

燕尾型手性侧链液晶聚合物的合成与性能

姚丹姝*, 郭孝翀, 王旭聪, 程 全

(东北大学理学院, 沈阳 110004)

摘要:合成了燕尾型液晶单体 4-(3,5-二乙酰氧基)苯甲酰氧基-4'-对烯丙氧基苯甲酰氧基联苯(M), 手性液晶单体 4-烯丙氧基苯甲酰氧基异丙酰氧基胆甾基酯(N), 将它们与聚甲基含氢硅氧烷接枝共聚, 得到燕尾型手性侧链液晶聚合物 $PW_1 \sim PW_6$ 。通过红外、核磁共振、差示扫描量热、偏光显微镜和热重分析等手段对所合成单体及聚合物的结构、液晶相行为及热稳定性进行了研究。结果表明, $PW_1 \sim PW_6$ 为互变胆甾相热致液晶, 升降温均呈现彩色 Grandjean 织构, 液晶区间宽泛在 $102 \sim 160^\circ\text{C}$ 之间, 5% 热失重温度达 303°C 以上, 热稳定性良好。

关键词:燕尾型; 手性; 液晶聚合物; 合成

燕尾型液晶是指含有多个末端取代基的液晶分子, 从结构上看, 它是一类突破传统液晶刚棒型结构的新型液晶化合物。1988 年 D. Demus 等^[1]最早报道了燕尾型液晶的合成, 此后有关这类新型液晶的设计与应用受到了越来越多的关注, 其中取代基的结构、所处的位置及液晶相行为呈现多样性^[2~4], 潜在应用价值显著。手性液晶特别是以胆甾醇作为手性中心具有螺旋结构的液晶, 因其独特的选择性光反射、高旋光性、偏振光二色性等特性, 在光学、温度显示、成像及防伪等领域应用前景广泛^[5~8]。

目前, 为了寻求性能优异的液晶材料拓展筛选空间, 将含有胆甾醇基元的液晶单体与其它带有功能基团的新型结构的单体共聚, 已成为研究热点^[9~11]。本实验以 3,5-二羟基苯甲酸为支链中心, 合成了燕尾型液晶单体 4-(3,5-二乙酰氧基)苯甲酰氧基-4'-对烯丙氧基苯甲酰氧基联苯; 以胆甾醇为手性中心, 合成了手性单体 4-烯丙氧基苯甲酰氧基异丙酰氧基胆甾基酯, 将它们接枝共聚到聚甲基含氢硅氧烷上, 制备了一类新型侧链手性液晶聚合物。此项工作丰富了侧链液晶的分子设计, 有望在光显示等方面发挥作用。

1 实验部分

1.1 主要药品

3,5-二羟基苯甲酸、乳酸、胆甾醇、乙酸酐: 国药集团化学试剂有限公司; 对羟基苯甲酸: 上海五联化工厂; 对联苯酚: 北京化工厂; 聚甲基含氢硅氧烷: 吉林省化学工业公司; 六氯合铂酸: 沈阳市试剂厂。其它试剂均为分析纯, 用前干燥纯化。

1.2 测试仪器

红外光谱(FT-IR): 美国 PE 公司的 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪, 固体采用 KBr 压片; 核磁共振($^1\text{H-NMR}$): 美国 Varian 公司的 WH-90PFT 核磁共振仪, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 旋光性能: 美国 PE 公司的 341 型旋光仪, 以四氢呋喃为溶剂; 差示扫描量热(DSC): 德国 Netzsch DSC 204 型热分析仪, 升降温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护; 偏光显微分析(POM): 德国 Linkam THMSE600 型偏光显微镜, 配有 Leica DMRX 型热台及控温仪; 热重分析(TG): 德国 Netzsch TG 209C 型热重分析仪, 升降温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护。元素分析: 德国 Elementar Vario EL III 元素分析仪。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.03.008

收稿: 2015-07-06; 修回: 2015-10-25;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273035), 中央高校基本科研业务专项资金项目(N110705001);

* 通讯联系人: 姚丹姝, 教授, 主要从事功能有机高分子的研究, E-mail: yaodanshu@163.com.

1.3 单体的合成

单体的合成路线见图式 1。

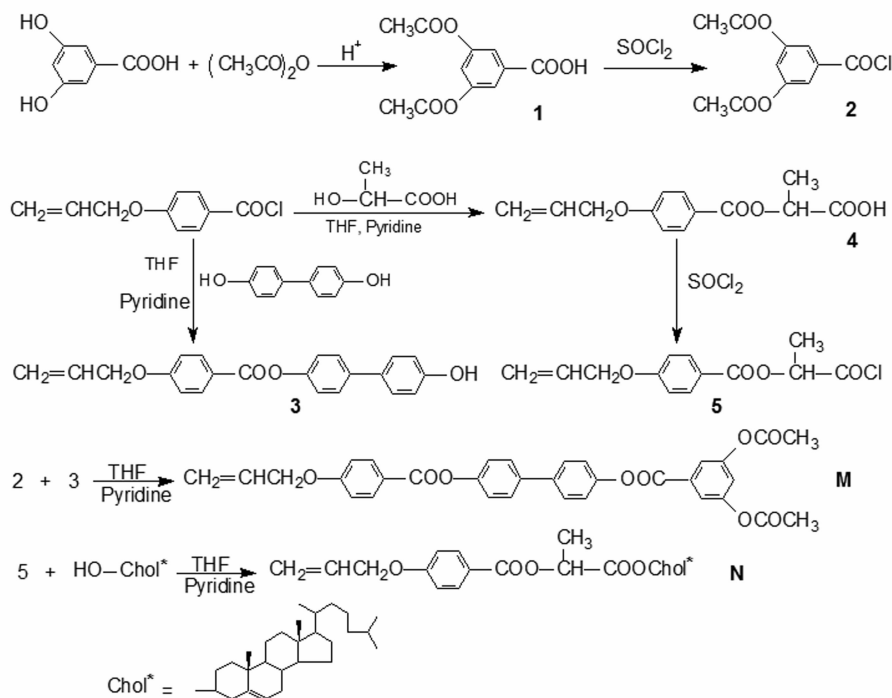
1.3.1 3,5-二乙酰氧基苯甲酸(**1**)的合成 将 23.0g(0.15mol)3,5-二羟基苯甲酸,置于 250mL 三口瓶中,加入 75mL(0.75mol)乙酸酐,搅拌,待固体溶解后,滴加 10 滴浓硫酸,控制温度在 65℃,反应 12h。反应完毕,冷却,将反应物倒入冰水中,搅拌,直至析出固体。抽滤,多次水洗后烘干,得白色粉末,产量 23.1g,产率为 65%,熔点为 160~162℃。

1.3.2 4-烯丙氧基苯甲酰氧基-4'-羟基联苯(**3**)的合成 按照文献^[12]的方法合成,得白色固体,产率为 51%,熔点为 219~220℃。

1.3.3 4-烯丙氧基苯甲酰氧基异丙酸(**4**)的合成 将 12mL 的乳酸(0.16mol)置于 250mL 三口瓶中,加入 50mL 的四氢呋喃与 30mL 的吡啶,搅拌,常温下滴加含 19.7g(0.10mol)4-烯丙氧基苯甲酰氯的四氢呋喃溶液,滴加结束后,控制温度在 68℃反应 20h。将反应物倒入冷水中析出白色固体,抽滤,水洗,乙醇重结晶,得产物 11.5g,产率 46%,熔点为 164~166℃。

1.3.4 4-(3,5-二乙酰氧基)苯甲酰氧基-4'-对烯丙氧基苯甲酰氧基联苯(**M**)的合成 称取 13.8g(0.04mol)化合物 **3**,置于 100mL 三口瓶中,加入 20mL 四氢呋喃和 20mL 吡啶使其溶解。将 10.8g(0.042mol)化合物 **2**溶于 20mL 干燥四氢呋喃,由恒压滴液漏斗滴加到三口瓶中,常温搅拌 1h,回流反应 8h。将粗产物倒入冷水中析出沉淀,抽滤,水洗,乙醇重结晶,得白色固体 14.1g,产率 62%,熔点为 173~175℃。

1.3.5 4-烯丙氧基苯甲酰氧基异丙酰氧基胆甾基酯(**N**)的合成 将 35.0g(0.09mol)胆甾醇,置于 250mL 三口瓶中,加入 100mL 四氢呋喃和 20mL 吡啶使其溶解。将 26.9g(0.10mol)化合物 **5**溶于 50mL 干燥四氢呋喃,由恒压滴液漏斗滴加到三口瓶中,常温搅拌 2h,65℃反应 10h。旋去部分溶剂,倒入冰水中析出沉淀,抽滤,水洗,丙酮重结晶,干燥,得产物 32.2g,产率 57.5%,熔点为 113~114℃,比旋光度为 -28.5°(THF)。

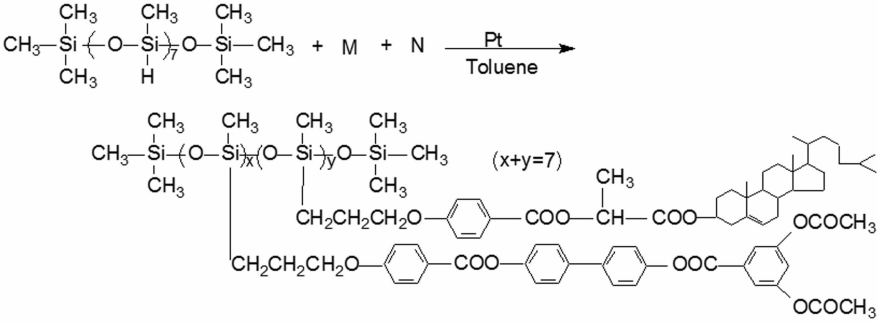


图式 1 单体的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of monomers

1.4 聚合物的合成

聚合物 PW₁~PW₆ 均采用接枝共聚法合成,具体路线见图式 2。



图式 2 聚合物的合成路线
Scheme 2 Synthetic route of polymers

按表 1 所示加料比,将燕尾型单体 M、手性单体 N 与 0.4mmol 的聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)溶于干燥甲苯中,搅拌加热至 65℃,在氮气保护下,加入 2mL 催化剂六氯合铂酸,继续升温至 75℃反应。用红外光谱仪监控进程,当 PMHS 中 Si—H 键在 2165cm⁻¹ 处的伸缩振动峰完全消失时,聚合反应结束。旋转蒸发除去大部分甲苯溶剂,将浓缩液倒入甲醇中析出沉淀,抽滤,热乙醇洗涤,干燥得聚合物 PW₁~PW₆。

表 1 PW ₁ ~PW ₆ 的加料比,旋光度及热分析数据								
Table 1 Results of feed ratio, specific rotation and thermal analysis of PW ₁ ~PW ₆								
聚合物	投料比/mmole		x (N) *	热分析				[α] _D ²⁰ /(°)
	n(M)	n(N)		T _g /℃	T _i /℃	ΔT/℃	T _{5%} /℃	
PW ₁	2.4	0.4	14.4	53.5	156.0	102.5	310	-1.2
PW ₂	2.0	0.8	28.6	46.3	160.7	114.4	305	-2.6
PW ₃	1.6	1.2	42.9	35.5	171.1	135.6	308	-5.5
PW ₄	1.2	1.6	57.1	33.1	184.5	151.4	303	-10.2
PW ₅	0.8	2.0	71.4	40.4	195.5	155.1	313	-14.6
PW ₆	0.4	2.4	85.7	47.6	208.2	160.6	315	-23.7

* x(N)=n(N)/(n(M)+n(N))

2 结果与讨论

2.1 结构分析

燕尾型单体 M, IR (KBr, cm⁻¹): 2980, 2855 (—CH₃, —CH₂—); 1755, 1732 (C=O); 1641 (C=C); 1603, 1505 (Ar—)。¹H NMR (CDCl₃, TMS, δ): 8.31~7.10 (m, 15H, Ar—H); 6.20~6.18 (m, 1H, —CH=CH₂); 5.58~5.45 (m, 2H, —CH=CH₂); 4.71 (m, 2H, —OCH₂CH=CH₂); 2.45 (s, 6H, —OCOCH₃)。C₃₃H₂₆O₉ 元素分析实测值(计算值)/%: C 69.63 (69.96), H 4.31 (4.62)。

手性单体 N, IR (KBr, cm⁻¹): 2965, 2833 (—CH₃, —CH₂—); 1730, 1710 (C=O); 1644 (C=C); 1606, 1510 (Ar—)。¹H NMR (CDCl₃, TMS, δ): 8.08~7.03 (m, 4H, Ar—H); 6.13~6.06 (m, 1H, —CH=CH₂); 5.48~5.35 (m, 3H, —CH=CH₂, >C=CH 胆甾基); 4.65 (m, 2H, —OCH₂CH=CH₂); 4.50 [m, 2H, —COOCH(CH₃)—, —COOCH<(胆甾基)]; 2.52~0.77 [m, 46H, —COOCH(CH₃)—, H(胆甾基)]。C₄₀H₅₈O₅ 元素分析实测值(计算值)/%: C 78.04 (77.62), H 9.28 (9.44)。

聚合物 $PW_1 \sim PW_6$, IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2868 ($-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$); 1758, 1736, 1711 ($\text{C}=\text{O}$); 1606, 1501 (Ar—); 1149~1005 (Si—O—Si)。

以上分析显示:PMHS 中 Si—H 键在 2166cm^{-1} 处的吸收峰及单体 **M**、**N** 在 1640cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 键吸收峰均消失,表明它们发生了接枝共聚反应。 $PW_1 \sim PW_6$ 在 1100cm^{-1} 处出现的宽峰保持了 Si—O—Si 吸收峰的峰位与峰形,同时苯环、酯基等官能团的特征吸收峰均存在,这进一步证明合成的目标产物符合分子设计。

2.2 热性能分析

用差示扫描量热法(DSC)对合成的单体与聚合物进行热性能分析,实验中所得数据源于 DSC 的第二次升降温曲线。

燕尾型单体 **M** 升温时在 172.9°C 熔化,直接进入各向同性液态;降温时样品在 133.8°C 呈现液晶相, 105.3°C 开始结晶,属单变热致液晶。手性单体 **N** 升温时在 112.6°C 熔化进入液晶相,到 247.9°C 时达清亮点;降温时样品在 232.6°C 再现液晶相, 122.4°C 开始结晶,属互变热致液晶。

聚合物 $PW_1 \sim PW_6$ 均属非晶态高分子,其相转变温度,热稳定性等数据详见表 1。数据显示,当燕尾型单体 **M** 在聚合物中的含量由高到低变化时,聚合物的 T_g 呈现先降后升的变化趋势。分析其原因,从结构上看单体 **M** 的刚性强于单体 **N**,随着单体 **N** 的加入,聚合物刚性降低,同时侧链上原燕尾型液晶基元 **M** 排列的规整性受到破坏,易于链段运动,使得 $PW_1 \sim PW_4$ 的 T_g 值逐渐降低。而后随着单体 **N** 含量超过 57%,聚合物中片状的胆甾醇基元占据优势,它们彼此排列紧密,分子间作用力加大,限制了链段运动,导致 $PW_4 \sim PW_6$ 的 T_g 值上升。

合成聚合物的 T_i 值较高在 156°C 以上,并随着手性单体 **N** 含量的增加呈现上升趋势。从结构上分析,与聚甲基硅氧烷相连的侧链单体基元 **M** 与 **N**,通过 3 个亚甲基接枝到柔顺主链上,缓解了主链与侧链之间的作用力,降低了分子的刚性,利于液晶基元的有序排列,形成稳定的液晶相。而随着聚合物中单体 **N** 的胆甾醇基元含量增加,分子内旋转难度加大,聚合物需吸收更多能量克服液晶分子解取向时的阻力,促使 $PW_1 \sim PW_6$ 的 T_i 值升高。

通常,用热失重 5% 时对应的温度来评估液晶聚合物的热稳定性,这是反映该材料耐热性能好坏的重要指标。表 1 中热重分析数据显示, $PW_1 \sim PW_6$ 的热分解温度均在 303°C 以上,热稳定性良好。

2.3 织构分析

偏光显微镜下观察,燕尾型单体 **M** 升温时无液晶相出现,降温时先后呈现向列相的球粒织构(见图 1a)与纹影织构(见图 1b)。手性液晶单体 **N** 升降温时,均呈现胆甾相的油丝织构(见图 1c)。聚合物 $PW_1 \sim PW_6$ 织构变化相似,在升降温过程中都出现了胆甾液晶的 Grandjean 织构(见图 1d-1f),液晶区间达 102°C 以上,其中 $PW_1 \sim PW_3$ 的织构以暗黄绿色为主, $PW_4 \sim PW_6$ 的织构以明亮的紫绿色为主。从结构分析,正是由于侧链中胆甾醇基元的诱导作用,使得聚合物主链形成了一维螺旋结构的有序排列,促成了胆甾相液晶的形成。

3 结论

本文设计合成了燕尾型单体 **M**,手性液晶单体 **N**,将它们与含氢聚硅氧烷接枝共聚制备了侧链液晶聚合物 $PW_1 \sim PW_6$ 。单体 **M** 是单变向列相液晶,单体 **N** 为互变胆甾相液晶。 $PW_1 \sim PW_6$ 热稳定性好,液晶区间宽范,升降温均呈现彩色 Grandjean 织构,属互变热致胆甾液晶聚合物。

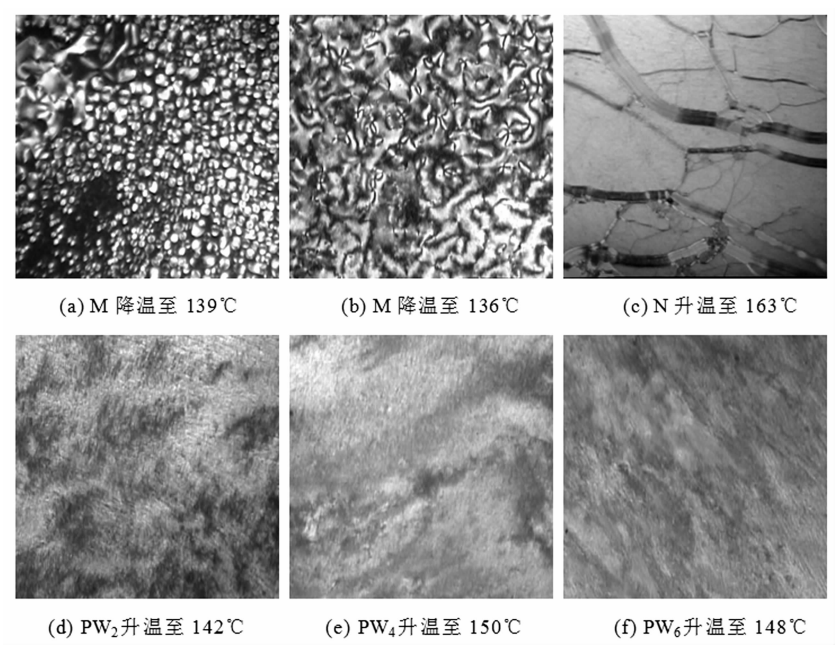


图 1 M、N、PW₂、PW₄ 和 PW₆ 的偏光显微照片

Figure 1 Sectional polarizing micrographs of M, N, PW₂, PW₄ and PW₆

参考文献：

[1] Weissflog W, Demus D. Liq Cryst, 1988, 3(2): 275~284.

[2] Lose D, Diele S, Pelzl G, Weissflog W. Liq Cryst, 1998, 24(5): 701~717.

[3] Wu S L, Lin C Y. Liq Cryst, 2003, 30(48): 471~477.

[4] Kang K T, Kim J T, Hwang R Y. Bull Korean Chem Soc, 2007, 28(11): 1939~1944.

[5] Yao D S, Zhang B Y, Zhang W W, Tian M. J Mol Struct, 2008, 881(1): 83~89.

[6] Hattori H, Uryu T. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(5): 887~894.

[7] Ponti S, Becchi M, Oldado C. Liq Cryst, 2001, 28(4): 591~598.

[8] Hiroshi O, Elke S F, Heino F. Macromol Chem Phys, 2004, 205: 593~599.

[9] Chanishvili A, Chilaya G, Petriashvili G. Mol Cryst Liq Cryst, 2005, 434: 353~366.

[10] Lapointe C P, Mayoral K, Mason T G. Soft Matter, 2013, 9(32): 7843~7854.

[11] Hu J S, Liu X F, Meng Q B. J Mater Sci, 2014, 49: 1229~1239.

[12] Meng F B, Zhang B Y, Jia Y G, Yao D S. Liq Cryst, 2005, 32(2): 183~189.

Synthesis and Properties of Swallow-Tailed Chiral Side-Chain Liquid Crystalline Polymers

YAO Dan-shu*, GUO Xiao-chong, WANG Xu-cong, CHENG Quan

(School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The swallow-tailed monomer 4-[(3,5-diacetoxy)benzoyloxy]-4'-[(p-allyloxy)-benzoyloxy]biphenyl (**M**) and the chiral monomer 4-(allyloxybenzoyloxy) isopropionate cholesteryl (**N**) were synthesized and a new kind of swallow-tailed chiral side-chain liquid crystalline polymers $PW_1 \sim PW_6$ was prepared by graft polymerization of **M** and **N** using polymethylhydrosiloxane as backbone. Their chemical structures and mesomorphic phase behavior were investigated by FT-IR, ^1H NMR, DSC, POM and TG. The results showed that $PW_1 \sim PW_6$ were thermotropic cholesteric liquid crystal and displayed grandjean texture. The mesomorphic temperature ranges were $102 \sim 160^\circ\text{C}$ and the temperatures when 5% weight loss occurred were higher than 303°C , which revealed that $PW_1 \sim PW_6$ had a high thermal stability.

Key words: Swallow-tailed; Chirality; Liquid crystalline polymer; Synthesis