

热致型液晶聚合物的近晶相结构研究*

朱 珍 吴和融** 李世璿

(华东化工学院, 上海, 邮政编码: 200237)

摘 要

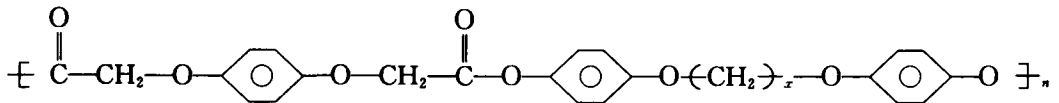
本文借助于不同热处理样品的 WAXD 研究和变温 FTIR 分析, 从液晶态与结晶态面间距的变化, 晶态、液晶态和各向同性液态下结构构象的差异出发, 研究了聚合物液晶态下的近晶相结构模型。

关键词 结构模型、X-射线衍射、聚集态结构、傅里叶红外、热致型聚酯

液晶聚合物的结构模型是目前人们十分感兴趣的一个研究领域。然而, 尽管人们对液晶薄膜的结构模型有过一些研究, 但聚合物液晶态下结构模型的研究工作似乎尚未得到应有的重视。其实, 任何模型都是在一定的假设基础上建立起来的, 但是这种假设又必须以一定的实验结果为基础。我们知道, WAXD 可以提供聚合物有序结构方面的信息, 而 FTIR 可以提供构象的信息。这里, 我们将通过 WAXD 和变温 FTIR 等测试手段, 从液晶态与结晶态面间距的变化, 晶态、液晶态、各向同性液态下结构构象的差异出发, 研究聚合物液晶态下的近晶相结构模型。

实 验 部 分

聚合物的制备见[1], 结构为:



其中, $x=2, 3, 4, 5, 6, 7, 10$, 分别称为聚酯 x 。

WAXD 测定: 使用 Rigaku D_{\max} -III 型 X-射线衍射仪, Ni 滤波, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。

FTIR 测定: 使用 Nicolet 20 SX FTIR 分析仪, 加变温装置。

结果与讨论

1. WAXD 研究

首先, 我们测定了原始粉末样品与淬火样品的广角 X-射线衍射。我们知道^[2], 由于聚

* 1991年7月1日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 现在上海工业大学工作, 邮政编码: 200072

合物的松弛现象,淬火样品可保留聚合物的液晶态织构. 这样,比较原始样品与淬火样品的 WAXD 图,可以从中得到聚合物液晶态下物理图象的某些信息.

图 1 是聚酯 5 原始样品和淬火样品的 WAXD 图谱. 由图可见,淬火后,一些原来出现在原始粉末样品的 WAXD 图中的衍射峰消失了. 由此,我们想到,消失的那些衍射峰实际上正对应了从结晶态到液晶态所失去的某些方向的有序. 应用物质结构数据,我们可计算出聚合物分子对称单元的尺寸和各个刚性致介单元与柔性间隔的分子尺寸,并与根据 Bragg 方程所计算出的相应的面间距相对照,由此可以得知,聚合物分子链中哪些链段形成了有序的液晶态,而哪些链段的有序排列在从结晶态转变到液晶态时消失了.

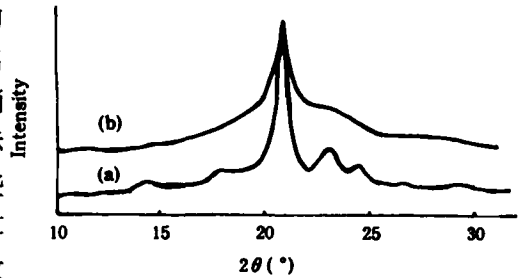
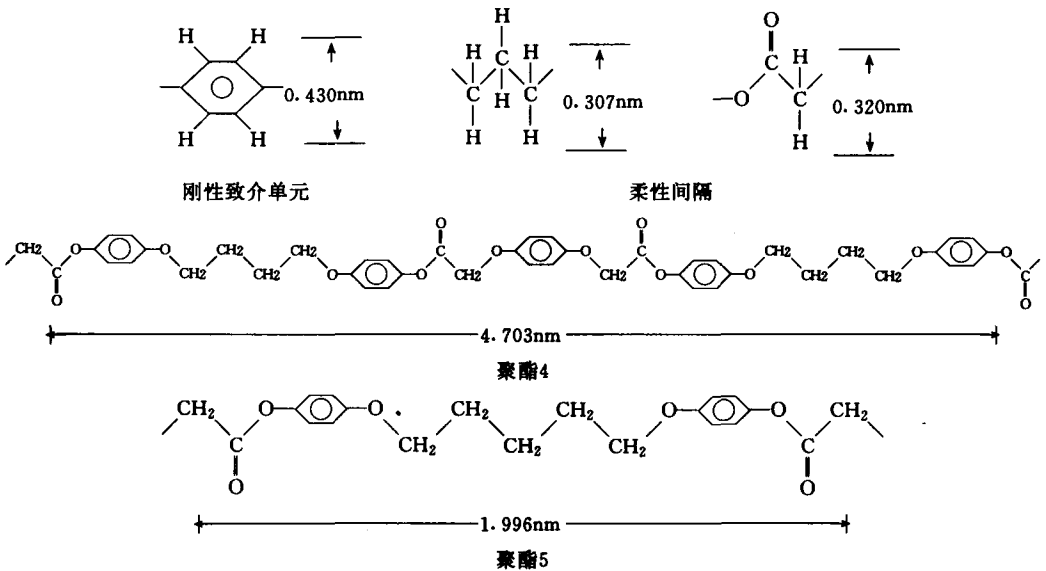


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of untreated (a) and quenched (b) sample of PE-5

根据物质结构数据,我们可以计算出聚合物刚性致介单元与柔性间隔的宽度及聚合物链对称结构的重复周期(表1).



聚合物链对称结构的重复周期

Tab. 1 Repeat Period and Relevant Diffraction Angle of Polymers

Polymer	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5	PE-6	PE-7	PE-10
d(nm)	4.451	1.744	4.703	1.996	4.955	2.248	5.458
2θ(°)	1.92	5.03	1.82	4.48	1.72	3.98	1.68

我们知道^[3],具有向列相织态结构的聚合物在 X-射线衍射时,对应于其链间间隔,有相应于面间距为0.4—0.5nm 的衍射峰;而近晶相织态结构的聚合物,除了有对应于其链间间隔的0.4—0.5nm 的衍射峰外,还有对应于其层间间隔的1.5—5nm 的衍射峰,并且近晶相分子层间间隔约等于分子长度^[4]. 我们这一系列的聚合物具有近晶相的织态结

构^[5],由表1可知,对本系列偶数柔性链聚合物,对应于其近晶相层间间隔,有相应于面间距为4.5—5.5nm的衍射峰,相应的 2θ 角为1.6—1.9°,而对应于奇数柔性链聚合物,对应于其近晶相层间间隔,有相应于面间距为1.7—2.3nm的衍射峰,相应的 2θ 角为4—5°。由此可见,按物质结构计算的数据,不仅可用来验证实验结果,而且也可用来预测小角X-射线衍射的衍射峰位置。

对图1所示的聚合物聚酯5,其原始粉末样品及淬火样品的WAXD分析数据列于表2。

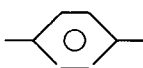
Tab. 2 X-ray Diffraction Data of PE-5

Untreated Sample	2θ (°)	14.2	18.2	20.8	23.0	24.6	26.8	29.1
	d (nm)	0.623	0.487	0.427	0.386	0.362	0.332	0.307
Quenched Sample	2θ (°)			20.8	22.8			
	d (nm)			0.427	0.390			

Tab. 3 X-ray Diffraction Analysis Data

PE-2	Untreated Sample	2θ (°)	15.4	18.6	20.8	23.0	24.6	26.3	27.8	29.0	30.3
		d (nm)	0.575	0.477	0.427	0.386	0.362	0.339	0.321	0.308	0.295
PE-3	Untreated Sample	2θ (°)		18.1	20.7	23.0		26.6		29.2	
		d (nm)		0.490	0.430	0.386		0.335		0.306	
PE-4	Quenched Sample	2θ (°)		19.5	20.6						
		d (nm)		0.455	0.431						
PE-5	Untreated Sample	2θ (°)		17.7	20.0	22.2	23.6	25.0			
		d (nm)		0.501	0.446	0.400	0.377	0.356			
PE-6	Quenched Sample	2θ (°)	15.2	17.0	20.9	23.0		26.0			
		d (nm)	0.582	0.521	0.425	0.386		0.343			
PE-7	Untreated Sample	2θ (°)	14.2	18.2	20.8	23.0	24.6	26.8		29.1	
		d (nm)	0.623	0.487	0.427	0.386	0.362	0.332		0.307	
PE-10	Quenched Sample	2θ (°)			20.8	22.8					
		d (nm)			0.427	0.390					
PE-6	Untreated Sample	2θ (°)	15.3		20.9	23.6	24.9	26.4		29.3	30.5
		d (nm)	0.579		0.425	0.377	0.357	0.337		0.305	0.293
PE-7	Quenched Sample	2θ (°)	15.3		20.8	21.8	23.0	26.0			31.6
		d (nm)	0.579		0.427	0.407	0.386	0.342			0.283
PE-7	Untreated Sample	2θ (°)	14.4		20.8	23.0	24.7	26.4		29.2	
		d (nm)	0.615		0.427	0.386	0.360	0.337		0.306	
PE-10	Quenched Sample	2θ (°)	14.3		20.8	22.9	24.4	26.2	26.6	29.3	
		d (nm)	0.620		0.427	0.388	0.364	0.340	0.335	0.305	
PE-10	Untreated Sample	2θ (°)	14.3		20.6	23.0	24.5	26.0		28.8	
		d (nm)	0.619		0.430	0.386	0.363	0.342		0.310	
PE-10	Quenched Sample	2θ (°)	14.2		20.6	23.1	24.4	26.3		28.7	
		d (nm)	0.623		0.430	0.385	0.364	0.339		0.311	

由表2及图1可见,X-射线衍射主峰所对应的面间距0.427nm 正对应了刚性致介单元

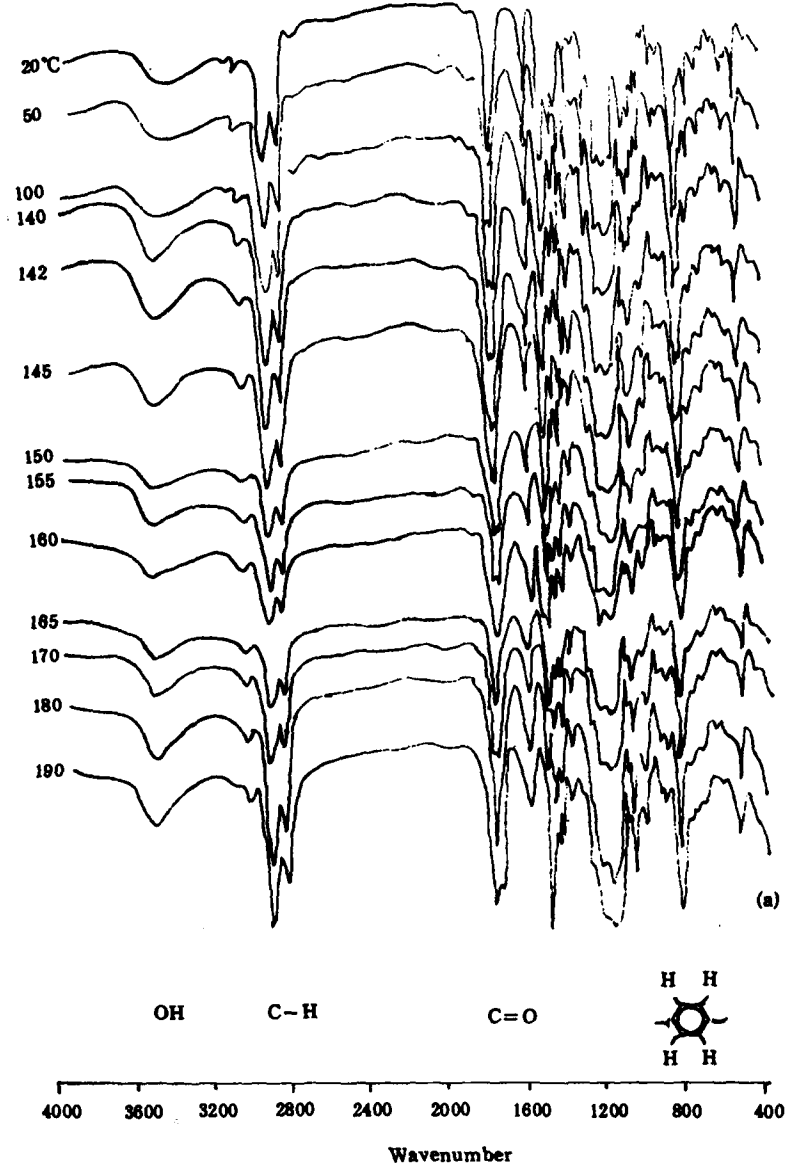


的分子宽度(0.430nm),并且淬火后这一衍射峰也不消失,说明刚性致介单

元间的有规则排列,既是构成结晶相,又是维持液晶相有序的重要因素.这与人们一直认为刚性致介单元维持了液晶有序的观点是符合的.而各向同性流体只给出类似于非晶态的弥散峰^[6],说明这种有序到各向同性液体时将消失.由图1还可见,由平面锯齿形构象排列组成的亚甲基链的宽度(0.307nm)对应于 WAXD 图上一个较小的衍射峰,该峰在淬火后消失.这说明,柔性亚甲基链的有序排列在进入液晶态后消失了.

此外,由上述计算数据及图、表还可见, $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_2\text{—}$ 基团的分子宽度(0.320nm)在图上找不到相应的衍射峰,说明这个基团不论在液晶态还是结晶态,它都没有规则的排列.

表3列出了这一系列聚合物原始粉末样品与淬火样品的 WAXD 分析数据.由表可



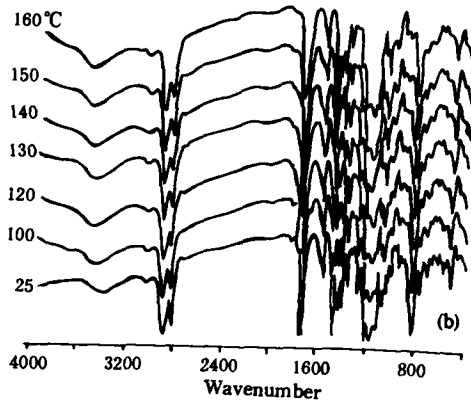


Fig. 2 Dependence of FTIR absorption spectra of PE-10 on temperature on heating (a) and cooling (b)

见，各聚合物均有相应于面间距约为0.307nm的衍射峰，并且淬火后或消失，或变得很

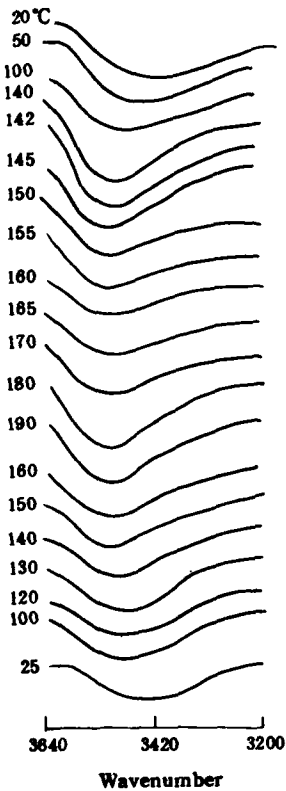


Fig. 3 Dependence of FTIR absorption spectra of OH stretching vibration of PE-10 on temperature

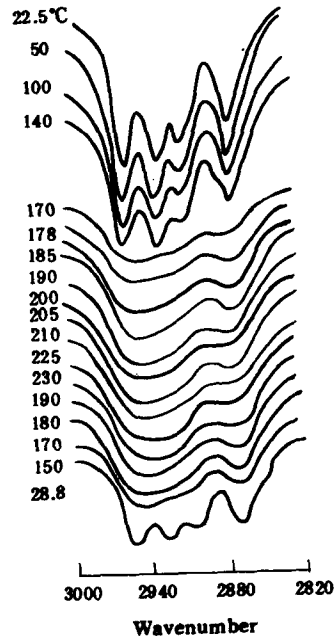


Fig. 4 Dependence of FTIR absorption spectra of CH₂ stretching vibration of PE-4 on temperature

弱. 上述研究表明, 前面对聚酯5分析的结论对这一系列聚合物也是适用的.

2. 变温 FTIR 研究

聚合物液晶态的形成, 很大程度上依赖于聚合物链获得某种构象的能力, 这种构象可以保证致介基团液晶结构的形成^[1].

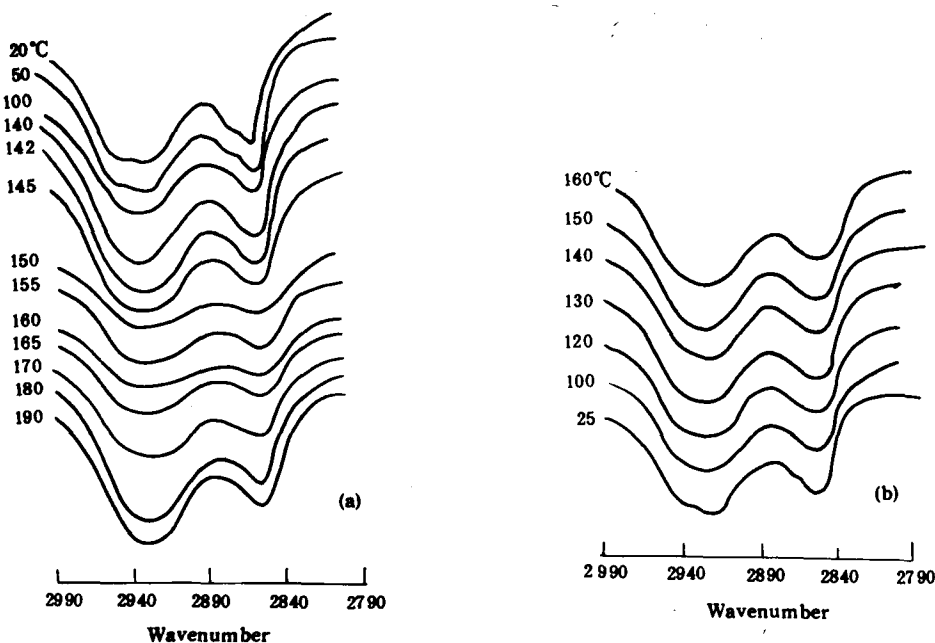


Fig. 5 Dependence of FTIR absorption spectra of CH₂ stretching vibration of PE-10 on temperature on heating (a) and cooling (b)

我们应用变温 FTIR 对各聚合物由常温到液晶态到各向同性液态的 FTIR 谱图进行了研究. 图2是聚酯10不同温度下的 FTIR 图, 各区域吸收峰所对应的基团振动标于峰下. 由图可见, 聚合物的羟基峰、脂肪族 CH 峰、羰基峰、芳环的 CH 面外振动等峰有位移、强度变化或峰消失的变化. 我们知道, 红外光谱图中大部分吸收峰皆由于热膨胀降低了化学键力常数, 使吸收峰随温度升高而向低波数位移. 然而, 羟基峰、脂肪族 CH 峰等的波数却由于热运动破坏了氢键或规整排列而向高波数位移.

升温前, 位于 $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是聚合物端基-羟基的伸缩振动峰. 图3是聚酯10羟基峰随温度变化的 FTIR 图, 由图可见, ν_{OH} 随温度升高而向高波数位移, 到 T_m 后, ν_{OH} 保持相对稳定, 到 T_i 后, ν_{OH} 又继续向高波数方向位移. 冷却过程中, ν_{OH} 又向低波数位移, 基本恢复到升温前的位置. 这种现象是由于聚合物体系中氢键的作用所造成的. 低温时, 羟基由于生成氢键而使 ν_{OH} 处于较低波数处, 随着温度升高, 氢键逐渐遭到破坏, ν_{OH} 向高波数位移. 当聚合物处于液晶态时, 分子间作用力保持相对稳定, 故 ν_{OH} 也基本不变. 在 T_i 后, 由于分子热运动进一步破坏了剩余的氢键, 从而使羟基的吸收峰位置又向高波数位移.

图4、图5分别是聚酯4、聚酯10饱和脂肪族 CH 基团伸缩振动峰随温度变化的 FTIR

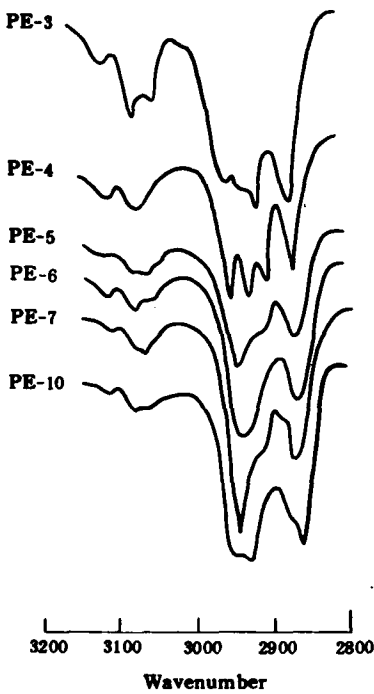


Fig. 6 Dependence of FTIR absorption spectra of CH stretching vibration on the number of methylene group of polyesters

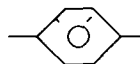
图. 由图可见, 峰的位置和形状随温度变化在 T_m 处发生较大变化, 而后则保持相对稳定. 由本系列7个聚合物饱和脂肪族 CH 基团与芳香族 CH 基团吸收峰相对强度随柔性间隔长度 x 的变化(图6)可见, 该 CH 基团是属于柔性间隔的. 随 x 增加, 饱和脂肪族 CH 吸收基团吸收峰的相对强度不断增加, 这是由于在这7个聚合物中, 脂肪族 CH 基团数随 x 增加而增加, 从而脂肪族 CH 基团所占比例不断增加, 因而其相对强度有此规律. 结合图4、5可见, 柔性间隔的构象在聚合物从结晶固态转变到液晶态时发生很大变化, 而处于液晶态和从液晶态向各向同性液态转变时则变化很小. 这种现象再次证实了上述 WAXD 的研究结果: 在结晶态时规整排列的柔性亚甲基链在进入液晶态后有序减弱或消失.

图7是聚酯10羰基双峰随温度变化的 FTIR 图. 由图可见, 随着温度的变化, 羰基峰位置的变化很小, 而两峰相对强度发生较大变化. 低温时, 低波数峰峰强大于高波数峰峰强. 随着温度升高, 两峰峰强发生相对变化, 在 $T_m \sim T_i$ 温度区间内, 两峰相对强度保持恒定. 由红外光谱学我们知道, 相应于酚酯的羰基峰位置在 $\sim 1790 \text{ cm}^{-1}$, 因此, 低波数处的羰基峰可能是由于分子中

羰基与苯环上氢原子部分形成非典型氢键而使 $\nu_{C=O}$ 向低频方向位移所造成的. 两峰相对强度随温度的变化也是由于热运动破坏了这种非典型氢键所致. 综观各聚合物羰基峰的变化, 都有同样的规律. 图8是聚酯5羰基峰随温度变化的 FTIR 图, 由图可见, 其峰强变化与聚酯10类似.

苯环上的 CH 面外振动随温度变化的规律与羰基类似(图9). 唯一不同的是, 羰基是伸缩振动而 CH 面外振动是变形振动. 一般说来, 氢键使变形振动能量增强, 从而频率移向高波数^[8]. 因而, CH 面外振动两峰的相对峰强及变化与羰基正好相反. 低温时, 高波数峰峰强大于低波数峰峰强, 随着温度升高, 两峰峰强发生相反的变化, 当温度高于 T_m 时, 低波数峰的峰强大于高波数峰峰强, 当温度达到 T_i 时, 高波数峰消失而仅剩低波数峰. 降温时, 双峰又重新出现并基本恢复原状. 在整个升降温过程中, 峰的位置基本不变. 各聚合物 FTIR 图中, 都有类似现象.

通过上述的研究, 我们可以看到, 在设计液晶态聚合物的近晶相结构模型时, 必须考虑到下列三点:

- (1) 致介单元  间的有序排列不仅保留在结晶固态, 也保留在液晶态, 但并不保留在各向同性态. 这也证明了, 正是刚性致介单元维持了液晶有序.
- (2) 亚甲基链在结晶结构中是有序排列的, 而进入液晶态后, 其有序减弱或消失.
- (3) 聚合物链端羟基与羰基生成典型氢键, 苯环上的氢原子与羰基生成非典型氢键,

这种缔合分子的存在大大有利于近晶相的稳定.

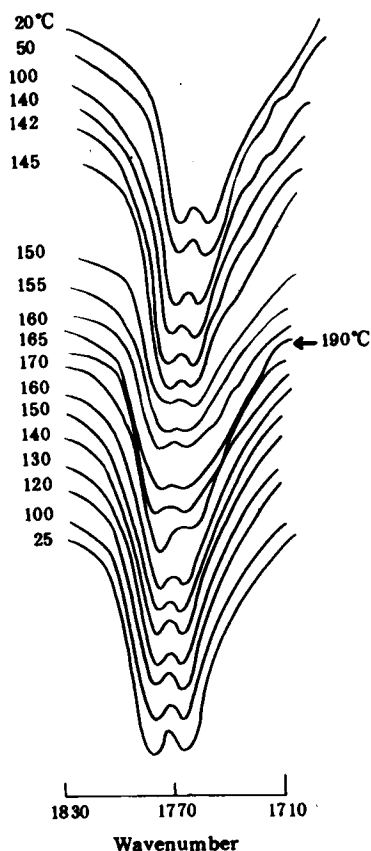


Fig. 7 Dependence of FTIR absorption spectra of C=O stretching vibration of PE-10 on temperature

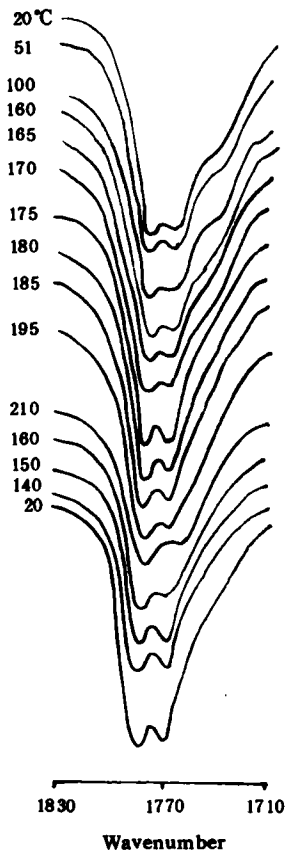


Fig. 8 Dependence of FTIR absorption spectra of C=O stretching vibration of PE-5 on temperature

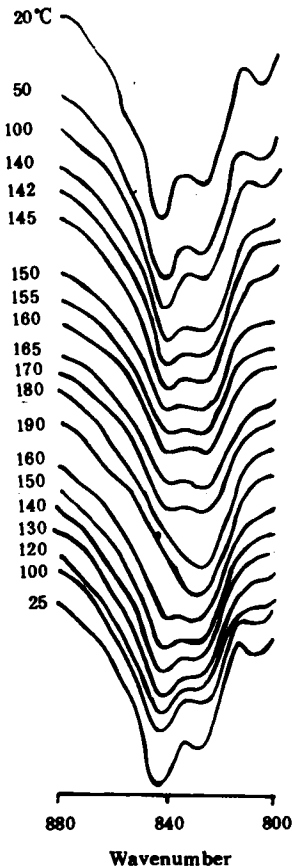


Fig. 9 Dependence of FTIR absorption spectra of CH out-of-plane bending vibration of PE-10 on temperature

参 考 文 献

- [1] 朱珍、吴和融、李世瑁, 华东化工学院学报, 1986, 12(4)403
- [2] 朱珍、吴和融、李世瑁, 中国化学会高分子学术论文报告会预印集, 中国武汉, 1987, p. 874
- [3] Diele, S., Brand, P., Sackmann, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1972, 16, 105
- [4] Tobolsky, A. V., Mark, H. F., *Polymer Science and Materials*, 科学出版社, 1977, p. 162
- [5] 朱珍、吴和融、李世瑁, 高分子学报, 1991, (5), 601
- [6] Iimura, K., Koide, N., Ohta, R., Takeda, M., *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 2563
- [7] Shibaev, V. P., Plate N. A., *Vysokomol. Soedin.*, 1977, Ser. A19, 923
- [8] 沈德言, 红外光谱在分子研究中的应用, 科学出版社, 1982

ON SMECTIC PHASE STRUCTURE OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYESTERS

ZHU Zhen, WU Herong, LI Shijin

(East China University of Chemical Technology, Shanghai, Post Code: 200237)

ABSTRACT

A smectic phase structure scheme for the thermotropic LC polyesters is explored based on the WAXD and temperature-variable FTIR analysis of Bragg spacing in LC and crystalline state and the conformational difference in crystalline, LC and isotropic state.

Key words Structure scheme, X-ray diffraction, Aggregate structure, FTIR, Thermotropic polyesters