

含 X-型液晶基元的液晶高分子的研究*

李自法 周其凤** 张子勇 裴玉新

(郑州大学化学系, 郑州)

摘 要

以 4,4'-(烷撑二酰氧)二苯甲酰氯和 2,5-二羟基-1,4-苯撑双-(对乙氧基苯甲酸酯)为单体,采用低温缩聚方法,合成了含 X-型液晶基元 and 不同柔性链长度的主链型液晶聚合物。聚合物的液晶行为用 DSC、偏光显微镜和 X-光衍射进行了表征。对于样品升温消光后又重新出现双折射的异常现象,初步认为是加热过程中分子量提高的结果。

关键词 液晶高分子、X-型液晶基元、4,4'-(烷撑二酰氧)二苯甲酰氯、2,5-二羟基-1,4-苯撑双-(对乙氧基苯甲酸酯)

近年来,改变液晶基元的结构并将其引入大分子链中的不同位置,已经成为液晶高分子研究中一项引人入胜的内容。液晶基元的形状,除通常的棒型结构外,相继出现了碟型、碗型等结构。按其结合在大分子链上的位置不同,又有各种主链型和侧链型液晶聚合物。不久前, Ringsdorf 等人^[1]合成了所谓十字型结构的液晶高分子:



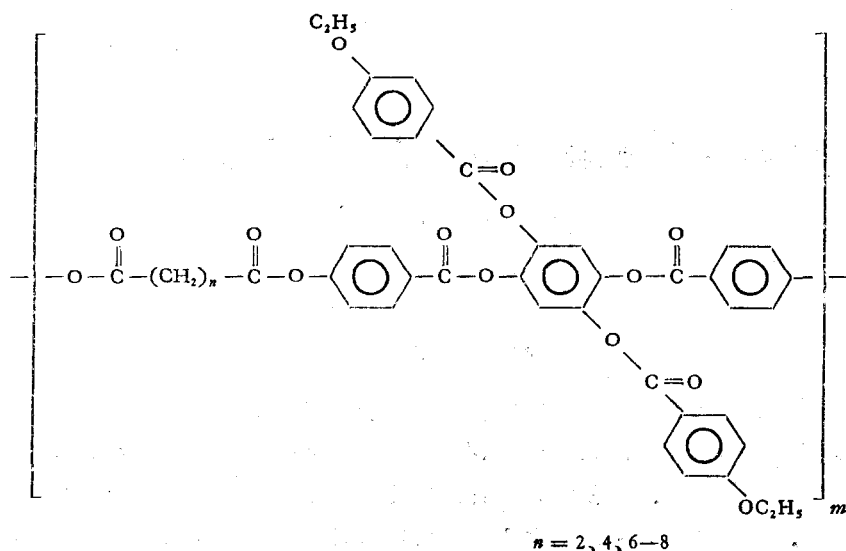
本文以 4,4'-(烷撑二酰氧)二苯甲酰氯(化合物 2)和 2,5-二羟基-1,4-苯撑双-(对乙氧基苯甲酸酯)(化合物 4)为单体,采用低温溶液缩聚方法,合成了含 X-型液晶基元和不同柔性链长度的主链型液晶聚合物。对聚合物的液晶行为进行了初步研究。该聚合物具有如下结构。(见下页)

实 验 部 分

本实验合成的单体和聚合物测试分析使用的仪器和条件如下:

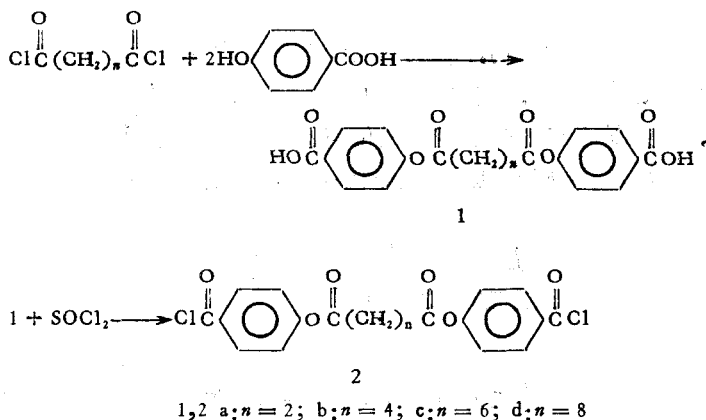
IR: Perkin-Elmer FTIR-1710; NMR: Varian FT-80A; MS: EI ZAB-HS; WAXS: Rigaku D/MAX-3B Cu 靶; DSC: Perkin-Elmer, DSC-4, 升温速度 20°C/min; TGA: Shimadzu, DT-30, N₂ 气氛, 升温速度, 20°C/min; GPC: Waters 201, PS 为标准。

* 1988 年 7 月 6 日收到; ** 北京大学化学系。



1. 单体的合成

(1) 4,4'-(烷撑二酰氧)二苯甲酰氯的制备^[2]合成路线如下:



以 $n = 4$ 为例, 1b、2b 制备步骤如下:

将 12.4g 对羟基苯甲酸溶于 100ml 四氢呋喃和 10ml 吡啶的混合溶剂中。冰水冷却下搅拌, 滴加 5.5g 己二酰氯, 1h 左右滴完。继续反应 3h, 减压蒸出溶剂的 2/3, 残余物在冰水中冷却。抽滤, 依次用水、甲醇洗至滤液不再浑浊。干燥, 称重 9.3g, 收率 80.3%。产品用二氧六环重结晶。

IR(KBr): 3500(OH)、1756、1687 cm^{-1} (C=O)

化合物 1 的熔点和元素分析列于表 1。

取 5g 1b 与 30ml SOCl_2 加热回流至全部溶解。减压蒸出过量的 SOCl_2 , 残余物用氯仿/正己烷混合溶剂进行重结晶。真空干燥, 称重 4.7g, 收率 85.8%。

IR(KBr): 1782, 1751, 1692(C=O), 643 cm^{-1} (C-Cl)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.90(4\text{H}, m, -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$,

2.68(4H, *t*, —CO—CH₂—),

7.1—8.3(8H, *m*, 芳环).

MS: *m/e* 423(M⁺), 121(100%), 387(19%),

267(26%), 111(26%), 83(13%), 55(42%).

化合物 2 的熔点和元素分析列于表 2.

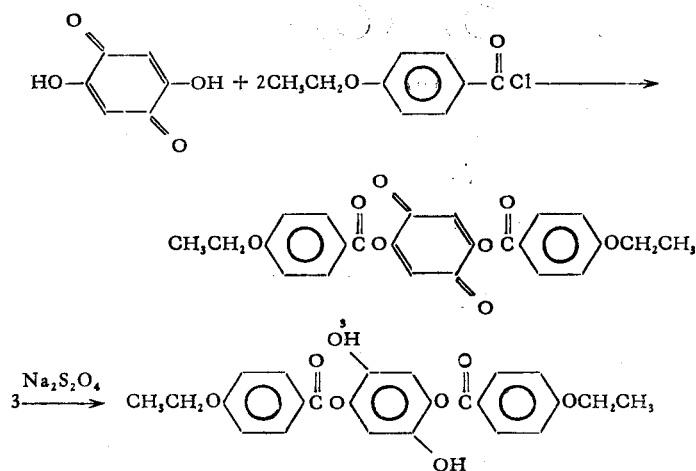
表1 化合物 1 的熔点和元素分析

<i>n</i>	熔点(DSC)	C(%)		H(%)	
	(°C)	理论	实际	理论	实际
2	282	60.34	60.12	3.94	3.97
4	267	62.18	62.09	4.70	4.81
6	257	63.76	63.37	5.35	5.27
8	249	65.15	65.02	5.92	5.78

其它化合物的制备同 1b、2b. 收率分别为 1a, 83.5%; 2a, 87.0%; 1c, 82.7%; 2c, 89.2%; 1d, 79.0%; 2d, 84.7%.

(2) 2,5-二羟基-1,4-苯撑双-(对乙氧基苯甲酸酯)的制备.

合成反应式如下:



化合物 3 的制备

将 7g(0.038mol) 对乙氧基苯甲酰氯溶于 18ml 干燥的四氢呋喃(THF)中, 再将 2.4g(0.017mol) 的 2,5-二羟基苯醌溶于 3.4g(0.034mol) 三乙胺和 70ml THF 组成的混合溶液. 室温下, 将后一种溶液缓慢滴加到前一种溶液中. 充分搅拌, 逐渐产生黄绿色粉状沉淀. 滴完后再搅拌 2h 左右. 抽滤, 水洗二遍, 再用丙酮洗涤. 干燥, 称重 4.9g, 收率 59.3%. 产品用二氧六环重结晶后为浅绿色晶体.

IR(KBr): 1741, 1684cm⁻¹(C=O).

¹H-NMR(CF₃COOD): δ = 1.45(6H, *t*, —CH₃);

4.22(4H, *q*—O—CH₂—);

6.1—8.2(10H, *m*, 芳环).

化合物 4 的制备

4.5g 化合物 3 溶于 270ml 二氧六环中, 升温使之溶为黄绿色透明溶液. 加入 112ml 饱和 NH_4Cl 溶液和 225ml 10% 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液. 搅拌, 溶液由黄绿色变为浅绿色. 静置分层, 上层为黄色(少量), 下层近无色(大量). 冰浴冷却下继续搅拌约 0.5h. 上层油状物消失, 产生浅黄色沉淀. 水洗二遍, 丙酮洗涤, 真空干燥. 称重 4.1g, 收率(91%). 用二氧六环重结晶后得粉红色晶体.

IR(KBr): 3343(OH), 1709 cm^{-1} (C=O).

MS: *m/e* 438(M^+ 3%), 149(100%), 166(18%),
121(86%), 93(17%).

化合物 3 和 4 的相转变温度和元素分析结果列于表 3.

2. 聚合物的合成

聚合反应按下式进行.

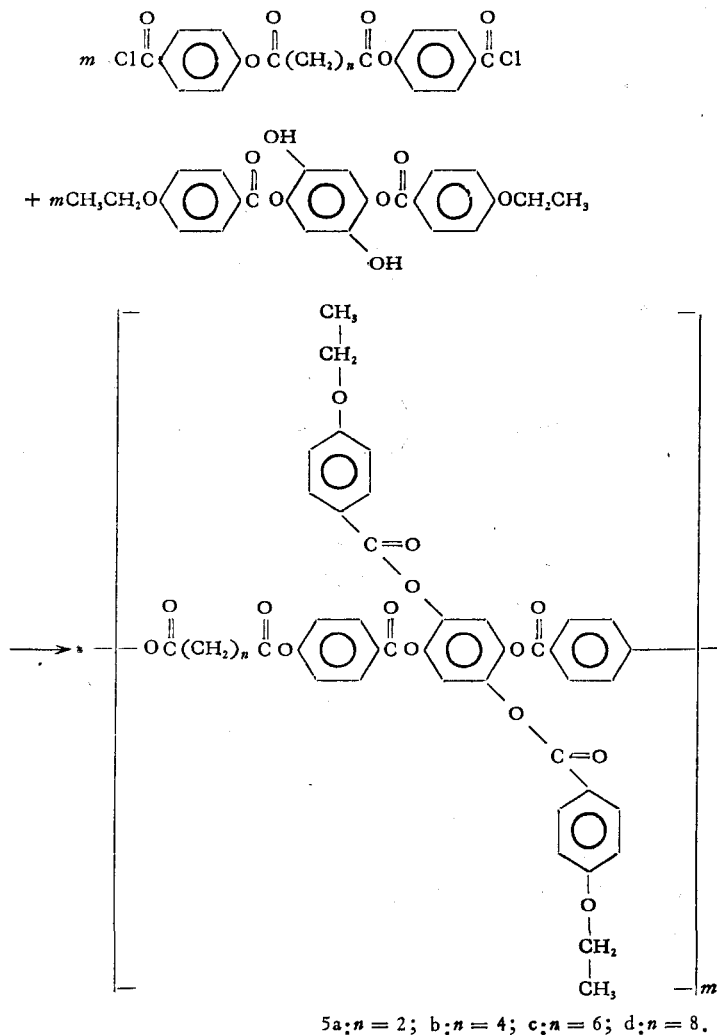


表 2 化合物 2 的熔点和元素分析

n	熔点(DSC)	C(%)		H(%)	
	(°C)	理论	实际	理论	实际
2	167	54.71	54.53	3.06	2.91
4	114	56.76	56.59	3.81	3.80
6	114	58.55	58.41	4.47	4.37
8	96	60.14	60.25	5.05	5.09

表 3 化合物 3 和 4 的相转变温度及元素分析

化合物	相转变温度 (DSC)		C%		H%	
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	T_i	理论	实际	理论	实际
3	208	250	66.05	65.75	4.62	4.75
4	240	—	65.75	65.44	5.06	5.16

0.5000g 化合物 4 溶于 1ml 吡啶和 4ml 四氯乙烷混合溶液中,等 mol 的化合物 2 溶于 5ml 四氯乙烷,于 0°C 滴加到前述溶液中。在此温度下聚合反应 5—7 天。将反应液倒入 200ml 甲醇沉淀,所得产物溶于 THF 后重新倒入甲醇沉淀。抽滤,于 60°C 真空干燥,得到白色粉状聚合物。

结 果 与 讨 论

1. 单体

合成的化合物 1、2、3 和 4,经由元素分析 IR、MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 等测试表明,分析结果与其表示的结构是一致的。

化合物经热台偏光显微镜观察,发现 1a-1d 熔融后均进入液晶态,呈现明显的双折射。随亚甲基数目的增加,化合物的熔点降低,液晶态的流动性增大。几个样品在 330°C 以上都观察不到清亮点,但由于在 300°C 以上样品开始发生分解,双折射逐渐减弱,直至完全分解。

化合物 3 在熔融过程中伴有分解,熔融后进入液晶态,双折射明显。若升温速度较慢,加热至 224°C,出现珠状的小区域消光,继续加热至 240°C,化合物分解明显,但仍有双折射。若将样品直接放在 240°C 的热台上,立即熔化进入液晶态,有很好的流动性。几分钟后因分解导致双折射减弱,但未完全消光。由此表明清亮点大于 240°C (DSC 测定 T_m , 208°C, T_i , 250°C)。

化合物 2 和 4 均无液晶性。2a-2d 熔化后消光,呈现各向同性。4a-4d 在熔化过程中伴有分解。

2. 聚合物

具有 X-型液晶基元的聚合物 5a-5d 为白色粉末状固体,室温下可溶于四氢呋喃等溶剂。经 DSC、热台偏光显微镜综合检测,聚合物样品均具有热致液晶性。DSC 和 TGA

测定的热性能总结于表 4。聚合物的 DSC 谱图如图 1 所示。

表 4 聚合物的热性能

聚合物	n	相转变温度(°C)			ΔH_i	热失重温度
		T_m	T_i	ΔT	(J/g)	(°C)
5a	2	~120	222	~102	4.73	240
5b	4	156	225	69	5.31	250
5c	6	150	215	65	4.98	260
5d	8	138	198	60	4.73	260

热台偏光显微镜的观察结果和 DSC 测定是一致的。聚合物样品在熔融后都生成液

晶态。液晶态的图纹表明为向列型
织构,如图 2 所示。除 5a 外,随柔
性链长度的增加,聚合物的熔点和
清亮点降低,液晶范围变窄,热焓降
低。样品的热失重温度则随柔性链
长度增加而升高。 聚合物 5a 熔点
较低的一个可能的解释是,体积较
大的 X-型液晶基元在参予结晶时,
要求有较大的活动自由度以便能以
适当的构象状态进入晶格位置,而
5a 中分子链的柔性段过短,从而使
液晶基元在运动中空间阻碍较大,
自由度较小,其结果是结晶缺陷较

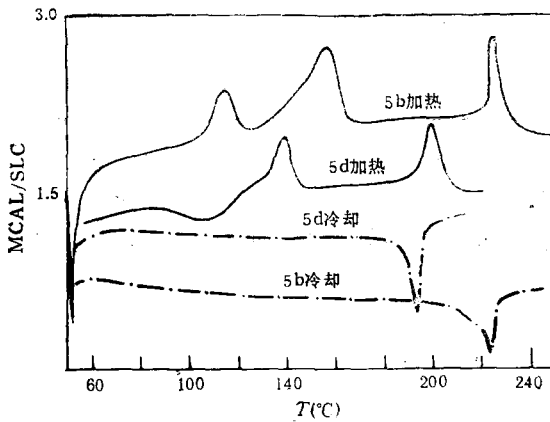


图 1 聚合物 5b、5d 的 DSC 曲线加热冷却
速度: 20(°C/min)

多,结晶度较低,熔点较小。

有趣的是,样品经缓慢加热至清亮点温度时,出现园珠状消光区,周围区域则不消光。

随着温度升高和时间延长,园珠状消光区内
重新出现双折射,并逐渐增强。若将样品放
至预热到清亮点以上的某一恒定温度的热台
上时,样品迅速熔化后产生的双折射瞬间全
部消失,但经过一定时间后,又重新出现双折
射,而且双折射逐渐增强。所不同的是,随着
柔性链长度的增加,消光后重新出现双折射
的时间由 1 分钟以内延长到约 8 分钟不等。
图 3—4 显示了聚合物 5b 从出现消光区到消
光区内全部出现双折射的变化情况。 Rings-

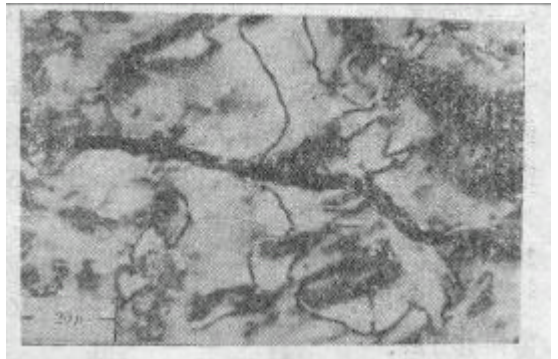


图 2 聚合物 5b 加热至 175°C 时呈
现的向列型织构

dorf 等人^[1]在研究一个类似的聚合物时也曾注意到这种现象,但未能给出解释。

这种反常现象可能是由于样品在升温过程中又发生了分子链增长反应所造成的结

果。为此,我们对样品进行了热处理研究,热处理是在低于分解温度的条件下进行的。表 5 显示了热处理前后样品分子量的变化。

表 5 聚合物热处理前后的分子量变化

聚合物	未经热处理		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	经热处理*		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	
5a	4800	6100	1.3	8900	16000	1.8
5b	4200	5100	1.2	5100	11000	2.2
5c	4600	9200	2.0	5700	14000	2.5
5d	3700	7800	2.1	5400	12000	2.2

* 热处理条件: 在 N_2 气氛中, 恒温 30min 后取出, 自然冷却, 5a, 210℃; 5b, 230℃; 5c, 240℃; 5d, 230℃。



图 3 聚合物 5b 加热至 200℃ 出现的消光区

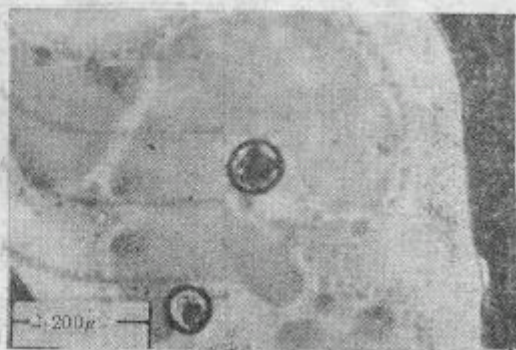


图 4 聚合物 5b 在消光 1 分钟后消光区全部出现双折射(223℃)

由表 5 可见,经热处理后样品分子量发生了明显的变化,热处理 30 分钟后分子量约增加了一倍,而且分子量分布指数变宽。由于聚合物性质在较低分子量范围内随分子量的增加而有较大的变化,我们可以将上述显微镜观察到的结果归结为加热过程中分子量的提高。事实上,例如,热处理前样品 5b 的熔点为 156℃,液晶态清亮点为 225℃,但在 N_2 气氛下将样品在 230℃ (高于退火前样品之 T_i) 处理 30 分钟后,样品的重均分子量提高了一倍,清亮点也由原来的 225℃ 提高到了 231℃。图 5 是在 230℃ 摄下的退火后的样品的织构图。样品分子量的提高可认为是在较高温下继续缩聚的结果。由于热处理前后样品的溶解度无明显变化(在 THF 中都易溶解),交联的影响应不重要。关于这一有趣现象的更完善的解释将在更仔细的研究后作出。

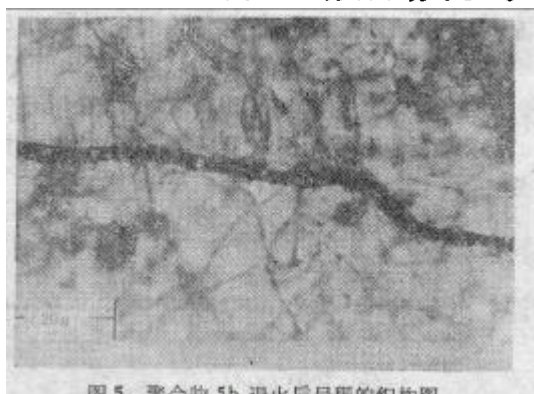


图 5 聚合物 5b 退火后呈现的织构图
230℃恒温 30min, N_2

对样品 5d 的 WAXS 研究表明,该样品可以结晶(图 6),但经加热至 185℃(此时样

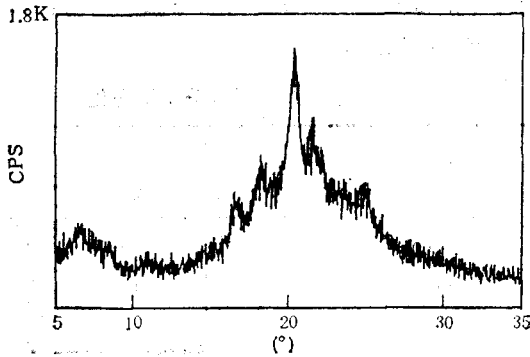


图6 聚合物 5d (粉末)的 X-光衍射图

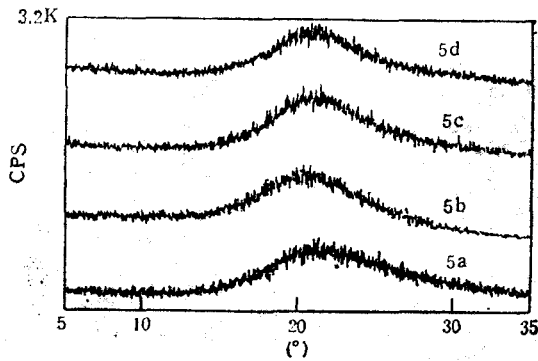


图7 聚合物 5a—5d 液晶态淬火固体的 X-光衍射图

品处于液晶态),恒温 10 分钟后用冰水淬火所得样品,在 $5-35^{\circ}$ 范围内的衍射图像与一般冻结的向列型液晶态没有区别,即只在 20° 附近存在一弥散峰(图 7)。关于含此种 X-型液晶基元的聚合物的液晶形态的深入了解还有待于进一步研究。

致谢 本工作得到了中国科学院北京化学所徐懋研究员的关心和指导。红外光谱由郑州大学的张广明副教授帮助测试;部分 DSC 测试工作由中科院北京化学所的吴薇同志帮助完成。在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Berg S., Krone V. and Ringsdorf H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, 7, 381—388.
- [2] Bilibin A. Y. Ten'kovtsev A. V. and Skorokhodov S. S., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, 6, 209—213.

STUDY OF LIQUID CRYSTAL POLYMERS WITH X-SHAPED MESOGENS

LI Zifa, ZHOU Qifeng, ZHANG Ziyong and PEI Yuxing

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan)

ABSTRACT

The main chain liquid crystal polymers with X-shaped mesogens and different flexible spacers were synthesized by solution polycondensations using the monomers 4, 4'-(alkylenedioxy) dibenzoyl dichloride and 2, 5-dihydroxy-1, 4-phenylene di-p-ethoxybenzoate. The liquid-crystalline behaviour of the polymers was characterized by DSC, polarizing microscope and X-ray diffractometre. It was found that at a temperature not much higher than the clearing point of the polymer melts the birefringence will reccur in a few minutes, This unusual behaviour of these polymers is explained as the result of molecular weight increase in the heating process.

Key words Liquid crystal polymer, X-shaped mesogen, 4,4'-(Alkylenedioxy) dibenzoyl dichloride, 2, 5-dihydroxy-1, 4-phenylene di-p-ethoxybenzoate