

含X-型和棒型两种液晶基元的主 链型系列芳族共聚酯的研究*

李自法 张子勇 付向阳

周其凤

(郑州大学化学系, 郑州, 邮政编码: 450052)

(北京大学化学系, 北京, 邮政编码: 100871)

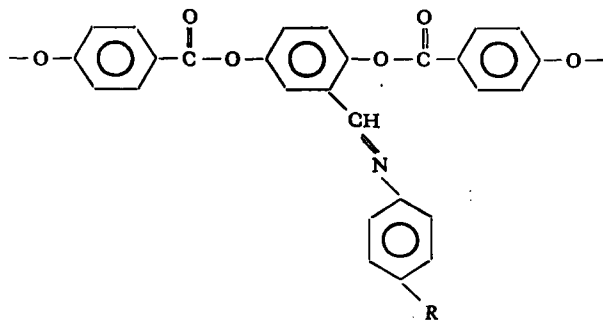
摘 要

采用含X-型和棒型液晶基元的两种不同单体, 通过改变X-型液晶基元单体的结构和柔性链段长度, 经高温溶液缩聚, 合成了一系列主链型共聚液晶高分子。研究发现, 所有样品都具有很好的热致液晶性及宽广的液晶态温度范围。随单体结构改变, 共聚物的相转变温度大致呈规律性变化。

关键词 液晶高分子、共聚液晶高分子、X-型液晶基元、棒型液晶基元、二维液晶基元、4,4'-(烷亚甲基二酰氧)二苯甲酰氯、2,5-二羟基-1,4-苯亚甲基双-(对烷氧基苯甲酸酯)、4,4'-二羟基联苯

在热致液晶高分子的分子设计中, 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来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。前文^[1]提出了采取共聚的方法来改变液晶高分子的相转变温度。即将两种不同的液晶基元, 一种为X-型, 另一种为棒型, 引入共聚物主链。通过改变两组分配比, 所得共聚物均具有热致液晶性, 并能很好地调节相转变温度。

本文进一步改变了X-型液晶基元单体结构和柔性链段长度, 合成了一系列含X-型和棒型两种液晶基元的主链型共聚液晶高分子。所有共聚物样品都呈现出很好的液晶性并具有广泛的液晶态温度范围。随取代基和柔性链段改变, 其相转变温度大致呈规律性的变化。X-型液晶基元与棒型液晶基元相比, 前者可视为具有二维结构, 后者则属一维结构。除X-型液晶基元外, 可以归入二维结构的液晶基元还有以



* 1991年1月29日收到;国家自然科学基金资助项目

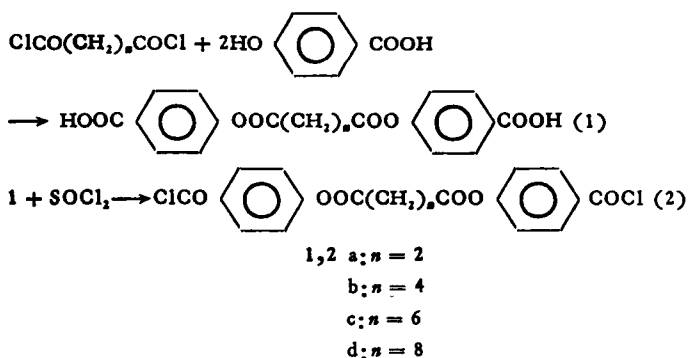
为代表的结构等。将具有二维结构的液晶基元引入高分子链制得的“含二维液晶基元的液晶高分子”，除在沿分子链的方向上可能有好的力学性能外，在其它方向上的性能可能也较好。这是因为，由于二维液晶基元的存在，分子间相互作用可望得到加强。这一设想尚未得到实验的证明。无论如何，合成并研究“含二维液晶基元的液晶高分子”对进一步了解液晶高分子的结构与性能的关系是有益的。本文介绍的工作可视为这种努力的一部分。

实 验 部 分

1. 单体的合成

(1) 4,4'-(烷亚甲基二酰氧)二苯甲酰氯的制备

该单体的合成路线如下：



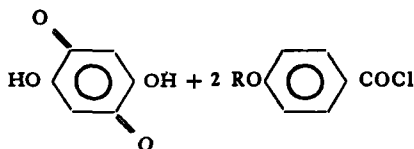
制备方法参照文献[2]。化合物 1 和 2 的表征结果见表 1 和表 2。

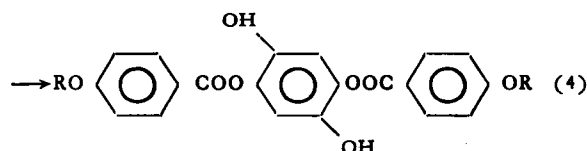
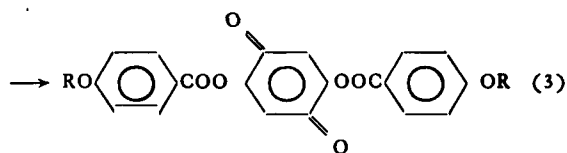
表 1 化合物 1 的表征

	1a	1b	1c	1d
$T_m(\text{DSC})(^\circ\text{C})$	282	267	257	250
C(%) 理论	60.34	62.18	63.60	65.15
实际	60.20	62.10	63.40	64.98
H(%) 理论	3.94	4.70	5.35	5.92
实际	3.97	4.73	5.29	5.86
IR(KBr)	3500(OH)	3500	3500	3500
(cm^{-1})	1756(C=O)	1757	1756	1754
	1687(C=O)	1686	1687	1687

(2) 2,5-二羟基-1,4-苯亚甲基双-(对烷氧基苯甲酸酯)的制备

该化合物的合成反应如下：





3,4 A: R = CH₃—

B: R = CH₃CH₂—

C: R = CH₃CH₂CH₂—

D: R = CH₃(CH₂)₂CH₃—

制备方法亦参见文献[2]。化合物 3 和 4 的表征结果列于表 3 和表 4

表 2 化合物 2 的表征

	2a	2b	2c	2d
熔点 (DSC)(°C)	168	115	113	98
C(%) 理论	54.71	56.76	58.55	60.14
实际	54.56	56.60	58.42	60.21
H(%) 理论	3.06	3.81	4.47	5.05
实际	2.92	3.79	4.50	5.10
IR(KBr)	1780 酰氯 (C=O)	1782	1780	1782
(cm ⁻¹)	1752 酯 (C=O)	1751	1756	1754
	1689 酸 (C=O)	1692	1689	1688
	648 (C—Cl)	643	643	643
¹ H-NMR(CDCl ₃)	3.04(4H, s)	1.90(4H, m)	1.3—2.0(8H, br)	1.3—2.0(12H, br)
δ	7.15—8.25(8H, m)	2.68(4H, t)	2.6(4H, t)	2.6(4H, t)
		7.15—8.3(8H, m)	7.15—8.25(8H, m)	7.15—8.25(8H, m)
MS(m/e)	395(M ⁺)	423(M ⁺)	451(M ⁺)	479(M ⁺)
	121(100%)	121(100%)	121(100%)	121(100%)
	359(24%)	387(19%)	415(10%)	443(5%)
	239(54%)	267(26%)	295(83%)	323(40%)
	56(71%)	55(24%)	55(15%)	55(22%)

2. 聚合物的合成

采用与化合物 2 等摩尔的二元酚, 按照化合物 4 和 4,4'-二羟基联苯各 50% mol 的配比, 加入适量三乙胺/吡啶, 在二氧六环溶剂中和 N₂ 气保护下, 于回流温度下进行溶液缩聚反应。反应中有沉淀物析出, 并逐渐增多, 反应 24 小时结束。将反应液倒入甲醇中, 沉淀、抽滤, 依次用水、甲醇洗涤。用 1,1,2,2-四氯乙烷/N, N'-二甲基甲酰胺(体积比为

4:1)混合溶剂重结晶,真空干燥,得到不同系列的共聚物粉状样品。

共聚反应及共聚物的结构表示如下:

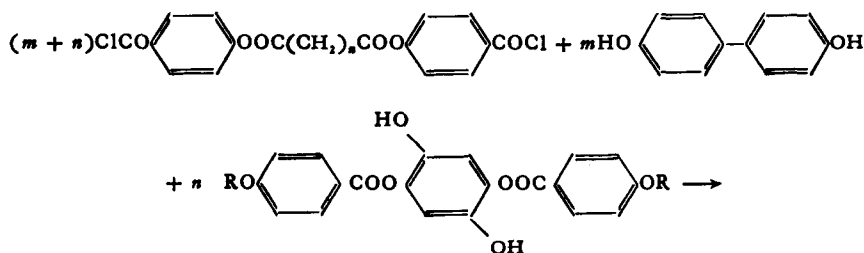
表 3 化合物 3 的表征

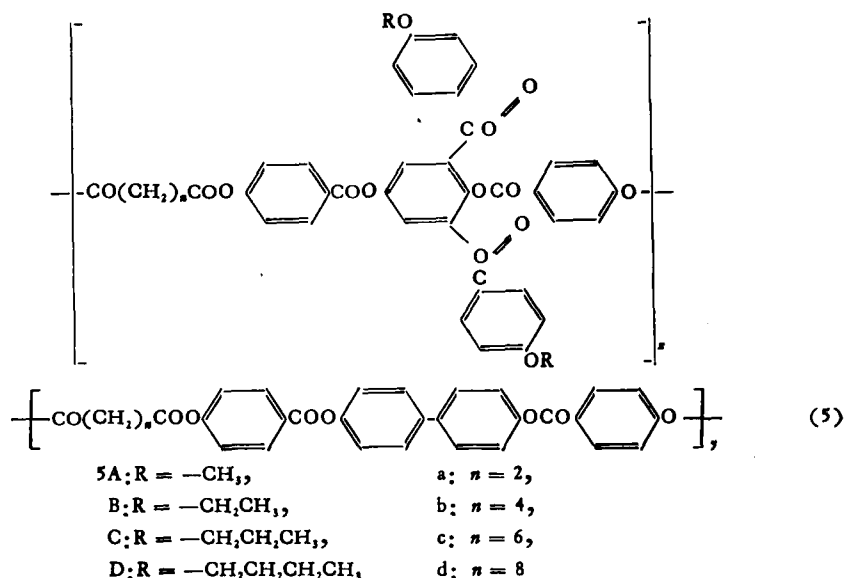
	3A	3B	3C	3D
熔点 (DSC)(°C)	213	208	162	139
清亮点 (DSC)(°C)	252*	250*	232	218
C(%) 理论	64.71	66.05	67.23	68.28
实际	64.49	65.75	66.96	68.58
H(%) 理论	3.95	4.62	5.21	5.73
实际	4.16	4.75	5.02	6.01
IR(KBr)	1733 酯 C=O	1741	1741	1740
(cm ⁻¹)	1768 酯 C=O	1684	1681	1681
	4.02 (6H,s)	1.45(6H,t)	1.09(6H,t)	1.03(6H,t)
¹ H-NMR(CF ₃ COOD)	6.15—8.35(10H,m)	4.22(4H,q)	1.92(4H,m)	1.3—2.1(8H,m)
δ		6.1—8.2(10H,m)	4.17(4H,t)	4.25(4H,t)
			6.15—8.25(10H,m)	6.15—8.25(10H,m)

* 伴随分解

表 4 化合物 4 的表征

	4A	4B	4C	4D
熔点 (DSC)(°C)	247	240	218	206
C(%) 理论	64.39	65.75	66.94	68.00
实际	64.13	65.44	66.71	67.85
H(%) 理论	4.42	5.06	5.62	6.11
实际	4.55	5.20	5.40	6.30
IR(KBr)	3394(OH)	3343	3370	3417
(cm ⁻¹)	1708(C=O)	1709	1703	1703
MS(m/e)	410(M ⁺ , 6.5%) 135(100%) 107(13%) 77(19%)	438(M ⁺ , 3%) 149(100%) 166(18%) 121(86%) 93(17%)	466 (M ⁺ , 4%) 163(100%) 135(13%) 121(82%) 93(12%)	494(M ⁺ , 5%) 177(100%) 318(26%) 194(18%) 138(62%) 121(82%) 92(17%)





3. 表征方法

本实验使用的仪器及条件如下:

IR: Perking-Elmer FTIR-1710 KBr 压片。

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

TG Rigaku 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。

DSC 上海 CDR-1 型, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。

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 0.5g/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, 经分析测试表征, 所得结果与其表示的化学结构是一致的。

由共聚合得到的不同系列的 16 个聚合物样品, 外观为白色或浅褐色粉末状固体, 不

表 5 共聚合物的特性粘数

R \ n (dl/g)	2		4		6		8	
	聚合物	η_{inh}	聚合物	η_{inh}	聚合物	η_{inh}	聚合物	η_{inh}
甲基	5Aa	0.25	5Ab	0.28	5Ac	0.28	5Ad	0.31
乙基	5Ba	0.28	5Bb	0.30	5Bc	0.32	5Bd	0.34
正丙基	5Ca	0.27	5Cb	0.30	5Cc	0.34	5Cd	0.37
正丁基	5Da	0.30	5Db	0.32	5Dc	0.36	5Dd	0.39

溶于 THF 和氯仿等常用有机溶剂, 故共聚物的分子量未能测定。由混合溶剂测得的特性粘数如表 5 所示。

在相同条件下测定的共聚物的特性粘数, 在一定程度上反应了不同共聚物相对分子量的大小。由表 5 可以看出, 共聚物的特性粘数不高, 在 0.25—0.39 之间, 说明共聚物的分子量较低。分子量较低的可能原因, 一方面固然与缩聚时形成 X-型液晶基元有较大的空间位阻有关, 另一方面也许与该溶液聚合属于沉淀聚合不无关系。

进一步考察表 5 可以发现, 不同系列共聚物的特性粘数, 随分子结构的改变大致呈现规律性的变化, 即随共聚物中柔性链段长度和 X-型液晶基元上取代基的增大, 特性粘数随之增大。分析出现这种情况的原因, 与溶液聚合的性质有关。在沉淀聚合中, 从溶液中沉淀出来的聚合物链, 阻碍了进一步的链增长反应, 最终会限制(实际上很可能是终止)分子量的提高。共聚物在体系中溶解度的增加, 无疑会改善这种状况。随取代基和柔性链增大, 共聚物的分子链结构不断改变, 因而对其在聚合体系中的溶解性能肯定会产生一定的影响。故特性粘数呈现规律性增大的原因, 很可能是由于分子结构因素的改变(取代基增大, 柔性链段增长)导致了共聚物溶解度增加的结果。

表 6 共聚物的热性能

R	n (°C)	2		4		6		8	
		聚合物	T_m T_d	聚合物	T_m T_d	聚合物	T_m T_d	聚合物	T_m T_d
甲基		5Aa	310 335	5Ab	204 330	5Ac	193 325	5Ad	185 320
乙基		5Ba	282 330	5Bb	192 320	5Bc	180 320	5Bd	170 310
正丙基		5Ca	235 326	5Cb	176 318	5Cc	174 315	5Cd	156 310
正丁基		5Da	230 320	5Db	174 316	5Dc	170 310	5Dd	150 300

T_m : 熔点; T_d : 分解温度

由 DSC、TG 测定的共聚物的热性能总结于表 6。图 1 为部分共聚物 5Ca—5Cd 的 DSC 曲线。

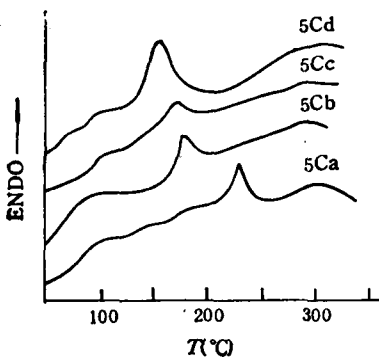


图 1 共聚物 5Ca—5Cd 的 DSC 图

在 DSC 图上可以看出, 此类共聚物有着较明显的由固态到液晶态的转变峰, 而清亮点峰却因样品分解不易确定, 故表 6 仅列出相转变温度 T_m 。考察表 6 不难看出, 共聚物的热失重温度较高, 在 300—330°C 之间; 而共聚物的相转变温度 T_m 却分布较宽, 在 150—310°C 之间变化。而且, 随分子结构的改变, T_m 亦呈现出规律性变化。这种规律变化与上述特性粘数的变化规律相反, 即随共聚物中柔性链段亚甲基数和取代基碳原子数的增加, 相变温度 T_m 逐渐降低。

结构因素对相变温度 T_m 的影响, 可从两个方面考虑。一方面随取代基碳原子数的增加, 侧基体积增大, 使分子间或链段间相互作用

力减小,分子间距离增大,不利于分子链作规整堆积,使结晶能力降低。同时侧基碳原子数的增加,使分子的内旋转排布方式变得复杂,构象熵增加,因而 T_m 降低。另一方面,随分子主链亚甲基数的增加,降低了高分子链内旋转的阻力,使高分子链比较柔顺,构象熵增加,也使得 T_m 降低。

热台偏光显微镜的观察与 DSC 的测定是一致的。所有样品都具有明显的热致液晶性。在偏光显微镜下观察,聚合物粉末样品几乎不出现双折射现象,但由溶液(以四氯乙烷/对氯苯酚/苯酚混合物作溶剂)制得的薄膜样品却呈现明显的双折射。随着加热的进行,粉末样品逐渐出现双折射,尤其在接近熔融温度附近较为明显。样品熔融后进入液晶态,双折射明显增强,显示出清晰的丝状条纹织构,表明了向列型液晶高分子的典型特征。图 2 为共聚物 5C₆ 和 5A₄ 的液晶图像。

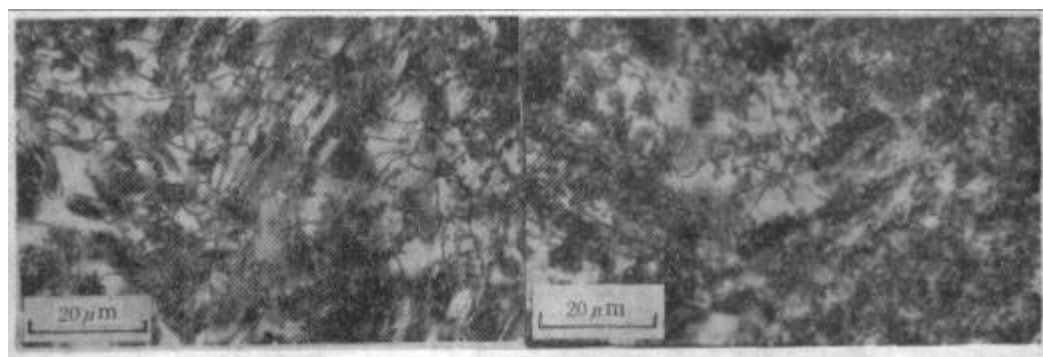


图 2 共聚物的液晶织构图像

a: 共聚物 5C₆, 于 220℃;

b: 共聚物 5A₄, 于 192℃.

样品继续加热,熔体始终保持各向异性的液晶态,而观察不到双折射消失的各向同性化清亮点,甚至样品开始分解后双折射仍不消失。再继续加热,双折射逐渐减弱,直至完全分解。在文献[3]研究中,当分子主链完全由 X-型液晶基元构成时,不同系列的所有样品都具有明显的清亮点。显然,共聚物出现上述情况的原因无疑是由于刚性而又对称的棒状液晶基元所造成的。

参 考 文 献

- [1] LI Zifa, ZHANG, Ziyong, ZHOU Qifeng, LI Tianhua, C-MRS International, Beijing, China, 1990,90,6
- [2] 李自法、周其凤、张子勇、裴玉新,高分子学报,1990,(1),51
- [3] 李自法、周其凤、张子勇,高分子学术论文报告会预印集,成都,1989,809

STUDY OF A SERIES OF AROMATIC COPOLYESTERS WITH X-SHAPED AND ROD-SHAPED MESOGENS IN THE MAIN CHAIN

LI Zifa, ZHANG Ziyong, FU Xangyang

(Department of Chemistry Zhengzhou University, Zhengzhou, Post code: 450052)

ZHOU Qifeng

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

ABSTRACT

In this paper, two types of mesogenic units, two-dimensional X-shaped and rod-shaped, were copolymerized into the polymer chains. A series of aromatic copolyesters were synthesized by solution polycondensation at the refluxing temperature. The copolymers were all thermotropic liquid crystalline. The transition temperatures of the copolymers regularly changed with the substituents in the X-shaped mesogens and with the length of flexible spacers between two mesogens in the chain.

Key words Liquid crystalline polyme, Two-dimensional mesogens, X-shaped mesogens, Rod-shaped mesogens, 4,4'-(Alkylene-dioyldioxy) dibenzoyl dichloride