

含两种不同介晶基团的半刚性共聚酯液 晶态的结构研究 *

刘俊秋 王 晋 沈家骅

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

摘 要

用 X-光衍射、偏光显微镜及 DSC 对含两种不同长度介晶基团 4,4'-联苯二酚(I)和对苯二甲酸二(对羟基苯基)酯(II)的系列共聚酯的液晶态进行了表征, 据其液晶态中两种介晶单元的堆砌方式提出了可能的模型, 这种模型很好地解释了液晶态的 X-光衍射分布.

关键词 热致液晶共聚酯、介晶基团、向列型液晶

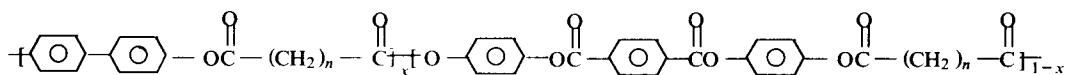
半刚性高分子液晶的研究很广泛^[1-3], 由于它本身结构的规整性以及液晶态易于观察等特点, 使它主要用于液晶态结构研究上. 对于只含一种介晶基团的半刚性主链高分子液晶用 X-光研究结构比较普遍^[4], 但就含两种不同介晶基团的主链高分子液晶, 用 X-光衍射研究两种介晶基团的堆砌却很少有人涉及.

前报^[6]对含两种不同长度介晶单元的液晶态以及其热转变性质进行了研究, 本文就其液晶态及两种介晶基团的堆砌方式进行探讨.

实 验 部 分

1. 共聚酯的制备^[5]

于溶液中无规共缩聚制备. 共聚酯结构:



$n=4, 8$, 分别记为 AdX、SeX, 其中 X 为第 II 单元的摩尔百分含量, 只含 I 或 II 单元的共聚酯分别记为 SeB、SeE ($n=8$).

2. 表征

(1) 热台偏光显微镜: 西德 Leitz 热台偏光显微镜, 用于观察共聚酯相态形为和液晶结构, 而且自动拍照.

(2) DSC 差热分析仪: Pekin-Elmer 7 型差热分析仪测定, 样品量为 4—10mg, 氮气流, 升降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

* 1991 年 5 月 24 日收到; 1993 年 11 月修改完毕

(3) X-光衍射: 液晶玻璃态样品涂于单晶硅片上在不同温度下恒温处理五分钟后立即淬火(液氮), 然后移至室温, 在以 $\text{CuK}\alpha$ 为发射源, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 于 DM-rA 转靶 X-光衍射仪上室温测定。

结 果 与 讨 论

1. 共聚酯的向列型液晶序

前报^[6]对样品的液晶序应用偏光显微镜、DSC 等方法进行了研究, 表明样品均表现出向列型液晶结构。图 1(a)给出了 Se50 样品的液晶态偏光显微镜照片, 样品表现出典型的向列型纹理结构。在液晶态淬火、介晶结构在速冷过程中无变化地“冻结”下来(见图 1(b)), 成为“液晶玻璃态”。Sraelecki^[7]等指出液晶态变为“液晶玻璃态”时, 介晶基团变得规整些, 但介晶在空间相对位置变化很小, 可以用“液晶玻璃态”中介晶堆砌来证明液晶态中介晶基团的堆砌方式。

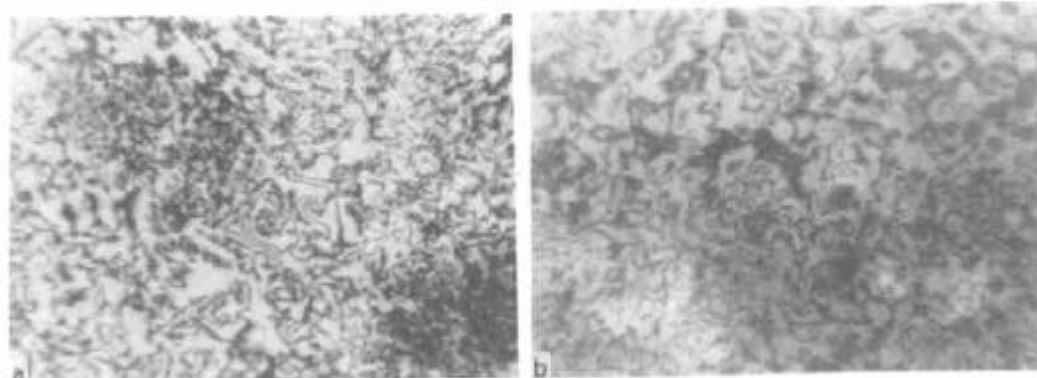


Fig. 1 The thread texture of Se50 ($\times 200$)

(a) liquid crystal; (b) glass of liquid crystal

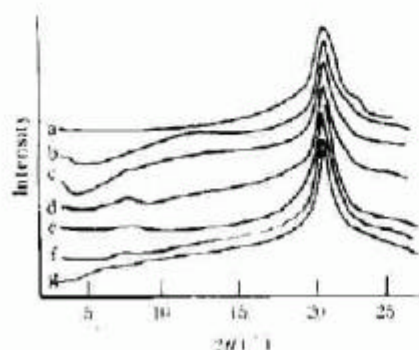


Fig. 2 X-ray diffraction curves of Se50 quenched at several temperature ($^{\circ}\text{C}$)
(a) 25; (b) 180; (c) 220; (d) 250;
(e) 270; (f) 290; (g) 320

为了进一步确认共聚酯在全程液晶温度范围表现出向列型液晶序这一结论, 我们对不同温度的共聚酯做了 X-光衍射分析。图 2 给出了 Se50 样品在不同温度淬火样品的 X-光衍射分布曲线。在熔点 T_m (220°C) 之前的处理温度 $T = 25^{\circ}\text{C}$, $T = 180^{\circ}\text{C}$ 的衍射分布表现出既有无定形又存在多品的结构。液晶态 ($220 - 310^{\circ}\text{C}$) 淬火所得“液晶玻璃态”的 X-光衍射显示出向列型的典型衍射分布, 即除在 $2\theta = 20^{\circ}$ 左右出现一与分子链间距相对应的衍射峰外, 于小角度 $2\theta = 3.4^{\circ}$ 或 7.2° 出现一个或两个较弱且较弥散的衍射, 分别对应介晶基团 II 或 I 的长度。

对于 Ad 系列, 其 DSC 升温曲线见图 3。在

210 — 240 ℃ 之间都出现了三个转变峰，继续加热时至 280 ℃ 样品出现分解。

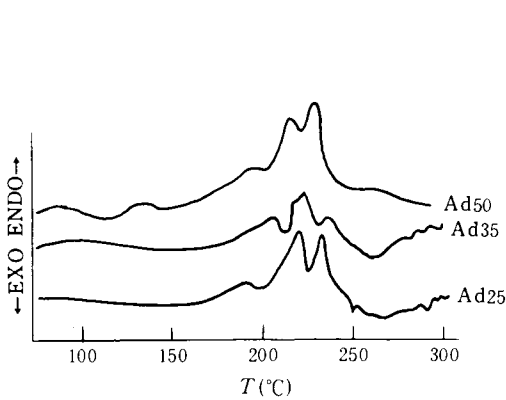


Fig. 3 DSC curves of Ad series

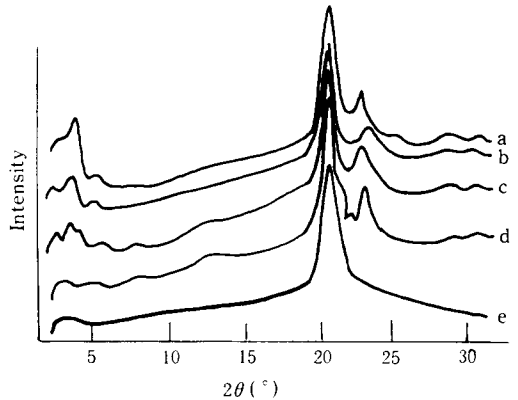


Fig. 4 X-ray diffraction curves of Ad50 quenched at different temperature (℃)

(a) 25; (b) 180; (c) 220; (d) 230; (e) 260

对于这三个转变我们做了淬火样品 X- 光衍射(图 4). 在 220 ℃ (第 1、2 峰之间温度)之前衍射分布显示出很好的晶态结构，其小角度尖锐分布说明了晶体存在较好的层状结构。在 220 ℃ 时其 X- 光衍射与此温度之前衍射不同， $2\theta = 4.0^\circ$ 左右峰加宽， $2\theta = 7.5^\circ$ ， $2\theta = 12.8^\circ$ 两峰出现。230 ℃ 是 DSC 曲线中第 2、3 转变峰之间温度，其衍射结果表明小角度对应的层状结构衍射峰消失，于 $2\theta = 21.2^\circ$ 出现了一新的衍射峰，而位于 $2\theta = 20.2^\circ$ 的峰向大角度加宽，这说明前面的晶体层状结构被破坏，有新的晶型出现。此时偏光显微镜显示出向列型纹理结构的存在。在 260 ℃ 时 X- 光衍射表现出向列型分布。因此，Ad 系列在 T_m 附近的三个转变峰不是新的介晶态引起的，而是晶相变化的结果。表明 Ad 系列也只表现出向列液晶序。

2. 共聚酯液晶态的微观结构

对于两种介晶的堆砌方式，我们提出下列模型，即各种介晶单元之间都可成序，但两种介晶单元不存在各自优先自组织成序，两种介晶单元按其空间位置与相邻介晶单元成液晶序(图 5)。

图 6 给出了 Se 系列的 X- 光衍射分布。其中 SeB、SeE 是只含 I、II 单元样品的 X- 光衍射分布，除 $2\theta = 20^\circ$ 左右的衍射峰外，于小角度 $2\theta = 9.4^\circ$ 和 $2\theta = 3.8^\circ$ 左右分别出现一或两个小的弥散峰，其相关长度 $d_1 = 0.95\text{nm}$ ， $d_2 = 2.32\text{nm}$ 分别与重复单元 I ($d = 1.1\text{nm}$)，II ($d = 2.1\text{nm}$) 相对应。这是 I、II 单元分别产生各自有序微区(见图 4 中 A、B)的结果。对于 Se25 样品，由于联

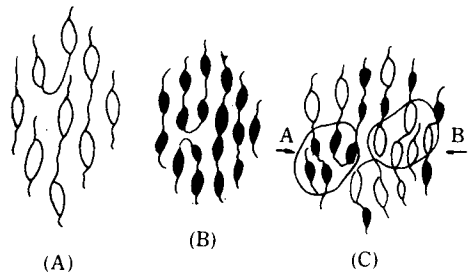


Fig. 5 Scheme for possible packing mode of mesogenic groups

(A) group II exists; (B) group I exists; (C) both II and I exist in copolymer

苯含量远远大于介晶 II 单元含量($B:E=75:25$), 介晶 II 被介晶 I 所包围, 不能形成 II 单元自己的有序微区, 反映在衍射分布上, 在小角度只出现一与联苯介晶长度相对应的一弥散峰, 这是过剩的介晶基团 I 形成有序微区的结果. 对于 Se50 样品按上述(排列模型, 当两种介晶单元与相邻介晶单元成序时, 由于介晶基团位置分布是无规的, 除交替出现两种介晶外, 还出现了更小的介晶基团 I 或 II 各自成序微区(图 C 中 A、B 二区). 两种微区的存在导致了其衍射分布于小角度的二个弥散峰的出现. 我们注意到这种微区的一个特点是微区中介晶基团大多与周围第二介晶基团成序. 由于较短的联苯 I 介晶基团要与比其长近一倍的 II 单元成序, I 单元两端的柔性链也会部分采取伸直链构象, 于是对应联苯相关长度的衍射峰向小角度稍有移动, 即 $2\theta=7.2^\circ$, 其相关长度 $d=1.23\text{nm}$, 而对应 II 单元的峰位变化不大.

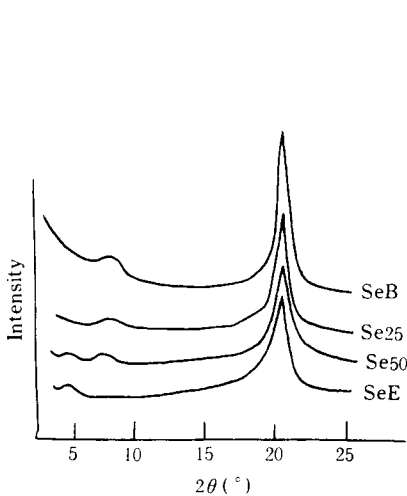


Fig. 6 X-ray diffraction curves of Se series quenched samples

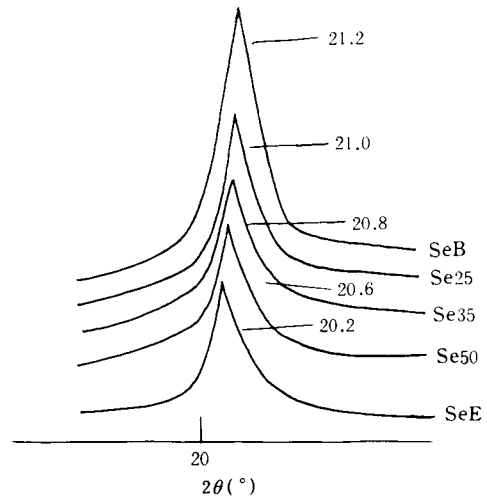


Fig. 7 X-ray diffraction curves for Se series glass state of liquid crystals near $2\theta=20^\circ$, the numbers indicate the corresponding peak position

图 7 是 Se 系列样品在 $2\theta=20^\circ$ 左右峰的最大强度对应的衍射角, 衍射峰最大强度出现尖锐单峰, 也说明分子链中介晶基团形成液晶序时各自与相邻基团成序的. 因为如果存在自组织成序, 分子间距会因为各自微区中介晶单元空阻大小不同而有所差别, 从而出现加宽或多峰. 随着第 II 单元的增加, II 单元的体积大而引起的空阻大导致了分子间距增大, 使峰位由 $2\theta=21.2^\circ$ ($d=0.419\text{ nm}$) 变为 SeE 的 $2\theta=20.2^\circ$ ($d=0.439\text{ nm}$).

由此可见, 利用上述模型很好地解释了其液晶玻璃态的 X-光衍射, 反过来, X-光衍射又为这种液晶的介晶堆砌模型提供了证据. 对于这种堆砌方式, 有待于用其它手段进一步研究.

参 考 文 献

- [1] Roviello, A., Sirigu, A., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1973**, 13, 455
- [2] Ciferri, A., Kriybaum, W. R., Meyer, R. B., *Polymer Liquid Crystals*, New York, **1982**

- [3] Naoyuki Koide, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, 139, 47
- [4] Noel. C., *Recent Advances in Polymer Liquid Cystals*, **1982**
- [5] Giovanna Costa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 157, 79 (SeE)
- [6] 刘俊秋、王 晋、沈家骢, 高分子物理学术论文报告会预印集, 南京, **1990**, 241
- [7] Van, Layen, D., Strzelecki., *European Polym. J.*, **1980**, 16, 303

STUDY ON THE STRUCTURE OF SEMIRIGID THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL COPOLYESTERS CONTAINING TWO KINDS OF MESOGENIC GROUPS

LIU Junqiu, WANG Jin, SHEN Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

ABSTRACT

A series of semirigid main Chain thermotropic liquid crystal copolyesters containing two kinds of mesogenic groups were studied by polarizing microscopy, DSC and X-ray diffraction. The results showed that these copolyesters are typical of nematic liquid crystal structure. A possible mode about the packing of two mesogenic moiety in liquid crystal states was proposed, which accounted for the results.

Key words Thermotropic liquid crystal, Copolyester mesogenic moiety, Nematic liquid crystal