

含 X-型和棒型两种液晶基元的主链型共聚酯*

李自法 张子勇 李天化

(郑州大学化学系, 郑州, 邮政编码: 450033)

周 其 凤

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

摘 要

采用高温溶液缩聚方法, 合成了一系列不同配比的含 X-型和棒型两种液晶基元的主链型芳族共聚酯。经检测, 所有样品均具有热致液晶性。本文对这类共聚酯的液晶行为进行了研究。

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

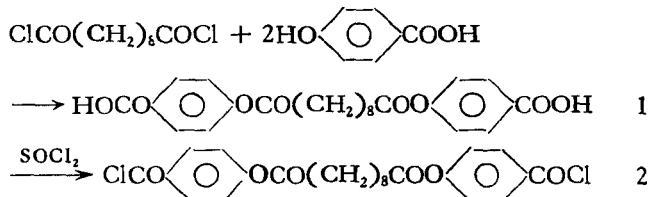
近年来, 含不同结构和形状液晶基元的主链型芳族聚酯的合成与表征, 是液晶高分子引人注目的一个研究方面。主链型芳族聚酯所含有的液晶基元, 除通常的棒型结构外, 已相继出现了 X-型、碗型、碟型等多种类型^[1,2]。这类液晶高分子大多是只有一种液晶基元的均聚物。在分子主链上同时含有两种不同类型液晶基元的共聚物为数不多。本文以 4,4'-(辛撑二酰氧)二苯甲酰氯和 2,5-二羟基-1,4-苯撑双-(对乙氧基苯甲酸酯) 以及 4,4'-二羟基联苯为单体, 按两种二酚的不同配比, 采用高温溶液缩聚方法, 合成了含 X-型和棒型两种液晶基元的主链型芳族共聚酯。并对这类共聚酯的液晶行为进行了研究。

实 验 部 分

1. 单体的合成

(1) 4,4'-(辛撑二酰氧)二苯甲酰氯的制备

该单体化合物的合成反应式如下所示。制备过程参照文献 [3] 的方法进行。



化合物 1 的制备 将 24.1 g 对羟基苯甲酸溶于 200 ml 四氢呋喃 (THF) 和 20 ml 吡

* 1989年9月16日收到。

淀中。在冰水冷却和搅拌下滴加 14.0 g 癸二酰氯, 约 1 h 滴完。继续反应 3 h 后, 将溶剂减压蒸出 2/3, 残留液于冰水中冷却结晶。抽滤、依次用水、甲醇洗涤、干燥。用二氧六环重结晶。产量 17.6 g (68.0%)。熔点, 249℃。

IR(KBr): 3500(OH), 1754 (酯 C=O), 1687 (酸 C=O) cm^{-1} 。

元素分析 C, 65.02%; H, 5.78% (理论: C, 65.15%; H, 5.92%)。

化合物 2 的制备 化合物 1 7g 于 50 ml SOCl_2 中, 加热回流至全部溶解。减压蒸去过量的 SOCl_2 , 剩余物用氯仿/正己烷混合溶剂重结晶, 真空干燥。产量 6.4 g (84.5%)。熔点 90℃

IR(KBr) 1782 (酰 C=O)、1754 (酯 C=O)、643 (C—Cl) cm^{-1}

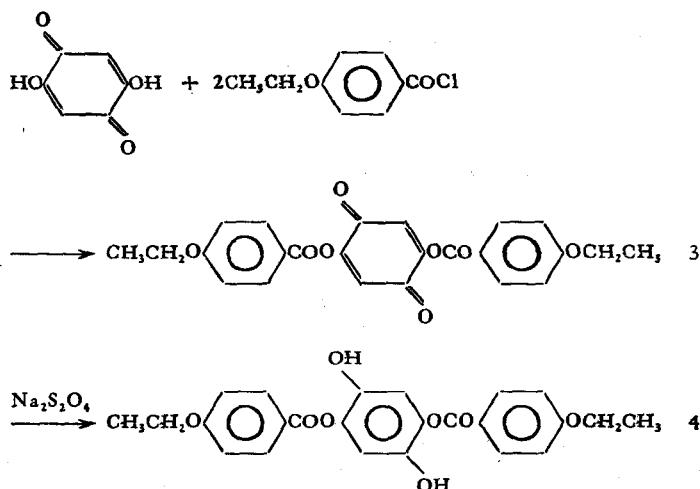
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 1.3 \sim 2.0$ (m; 12H, $(-\text{CH}_2)_6$), 2.6 (t; 4H, $-\text{COCH}_2-$), 7.15—8.25 (m; 8H, 芳环)。

MS. m/e 479(M^+)、121 (100%)、443(4.7%)、323(38%)。

元素分析 C, 60.25%; H, 5.09% (理论: C, 60.14%; H, 5.09%)。

(2) 2,5-二羟基-1,4-苯撑双-(对乙氧基苯甲酸酯)的制备。

化合物的合成反应式如下:



化合物 3 的制备 将 13.7 g 对乙氧基苯甲酰氯溶于 34 ml THF 中, 再将 4.7 g 2,5-二羟基苯醌溶于 6.8 g 三乙胺和 130 ml 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, 逐渐产生黄绿色沉淀。滴完后再搅拌约 2 h。抽滤、水、丙酮洗涤、干燥。产量 9.5 g (65%)。熔点, 208℃。

IR(KBr) 1741 (酯 C=O), 1684 (醌 C=O) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CF}_3\text{COOD})$ $\delta = 1.45$ (t; 6H, $-\text{CH}_3$), 4.22 (q; 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.1—8.2 (m; 10H, 苯环)

元素分析 C, 65.75%; H, 4.75% (理论: C, 66.05%; H, 4.62%)。

化合物 4 的制备 将 7 g 化合物 3 溶于 420 ml 二氧六环中, 加热使之完全溶解。加入 175 ml 饱和氯化铵溶液和 350 ml 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液。搅拌, 溶液由黄色变为近无

色。静止分层,上层为黄色(少量),下层近无色(大量)。水浴下继续搅拌约半小时,上层油状物消失,产生白色沉淀。水、丙酮洗涤、干燥。产量 6.5 g (92.5%)。熔点 240°C。

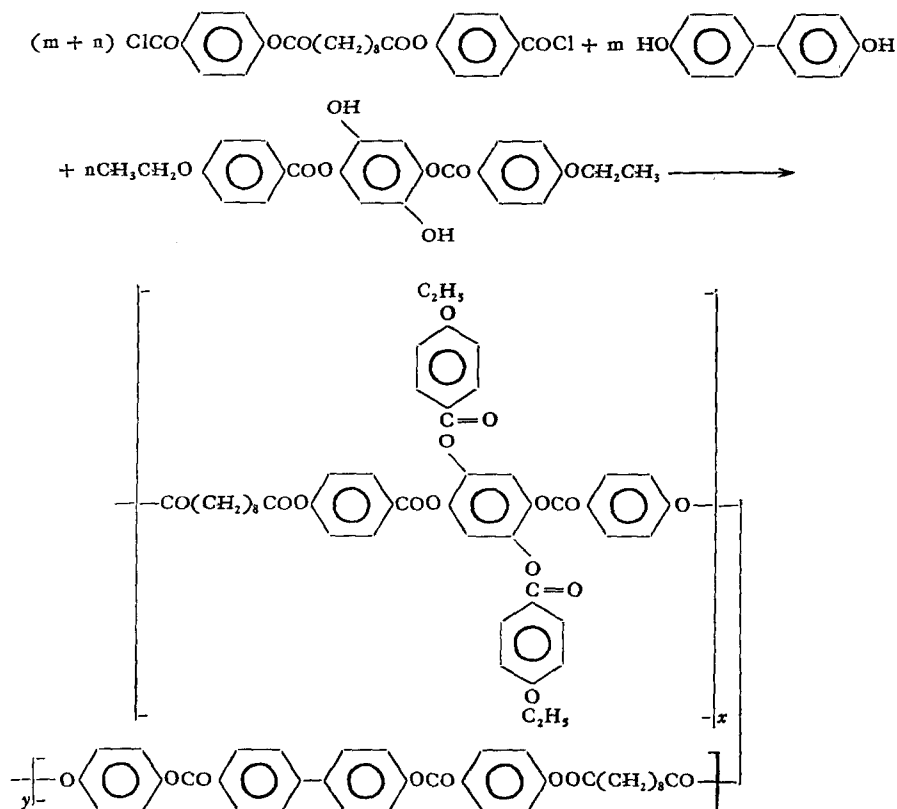
IR(KBr) 3343(OH), 1709(酯 C=O) cm^{-1}

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

元素分析: C, 65.44%; H, 5.16%(理论: C, 65.75%; H, 5.06%)。

2. 聚合物的合成

聚合反应按下式



聚合物的制备 采用与化合物 2 等摩尔的二酚,按化合物 4 和 4,4'-二羟基联苯不同重量配比,在适量三乙胺/吡啶存在下,于二氧六环溶剂中和 N_2 气下,升温至回流温度进行溶液缩聚反应。反应中有沉淀物析出,并逐渐增多。反应 12 h 结束,在室温下静置 10 h。将反应液倒入甲醇中。抽滤,依次用水、甲醇洗涤,真空干燥、得到一系列粉状聚合物样品。

3. 表征方法

本实验合成的单体化合物和聚合物样品进行测试分析所使用的仪器和条件如下。

IR Perking-Elmer FTIR-1710, KBr 压片。

$^1\text{H-NMR}$ Varian FT-80A, CDCl_3 , CF_3COOD 为溶剂。

MS EI ZAB-HS。

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

TG RIGAKU, 升温速度 20 (°C/min), N₂ 气氛

GPC Waters 201, PS 为标样。

WAXS Rigaku D/MAX-3B Cu 靶

聚合物的特性粘度是以苯酚/四氯乙烷/对氯苯酚 (25/35/45 体积比) 为溶剂, 配成 0.5 g/dl 的溶液, 于 30°C 用乌氏粘度计测定。

结果与讨论

合成的单体化合物 1、2、3 和 4, 经 IR、MS、¹H-NMR 及元素分析测试, 分析结果表明与其表示的化学结构是一致的。

由不同配料比所得到的一系列聚合物样品外观为白到灰白色的粉状固体。在室温下, 除聚合物 5 g、5 h 外, 其余样品不溶于 THF。由 DSC 和 TG 测定的聚合物的热性能及特性粘度总结于表 1。

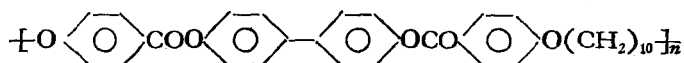
表 1 聚合物的热性能和特性粘度

聚合物	重量比 ^{a)}	相转变温度(°C)			热失重温度 ^{b)}	η_{inh}	$\bar{M}_n$ ^{c)}
		T_m	T_i	ΔT	(°C)		
5a	0/100	190	280	90	340	0.30	
5b	10/90	190	265	78	333	0.26	
5c	20/80	182	246	64	310	0.21	
5d	40/60	160	242	82	282	0.20	
5e	50/50	158	240	82	288	0.23	
5f	60/40	150	250	100	292	0.24	
5g	80/20	150	245	95	328	0.25	4800
5h ^{d)}	100/0	138	198	60	260	—	3700

a) 为两种单体二元酚的重量百分比: 化合物 4/4,4'-二羟基联苯; b) 为热失重分解 3% 时的温度。5 h 为起始热失重温度; c) 由 GPC 测定。其余样品不溶于 THF, 未能测定; d) 数据摘自参考文献[2]。

由表可以看出, 当聚合物中二元酚全部为 4,4'-二羟基联苯, 而不含有化合物 4 时, 聚合物 5 a 具有较高的熔点和清亮点。此时, 聚合物分子中不含有 X-型液晶基元, 全部为棒型液晶基元结构。由于在棒型液晶基元上不带有取代基, 刚性的液晶基元结构规整, 对称性好, 而适当长度的柔性链段有利于分子链作规整的堆砌排列, 因而聚合物 5 a 具有高的有序程度。这可以从聚合物粉末样品的 WAXS 曲线 (见图 1) 得到证实, 5 a 在 2θ 约为 20° 附近有一个很强很锐的单峰。由于 5 a 的有序排列倾向大, 并具有较高的特性粘度 ($\eta_{inh} = 0.30$), 故相转变温度较高。

Lenz 等人^[4]合成了和 5 a 具有类似结构的液晶聚合物, 其结构式及相变温度如下:



T_m 258°C; T_i 374°C (分解, 由熔点仪确定);

η_{inh} 0.302 (三氟甲基磺酸溶剂, 30°C)。

两者不同之处在于聚合物 5 a 的柔性链段与苯环以酯键相联结而不是醚键。与此相比, 5 a 的熔融温度与清亮点较低, 这一方面固然可能由于分子量有差别, 另一方面或许更重

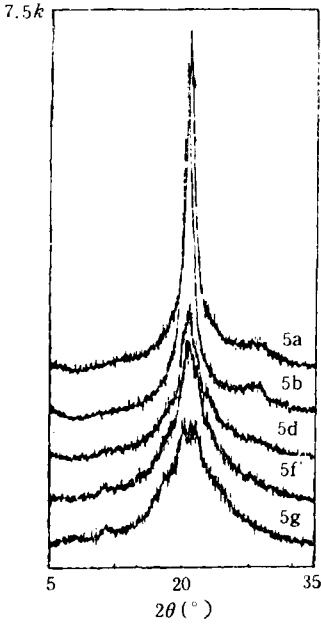


图 1 聚合物粉末样品的 WAXS 曲线

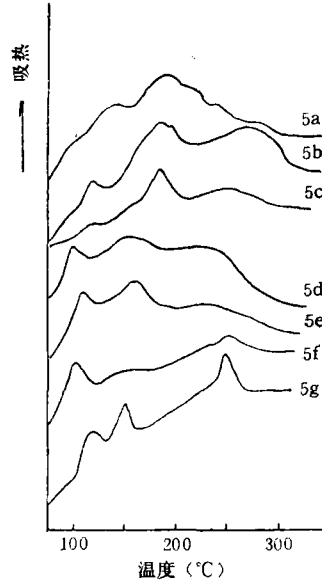


图 2 聚合物 5a—5g 的 DSC 加热曲线

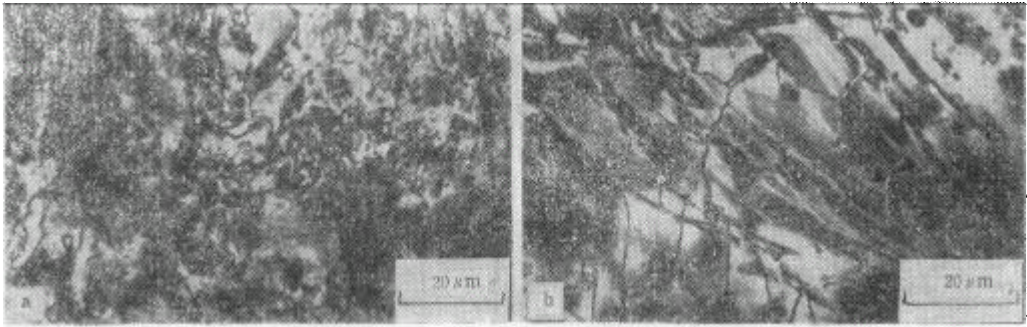


图 3 在正交偏光显微镜下拍摄的聚合物的织构图像
a. 聚合物 5b 于 220(°C); b. 聚合物 5g 于 183(°C).

要的是结构上微小差别引起性质上的较显著变化。Lenz 等人曾发现^[5], 液晶基元以醚键与柔性链段相连者较以酯键相连者有更高的熔点和清亮点。

进一步考查表 1 可以发现, 随着原料配比中化合物 4 的用量增加, 聚合物进入液晶态的相转变温度降低, 清亮点除 5f、5g 略有偏离外亦呈下降趋势。热失重分解 3% 时的温度变化与聚合物样品的分子量有关, 其变化规律与样品的特性粘度变化基本是一致的。相转变温度降低的原因不难理解。当化合物 4 的用量增加时, 聚合物分子中 X-型液晶基元的含量增多, 体积较大的 X-型液晶基元由于侧基的空间位阻作用, 妨碍分子链作规整堆砌, 使聚合物有序排列能力降低, 因而相转变温度降低。有序排列能力降低的情况可以从图 1 看出, 随聚合物分子中 X-型液晶基元含量增多, 样品 5d、5f 和 5g 在 2θ 附近的衍射峰逐渐减弱、变宽。此外, 由于聚合物 5f、5g 的特性粘度比 5c、5d 及 5e 大, 即分子

量稍高,这可能是导致 5 f、5 g 的清亮点轻微偏离下降趋势的一个原因。

所有聚合物样品经 DSC 和热台偏光显微镜综合检测,均具有热致液晶性。聚合物 5 a—5 g 的 DSC 加热曲线如图 2 所示。可以发现,除聚合物 5 g 外,熔融峰和清亮点峰大多较为平缓。说明聚合物的相变是一个在较宽温度范围内的渐变过程。

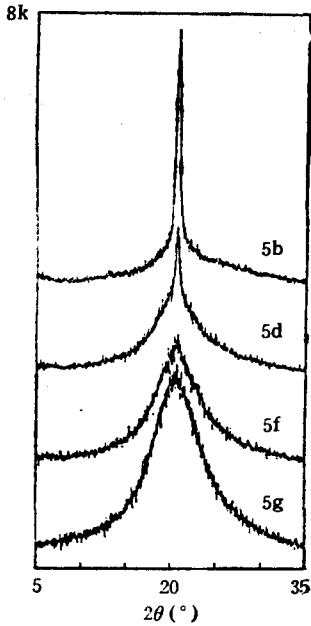


图 4 液晶态聚合物淬火样品的 WAXS 曲线
5b, 220℃; 5d, 210(℃); 5f, 210℃;
5g, 200(℃)。

WAXS 曲线如图 4 所示。结果表明,在 2θ 约为 20° 附近均存在一个衍射峰。峰的强度不同,并随分子链中 X-型液晶基元的增多而减弱。这与相应的粉末样品的 WAXS 曲线是一致的。衍射峰的强弱在一定程度上反映了不同样品的分子在液晶态的有序排列的程度。衍射峰的存在则符合一般向列型液晶高分子的特征。

热台偏光显微镜的观察与 DSC 的测定是一致的。将样品缓慢加热,经熔融后进入液晶态,在正交偏光显微镜下呈现明显的双折射。聚合物 5 a 的熔融过程较长,流动性较差。随分子链中 X-型液晶基元含量增多,融体流动性逐渐变好。这大体反映出液晶态不同聚合物分子运动的难易情况。样品在液晶态呈现出清晰的织态条纹结构,表明此类共聚酯为向列型液晶高分子。图 3 显示了聚合物 5 b 和 5 g 的液晶图像,可以清楚地看出作为向列型液晶特征的条纹织构。如继续加热至清亮点附近温度时,样品的双折射有所减弱,但不消光。若将样品直接放至预热到清亮点以上(峰底)温度时,可观察到消光现象。

将部分聚合物样品,加热至液晶态,然后使其在冰盐水中骤冷淬火,冻结成液晶玻璃,测得的

参 考 文 献

- [1] Berg, S., Krone, V. and Ringsdorf, H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1986, 7, 381—388.
- [2] 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 年,12 页。
- [3] Bilibn, A. Y., Ten'Kovtsev, A. V. and Skorhodov, S. S., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1985, 6, 209—213.
- [4] Jo, B. W., Lenz, R. W. and Jin, J. I., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, 3, 23—27.
- [5] Ober, C. K., Jin, J. I., Zhou, Q. F. and Lenz, R. W., *Advances in Polymer Science*, 1984, 59, 103—146.

MAIN CHAIN COPOLYESTER WITH X-SHAPED AND ROD-SHAPED MESOGENS

LI Zifa, ZHANG Ziyong

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou, Post code 450033)

ZHOU Qifeng LI Tianhua

(Chemistry Department, Peking University, Beijing, Post code 100871)

ABSTRACT

A series of main chain type aromatic copolyesters with X-shaped and rod-shaped mesogens were synthesized by solution polycondensations. All samples were thermotropic and the liquid-crystalline behaviour of the copolyesters was studied.

Key words Liquid crystal polymer, Thermotropic liquid crystal copolyester, X-shaped mesogen 4,4'-(Octylenedioxy) dibenzoyl dichloride, 2,5-Dihydroxyl-1,4-phenylene di-p-ethoxybenzoate, 4,4'-Biphenyldiol