

具有串型结构的液晶高分子的研究*

李自法 周其凤** 张子勇 高 歌

(郑州大学化学系, 郑州 450033)

摘 要

以 2,5-二羟基-1,4-亚苯基双-(对烷氧基苯甲酸酯)和 1,12-十二酰氯为单体,采用低温溶液缩聚方法,合成了液晶基元垂直于分子主链的串型结构的液晶高分子系列。通过对其液晶行为的研究,发现包括甲氧基取代在内的所有四种聚合物在 DSC 图和偏光显微镜上都显示液晶现象。

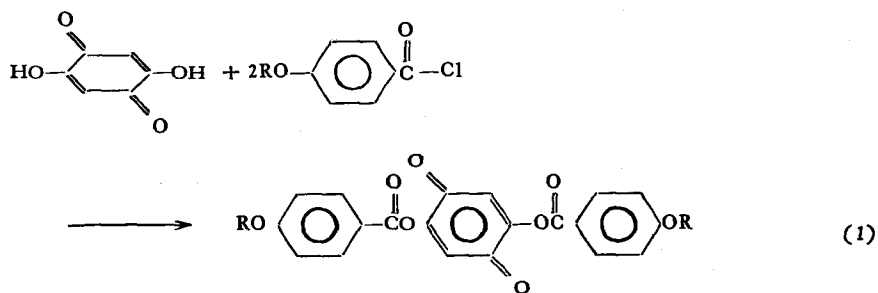
关键词 液晶高分子、串型结构、2,5-二羟基-1,4-亚苯基双-(对烷氧基苯甲酸酯)、1,12-十二酰氯

合成新型结构的液晶高分子,一直成为近年来高分子液晶研究中的一个有趣的课题。在大分子主链和侧基不同位置,引入不同形状和结构的液晶基元的各种液晶聚合物不断出现^[1,2]。近来,Ringsdorf 等人^[3]以 2,5-二羟基-1,4-亚苯基双-(对甲氧基苯甲酸酯)为单体,合成了几种不同柔性链段长度的串型结构的聚合物。本文改变液晶基元上取代基的类型,合成了不同烷氧取代基的串型结构的液晶高分子系列。经研究发现,所有四个聚合物样品都具有热致液晶性。其中,甲氧取代基的聚合物与 Ringsdorf 等人合成的样品具有相同的结构,但与其无明显液晶性的报道相反,在 DSC 和偏光显微镜的检测中都显示出液晶性。

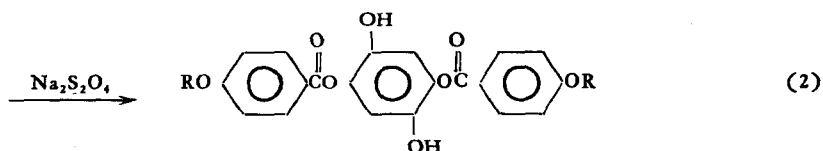
实 验 部 分

1. 单体的合成

单体 2,5-二羟基-1,4-亚苯基双-(烷氧基苯甲酸酯)的制备参照文献[4]的方法进行。反应式如下:



* 1989年9月15日收到. **北京大学化学系.



(1),(2) a: R = -CH₃; b: R = -CH₂CH₃; c: R = -CH₂CH₂CH₃; d: R = -CH₂CH₂CH₂CH₃,

以 R = -CH₃ 为例, 化合物 1a、2a 的制备方法如下。

化合物 1 的制备: 将 9g (0.0527 mol) 的对甲氧基苯甲酰氯溶于 24ml 干燥的四氢呋喃 (THF) 中, 再将 3.36g (0.024mol) 的 2,5-二羟基苯醌溶于 4.9g 三乙胺和 96ml THF 组成的混合溶液中。室温下, 将后一种溶液缓慢滴加到前述溶液中。充分搅拌, 逐渐产生黄绿色沉淀, 滴完后再搅拌 2 小时。抽滤, 水洗两遍, 再用丙酮洗涤, 干燥, 称重 5.1g, 产率 47.4%。化合物 1b、1c 和 1d 用类似的方法制备。其产率分别为: 1b, 58.5%; 1c, 55.0%; 1d, 67.0%。

1a, IR(KBr): 1733 (酯 C=O), 1685 (醌 C=O)cm⁻¹

¹H-NMR (CF₃COOD): δ = 4.02(s; 6H, -OCH₃), 6.15—8.35 (m; 10H; 芳环)

1b, IR (KBr): 1741 (酯 C=O), 1684 (醌 C=O)cm⁻¹

¹H-NMR (CF₃COOD): δ = 1.45 (t; 6H, -CH₃), 4.22 (q; 4H, -OCH₂-), 6.1—8.2 (m; 10H, 芳环)。

1c, IR (KBr): 1741(酯 C=O), 1681 (醌 C=O)cm⁻¹

¹H-NMR (CF₃COOD): δ = 1.09 (t; 6H, -CH₃) 1.92(m; 4H, -C-CH₂-C-), 4.17(t; 4H-OCH₂-), 6.15—8.25 (m; 10H, 芳环)。

1d, IR(KBr): 1740 (酯 C=O), 1681 (醌 C=O)cm⁻¹

¹H-NMR(CF₃COOD): δ = 1.03(t; 6H, -CH₃), 1.3—2.1(m; 8H, -CH₂CH₂-), 4.25(br; 4H, -OCH₂-), 6.15—8.25(m; 10H, 芳环)。

化合物 1 的相转变温度和元素分析列于表 1。

表 1 化合物 1 的相转变温度和元素分析

化合物	R	相转变温度(DSC)		C(%)		H(%)	
		T _m (°C)	T _i (°C)	理论	实际	理论	实际
1a	甲基	215	252*	64.71	64.49	3.95	4.16
1b	乙基	208	250*	66.05	65.75	4.62	4.75
1c	正丙基	160	230	67.23	66.96	5.21	5.02
1d	正丁基	138	218	68.28	68.58	5.73	6.01

* 伴随分解

化合物 2 的制备: 4.5g 化合物 1 溶于 270ml 二氧六环中, 升温使之溶解成为透明溶液。加入 110ml 饱和 NH₄Cl 溶液和 220ml 10% 的 Na₂S₂O₄ 溶液。搅拌, 溶液由黄绿色变为浅绿色。静置分层。上层为黄色, 下层近无色。冰浴冷却下继续搅拌约 0.5 小

时,上层油状物消失,产生浅黄色沉淀。水、丙酮洗涤,真空干燥。称重 3.9g,产率 86.6%。化合物 2b、2c 和 2d 用类似方法制备。产率分别为 2b, 90.0%; 2c, 92.0%; 2d, 95.4%。

2a, IR(KBr): 3394(OH), 1708 (酯 C=O) cm^{-1}

MS: m/e 410(M^+ , 6.5%), 135(100%),
107(13%), 77(19%)

2b IR(KBr): 3343(OH) 1709(酯 C=O) cm^{-1}

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

2c, IR(KBr): 3370(OH) 1703(酯 C=O)

MS: m/e 466 (M^+ , 4%) 163(100%)
135(13%), 121(82%), 93(12%)

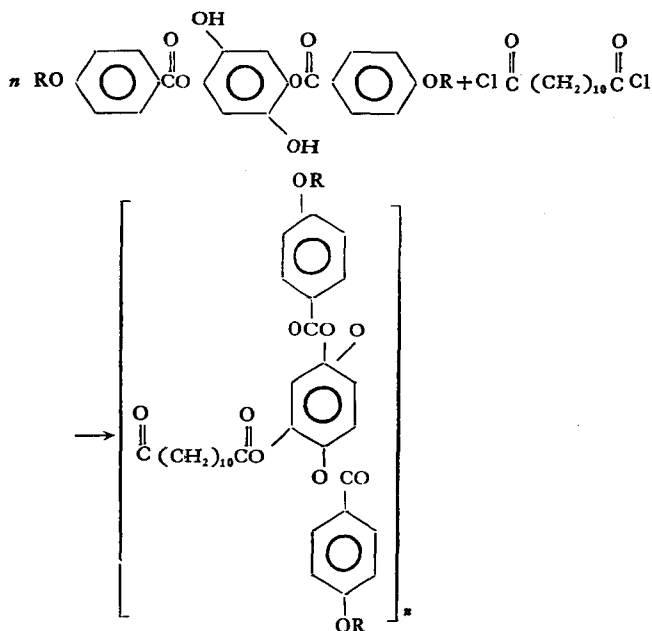
2d, IR(KBr): 3417(OH) 1703(酯 C=O)

MS: m/e 494(M^+ , 5%) 177(100%)
318(26%), 194(18%), 138(60%), 121(82%), 93(17%)

化合物 2 的熔点和元素分析结果列于表 2。

2. 聚合物的合成

聚合反应式表示如下:



(3)

a: R = $-\text{CH}_3$; b: R = $-\text{CH}_2\text{CH}_3$; c: R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; d: R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

0.001mol 化合物 2 溶于 1ml 吡啶和 4ml 四氯乙烷 (TCE) 的混合溶剂中。等 mol 的化合物 1,12-十二酰氯溶于 5ml TCE 中,于 0℃ 滴加到前述溶液中。在 0℃ 下聚合反应 5—7 天。将反应液倒入 20 倍(体积)量的甲醇中沉淀。过滤后产物溶于 THF,

表 2 化合物 2 的熔点和元素分析

化合物	R	$T_m(\text{DSC})$ °C	C(%)		H(%)	
			理论	实际	理论	实际
2a	甲基	248	64.39	64.17	4.42	4.58
2b	乙基	240	65.75	65.44	5.06	5.16
2c	正丙基	217	66.94	66.67	5.62	5.71
2d	正丁基	204	68.00	68.21	6.11	5.94

重新倒入甲醇中沉淀。抽滤,真空干燥,得到粉状聚合物 3。

3. 表征方法

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, KBr 压片。

$^1\text{H-NMR}$: Varian FT-80A CF_3COOD 为溶剂。

WAXS: Rigaku D/MAX-313 Cu 靶。

DSC: 上海 CDR-1 型,升温及冷却速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

GPC: Waters 201 PS 为标样。

MS: EI ZAB-HS。

TG: SHIMAPZU DT-30 N_2 气氛,升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

结 果 与 讨 论

合成的单体化合物 1、2,经元素分析, IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 等仪器综合检测,分析结果表明与其表示的化学结构是一致的。

化合物 1 全部具有液晶性(表 1),其中化合物 1a 与 Ringsdorf 等人合成的单体具有完全相同的结构和相同的相转变温度^[3]。1a 受热在 215°C 熔融并进入液晶态,该液晶相于 235°C 开始发生各向同性化转变,但同时发生分解,分解峰的峰顶位置为 252°C (由 DSC 测定,升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$)。由 1a 至 1d,末端基由 $\text{CH}_3\text{O-}$ 变为 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O-}$,熔点由 215°C 逐渐下降至 138°C ,液晶态清亮点则由 252°C 逐渐降至 218°C 。柔性末端基越长相变温度越低,符合一般规律。除 1a 外,化合物 1b 在由液晶态转变为各向同性液态的过程中也伴有分解。化合物 1c 与 1d 有明确的清亮点,继续加热升温才发生分解,分解温度则 1a,1b 的分解温度相近。化合物 2 的性质列于表 2,其熔点随取代基的改变呈规律性下降,但都不能形成液晶态。

具有串型结构的聚合物 3a-3d,室温下可溶于 THF 溶剂。经 DSC、偏光显微镜综合检测,四个聚合物样品均具有热致液晶性。由 DSC、TG 测定的热性能和 GPC 测定的分子量列于表 3。

由表可以看出,随液晶基元上烷基碳原子数的增大,聚合物的熔点和清亮点降低,液晶态范围较窄并呈下降趋势。热失重温度变化不大,均在 200°C 以上,约比清亮点高出 $80\text{--}100^\circ\text{C}$ 。聚合物的分子量不高, $\bar{M}_n$ 在 5 千以上,分子量分布指数较窄,在 2.0 以下。

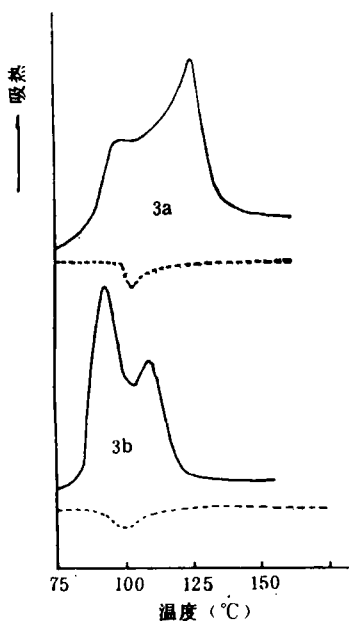
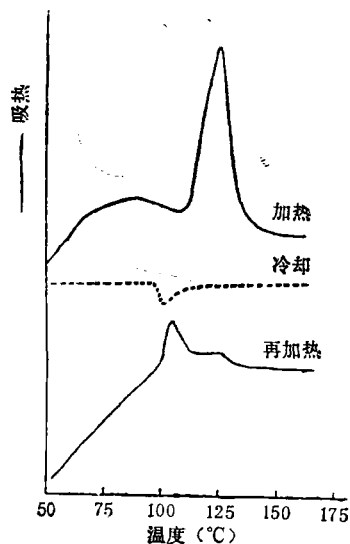
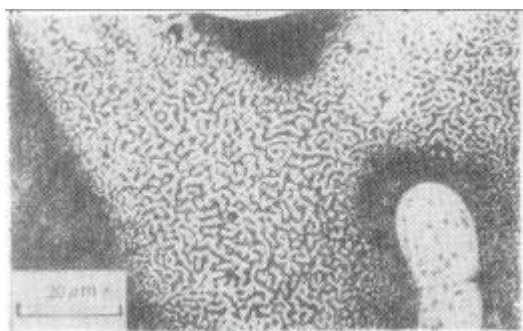
聚合物 3a、3b 的 DSC 加热及冷却曲线如图 1 所示。在加热曲线中,虽然可以看到

表 3 聚合物的热性能和分子量

聚合物	R	相转变温度(°C)			热失重温度* (°C)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_{10}$	$\frac{\bar{M}_{10}}{\bar{M}_n}$
		T_m	T_i	ΔT				
3a	甲基	98	125	27	216	5300	9500	1.8
3b	乙基	92	110	18	225	5500	10900	2.0
3c	正丙基	84	107	23	200	7000	10600	1.5
3d	正丁基	79	94	15	210	5100	7400	1.5

* 起始热失重温度

熔融峰和清亮点峰,但峰与峰之间出现相互交盖的情况,尤其是 3a 更为突出。为了清楚地显示出清亮点峰,将 3a 样品在液晶化温度($\sim 105^\circ\text{C}$)附近进行 24 小时热处理后于冰水中淬火,其 DSC 加热、冷却及再加热曲线见图 2。从图中可以看出,原来在 100°C 附近的

图 1 聚合物 3a、3b 的 DSC 曲线
—加热;·····,冷却图 2 聚合物 3a 经热处理(104°C , 24 小时,
冰水淬火)的 DSC 加热、冷却及再加热曲线图 3 聚合物 3b 在正交偏光显微镜下呈现的织构图像, 110°C

熔融峰消失,呈现出一个大的清亮点峰。而冷却后再加热曲线显示出清晰的熔融峰,而清亮点峰虽小但也还清晰可辨。与图 1 相比,再加热的熔融温度和清亮点温度略有升高。

热台偏光显微镜的观察与 DSC 的结果是一致的。所有聚合物样品加热熔融后都进入液晶态,呈现出双折射。随液晶基元上烷基碳原子数的增大,液晶态的流动性增大。液

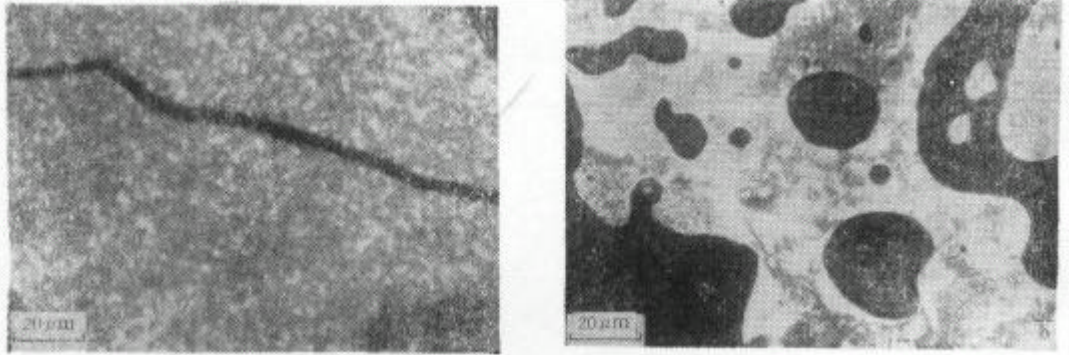


图 4 聚合物 3a 在正交偏光显微镜下呈现的织构图像。

- a. 加热至 120°C 出现的液晶照片
b. 由各向同性冷却至 105°C、刚出现双折射时的照片

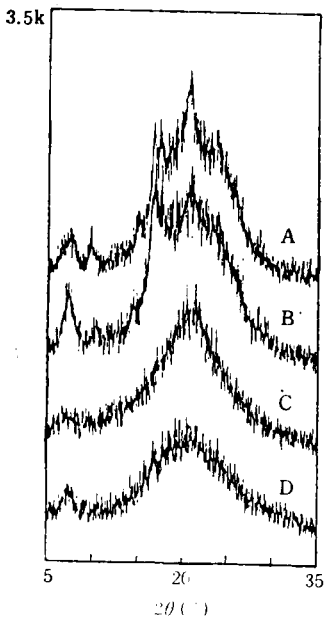


图 5 聚合物粉末样品和熔体淬火样品的 WAXS 曲线

- A: 聚合物 3a 粉末样品; B: 聚合物 3b 粉末样品; C: 聚合物 3a 加热至 110°C 淬火样品; D: 聚合物 3b 加热至 100°C 淬火样品

晶态显示出清晰的条纹织构,表明为向列型液晶高分子。图 3 为聚合物 3b 加热到 110°C 拍摄的液晶图像,图中呈现出黑白相间的织态条纹结构。继续加热到清亮点峰底温度后,样品进入各向同性的液态,双折射全部消失。冷却时,当冷至液晶化温度后,样品又重新出现双折射,进入液晶态,并随温度降低和时间延长双折射逐渐增强。聚合物 3c、3d 也具有类似的结果。

需要指出的是,聚合物 3a 与 Ringsdorf 等人合成的不同分子量的两个样品具有相同的分子结构^[3]。在该文中,分子量较低 ($\bar{M}_n = 2500$) 的样品熔融分解;而对于分子量较大的样品 ($\bar{M}_n = 10000$),虽然在注释中作了由于快速结晶潜在的液晶相只能由偏光显微镜检测的说明,但在讨论中仍得出没有液晶相的肯定结论。本工作合成的聚合物 3a, DSC 曲线已如前述。在偏光显微镜上观察,加热至约 100°C 进入液晶态,出现双折射。尽管双折射不如 3b 明显,但仍可观察到液晶态条纹结构,如图 4a 所示,这是于 120°C 拍摄的液晶图像。加热到约 130°C 样品全部消光,成为各向同性的液态。将样品冷却至 105°C,又重新出现液晶态双折射,织构与图 4a 相似,见图 4b。这也说明 3a 并未分解,事实上即使在全部消光温度下也远远低于热分解温度。由此证实了 3a 确实为

一液晶性聚合物。

WAXS 的研究进一步表明, 聚合物 3a、3b 粉末样品能够结晶、但结晶性不很好, 如图 5 所示。该样品的液晶态冰盐水淬火曲线表明, 于 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近存在一弥散峰。此外, 从淬火样品的衍射图上还可看到在 $2\theta = 7^\circ$ 附近还有一小的衍射峰。可见其液晶态有可能是近晶型。

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), 2043.
- [3] Berg, S., Krone, V., Ringsdorf, H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1986** 7, 381.
- [4] 李自法、周其凤、张子勇、裴玉新, 第二次全国高分子液晶态学术会议, 预印集, **1989**, 12.

STUDY OF LIQUID CRYSTAL POLYMERS WITH MESOGENS LATERALLY FIXED INTO THE MAIN CHAIN

LI Zifa, ZHOU Qifeng*, ZHANG Ziyong and GAO Ge

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou 450033)

*(Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871)

ABSTRACT

A series of liquid crystal polymers with mesogens laterally fixed into the main chain was synthesised by solution polycondensations at low temperature using monomers 2,5-dihydroxyl-1,4-phenylene di-p-alkoxybenzoate and 1,12-dodecandioic acid dichloride. It was found that all polymers including the one with methoxy substituents are thermotropic as determined by DSC and polarizing microscopy.

Key words Liquid crystal polymer, 2,5-dihydroxyl-1,4-phenylene di-p-alkoxybenzoate, 1,12-dodecandioic acid dichlorides