

主链具有 X-型液晶基元的液晶高分子 系列的合成与研究*

李自法 周其凤** 张子勇

(郑州大学化学系, 郑州 450033)

摘 要

以低温溶液缩聚方法, 合成了一系列主链上具有 X-型液晶基元的液晶高分子。所有聚合物样品均具有明显的热致液晶性。不同柔性链段长度和取代基对聚合物的液晶性呈规律性的影响。并用 IR、H-NMR、WAXD 和热台偏光显微镜等方法对聚合物进行了表征。

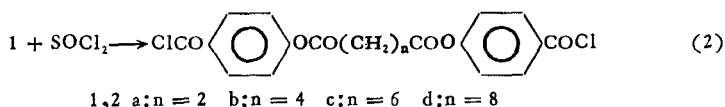
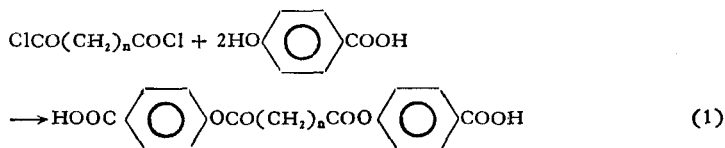
关键词 液晶高分子、X-型液晶基元、4,4'-(烷撑二酰氧)二苯甲酰氯、2,5-二羟基-1,4-苯撑双(对-烷氧基苯甲酸酯)。

在液晶高分子的合成研究中, 设计不同结构和形状的液晶基元, 并将其引入大分子的主链或侧基, 已经成为人们颇感兴趣的研究课题。液晶基元的形状通常为棒型, 目前已出现了碟型、碗型、王冠醚型以及十字交叉型^[1]。本文以 4,4'-(烷撑二酰氧)二苯甲酰氯和 2,5-二羟基-1,4-苯撑双(对-烷氧基苯甲酸酯)为单体, 采用低温溶液缩聚方法合成了主链具有 X-型液晶基元的系列液晶高分子。不同系列的所有聚合物样品, 均具有明显的热致液晶性。并对聚合物的液晶态行为进行了研究。

实 验 部 分

1. 单体的合成

(1) 4,4'-(烷撑二酰氧)二苯甲酰氯的制备
合成反应式如下。制备方法参照文献[2]。



* 1989年6月5日收到, **北京大学化学系。

化合物 1 的制备 将 0.09mol 的对羟基苯甲酸溶于 100ml 四氢呋喃 (THF) 和 10ml 吡啶 (Py) 的混合溶剂中。冰水冷却, 搅拌, 滴加 0.03mol 的烷撑二酰氯。约 1h 滴完后, 再反应 3h。减压蒸出溶剂的 2/3, 残余物在冰水冷却后抽滤。依次用水、甲醇洗至滤液不再浑浊, 干燥。产率: 1a, 83.5(%); 1b, 80.3(%); 1c, 82.7(%); 1d, 79.0(%) 化合物 1 的熔点和元素分析结果列于表 1。

表 1 化合物 1 的熔点和元素分析

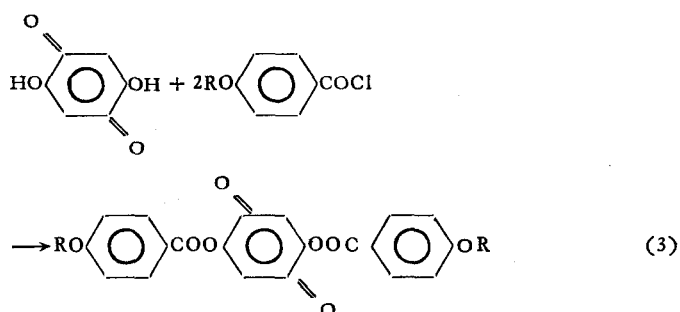
化合物	n	熔点 (DSC)	C(%)		H(%)	
		(°C)	理论	实际	理论	实际
1a	2	282	60.34	60.12	3.94	3.97
1b	4	267	62.18	62.09	4.70	4.81
1c	6	257	63.76	63.37	5.35	5.27
1d	8	249	65.15	65.02	5.92	5.78

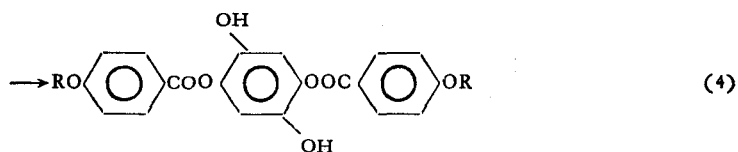
化合物 2 的制备 取一定量的化合物 1, 加入过量的 SOCl_2 (mol 比 20—30:1), 加热回流至全部溶解。减压蒸出过量的 SOCl_2 , 残余物用氯仿/正己烷混合溶剂进行重结晶。真空干燥。产率: 2a, 87.0(%); 2b, 85.8(%); 2c, 89.2(%); 2d, 84.7(%)。化合物 2 的熔点和元素分析结果列于表 2。

表 2 化合物 2 的熔点和元素分析

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

(2) 2,5-二羟基-1,4-苯撑双-(对烷氧基苯甲酸酯)的制备
合成反应式如下:





3,4 A: R = CH₃— B: R = CH₃CH₂— C: R = CH₃CH₂CH₂—

D: R = CH₃(CH₂)₄CH₂— E: R = CH₃(CH₂)₅CH₂—

化合物 3 的制备 将 0.038mol 对烷氧基苯甲酰氯溶于 18ml 干燥的 THF 中,再将 0.017mol 的 2,5-二羟基苯醌溶于 3.4g 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、丙酮洗、干燥。产率: 3A, 46.4(%); 3B, 59.3(%); 3C, 54.4(%); 3D, 65.0(%); 3E, 60.1(%)。化合物 3 的相转变温度和元素分析结果列于表 3。

表 3 化合物 3 的相转变温度和元素分析

化合物	R	相转变温度 (DSC)(°C)		C(%)		H(%)	
		T _m	T _i	理论	实际	理论	实际
3A	甲基	212	234	64.71	64.49	3.95	4.16
3B	乙基	208	250	66.05	65.75	4.62	4.75
3C	正丙基	160	230	67.23	66.96	5.21	5.02
3D	正丁基	138	218	68.28	68.57	5.73	6.01
3E	正戊基	120	175	69.22	69.45	6.20	6.48

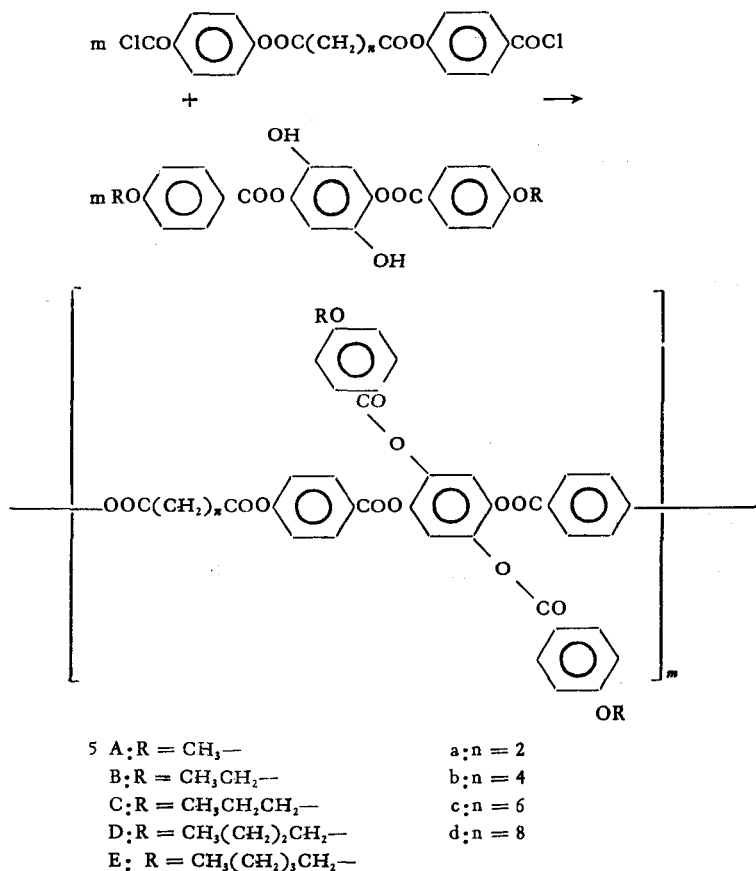
化合物 4 的制备 0.01mol 化合物 3 溶于 270ml 二氧六环中。加入 112ml 饱和 NH₄Cl 溶液和 225ml 10(%) 的 Na₂S₂O₄ 溶液。经搅拌溶液由黄绿色变为浅绿色。静置分层,上层为黄色(少量),下层近无色(大量)。冰浴冷却下继续搅拌约 0.5h,上层油状物消失,产生浅黄色沉淀。水洗两遍,丙酮洗涤。真空干燥。产率: 4A, 88.5(%); 4B, 91.0(%); 4C, 93.0(%); 4D, 96.0(%); 4E, 94.2(%)。化合物 4 的熔点和元素分析结果如表 4。

表 4 化合物 4 的熔点和元素分析

化合物	R	熔点 (DSC)	C(%)		H(%)	
		(°C)	理论	实际	理论	实际
4A	甲基	248	64.39	64.65	4.42	4.57
4B	乙基	240	65.75	65.44	5.06	5.16
4C	正丙基	217	66.94	67.25	5.62	5.39
4D	正丁基	204	68.00	67.81	6.11	6.33
4E	正戊基	195	68.95	69.13	6.56	6.72

2. 聚合物的制备

聚合反应按下式进行。



0.001mol 化合物 4 溶于 1ml Py 和 4ml 四氯乙烷 (TCE) 的混合溶剂中。等 mol 的化合物 2 溶于 5ml TCE, 于 0℃ 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 20 倍(体积)量的甲醇中沉淀。过滤后产物溶于 THF, 重新倒入甲醇中沉淀。抽滤、真空干燥, 得到 5 个系列的 20 个聚合物样品。

3. 表征方法

测试使用的仪器和条件如下:

IR Perkin-Elmer, FTIR-1710, KBr 压片.

NMR Varian FT-80A, CDCl_3 为溶剂.

WAXD Rigaku D/MAX-3B Cu 靶.

DSC Perkin-Elmer, DSC-4, 加热和冷却速度 20(°C/min).

GPC Waters 201, PS 为标准.

MS EI ZAB-HS

结果与讨论

1. 单体

合成的单体化合物 1、2、3 和 4, 经元素分析、IR、MS 和 H-NMR 等方法检测, 表

明分析结果与所表示的化学结构是一致的。

在热台偏光显微镜下观察,化合物 1 和 3 均具有液晶性。化合物 1a—1d, 加热熔化后进入液晶态, 呈现明显的双折射。随亚甲基数目的增加, 化合物熔点降低, 液晶态的流动性增大。若快速加热至 330℃ 以上观察不到清亮点, 但缓慢升温时, 在 300℃ 左右可观察到聚合物发生分解, 其双折射逐渐减弱, 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。随烷基增大, 化合物熔点降低, 液晶态的流动性增大, 清亮点除 3A 外亦呈下降趋势。

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—4E, 则在熔化过程中伴有分解。

2. 聚合物

制得的不同系列的 20 个聚合物样品, 外观为白色或微褐色粉末固体。室温下可溶于 THF 等溶剂。聚合物的结构由红外光谱和核磁共振谱图得到证实。作为一个例子, 图 1 为聚合物 5Bb 的 IR 图。可以看出, 芳族酯羰基的强吸收谱带在 1746cm^{-1} 处; $1300\text{—}1000\text{cm}^{-1}$ 处的几个强吸收谱带为醚键的特征吸收; 而 1605 、 1511cm^{-1} 则显示苯环的伸缩振动。

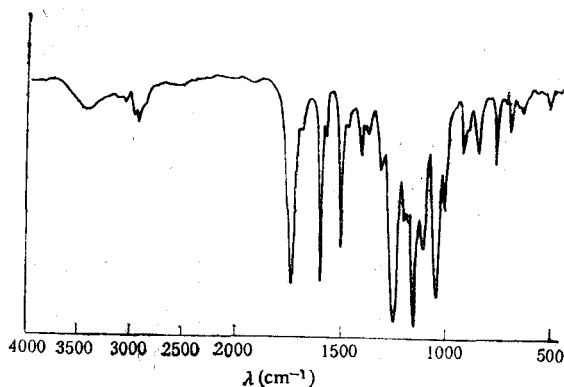


图 1 聚合物 5Bb 的 IR 谱图

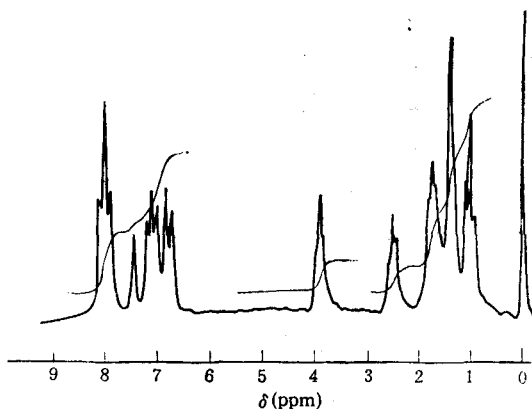


图 2 聚合物 5Cd 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱(溶剂为 CDCl_3)

聚合物 5Cd 的 $^1\text{H-NMR}$ 图如图 2 所示. 分析结果: δ , 1.02($-\text{CH}_3$, 6H); 1.2—2.1($-\text{CH}_2-$, 16H); 2.54 ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$, 4H); 3.95($-\text{OCH}_2-$, 4H); 6.79—8.16(M, Ar—H, 18H).

由 GPC 测得的聚合物分子量如表 5 所示.

表 5 聚合物的平均分子量

R M.W. n	聚合 物	2		聚合 物	4		聚合 物	6		聚合 物	8	
		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
甲基	5Aa	3300	6500	5Ab	3400	5400	5Ac	3600	5300	5Ad	3500	6700
乙基	5Ba	4800	6100	5Bb	4200	5100	5Bc	4600	9200	5Bd	3700	7800
正丙基	5Ca	4300	7100	5Cb	4100	6500	5Cc	4400	8200	5Cd	4500	6900
正丁基	5Da	4100	7400	5Db	4900	8400	5Dc	4000	6300	5Dd	4700	7000
正戊基	5Ea	4200	5600	5Eb	4000	5200	5Ec	4200	5800	5Ed	4800	6500

可见, 聚合物样品的分子量不高, $\bar{M}_n$ 在 3000 到 5000 之间, 而且分子量分布指数不宽, 一般在 2.0 以下. 分子量较低的可能原因, 是单体在缩聚形成主链上的 X-型液晶基元时有较大的空间位阻所致.

聚合物样品经 DSC 检测和热台偏光显微镜观察, 均具有热致液晶性能. 在 DSC 图上, 可以看到加热过程中出现的明显的熔融峰和清亮点峰. 图 3 显示了个别聚合物 5Bb、5Ed 的 DSC 加热和冷却曲线. 而在冷却曲线中, 仅出现了各向同性态进入液晶态的液晶化峰, 并无从液晶态到固态的结晶峰.

热台偏光显微镜的观察和 DSC 的测定是一致的. 开始加热时, 聚合物固体在偏光显微镜下观察不到双折射, 因此可以初步认为聚合物样品是无定形或结晶性较差的固体. 随着加热的进行, 聚合物分子的有序化程度增加, 在熔融温度附近出现了弱的双折射. 样品经熔融后进入液晶态, 双折射明显增强, 呈现极好的液晶性能. 液晶态显示出清晰的织态条纹, 表明聚合物为向列型液晶高分子, 如图 4 所示. 观察发现, 不同样品进入液晶态后的粘度不同, 柔性链段短即亚甲基数目的样品 ($n = 2, 4$) 粘度较大. 随亚甲基数目

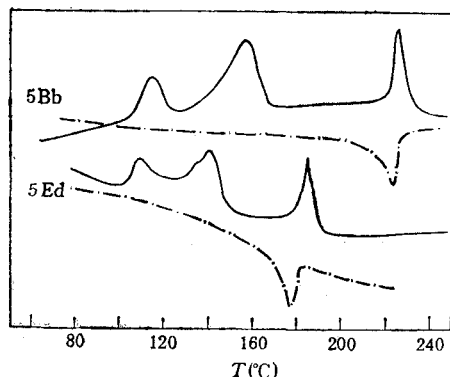


图 3 聚合物 5Bb、5Ed 的 DSC 曲线(加热冷却速度 20°C/min)

增大，其流动性明显增加。这反映出柔性链段长度对液晶态分子运动难易程度的影响情况。加热至清亮点以上的温度时，样品双折射消失，进入各向同性的液态。由 DSC 测得的聚合物的相转变温度如表 6 所示。

表 6 聚合物的相转变温度

Tem. (°C) R	n	聚合 物	2		聚合 物	4		聚合 物	6		聚合 物	8	
			T _m	T _i		T _m	T _i		T _m	T _i		T _m	T _i
甲基	5Aa	145	245	5Ab	135	240	5Ac	145	240	5Ad	140	225	
乙基	5Ba	120	222	5Bb	156	225	5Bc	150	215	5Bd	138	198	
正丙基	5Ca	130	225	5Cb	170	220	5Cc	180	212	5Cd	135	195	
正丁基	5Da	146	225	5Db	158	220	5Dc	175	210	5Dd	170	202	
正戊基	5Ea	140	210	5Eb	135	200	5Ec	128	195	5Ed	140	187	

液晶高分子的性能取决于分子量及分子结构诸因素。就同一种液晶高分子而言、一般说来,随分子量增大,液晶态的清亮点升高。对于本系列不同的聚合物样品,除分子量的因素外,尚须考虑 X-型液晶基元中的取代基和分子主链上柔性链段长度的影响。

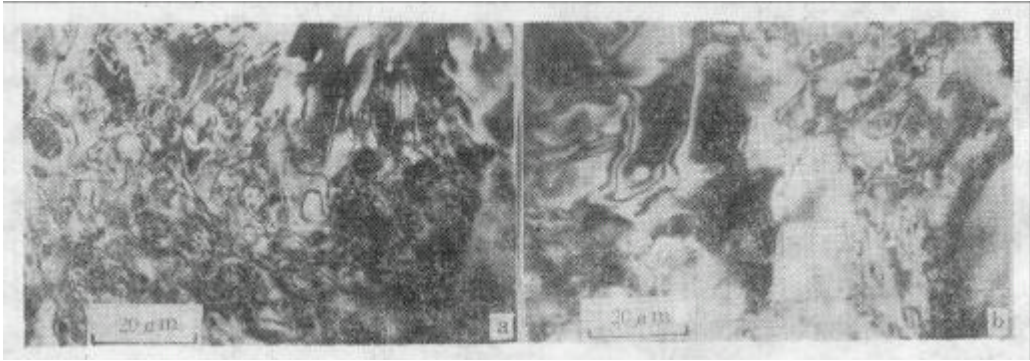


图 4 聚合物在正交偏光显微镜下的织构图
a:样品 5Db, 170°C; b:样品 5Ab, 206°C.

考查表 5 及表 6 可以看出,聚合物 5Aa 的数均分子量 $\bar{M}_n$ 小于 5Ba、5Ca、5Da 及 5Ea 的 $\bar{M}_n$, 但 5Aa 的清亮点 T_i 却高于后面四个聚合物的 T_i . 同样考查聚合物 5Ab—5Eb, 其中 5Ab 的数均分子量 $\bar{M}_n$ 最小, 但清亮点 T_i 却最高. 其他两个系列也得到类似的结果. 由此可以得出这样的结论: 当取代基为甲基时,液晶态清亮点 T_i 最高, 随 R 取代基增大, T_i 降低.

柔性链段长度对清亮点亦有明显影响. 聚合物 5Ea 的数均分子量 $\bar{M}_n = 5Ec$ 的 $\bar{M}_n < 5Ed$ 的 $\bar{M}_n$; 但聚合物 5Ea 的清亮点 $T_i > 5Ec$ 的 $T_i > 5Ed$ 的 T_i . 同样, 聚合物 5Da 的 $\bar{M}_n < 5Db$ 的 $\bar{M}_n \approx 5Dd$ 的 $\bar{M}_n$, 而清亮点亦是 5Da 的 $T_i > 5Db$ 的 $T_i > 5Dd$ 的 T_i . 其他三个系列也有这样类似的结果. 由此可见,随液晶高分子中柔性链段长度 n 由 2 增大到 8, 聚合物的清亮点 T_i 下降.

综合取代基和柔性链段长度以及分子量对清亮点的影响情况,可以看出,在一定的分子量范围内,聚合物结构因素的影响大于分子量的影响。

然而,取代基和柔性链段长度对聚合物熔融温度尚未显示出规律性的影响。这可能是由于影响聚合物熔融温度的因素较多所致。除聚合物分子量和结构因素外,还有结晶速度及结晶完善程度等因素。

对聚合物样品的 WAXS 研究发现,取代基对聚合物的结晶能力有影响。不同取代基的聚合物样品在室温下的结晶程度不同。图 5 显示了 $n = 4$ 的不同取代基聚合物粉末样品的 WAXS 曲线。不难看出,室温下取代基为甲基的 5Ab 结晶性最差,而取代基为正丙基的 5Cb 结晶程度较高,其余样品次之。对取代基为乙基的聚合物样品,加热至 185°C ,在液晶态恒温 10 分钟后用冰水淬火,其 WAXS 图(见图 6)表明,均在 $2\theta \approx 20^{\circ}$ 附近存在一弥散峰,符合一般向列型液晶特征。

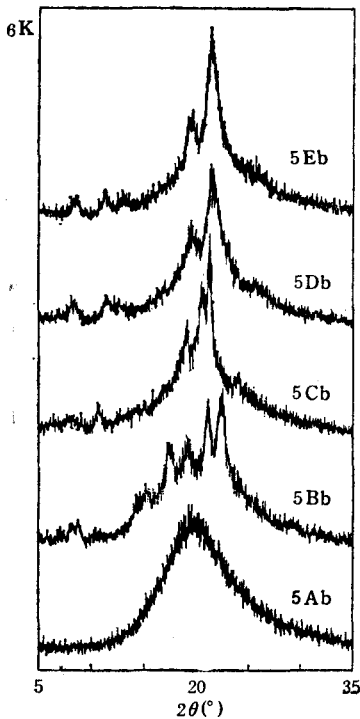


图 5 $n = 4$ 的聚合物的 WAXS 曲线

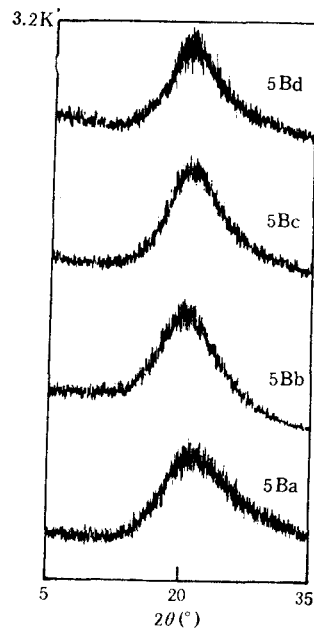


图 6 R 为乙基的聚合物的 WAXS 曲线

参 考 文 献

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

SYNTHESIS AND STUDY OF A SERIES OF THE MAIN CHAIN LIQUID CRYSTAL POLYMERS WITH X-SHAPED MESOGENS

LI Zifa, ZHOU Qifeng* and ZHANG Ziyong

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou)

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

A series of the main chain liquid crystal polymers with X-shaped mesogens were synthesized by low temperature solution polycondensation. All polymer samples had obvious thermotropic properties. Both flexible spacers and substituents had influence on the liquid-crystalline behaviour of the polymers. The polymers were characterized by IR spectrometer, H-NMR spectroscopy, DSC, polarizing microscopy and X-ray diffractometre.

Key words Liquid crystal polymer, X-shaped mesogen