

手性丙烯酸酯侧链液晶聚合物液晶行为的聚合物效应*

何 流 江雪平 张树范 漆宗能 王佛松

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 研究了手性丙烯酸酯侧链液晶聚合物聚 4-丙稀酰十一烷氧基-4'-[S(-)-2-甲基丁氧基]-联苯(PA-11)的分子量对其液晶行为的影响,结果表明,PA-11 的相变温度随聚合度增大而升高,当聚合度大于 15 以后,分子量对相变温度影响不明显,低聚合度的 PA-11 只表现出双向性的 S_A 相,而聚合度大于 7 的 PA-11 不仅具有双向性 S_A 相,而且还表现出双向性 S_C^* 相;分子量分布对 PA-11 的液晶相转变也有影响.

关键词 液晶聚合物,聚丙烯酸酯,聚合物效应,分子量

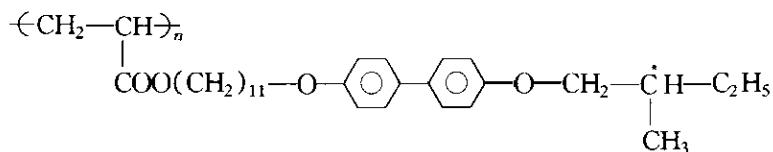
聚合物效应,即分子量对液晶高分子液晶行为的影响,是液晶高分子分子工程中必须阐明的最基本关系之一^[1,2]. 根据文献结果,分子量对液晶行为的影响可概括为四个方面,即(1)随着聚合度 $\overline{DP}$ 的增大,相转变温度升高,当 $\overline{DP}$ 达到一临界值 $\overline{DP}_c$ 后,相变温度与分子量基本无关.(2)分子量大小相近、分布不同而结构相同的液晶高分子会显示不同的液晶相.(3)提高分子量可将单向性液晶相(Monotropic mesophase)和潜伏性液晶相(Virtual mesophase)转变为双向性液晶相(Enantiotropic mesophase), (4) $\overline{DP}$ 影响液晶高分子的液晶相种类及数目^[3].

因此,液晶高分子液晶行为的表征用分子量分布窄、 $\overline{DP}$ 超过临界值的样品方可真实地反映液晶高分子的性质.

本文研究了手性丙烯酸酯侧链液晶聚合物 PA-11 的聚合物效应,为该类液晶聚合物的分子设计提供必要的依据.

1 实验部分

手性丙烯酸酯侧链液晶均聚物 PA-11 结构如下,合成方法见文献[4].



1.1 PA-11 的分级

采用加入非溶剂法^[5]对 PA-11 进行分级沉淀.

* 1995-07-11 收稿,1996-03-19 修稿;国家自然科学基金资助项目

1.2 级分表征

各级分分子量用凝胶渗透色谱法测定(Waters model 510),以 PS 为标样,CHCl₃ 做溶剂.

各级分的相变温度的测定在 Perkin-Elmer DSC7 上于 N₂ 气氛中进行,样品重量约 6 mg,升降温速率为 10℃/min,每个样品升降温循环二次,取第一次冷却及第二次加热扫描的 DSC 谱图峰值为相变温度.

通过偏光显微镜 OLYMPUS BH-2(POM)与 Mettlet FP5 热台连接观察液晶聚合物的液晶态结构.

2 结果与讨论

PA-11 各级分的分子量大小及分布如表 1 所示.图 1 为各级分的 DSC 升降温谱图.

Table 1 Molar mass of PA-11 fractions

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H
$\bar{M}_n$	3417	4327	4755	5815	6520	7441	8733	10,005
$\bar{M}_w$	3549	5264	4942	6036	6794	7907	10327	10,985
$\overline{DP}$	7.1	9.0	9.9	12.1	13.6	15.5	18.2	20.8
$d(d = \bar{M}_w/\bar{M}_n)$	1.04	1.22	1.04	1.04	1.04	1.06	1.18	1.10

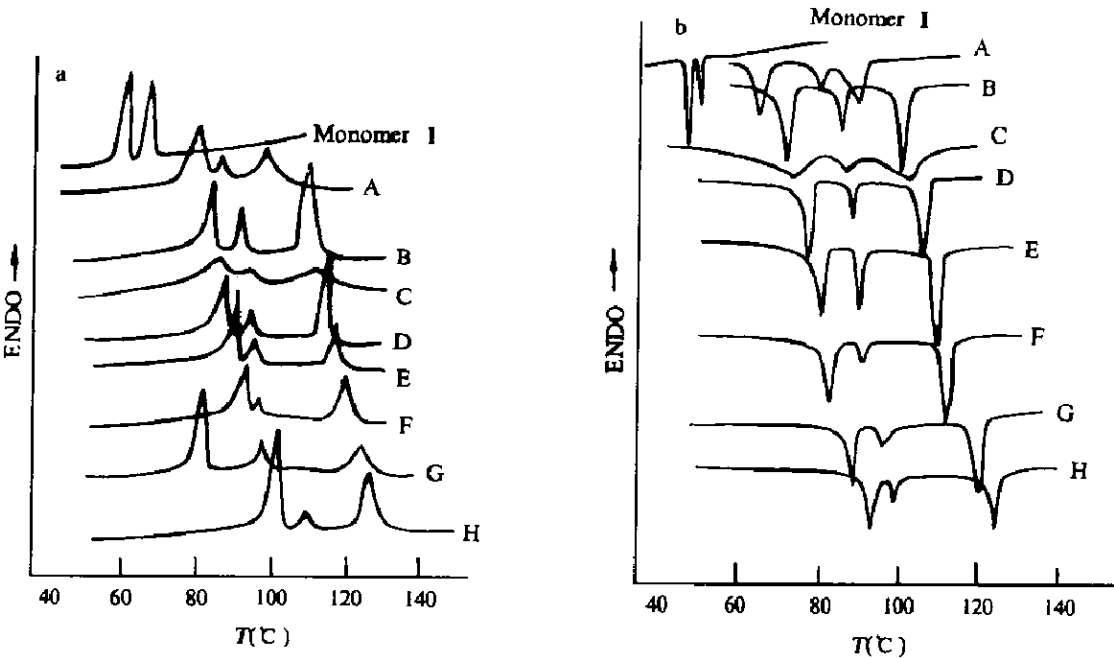


Fig. 1 DSC thermograms for PA-11 fractions

(a) Second heating scan; (b) First cooling scan

手性单体(I)在升降温过程中均出现双峰.POM 观察可见,单体(I)在双峰之间温度范围内出现 S_A 相特有的扇状结构,因此单体(I)具有双向性 S_A 相.而 PA-11 升降温谱图均有三个峰.在升温谱图上,第一个吸热峰为结晶熔融峰,是 PA-11 由各向异性的晶

态向较高有序的液晶态的转变,第二个吸热峰是由较高有序的液晶态向较低有序的液晶态的转变,第三个吸热峰为较低有序的液晶态向各向同性液态的转变.在 DSC 降温谱图上,出现三个放热峰,从高温到低温,它们分别对应于各向同性液态——较低有序液晶态,较低有序液晶态——较高有序液晶态,较高的有序液晶态——结晶态的转变.

为了表征这些液晶相的类型,在冷却过程中,于略低于液晶相转变点的温度下退火足够的时间,通过 POM 观察液晶相结构.聚合物 $\overline{DP} = 20.8$ 时,将聚合物加热到 140°C 的各向同性态,恒温 15 min,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 等速降温到低于清亮点约 2°C 的温度 (122°C),退火 10 min,清晰地出现 S_A 相特有的扇状结构,如图 2(a) 所示,在出现 S_A 相之后,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率继续降温,在 S_A 相结构改变以后,于低于第二个相变点约 2°C 的温度下退火约 3~5 h,可清晰地观察到 S_C^* 相的螺旋状焦锥结构,如图 2(b) 所示.聚合物玻璃液晶态的 X-光衍射结果表示,在 $2\theta = 2.0 \sim 6.5^\circ$ 之间有二个衍射峰相当于 $d = 1.45 \text{ nm}$ 和 2.75 nm ,为近晶相的特征衍射峰.

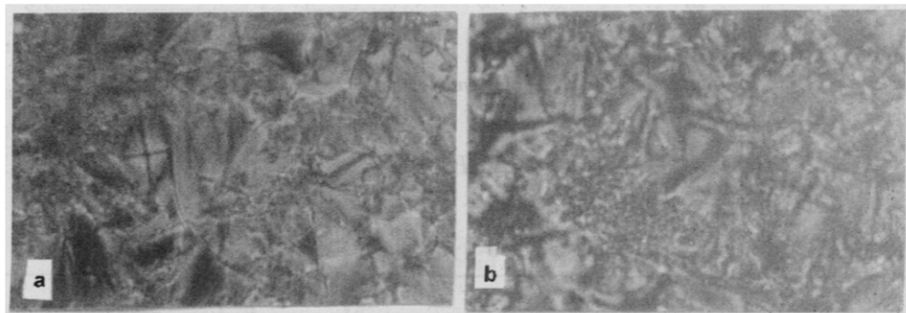


Fig. 2 Photomicrograph of PA-11 fraction H

(a) S_A texture on cooling at 122°C ; (b) S_C^* texture on cooling at 96°C

图 3 为分子量对 PA-11 液晶行为的影响.

由图 3 可见,在升降温过程中,随着 $\overline{DP}$ 的增加,相变温度 T_{Cl} 、 $T_{S_A-S_C^*}$ 、 T_m 均增大,在 $\overline{DP} < 10$ 的齐聚物范围内,相变温度随 $\overline{DP}$ 的变化率最大, $10 < \overline{DP} < 15$ 的范围内,变化率趋于缓慢,当 $\overline{DP} \geq 15$ 以后,分子量对 PA-11 相变温度的影响不明显,可以认为 PA-11 的临界聚合度 $\overline{DP}_c \approx 15$.

聚合度对 PA-11 相变温度具有如此的影响,因为 $\overline{DP}$ 增大,PA-11 的比容下降,分子密集排列,与聚合物主链相连接的液晶基元在液晶相的堆积密度有所增大,因而只有在更高的温度下引起液晶分子运动,才能出现相转变,比容随 $\overline{DP}$ 增大而减小,但分子之间的相互作用力使比容不可能无限地减小,所以 $\overline{DP}$ 具有临界值^[2,3].

手性单体(I)在升降温过程中不表现 S_C^* 相,随着 $\overline{DP}$ 的增加,如 $\overline{DP} > 7$,聚合物表现出双向性 S_C^* 相.可以认为 S_C^* 相是单体(I)及其低聚物的潜伏性液晶相.潜伏液晶相其热力学稳定性低于结晶相,不论该化合物的结晶相和各向同性相是否处于它们最稳定的状态,在升降温过程中,潜伏性液晶相均不能出现.随着 $\overline{DP}$ 的增大,单体(I)和低聚物的 S_C^* 相由潜伏性转变为双向性,从热力学上来说,是由单体的结晶态自由能 G_K 、 S_C^* 相自由能 $G_{S_C^*}$ 、 S_A 相自由能 G_{S_A} 及各向同性相自由能 G_i 与温度 T 之间的关系决定的.

自由能 G 、熵 S 具有如下热力学关系:

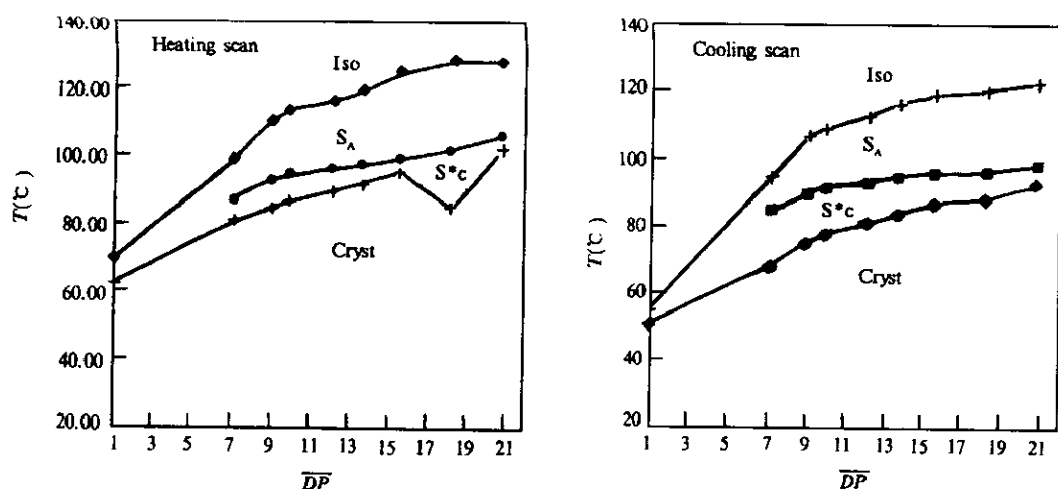


Fig. 3 Influence of the degree of polymerization on LC behavior of PA-11

$$dG = VdP - SdT \quad (1)$$

其中 V 为体积, P 为压力, T 为温度.

液晶相变过程是在等压条件, 即 $dP=0$ 下进行的, (1)式变为

$$dG = -SdT \quad (2)$$

根据分子流动性的大小, 各向同性相、液晶相 (S_C^* , S_A) 及结晶相熵的大小顺序为

$$S_i > S_{S_A} > S_{S_C^*} > S_K \quad (3)$$

因而, G_K 、 G_{S_A} 、 $G_{S_C^*}$ 、 G_i 随温度升高而减小, 自由能减小的幅度 (ΔG) 绝对值顺序为

$$\Delta G_i > \Delta G_{S_A} > \Delta G_{S_C^*} > \Delta G_K \quad (4)$$

因此, 单体 (I) 的自由能 G 与温度 T 具有如图 4 所示的关系.

图 4 中箭头方向为升温过程中最小的自由能路径, 相转变温度 $T_{K-S_C^*}$ (T_m') 高于 T_{K-S_A} (T_m) 及 T_{S_A-i} (T_{Cl}), 因此升温过程中 (或降温过程) 不能观察到 S_C^* 相, 只出现 S_A 相.

$\overline{DP}$ 增大, 自由能增大, 相变温度升高, 与 $\overline{DP}$ 不变, 等温下增加体系压力的效果相似^[3], 从 (1) 式可知

$$dG = VdP \quad (5)$$

G_i 、 G_{S_A} 、 $G_{S_C^*}$ 随 $\overline{DP}$ 增大而增大, 但是低有序相态自由能 G 对 $\overline{DP}$ 更敏感, 而高有序态, 特别是结晶态 G_K 因 $\overline{DP}$ 增大而增大不明显, 即:

$$\Delta G_i > \Delta G_{S_A} > \Delta G_{S_C^*} \gg \Delta G_K \quad (6)$$

从图 5 可见, 相变温度 $T_{K-S_C^*}$ 、 T_{K-S_A} 及 T_{S_A-i} (T_{Cl}) 随 $\overline{DP}$ 增大而升高, T_{S_A-i} 、 T_{K-S_A} 上升的速率高于 $T_{K-S_C^*}$ 最终超过 $T_{K-S_C^*}$ (图 5 中虚线所示), 因而手性单体 (I) 潜伏性 S_C^* 相由于 $\overline{DP}$ 增大而转变成双向性 S_C^* 相.

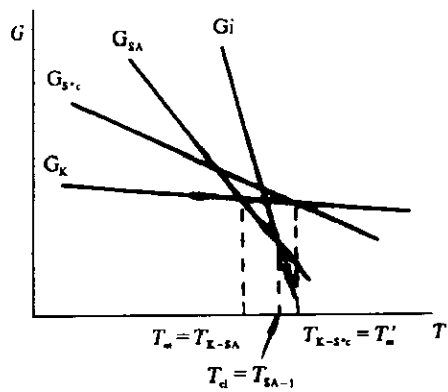


Fig. 4 Schematic representation for dependence between the free energies (G_K , $G_{S_C}^*$, G_{S_A} , G_I) and temperature for chiral monomer (I)

Virtual S_C^*

$$T_{K-S_A} < T_{K-S_C}^*$$

$$T_{CI} < T_{K-S_C}^*$$

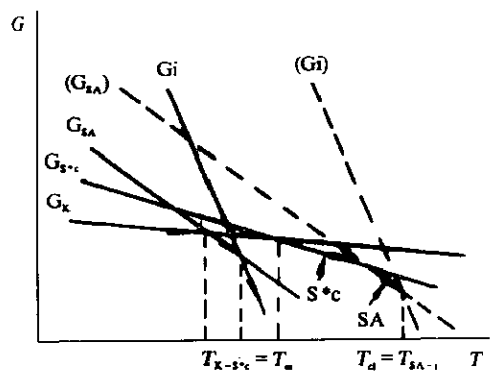


Fig.5 Transformation of virtual mesophase S_C^* of chiral monomer (I) into an enantiotropic mesophase S_C^* by increasing the degree of polymerization

Table 3 Phase transitions of unfractionated and fractionated PA-11 samples

Sample	$\overline{M}_n$	d	$\overline{DP}$	Phase Transitions(℃)	
				Heating scan	Cooling scan
Fraction(E)	7441	1.06	15.5	K95.9 S_C^* 99.1	I 119.3 S_A 96.5
				S_A 124.5 I	S_C^* 87.2 K
Fraction(F)	6520	1.04	13.6	K92.3 S_C^* 97.3	I 116.6 S_A 95.0
				S_A 119.8 I	S_C^* 84.1 K
Unfractionated	7104	1.58	14.8	K96.9 S_A 113.9	I 109.3 S_A 93.5
				I	S_C^* 78.8 K

值得指出的是,未分级宽分布的 PA-11 样品与分级窄分布的样品液晶相变具有明显的差别,表 3 列出了未分级 P-11 与两个窄分布级分的相变温度。

从表 3 可见,3 个样品的 $\overline{M}_n$ 相差不大,而未分级的宽分布 PA-11 的 T_{CI} 低于窄分布级分 E、F。E、F 的 S_C^* 相为双向性液晶相,而未分级样品的 S_C^* 相为单向性液晶相。宽分布样品实际上为一共混体系,有较多的低聚物,增加了分子的运动性。升温过程中,难以形成高有序的 S_C^* 相。

升温过程中未分级样品的 $T_m = 96.9℃$,降温过程中结晶温度为 $78.8℃$,过冷度高达 $18.1℃$,而窄分布的 E 样品过冷度只有 $8.2℃$,F 样品的过冷度只有 $8.7℃$,因此,在冷却过程中,未分级样品中高分子量组份抑制了低聚物的结晶,因而在降温过程中能够观察到 S_C^* 相。

REFERENCES

- 1 Percec V, Lee M. *Macromolecules*, 1991, 24: 2780~2788
- 2 Stevens H, Rehage G, Finkelmann H. *Macromolecules*, 1984, 17: 851~856
- 3 Shibayev V P. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1994, 243: 201
- 4 He Liu(何流), Zhang Shufan(张树范), Qi Zongneng(漆宗能) et al. *Acta Polymeric Sinica*(高分子学报), 1995, (1): 123~128
- 5 Written by Rabek J F, translated by Wu Shikang(吴世康), Qi Zongneng(漆宗能). *Experiment Methods in Polymer Chemistry---Physical Principles and Applications*(高分子科学实验方法——物理原理与应用). Beijing: Science Press, 1987, 47

**POLYMER EFFECT OF A CHIRAL SIDE CHAIN
LIQUID CRYSTAL POLYACRYLATE**

HE Liu, JIANG Xueping, ZHANG Shufan, QI Zongneng, WANG Fosong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract The molar mass effect on phase transition of a chiral side chain liquid crystal poly-4-acryloxyloxy-undecanolxy-4'-[*s* (-)-2-methylbutyloxyloxy]-biphenyl (PA-11) was studied in the present work. The experimental results show that the mesomorphic temperature range depended on the degree of polymerization ($\overline{DP}$) of polymer. The PA-11 with $\overline{DP}$ below 7 exhibits an enantiotropic S_A mesophase, while polymer with $\overline{DP}$ over 7 displays both S_A and S_C^* enantiotropic mesophases. Moreover, molar mass distribution has an effect on liquid crystalline behaviour of polymer.

Key words Liquid crystalline polymer, Polyacrylate, Polymer effect, Molar mass