

液晶基元直接横挂于主链上的 液晶共聚物研究*

李自法 张春晓 张淑媛 李相魁

(郑州大学材料工程系 郑州 450052)

周其凤**

(北京大学化学系 北京 100871)

摘 要 以含有液晶基元的单体, 2,5-双(4-甲氧基苯甲酰氧基)苯乙烯与丙烯醇, 通过自由基共聚合反应, 首次合成了一系列含液晶性单体和非液晶性单体两种结构的共聚物。采用 DSC、偏光显微镜和 X-衍射方法研究了共聚物的液晶行为, 发现单体和所有的共聚物均有明显的热致液晶性及较宽的液晶态温度范围; 随共聚物中液晶性单体含量增加, 共聚物玻璃化转变温度 T_g 和热分解温度 T_d 有所上升, 但 T_g 的变化较小。

关键词 液晶高分子, 液晶性单体, 热致性液晶, 液晶共聚物, 甲壳型液晶高分子

在侧链液晶高分子的设计与合成中, Finkelmann 等人^[1]提出利用柔性间隔基去除主链与侧链间的偶合作用, 有利于液晶相。1987年周其凤等人^[2]首次合成了液晶基元直接横挂于聚合物主链上的新型侧链液晶高分子, 提出了“Mesogen-Jacketed Liquid Crystal Polymers”(MJLCP, 甲壳型液晶高分子)的概念^[2,3]。1990年 Hardouin 等人^[4]首次用中子衍射实验证明了这类侧链液晶聚合物“甲壳”模型的正确性。“MJLCP”分子中的刚性液晶基元是通过腰部或重心位置与主链相联结的, 在主链与刚性液晶基元之间不要求(因而没有或只有很短的)柔性联结基团。由于在分子主链周围空间内刚性液晶基元密度很高, 主链被由液晶基元形成的外壳所包裹并被迫采取相对伸直的刚性链构象, 这是该类液晶高分子所以能形成稳定液晶态的内在结构因素。我们在主链中引入常见的单体以减少液晶单体的用量, 同时考察共聚单体类型以及共聚单体含量对聚合物性能的影响。本工作将丙烯醇通过自由基共聚合方法引入大分子主链。通过改变两组分配比, 合成了一系列共聚物。发现所有的共聚物都有明显的热致液晶性及较宽的液晶态温度范围。随着共聚物中液晶单体单元含量的增加, 共聚物的 T_g 和 T_d 有所变化, 一般说来, 液晶性单体含量增加, T_g 和 T_d 有所上升, 但 T_g 的变化较小。

* 1994-03-07 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 联系人

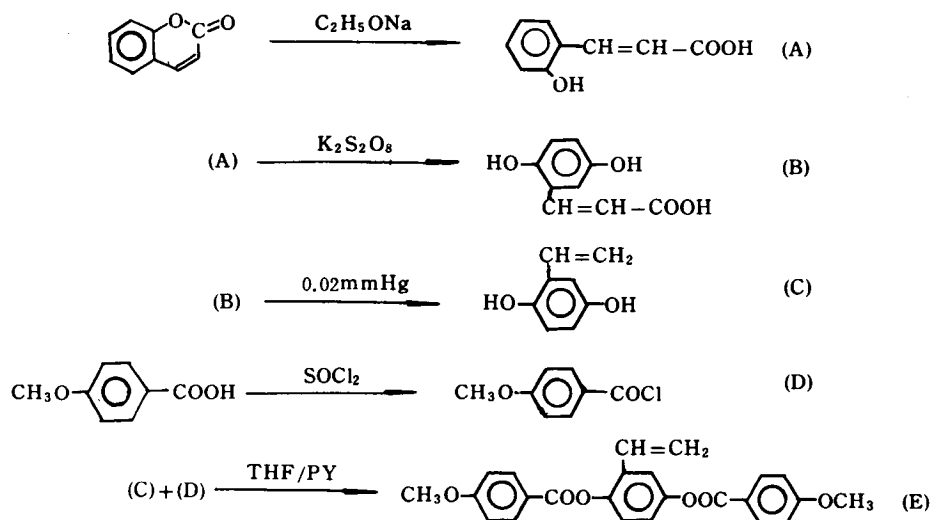
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用的试剂和溶剂都是化学纯或分析纯。熔点测定采用上海物理光学仪器厂 WRS-1 型数字熔点仪, 升温速率 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。元素分析仪采用意大利 1106 型元素分析仪。 ^1H -NMR 测试采用 Varian FT-80A 型核磁共振仪, CDCl_3 作溶剂。MS 测试采用 ZAB-HS 型质谱仪, EI 源。IR 测试采用 SHIMADZU IR-435 型仪, KBr 压片。DSC 测试采用 Dupont 1090 差示扫描量热仪, 升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。TG 测试采用 Rigaku TG-DTA-DSC 热分析仪, 升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。WAXD 测试采用 Rigaku D/MAX-3B 型 X-衍射仪, Cu 靶。GPC 测试采用 Waters 201 型仪, 流速 $1\text{ml}/\text{min}$, 样品浓度 $10\text{mg}/\text{ml}$, 柱压 20psi , 标样 pst。液晶态织构用 Leitz Laborlux 12 pol 偏光显微镜观察液晶态织构并拍照。

1.2 单体合成

合成路线如下:



化合物 A、B 和 C 的制备参考文献[5]。

1.2.1 化合物 A 的制备 在 1000ml 的三口瓶中, 加入 500ml 无水乙醇, 将 42g 金属钠切成碎片, 分批加入, 加热回流至钠全部消失后, 加入 80g(0.55mol) 的香豆素, 搅拌回流 10h。稍冷后加入 100ml 水, 再回流 0.5h, 蒸出过量的乙醇, 用浓盐酸酸化至 $\text{pH} < 3$, 滤出固体, 水洗, 干燥, 用水重结晶, 得浅黄色针状结晶 70g, 产率 77.90%。熔点 $207.1 \sim 207.9^{\circ}\text{C}$ (文献[5]值 $207 \sim 208^{\circ}\text{C}$)。元素分析结果(%): 计算值 C 65.85, H 4.91; 实测值 C 65.77, H 4.85。

1.2.2 化合物 B 的制备 40g(0.24mol) A 溶于含 80gNaOH 的 1.5l 水溶液, 加入 85g(0.31mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 500ml 水溶液, 室温搅拌 24h, 用浓盐酸酸化至 $\text{pH} = 3.5$, 用乙醚连续提取到无色, 提取后的体系中, 加入约 300ml 浓盐酸酸化至 $\text{pH} < 1$, 再用乙醚提取

至无色, 蒸出提取液中乙醚得粘稠固体, 然后用新鲜乙醚调成糊状, 抽干, 反复两次, 烘干. 用水重结晶, 活性炭脱色得浅黄色针状结晶, 9.8g, 产率 22.32%. 熔点 $207.5 \sim 208.1^\circ\text{C}$ (文献[5] 值 208°C). 元素分析结果(%): 计算值 C 60.00, H 4.48; 实测值 C 60.08, H 4.43.

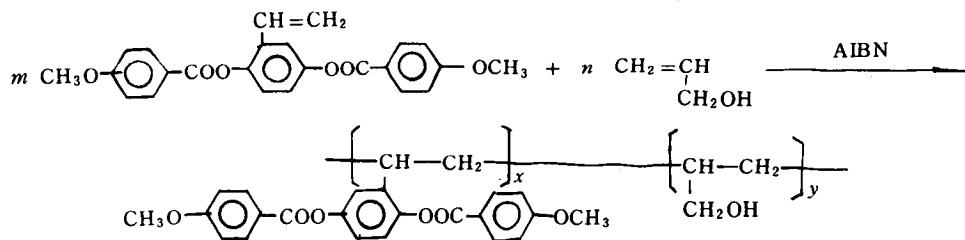
1.2.3 化合物 C 的制备 将 10gB 分批放入一真空升华装置中, 抽真空至 2.67Pa, 硅油浴加热至 220°C , 此时压力逐渐回升, 表明脱酸反应开始, 产品凝结到通有冷却水的玻璃管壁上, 至压力不再上升时, 停泵, 刮下粗产品, 用苯重结晶, 得无色针状结晶 2g, 产率 26.47%. 熔点 $110 \sim 110.5^\circ\text{C}$ (文献[5] 值 110°C). 元素分析结果(%): 计算值 C 70.58, H 5.92; 实测值 C 70.65, H 5.87.

1.2.4 化合物 D 的制备 6g(0.039mol) 对甲氧基苯甲酸与 15ml SOCl_2 , 加热回流 4h, 减压蒸出过量的 SOCl_2 , 用少量石油醚洗涤, 再抽干得浅黄色透明液体, 置于冰浴中备用.

1.2.5 化合物 E 的制备 1g(7.34mmol)C 溶于 10ml 干燥的 THF 中, 加入 5ml 干燥的吡啶, 缓慢滴加到 D 中, 冰浴下搅拌 24h, 倒入约 200ml 10% 的盐酸水溶液中, 搅拌 1h, 抽滤, 水洗至中性, 过滤, 滤饼移到盛有 200ml 5% Na_2CO_3 水溶液中, 搅拌 1h, 抽滤, 水洗, 烘干. 用苯重结晶得白色粉状结晶 2g, 产率 67.34%. 熔点 $173.2 \sim 173.5^\circ\text{C}$. 元素分析结果(%): 计算值 C 71.28, H 4.98; 实测值 C 71.21, H 4.95. IR(KBr, cm^{-1}): 1725(C=O), 1605, 1585, 1515, 1490(苯环与苯乙烯共轭), 1260(C—O—C). $^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3): 3.70 ~ 3.95(6H, s, OCH_3), 5.10 ~ 5.85(2H, q, $-\text{C}=\text{CH}_2$), 6.55 ~ 8.25(12H, m, 苯环及 $\text{CH}=\text{}$). MS(m/e): 404 (M^+).

1.3 共聚物的合成

聚合反应和共聚物结构式表示如下:



按单体 E 与丙烯醇不同摩尔比, 以 DMF 为溶剂, AIBN 为引发剂(相当于总摩尔数 0.25%), 通过封管聚合, 在 60°C 水浴中反应 36h, 升温至 70°C 反应 12h, 抽滤, 滤液用大量甲醇沉淀, 抽滤, 甲醇洗, 真空烘干.

2 结果与讨论

2.1 含液晶基元的单体(E)

化合物 A、B、C 和 E 经测试分析, 结果与其化学结构一致.

化合物 A、B、C 和 E 在带热台偏光显微镜下观察, A、B 和 C 熔融后均无液晶性, E 熔融后进入液晶态, 呈现出清晰的丝状织态结构. 图 1 为 E 的液晶态织构图像, 随着温

度升高, 176℃ 开始消光, 继续升温至 220℃, 又出现了明显的双折射, 表明发生了聚合反应。

2.2 含液晶基元与非液晶基元的共聚物

2.2.1 共聚物的确证与组成分析 从共聚物的核磁谱图上可以看出, 单体 E 谱图中 $\delta=5.10 \sim 5.85$ 范围内乙烯基四重峰已消失, 从共聚物 IR 谱图上也可以看出, 在 3500cm^{-1} 处出现了 OH 振动吸收峰, 在 1050cm^{-1} 处出现伯醇 C—O 的吸收峰, 初步表明单体 E 和丙烯醇确实参加了共聚合反应。



Fig.1. Photomicrograph under crossed polarizers of monomer E taken at 174℃

元素分析测共聚物中各单体单元的摩尔组成列于表 1。

单体 E 的分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$, 分子量 404.42, 其中碳含量为 288.26。丙烯醇的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 分子量 58.08, 其中碳含量为 36.03。设共聚物中, E 单元的摩尔分数为 x , 丙烯醇单元的摩尔分数为 y , 共聚物元素分析碳含量实测值为 n , 则

$$\begin{cases} \frac{288.26x + 36.03y}{404.42x + 58.08y} = n \\ x + y = 1 \end{cases}$$

解此方程, 即得 x, y 值。

Tab.1 Mole fractions of the two monomer units in copolymers determined by means of elemental analysis

Copolymers	Initial monomer mole ratio	Elemental analysis of copolymer	Mole fraction of monomer unit		Weight (%) of ally alcohol unit
	E / allyl alcohol	C % found	x	y	
CP-1	1 / 5	70.86	0.75	0.25	4.6
CP-2	1 / 2	70.93	0.79	0.21	3.7
CP-3	1 / 1	70.98	0.81	0.19	3.3
CP-4	2 / 1	71.03	0.84	0.16	2.7
CP-5	4 / 1	71.10	0.88	0.12	1.9
CP-6	6 / 1	71.13	0.90	0.10	1.6
CP-7	8 / 1	71.18	0.93	0.07	1.1

由表 1 可见, 按投料比计算的单体的摩尔分数和由共聚物中实测的单体单元的摩尔分数相差较大, 说明所得共聚物平均组成与投料组成不同, 即使在投料比为 1/5 时, 单

体 E 单元在共聚物中的摩尔分数还占 0.75, 表明共聚中 E 占比例很大, 丙烯在共聚物中的含量较少。

2.2.2 共聚物的热性能 共聚物外观为白色粉末, 溶于 THF 和氯仿等常用的有机溶剂。由 GPC 测得的分子量和由 DSC(图 2)、TG 测定的热性能列于表 2。

Tab.2 Thermal and molecular parameters of the copolymers

Copolymers	E / allyl alcohol (mol)	T_g (°C)	T_i (°C)	T_d (°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$
P-O ¹⁸	1 / 0	172		380		
CP-1	1 / 5	172	>250	310	4700	8300
CP-2	1 / 2	173	>260	339	3400	6800
CP-3	1 / 1	175	>265	350	4300	9400
CP-4	2 / 1	175	>270	360	6500	15000
CP-5	4 / 1	174	>277	367	8100	19000
CP-6	6 / 1	176	>285	372	8200	21000
CP-7	8 / 1	177	>290	377	17000	37000

T_g : glass transition temperature (from DSC); T_i : clearing point;

When temperature was higher than those listed in Tab.2, slight decomposition would occur.

T_d : temperature of decomposition at under nitrogen 5% weight loss.

由表 2 可见, 各共聚物的玻璃化转变温度 T_g 变化不大, 均为 175 °C 左右, 这可能是因为共聚单体丙烯醇的分子量较小, 即使是共聚物 CP-1, 其丙烯醇的摩尔含量达到 25%, 其重量含量也只有 4.6% 左右, 因此对共聚物的 T_g 影响较小。

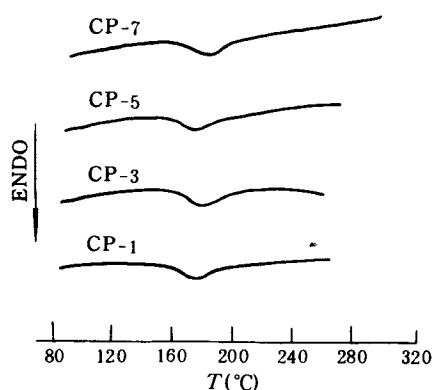


Fig.2 DSC thermograms of CP-1, CP-3, CP-5 and CP-7, first heating scan (heating rate: 20 °C / min)

共聚物的 DSC 曲线如图 2 所示, 结合图 4 所示的结果, 可见它们都只有一个玻璃化转变峰, 而没有结晶熔融峰, 表明该系列共聚物属于非结晶聚合物, 图 2 中玻璃化转变以峰的形式出现, 可能与很多其它高分子体系类似, 也与物理老化和链缠结过程有关^[7]。

2.2.3 共聚物的液晶性 在带热台偏光显微镜下观察, 发现所有的共聚物在室温下均无双折射, 随着温度的升高, 样品软化, 随后进入液晶态, 呈现出清晰的丝状织态结构, 表明它们

为向列型热致液晶高分子。图 3 为共聚物 CP-1 和 CP-7 的液晶态图象。继续升高温度, 所有的样品, 在没观察到双折射消失的清亮点时, 样品就有弱的分解现象发生, 表明该系列共聚物具有很宽的液晶态温度范围。偏光显微镜观察与 DSC 结果是一致的。该系列共聚物在很宽的摩尔比 (3 / 1 以上) 时, 共聚物都有液晶性, 同样可能是由

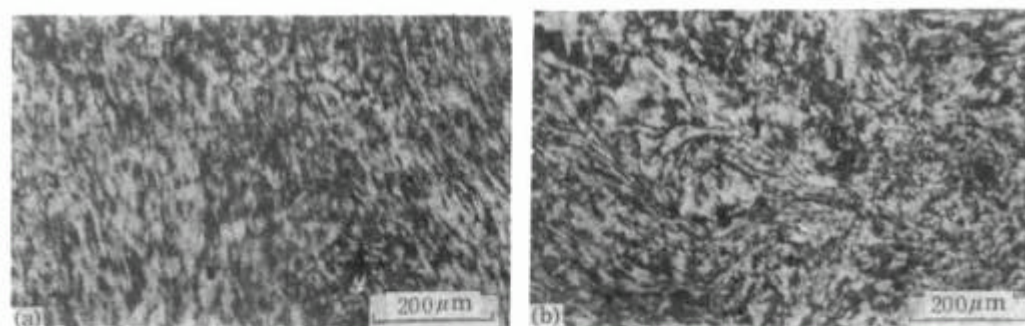


Fig.3 Photomicrographs under crossed polarizers of copolymers

a, CP-1 taken at 235 °C ; b, CP-7 taken at 230 °C

于丙烯醇单元的体积和分子量都很小,它在共聚物中对E单元形成的甲壳型结构影响甚微所致.此外大分子链中—OH基团可能与液晶基元发生一定的氢键缔合,从而有利于甲壳型结构的稳定,使共聚物能在 T_g 以上的较大温度区间内保持液晶态的有序排列.

WAXD的研究结果示于图4.标明CP-2和CP-6的曲线是两者粉末样品在室温下测得的WAXD结果,表明在 $2\theta \approx 20^\circ$ 附近均只有一个弥散峰,与非结晶聚合物的特征衍射峰是一致的.图4中CP-1和CP-5为液晶态冰盐水淬火后测得的WAXD曲线,峰包中心位置约在 $2\theta \approx 20^\circ$ 左右符合一般向列型液晶高分子特征.

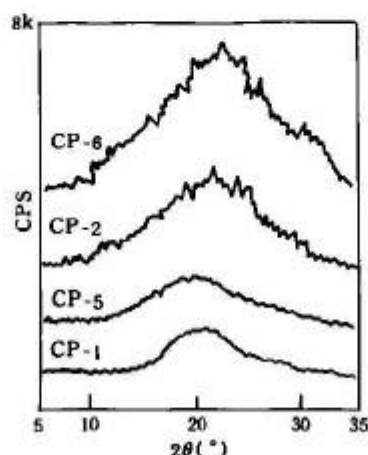


Fig.4 WAXD of the powder samples of CP-2, CP-6 and that of the

quenched samples of CP-1 and CP-5

CP-1 from 240 °C ; CP-5 from 240 °C

参 考 文 献

- [1] Finkelmann H, Happ M, Portugal M, et al. *Makromol Chem*, 1978, 179: 2541
- [2] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20: 233

- [3] 周其凤. 高分子通报, 1991, (3): 160
- [4] Hardouin F, Mery S, Achard M F, *et al.* *Journal de Physique* (Paris), Accepted, 1991
- [5] Updegeraff I H, Cassidy H G. *J Am Soc*, 1949, 71: 407
- [6] ZHOU Q F, WAN X H, ZHU X L, *et al.* *mol Cryst Liq Cryst*, 1993, 231: 107
- [7] 金顺子, 沈德言. 高分子学报, 1991, (6): 667

STUDY OF THE LIQUID CRYSTAL COPOLYMERS WITH THE MESOGENIC UNITS Laterally ATTACHED DIRECTLY TO THE MAIN CHAIN BACKBONE

LI Zifa, ZHANG Chunxiao, ZHANG Shuyuan, LI Xiangkui

(Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHOU Qifeng

(Department of Chemistry, Beijing University, Beijing 100871)

Abstract A series of liquid crystalline copolymers were synthesized for the first time by radical copolymerization of the mesogenic monomer 2, 5-bis-[(4-methoxybenzoyl)oxy] styrene and allyl alcohol. The liquid crystalline behavior of the copolymers was studied by DSC, polarized optical microscopy and X-ray, diffraction. It was found that the copolymers formed thermotropic liquid crystal phases in broad temperature ranges. The glass transition temperature and decomposition temperature of the copolymers changed with the increase of the contents of mesogenic monomer units in the copolymers.

Key words Liquid crystal polymer, Mesogenic monomer, Thermotropic liquid crystallinity, Liquid crystal copolymers, Mesogen-Jacketed liquid crystal polymers