

液晶基元直接竖挂于主链上的液晶共聚物的研究*

李自法 郭银忠 张春晓 何雪青

(郑州大学化学系 郑州 450052)

周 其 凤**

(北京大学化学系 北京 100871)

摘 要 合成了含液晶基元的单体, 4-[4'-(对甲氧基-苯甲酰氧基)-苯甲酰氧基]-苯基-甲基丙烯酸酯, 以及由此单体与苯乙烯, 通过自由基共聚合反应合成了一系列含液晶性和非液晶性两种序列结构的共聚物。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(除 CP-9 外)均有很好的热致液晶性及较宽的液晶态温度范围; 随苯乙烯单体单元摩尔百分含量的增加, 共聚物的分子量、相转变温度和热失重温度基本上呈下降趋势。

关键词 液晶高分子, 液晶性单体, 4-[4'-(对甲氧基-苯甲酰氧基)-苯甲酰氧基]-苯基-甲基丙烯酸酯

在热致液晶高分子的设计中, 通常使用在分子主链中导入取代基、柔性链段和扭曲单元等方法改变聚合物的相转变温度。虽然任何一种方法都能有效地将聚合物的熔点降低到一个希望值, 但伸展的分子构型和液晶性能会同时受损。本文采取共聚合方法改变液晶高分子的相转变温度, 即将另外一种单体引入共聚物的主链, 通过改变两组分配比, 所得共聚物(除 CP-9 外)均具有热致液晶性, 并能很好地调节相转变温度。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 所用的试剂和溶剂都是化学纯和分析纯。

仪器: 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 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 元素分析采用意大利 1106 型元素分析仪; ^1H -NMR 测试采用 Varian FT-80A 型仪, DMSO- d_6 作溶剂; MS 测试采用 ZAB-HS 型质谱仪, EI 源; 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; WAXO 测试用 Rigaku D/MAX-3B, Cu 靶; GPC 测试采用 Waters 201 型仪, PS 为标样。

液晶态织构用 Leitz 公司热台偏光显微镜观察并拍照。

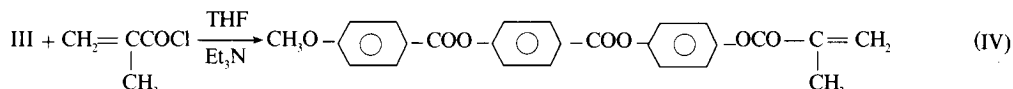
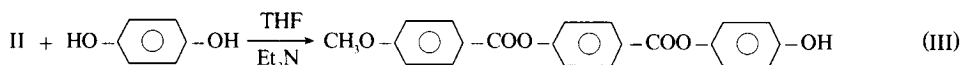
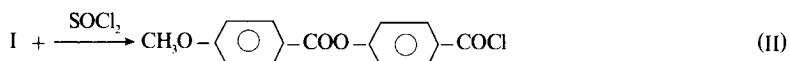
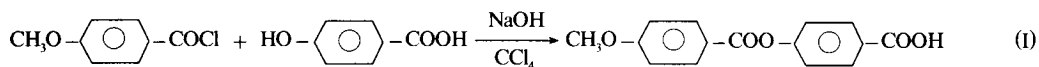
聚合物的特性粘数是以苯酚/四氯乙烷/对氯苯酚(体积比 25/35/45)为溶剂, 配成

* 1993-03-02 收稿; NNSFC 和“863”项目资助课题; ** 通讯联系人

0.5g / dl 的溶液, 于 40 °C 用乌氏粘度计测定.

1.2 单体合成

合成路线如下:

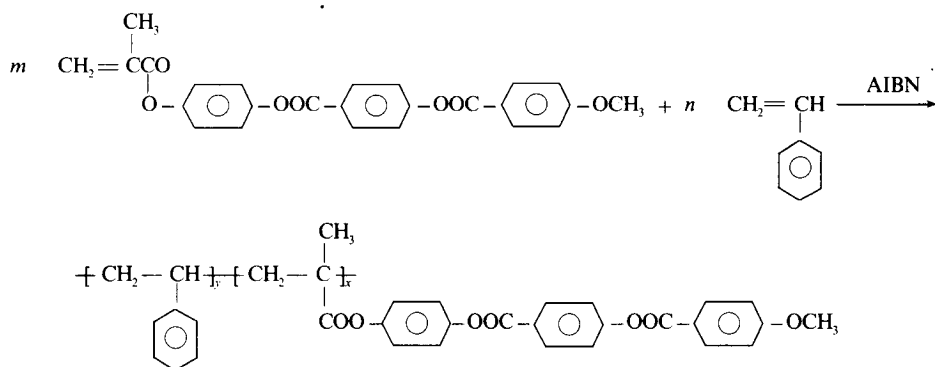


化合物 I、II、III 和 IV 的制备按文献^[1]的方法进行.

化合物 I、II、III 和 IV 经元素分析、¹H-NMR 和 MS 等表征, 结果与其化学结构一致.

1.3 聚合物的合成

聚合反应和共聚物结构式表示如下:



(以符号 CP 表示)

按单体 (IV) 与苯乙烯不同摩尔比, 以 DMF 为溶剂, AIBN 为引发剂 (相当于单体摩尔数的 0.5%). 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, 用 DMF 和甲醇洗, 真空干燥.

2 结果与讨论

2.1 含液晶基元的单体 (IV)

化合物 I、II、III 和 IV 经测试分析结果与其化学结构一致.

由表 1 可见, 单体的清亮点较高, 偏光显微镜下观察, 发现单体熔融后进入液晶态, 呈现出清晰的丝状织态结构. 图 1 为单体在不同温度下的液晶态织构图像. 样品

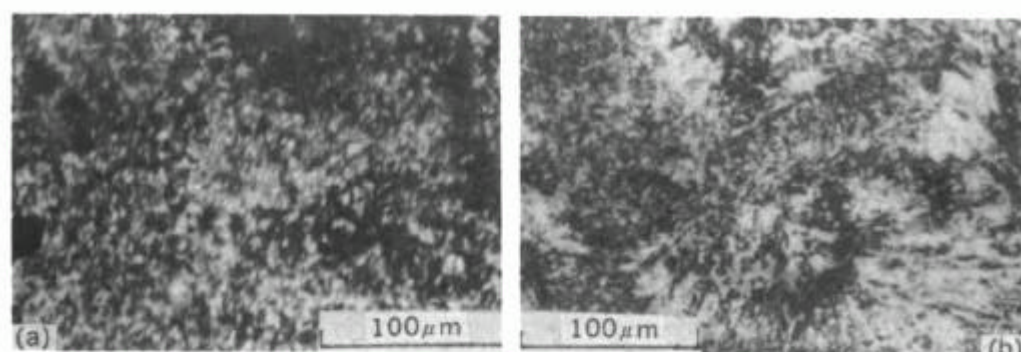


Fig.1 Photomicrograph under crossed polarizers of monomers

a. taken at 135 °C; b. taken at 165 °C

继续加热, 除 I 外, 熔体仍保持各向异性的液晶态, 观察不到双折射消失的各向同性的清亮点, 甚至样品开始分解双折射仍不消失。

2.2 含液晶基元和非液晶基元的无规共聚物

2.2.1 共聚物的组成分析 用元素分析测得共聚物中各单体单元的摩尔组成列于表 1。

Tab.1 Content (mol %) of each unit of copolymer determined by means of elemental analysis

Copolymer	Initial monomer mole ratio	Elemental analysis of copolymer	Mole fraction of monomer unit	
	IV /styrene		x	y
CP-1	9 / 1	70.08	0.89	0.11
CP-3	5 / 1	70.66	0.81	0.19
CP-5	1 / 1	74.17	0.48	0.52
CP-7	1 / 3	79.33	0.24	0.76

单体 (IV) 的分子量为 432.24, 其中碳含量为 300.28; 苯乙烯的分子量为 104.15, 其中碳含量为 96.09。设共聚物中, 单体 (IV) 单元的摩尔分数为 x , 苯乙烯单元的摩尔分数为 y , 共聚物元素分析碳含量实测值为 n , 则

$$\begin{cases} \frac{300.28x + 96.09y}{432.43x + 104.15y} = n \\ x + y = 1 \end{cases}$$

解此方程组求出 x 和 y 值。

由表 1 可见, 按投料比计算的单体的摩尔分数与由共聚物中实测的单体单元的摩尔分数吻合较好, 说明所得共聚物的平均组成与投料组成几乎相同, 这是由于共聚反应中单体转化率很完全的结果。

2.2.2 共聚物的热性能 共聚物的外观为白色粉末, 聚合物 CP-0 到 CP-4 不溶于 THF 和氯仿等常用有机溶剂, 所以它们的分子量不能用 GPC 测定。由混合溶剂测得的特性粘数、GPC 测定分子量和由 DSC、TG 测定的热性能列于表 2。

由表 2 可见, 共聚物只有一个 T_g 且介于两种共聚组分单体均聚物的 T_g 之间, 说明

Tab.2 Thermal and Molecular parameters of the copolymers

Copolymer	IV/styrene (mol)	T_g^a	T_i^b ($^{\circ}\text{C}$)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	$[\eta]^c$ (g/dl)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$
CP-0	1/0	302	>350	410	1.25		
CP-1	9/1	298	>330	391	1.08		
CP-2	7/1	282	>330	384	0.95		
CP-3	5/1	270	>350	381	0.92		
CP-4	3/1	254	>350	375	0.91		
CP-5	1/1	230	>350	372		2300	5200
CP-6	1/2	205	256	351		2200	3900
CP-7	1/3	188	225	333		1900	3600
CP-8	1/4	172	190	325		1800	3400
CP-9	1/5	160	—	—		1700	3200
polystyrene	0/1	100					

- a. T_g : glass transition temperature (from DSC);
- b. T_i : clearing temperature of the liquid crystal phase;
- c. The temperature at which 3% weight loss in N_2 was observed;
- d. copolymers CP-0 ~ CP-4 are not soluble in THF $\overline{M}_n$ and $\overline{M}_w$ of these copolymers not determined by GPC

该系列共聚物为无规共聚物。随着共聚物中苯乙烯摩尔含量的增加，其 T_g 呈单调下降，这一方面是由于引入 T_g 较低的组分苯乙烯，起了内增塑作用，另一方面是由于苯乙烯单体单元的引入，使液晶基元得到稀释。这种影响还表现在 T_i 的变化上，当共聚合时单体的摩尔比由 9/1 下降到 1/1 时， T_i 均较高且变化不大，但由 1/2 下降到 1/4 时， T_i 显著降低。共聚物的热失重温度较高，在 325 ~ 391 $^{\circ}\text{C}$ 之间。热失重温度和分子量均随共聚物中苯乙烯含量增加而降低。

分子量也是影响玻璃化转变温度的重要因素之一，特别是当分子量较低时，这种影响更为明显。该系列共聚物的分子量不太高，由表 2 可见， T_g 随分子量的降低呈单调下降，这是因为在分子链两头各有一个链端链段，这种链端链段的活动力比一般的链段大。分子量越低时，链端链段的比例越高，所以 T_g 也越低。当分子量增大到一定程度后，链端链段的比例可以忽略不计，所以 T_g 与分子量关系不大^[2]。

2.2.3 共聚物的液晶性 在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，双折射逐渐增强，呈现出清晰的丝状条纹结构，表明它们为向列型热致液晶高分子。图 2 为共聚物 CP-1 和 CP-8 的液晶态图像。继续升高温度，CP-1 到 CP-5 始终保持各向异性的液晶态，观察不到双折射消失的各向同性的清亮点，甚至样品开始分解仍不消光。CP-6 到 CP-8 随温度升高，双折射消失。缓慢冷却，双折射又重新出现。CP-9 没有液晶性，说明单体与苯乙烯共聚时，聚合物是否有液晶性与共聚物中苯乙烯单体单元的含量有关。当其含量超过一定限度时，聚合物

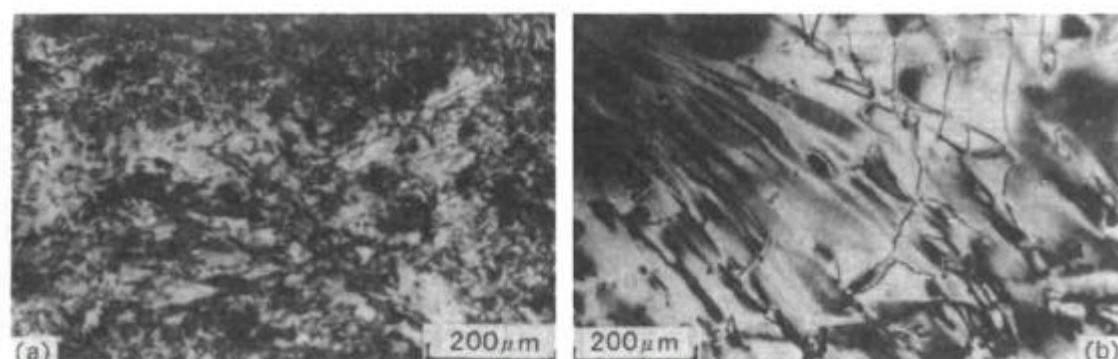


Fig.2 Photomicrograph under crossed polarizers of copolymer

a. CP-1 taken at 310 °C; b. CP-8 taken at 175 °C

不呈现液晶态,这是由于苯乙烯单体单元的引入降低了液晶基元的密度当苯乙烯的摩尔达到一定值(苯乙烯/单体摩尔比为5/1)后,液晶基元的密度很低,不能靠分子间作用力进行有序排列,致使CP-9没有液晶性。

在液晶性单体与非液晶性单体共聚合方面,张春晓等^[3]用液晶性单体2,5-双(4-甲氧基苯甲酰基)-苯乙烯与苯乙烯共聚时发现,在液晶基元横挂于主链的共聚物中,单体/苯乙烯的摩尔比大于8/1时,共聚物才有液晶性,而我们用液晶性单体(IV)与苯乙烯共聚时发现,液晶基元竖挂于主链的共聚物中,单体IV/苯乙烯的摩尔比为1/4时,共聚物仍有液晶性。二者相比,后者在引入更多的苯乙烯下仍可使共聚物具有液晶性。

WAXD的研究进一步证实了共聚物的液晶性。图3为CP-3、CP-5和CP-8粉末样品在室温下测得的WAXD曲线,结果表明在 $2\theta=20^\circ$ 附近均存在一个弥散峰,这与无定形聚合物特征衍射峰是一致的。图4为CP-3、CP-5和CP-8液晶态经冰盐水

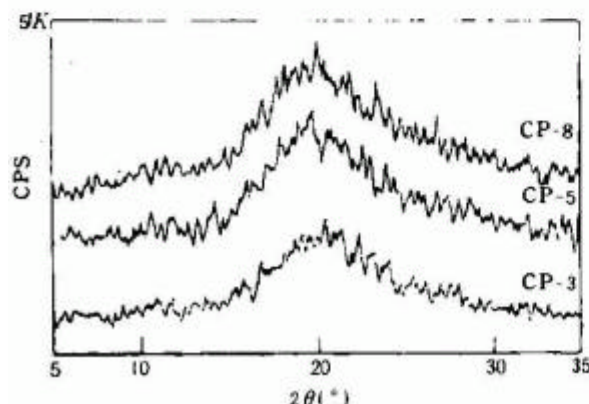


Fig.3 WAXD Powder patterns of CP-3, CP-5 and CP-8

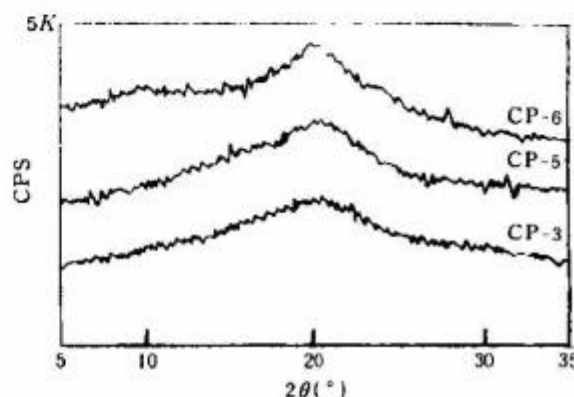


Fig.4 WAXD quenched patterns of CP-3, CP-5 and CP-8

CP-3, from 310 °C; CP-5, from 260 °C;
CP-8, from 178 °C

淬火后的 WAXD 曲线, 峰包中心位置约在 $2\theta = 20^\circ$ 左右, 符合一般向列型液晶特征。

参 考 文 献

- [1] 李自法, 郭银忠, 周其凤等. 高分子学报, 1995, (4): 414
- [2] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 (修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1990, 255
- [3] 李自法, 张春晓, 周其凤等. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(2): 36

STUDY OF THE LIQUID CRYSTAL COPOLYMERS WITH THE MESOGEN UNITS VERTICALLY ATTACHED DIRECTLY TO THE MAIN CHAIN BACKBONE

LI Zifa, GUO Yinzhong, ZHANG Chunxiao, HE Xueqing

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

ZHOU Qifeng

(Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A series of liquid crystalline and non-liquid-crystalline sequential copolymers was synthesized by radical polymerization of styrene and the mesogenic monomer. The liquid crystalline behavior of the copolymers was studied by DSC, polarized optical microscopy and X-ray diffraction. It was found that the mesogenic monomer and all copolymers except the CP-9, showed good thermotropic liquid crystallinity and broad temperature ranges between T_g and T_i . The molecular weights, transition temperatures and decomposition temperatures of the copolymers changed regularly with the increase of the contents (mol%) of styrene in the copolymers.

Key words Liquid crystal polymer, mesogenic monomer 4-[4'-(p-methoxy-benzoy)-benzoyl-phenyl-methylacrylate