .

(2s; 2H, $-\text{OCH}_2$), 7.10(m; 8H 联苯), 7.80 (s; 1H, OH).

元素分析: C, 79.38%; H, 8.04% (计算; C, 79.65; H, 7.86%).

(4) 4-(对-甲基丙烯酰乙氧基苯甲酰)-4'-(2-甲基丁氧基)联苯的合成: 反应式如下:



0.01 mol 化合物(B) 溶解于 7 ml 的二氯亚砷中, 加少许对苯二酚及二滴二甲基甲酰胺, 于室温下搅拌 30 分钟, 减压除去二氯亚砷. 将酰氯溶解于 20 毫升无水四氢呋喃中.

0.01 mol 的化合物(C)溶解于 80ml 无水四氢呋喃中, 加入 2.20ml 三乙胺, 置于冰盐浴上, 搅拌下, 滴加四氢呋喃的酰氯溶液. 室温下反应 20h. 加二氯甲烷稀释溶液, 并用水多次洗涤, 分出有机层, 用硫酸镁干燥. 产物以硅胶为固定相, 用二氯甲烷为淋洗剂, 于色谱柱上分离纯化.

产物的鉴定见表 1.

Tab. 1 Melting point, elemental analyses yield of monomers

Monomers	mp ($^{\circ}\text{C}$)	Elemental	analyses	Yield
		Found.	Calcd. (%)	
M-O-2	97.7	C, 72.16	C, 72.42	45
		H, 6.81	H, 6.93	
M-O-3	75.0	C, 70.81	C, 70.64	39
		H, 6.99	H, 7.15	

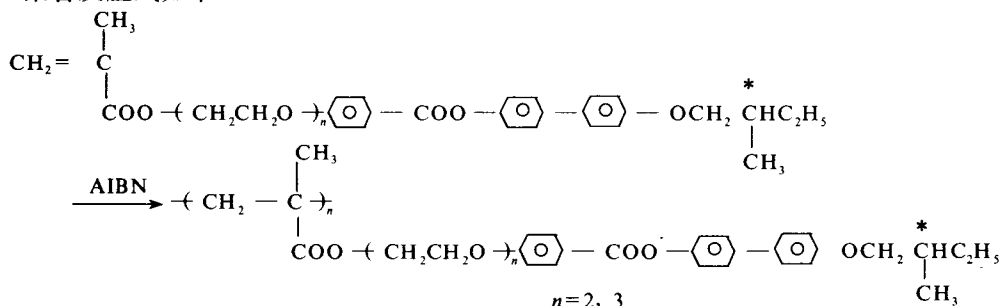
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm)

M-O-2: $\delta=0.85-1.85$ (m; 9H, $-\text{CHCH}_3-\text{C}_2\text{H}_5$), 1.95 (s; 3H, CH_3), 3.80—4.50 (m; 8H, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$), 5.6, 6.1 (2s; 2H, $-\text{CH}_2$), 7.0—8.1 (m; 12H, 苯环及联苯的氢).

M-O-3: $\delta=0.85-1.85$ (m; 9H, $-\text{CHCH}_3-\text{C}_2\text{H}_5$), 1.95 (s; 3H, CH_3), 3.80—4.50 (m; 12H, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$), 5.6, 6.1 (2s; 2H, $-\text{CH}_2$), 7.0—8.1 (m; 12H, 苯环及联苯的氢).

2. 聚合物的合成

聚合反应式如下:



0.01mol 单体溶解于 10ml 无水四氢呋喃中, 加入偶氮二异丁腈(占单体的 1% mol), 于氮气下, 60 °C 反应 48h, 于甲醇中沉淀, 于三氯甲烷中再溶解, 重沉淀数次。

红外光谱结果显示, 聚合物中, $-\text{C}=\text{C}-$ 的特征吸收峰 1640 cm^{-1} 已消失。 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 中 $\delta = 5.60$ 和 6.10ppm 的烯烃双键上两个氢原子的同碳耦合峰消失, 位移到 $0.7 - 1.85\text{ppm}$ 处, 表明单体已发生聚合反应。

聚合物的比旋光度:

P-O-2: $[\alpha]_D^{20} = +4.78$; P-O-3: $[\alpha]_D^{20} = +5.35$

3. 表征方法

用 Bruker IFS FTIR 谱仪及 JEOL-FX-100FT NMR 谱仪(氢谱) 对单体及聚合物进行分析鉴定。

用 Du pont 8800 高压液体色谱仪, 以四氢呋喃为溶剂, 聚苯乙烯为标准物测定了聚合物的分子量。

聚合物的比旋光度的测定采用 241 MC 旋光自动分析仪, 管长 100mm, 体积 1ml, 钠光。

用 Du pont 1090 热分析仪与 DSC 1090 组件偶联, 5—10 毫米样品, 分别以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 或 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度测试了单体及聚合物的液晶相转变温度。

单体及聚合物的液晶态织构用 Olympus 偏光显微镜和 Mettler FP-5 热台连用观察。

用 AP-10 型 X-射线衍射仪, 铜靶, 测试了聚合物的 X-衍射图谱。

结 果 及 讨 论

单体的相转变温度的 DSC 曲线及偏光显微镜观察结果见表 2 和图 1、2。两种单体 M-O-2 及 M-O-3 皆显示液晶态, 单体 M-O-2 升温到 $60.2\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始熔化, 随着温度的升高, 液晶织构 愈来愈明显, 到 $68.3\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始流动并出现新的液晶态。继续升温到 $96\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 达到各向同性态。单体 M-O-3 的第一个相变温度为 $51\text{ }^\circ\text{C}$, 继续升温到 $58.1\text{ }^\circ\text{C}$ 进入第二个液晶相, 各向同性化温度为 $81\text{ }^\circ\text{C}$ 。两种单体的液晶态织构特征不明显, 液晶态织构的归属尚不能确定。DSC 的分析结果与偏光显微镜的观察

是一致的。因柔性间隔的链长对主链与侧链间的偶合作用不同, 随 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ 的链长增加, 单体的相变温度降低, 结果见表2。

Tab. 2 Characteristic of monomers

Monomers	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	Phase transition Tern. (°C)					
		DSC			POM		
M-O-2	2	K60.6S ₁	67	S ₂ 97.71	K60S ₁	68.3S ₂	96I
M-O-3	3	K50.2S ₁	58.1S ₂	74I	K51.3S ₂	60S ₁	81I

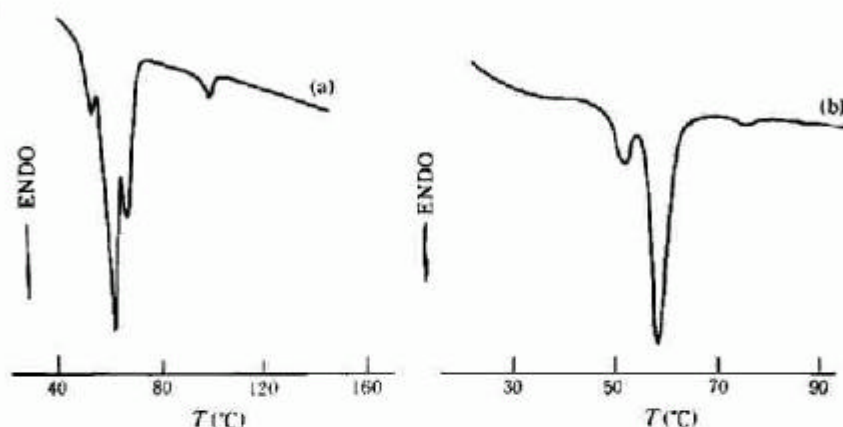


Fig.1 DSC curves of Monomers a. M-O-2; b. M-O-3

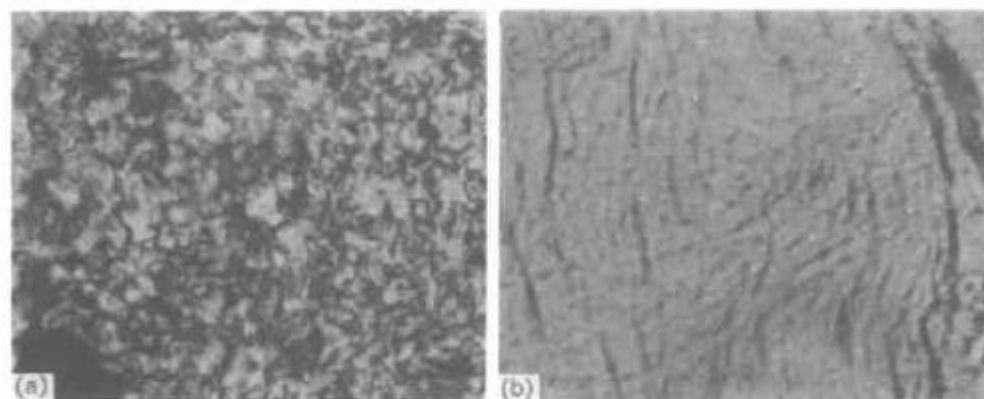


Fig.2 Photomicrograph showing optical texture of monomers M-O-2, crossed polars, $\times 200$
a. at 65°C; b. at 70.3°C

表3概况了聚合物P-O-2及P-O-3的物性表征及热分析、热台偏光显微镜的观察结果。

从DSC的加热曲线可见(图3), 聚合物的相变温度及液晶态稳定性随柔性基团 $(\text{CHCH}_2\text{O})_n$ 中 n 的增加而降低。两种液晶态的温度范围较宽, P-O-2为161°C, P-O-3为114.9°C。这与以亚甲基为柔性间隔的侧链液晶高分子相比^[6], 聚合物的

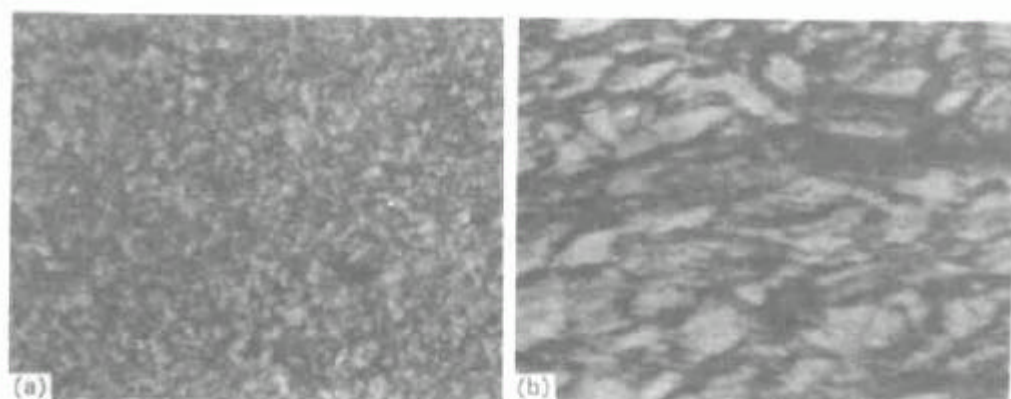


Fig. 3 Photomicrograph showing optical texture of M-O-3, crossed polars. $\times 200$
a. at 56°C ; b. at 67°C

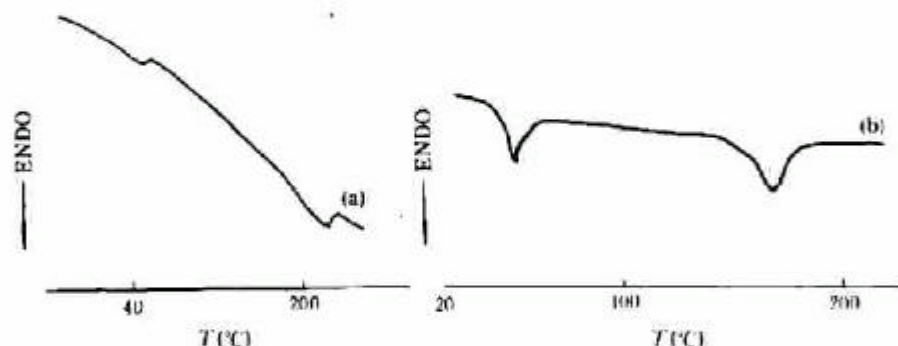


Fig. 4 DSC heating curves of polymers
a. P-O-2, b. P-O-3

液晶态温度范围增加的较大, 这可能与柔性间隔中含有氧原子有关.

Tab. 3 Characteristic of polymers

Polymers	Phase transition tem.		H (J/g)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	M_n $\times 10^4$
	DSC	POM			
P-O-2	K52S213I	K52S225I	8.74	161	2.2
P-O-3	K52.7S167.6I	K52S174I	4.48	114.9	3.8

从偏光显微镜观察, 两种聚合物室温下皆显示固相双折射, 由于聚合物的熔体粘度较大, 熔融开始时不易形成液晶态结构, 随着温度的升高, 液晶态的流动性增加后, 则可观察到清晰的液晶态结构. 图 5a 为聚合物 P-O-2 的液晶态结构. 图 5b 为聚合物 P-O-3 在 134°C 下, 退火 72 小时后的液晶态结构. 从图 5b 中可观察到焦锥状液晶结构.

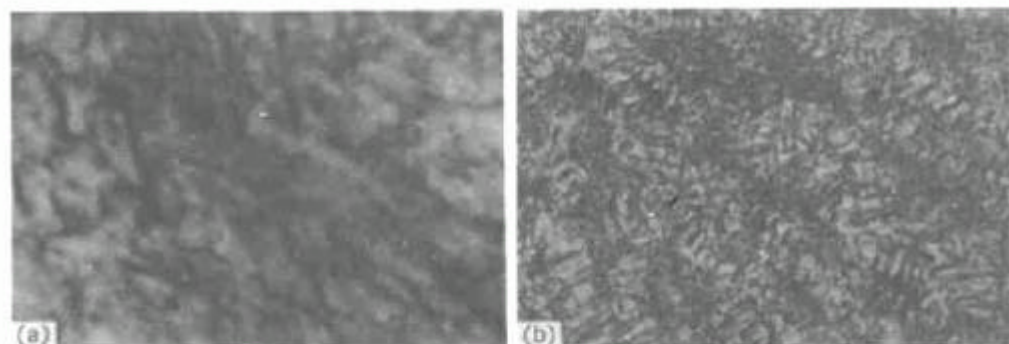


Fig. 5 Photomicrograph showing optical texture of polymers, crossed polars, $\times 200$
a. P-O-2 at 136°C ; b. P-O-3 at 134°C annealing for 72h

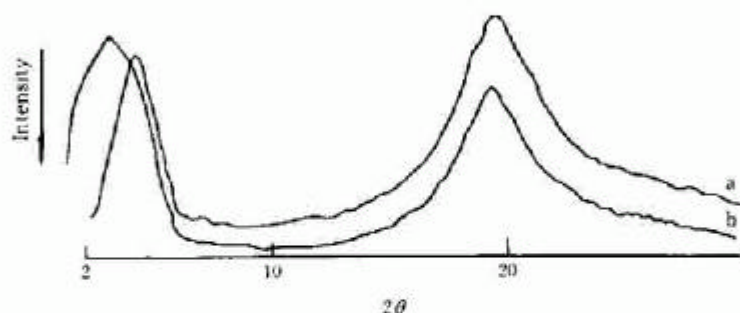


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of Polymers
a. P-O-2; b. P-O-3

Tab. 4 Spacings of polymers

Polymers	2θ		d (nm)	
P-O-2	19.60	4.10	0.452	2.153
P-O-3	19.30	3.20	0.460	2.759

聚合物的 X-光衍射图谱及相应的层向距见图 6 及表 4。由图可见, 在 2θ 约为 $19-20^{\circ}$ 间二种聚合物皆有一个衍射峰, 相当于 $d=0.452\text{nm}$ 及 0.460nm 。另外在 2θ 为 4° 附近有一个较尖锐的衍射峰, d 分别为 2.153nm 及 2.759nm 。这些衍射峰的存在, 表明近晶相液晶高分子的特性。从 SAXS 区域 d 值比较, 聚合物 P-O-3 的液晶态有序性略高于聚合物 P-O-2。

参 考 文 献

- [1] Nakamura, T., Ueno, T., Tani, C., *Mol. Cryst. Liq., Cryst.* **1989**, 169, 167
- [2] Shibaev, V. P., Plate, N. A., *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 60 / 61, 173
- [3] Shibaev, V. P., Kozlovsky, M. V., Beresnev, L. M., Blinov, N. A. Plate, N. A., *Polymer Bulletin*, **1984**, 12, 299
- [4] Decorbert, G., Dubois, J. C., Esselin, S., Bosio, L., Noel, C., *Liquid Crystals*, **1987**, 2, 505
- [5] Koide, N., Uehra, K., Iimura, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Nonline. Opt.*, **1988**, 157, 151
- [6] 张树范、林梅钦、张贤、宝净生, 第三次全国高分子液晶态学术会议预印集, **1990**, 17 页

STUDY ON CHIRAL SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS WITH OLIGOETHYLENE OXIDE SPACERS

LIN Meiqin, ZHANG Shufan

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

ABSTRACT

A new series of polymethacrylates with a chiral mesogenic pendant group linked to backbone through ethyleneoxide units of different lengths were synthesized. Mesomorphic behaviour of polymers was characterized by polarizing microscopy with hot stage, DSC and X-ray diffraction. The results show that phase transition temperature and isotropic temperature depended on the length of ethyleneoxide.

Key words Chiral side chain liquid crystalline polymers, Phase transition temperature, Isotropic temperature