

研究简报

含不同柔性链的(甲基)丙烯酸酯类液晶
高分子的合成及其液晶行为研究吴利平, 石可瑜, 张 鹏, 何尚锦, 杜宗杰, 张保龙^{*}

(南开大学化学学院化学系, 天津 300071)

摘要:通过改变侧链中柔性间隔基的长度, 合成了一系列含有两个手性中心的侧链液晶(甲基)丙烯酸酯类聚合物。红外、核磁和 GPC 表征各中间体、单体及聚合物的结构和分子量。通过 DSC 和热台偏光显微镜系统地研究了单体和聚合物的液晶态结构。结果表明, 含有六个碳的柔性间隔基的丙烯酸酯类聚合物表现为近晶 S_A 和手性近晶 S_C^* 液晶相。

关键词:手性液晶高分子; 液晶结构; 相转变

侧链液晶高分子具有分子结构的可设计性, 主链和柔性间隔基长度的不同影响高分子的液晶相转变行为, 可望作为功能高分子材料设计参数。在侧链液晶高分子中引入手性基团后, 由于分子中的横向偶极矩和末端基团中不对称碳原子的存在, 分子可呈现自发扭曲, 构成近晶相中的分子空间螺旋排列, 产生自发极化。

在国内外和本研究组近年来的研究基础上^[1~6], 我们将一种具有两个手性中心的化合物接到介晶单体上, 同时改变侧链中柔性间隔基的长度, 合成了一系列手性(甲基)丙烯酸酯类液晶聚合物。由于主链和柔性间隔基长度的影响, 单体和聚合物表现出不同的液晶相转变行为, 同时由于聚合物分子侧链手性碳上连有电负性较大的 Cl, 产生较大的偶极矩, 且连有较大基团的手性碳原子与 C=O 直接相连, 有效地抑制了液晶分子围绕长轴自由旋转, 增强了分子的自发极化作用, 预期其可有效的提高聚合物的自发极化强度。

1 实验部分

1.1 原料及处理

L-异亮氨酸(医药级, 河北冀荣氨基酸有限公司), 含量: 99.6%, $[\alpha]_D^{20} = +39.9^\circ$; 1, 6-二溴己烷, 1, 4-二溴丁烷(分析纯, Adrich); 丙烯酸, 甲基丙烯酸(分析纯, 天津化学试剂研究所); 4, 4'-二羟基联苯, 江苏畅通化学有限公司, 分析纯; 偶氮二异丁腈(AIBN, 化学纯, 天津南开大学分校特种试剂试验厂), 无水乙醇重结晶后, 置于干燥中备用; 其它试剂均为分析纯, 有机溶剂均经干燥、纯化后使用。

1.2 仪器及测试方法

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$), 采用 Mercury-Vx 300 型核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司)分析, 溶剂为 CDCl_3 , 内标 TMS; 示差扫描量热分析(DSC), 采用德国 NETZSCH 公司 204 型示差量热扫描仪, 氮气保护, 升温速率: $5^\circ\text{C}/\text{min}$; 傅立叶红外光谱(FTIR)分析, 采用 Bio-Rad FTS 135 型傅立叶红外光谱仪(美国伯乐公司), KBr 压片法, 扫描范围: $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$; 选用奥林巴斯 BX51 型热台偏光显微镜(POM), 程序控温, 正交偏振光下观察液晶结构; 采用 Rigaku D/max 2500V PCX 型 X 射线衍射仪测定了聚合物不同温度下的

基金项目:国家自然科学基金项目(50103004);

作者简介:张保龙(1946 年—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高分子材料和纳米催化材料。E-mail: zhangbl@nankai.edu.cn. 电话: (022)—23501695。

X 射线衍射曲线。

1.3 单体的合成

合成路线归纳于 Scheme1, 以下合成方法以合成 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯为例。

1.3.1 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯(P4)的合成

4, 4'-二羟基联苯 22g(0.12mol)和 1, 4-二溴丁烷 26g(0.12mol)溶于 300mL 无水乙醇, 加热回流至全溶, 搅拌下缓慢滴加 3.4g (0.06mol)氢氧化钾溶于 10mL 水和 30mL 无水乙醇的混和液, 滴加完后继续反应 30min。常压蒸出乙醇, 得白色固体, 冷却后用 100mL 正己烷洗。所得固体用 5% 氢氧化钠热溶液 300mL 浸泡 15min 后过滤, 用热水洗沉淀至中性。所得固体用 6mol/L 盐酸 300mL 酸化 4h, 过滤, 固体用蒸馏水洗至中性。无水乙醇重结晶, 得白色固体, 真空烘箱 60℃ 干燥 24h。产品重 13.7g, 产率为 69%。DSC 测其熔点为 153.6℃。

1.3.2 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-羟基联苯(P4A)的合成

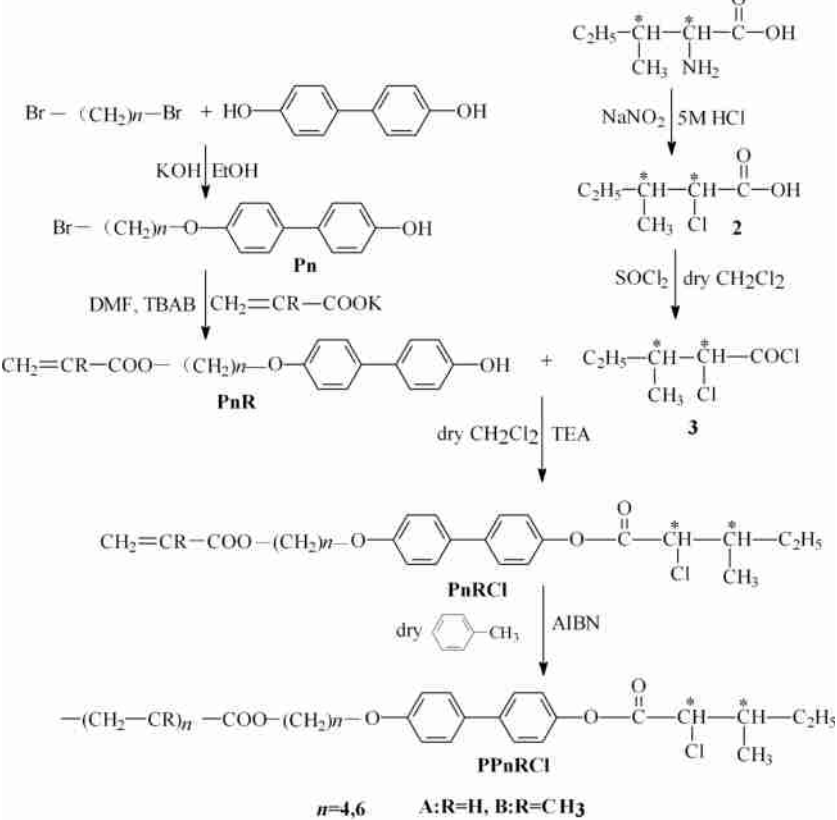
丙烯酸钾 11.0g (0.1mol), 4-(4-溴代丁氧基)-4'-羟基联苯 17.5g (0.05mol) 和四丁基溴化铵 0.2g, 氮气保护机械搅拌下溶于 150mL DMF, 升温至 50℃, 加入 0.3g 对苯二酚, 继续通氮气 30min 后密封体系, 反应 48h, 冷却至室温, 过滤, 浓缩滤液至 20mL, 倒入 300mL 水中沉淀, 过滤, 100mL 水洗, 乙醇重结晶, 真空 40℃ 干燥 24h, 得产物 13.7g, 产率: 87%, DSC 测其熔点为: 105.7℃。

1.3.3 (2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰氯(3)的合成

合成方法参考文献^[7], 产率 89.1%。

1.3.4 4-(4-丙烯酰丁氧基)-4'-[(2S, 3S)-3-甲基-2-氯戊酰]联苯(P4ACl)的合成

化合物 3 2mL 溶于 40mL 二氯甲烷中, 冰盐浴电磁搅拌下向其中滴加 2.0g 化合物 P4A 和 5mL 三乙胺的 10mL 二氯甲烷溶液, 反应 24h 后水洗, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩, 过硅胶柱提纯(正己烷/无水乙醇



路线 1 单体及相应聚合物的合成路线

Scheme 1 The synthetic route for monomers and the corresponding polymers

=3/1),得白色粉末 2.2g, 产率:84%。

1.4 聚合物(PP4ACl)的制备

称取 2g(4.23mmol)单体 **P4ACl** 溶于 30mL 甲苯,加入 5.4mg (0.028mmol) 偶氮二异丁腈(AIBN),在氮气保护下,搅拌至全溶后,水浴控温 65℃ 反应 24h 后倒入 300mL 无水甲醇中沉淀,过滤,得白色固体,干燥。将所得固体溶于二氯甲烷中,再次在甲醇中沉淀之,过滤,真空 60℃ 干燥 24h,得白色粉末状固体。以 GPC 法测聚合物相对于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的分子量。

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的合成方法

丙烯酸钾(甲基丙烯酸钾)是将 KOH 缓慢加入丙烯酸(甲基丙烯酸)的甲醇溶液中制备,(2S,3S)-3-甲基-2-氯戊酸(**2**)参考文献[7]的方法合成,化合物 **2** 与过量二氯亚砷反应得到(2S,3S)-3-甲基-2-氯戊酰氯(**3**)。化合物 **P4A** 是由丙烯酸钾和化合物 **P4** 在 50℃ 下进行亲核取代反应制备。单体 **P4RCl** 由化合物 **P4R** 与化合物 **3** 的酯化反应制备。聚合物 **PP4R** 是以 AIBN 为引发剂在甲苯溶液中由自由基聚合法制备。

通过 GPC 测得聚合物的相对分子量及分子量分布曲线,其 *K*, α 以聚甲基丙烯酸甲酯为基准,数据见表 1。由表 1 可知,柔性间隔基为 4 个碳的单体相对于柔性间隔基为 6 个碳的单体自由基聚合所得到的聚合物分子量要小,产率也较低,但是分子量分布相对要窄。

表 1 各聚合物的产率及分子量
Table 1 Yields and molecular weights of polymers

Polymer	Yield/%	Mn	Mw	d
PP 4ACl	84	7670	9657	1.26
PP 4BCl	88	10310	16446	1.60
PP 6ACl	88	12000	15689	1.31
PP 6BCl	92	18736	34300	1.83

2.2 各中间体及单体的表征

化合物 **Pn**、**PnR** 和单体 **PnRCl** 用 ¹H-NMR 进行了表征,数据见表 2。
利用 IR 对单体和聚合物表征结果表明,PP4ACl、PP6ACl 中丙烯酸酯在 1636.0cm⁻¹ 处的 C=C 及 PP4BCl、PP6BCl 中甲基丙烯酸酯在 1638.8cm⁻¹ 处的 C=C 双键伸缩振动峰均已消失,表明单体已发生聚合反应。

表 2 各中间体及单体的¹H-NMR 数据
Table 2 ¹H-NMR data of compounds and monomers

Compd	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ(ppm)
P4	1.531(<i>m</i> , 2H, Br-CH ₂ -CH ₂ -), 1.826(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 1.911(<i>m</i> , 2H, Br-CH ₂ -), 4.032(<i>t</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 6.868(<i>m</i> , 4H, proton of biphenyl), 7.448 (<i>m</i> , 4H, proton of biphenyl).
P6	1.531(<i>m</i> , 4H, Br-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -), 1.826 (<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 1.912(<i>m</i> , 2H, Br-CH ₂ -CH ₂ -), 3.440 (<i>t</i> , 2H, Br-CH ₂ -), 4.000(<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 6.887(<i>d</i> , 2H, proton of biphenyl), 6.945 (<i>d</i> , 2H, proton of biphenyl), 7.444 (<i>t</i> , 4H, proton of biphenyl).
P4A	1.911 (<i>m</i> , 4H, -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-), 4.049 (<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.049 (<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 5.818 (<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>cis</i>), 6.179 (<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>trans</i>), 6.453 (<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>trans</i>), 6.908 (<i>d</i> , 2H, 3'-H, 5'-H), 6.948 (<i>d</i> , 2H, 3'-H 和 5'-H), 7.433 (<i>m</i> , 4H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).
P6A	1.49(<i>m</i> , 4H, -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-), 1.72 (<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ CH ₂ -), 1.82 (<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 3.99 (<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.18 (<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 5.83 (<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>cis</i>), 6.13 (<i>q</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>trans</i>), 6.42 (<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>trans</i>), 6.89 (<i>d</i> , 2H, 3-H, 5-H), 6.94(<i>d</i> , 2H, 3'-H, 5'-H), 7.43 (<i>m</i> , 4H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).
P4B	1.631(<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ 2 CH ₂ -), 1.885 (<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 1.925(<i>s</i> , 3H, -CH ₃), 4.055 (<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.016 (<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 5.565 (<i>s</i> , 1H, CH ₂ =C-, <i>cis</i>), 6.115 (<i>s</i> , 1H, CH ₂ =C- <i>trans</i>), 6.948 (<i>m</i> , 4H, 3-H, 5-H, 3'-H, 5'-H), 7.441 (<i>m</i> , 4H, 2-H, 6-H, 2'-H, 6'-H).

续表 2

Compd.	¹ H-NMR(CDCl ₃) δ(ppm)
P6B	1.493(<i>m</i> , 4H, -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-), 1.72(<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ CH ₂ -), 1.816(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 1.952(<i>s</i> , 3H, -CH ₃), 3.972(<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.168(<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 5.566(<i>s</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>cis</i>), 6.13(<i>s</i> , 1H, CH ₂ =CH-), 6.907(<i>m</i> , 4H), 7.425(<i>m</i> , 4H).
P4ACl	1.041(<i>t</i> , 3H, -CH ₂ CH ₃), 1.116(<i>t</i> , 3H, -CHCH ₃), 1.456(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₃), 1.908(<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ CH ₂ -), 1.623(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 2.226(<i>m</i> , 1H, -CHCH ₃), 4.046(<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.063(<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 4.412(<i>q</i> , 1H, -CHCl), 5.856(<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>cis</i>), 6.178(<i>q</i> , 1H, CH ₂ =CH-), 6.393(<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>trans</i>), 6.948(<i>d</i> , 2H, 3'-H, 5'-H), 7.172(<i>d</i> , 2H, 3-H, 5-H), 7.451(<i>d</i> , 2H, 2'-H, 6'-H), 7.545(<i>d</i> , 2H, 2-H, 6-H).
P6ACl	1.00(<i>t</i> , 3H, -CH ₂ CH ₃), 1.14(<i>t</i> , 3H, -CHCH ₃), 1.50(<i>m</i> , 6H, -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-, -CH ₂ CH ₃), 1.72(<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ CH ₂ -), 1.82(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 2.26(<i>m</i> , 1H, -CHCH ₃), 3.99(<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.17(<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 4.48(<i>q</i> , 1H, -CHCl), 5.82(<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>cis</i>), 6.13(<i>q</i> , 1H, CH ₂ =CH-), 6.41(<i>d</i> , 1H, CH ₂ =CH-, <i>trans</i>), 6.96(<i>d</i> , 2H, 3'-H, 5'-H), 7.16(<i>d</i> , 2H, 3-H, 5-H), 7.49(<i>d</i> , 2H, 2'-H, 6'-H), 7.56(<i>d</i> , 2H, 2-H, 6-H).
P4BCl	1.017(<i>t</i> , 3H, -CH ₂ CH ₃), 1.136(<i>t</i> , 3H, -CHCH ₃), 1.578(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₃), 1.902(<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ CH ₂ -), 1.508(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₂ O-), 1.953(<i>s</i> , 3H, -CH ₃), 4.068(<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.263(<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 4.555(<i>q</i> , 1H, -CHCl), 5.564(<i>s</i> , 1H, CH ₂ =C-, <i>cis</i>), 6.113(<i>s</i> , 1H, CH ₂ =C- <i>trans</i>), 6.976(<i>d</i> , 2H, 3'-H, 5'-H), 7.176(<i>d</i> , 2H, 3-H, 5-H), 7.495(<i>d</i> , 2H, 2'-H, 6'-H), 7.564(<i>d</i> , 2H, 2-H, 6-H).
P6BCl	0.999(<i>t</i> , 3H, -CH ₂ CH ₃), 1.132(<i>t</i> , 3H, -CHCH ₃), 1.340(<i>m</i> , 2H, -CH ₂ CH ₃), 1.500(<i>m</i> , 4H, -OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-), 1.819(<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ CH ₂ -), 1.842(<i>s</i> , 1H, =C-CH ₃), 1.724(<i>m</i> , 2H, -OCH ₂ CH ₂ -), 2.250(<i>m</i> , 1H, -CHCH ₃), 3.998(<i>t</i> , 2H, -CH ₂ O-), 4.152(<i>t</i> , 2H, -OCH ₂ -), 4.395(<i>q</i> , 1H, -CHCl), 5.549(<i>s</i> , 1H, CH ₂ =CH- <i>cis</i>), 6.100(<i>s</i> , 1H, CH ₂ =CH-), 6.955(<i>m</i> , 2H), 7.434(<i>d</i> , 2H), 7.553(<i>m</i> , 2H), 7.155(<i>m</i> , 2H).

2.3 各单体的 DSC 研究

图 1 为本文所合成的四种单体的 DSC 谱图,表 3 列出了各单体的相转变温度。由图 1(a,b)可见,单体 P4ACl、P4BCl 在升温过程中均出现两个吸热峰,第一个吸热峰为固态(K)向近晶 S_A 相的转变,第二个吸热峰为近晶 S_A 相向各向同性的液态(I)的转变。P4ACl、P4BCl 的 DSC 降温曲线都出现的两个放热峰,分别对应于各向同性液态-近晶 S_A 液晶态,近晶 S_A 液晶态-固态转变。

由图 1(c)可见,单体 P6ACl 在升温过程中均出现四个吸热峰。第一个吸热峰为冷冻在玻璃态的向列相亚稳态液晶转变峰,第二个吸热峰为单体中的各向异性的晶态向较高有序的液晶态的转变,第三个吸热峰为较高有序的液晶态向近晶 S_A 液晶态的转变,第四个吸热峰为近晶 S_A 液晶态向各向同性液态的转变。DSC 降温曲线所出现的四个放热峰,分别对应于各向同性液态-近晶 S_A 液晶态,近晶 S_A 液晶态-近晶 S_B 液晶态,近晶 S_B 液晶态-液晶玻璃态的转变,玻璃态下的向列相亚稳态液晶转变峰。

由图 1(d)可见,单体 P6BCl 在升温过程中只在 61.6℃ 处出现一个熔融峰,从 DSC 谱图看不到它有液晶性。热台偏光显微镜观察其由液态缓慢冷却至固态的过程中也未观察到液晶态结构。

2.4 各聚合物的 DSC 研究

图 2 为四种单体所对应的四种聚合物的 DSC 谱图,表 3 列出了各聚合物的相转变温度。从 PP4ACl 的 DSC 谱图图 2(a)可见,该聚合物在升温过程中于 66.9℃ 出现玻璃化转变,而 85.8℃ 的吸热峰则为聚合物的熔融峰。在降温过程中,71.2℃ 出现聚合物由液态至固态的结晶峰,而 DSC 曲线于 62.7℃ 处的拐折则为玻璃化转变。热台偏光显微镜观察聚合物由液态缓慢冷却至固态的过程中未观察到液晶态结构。

表 3 各单体的相转变温度	
Table 3 Thermal behavior of monomers	
Monomer	T/℃
P4ACl	Heating g 30.7 S _A 43.9 I
	Cooling g 26.3 S _A 40.7 I
P4BCl	Heating g 28.3 S _A 51.2 I
	Cooling g 17.0 S _A 53.1 I
P6ACl	Heating g 8.7 S ₁ 6.7 S ₂ 10.4 S _A 28.3 I
	Cooling g 16.5 S ₁ 5.3 S ₂ 9.2 S _A 26.3 I
P6BCl	Heating g 61.6 I

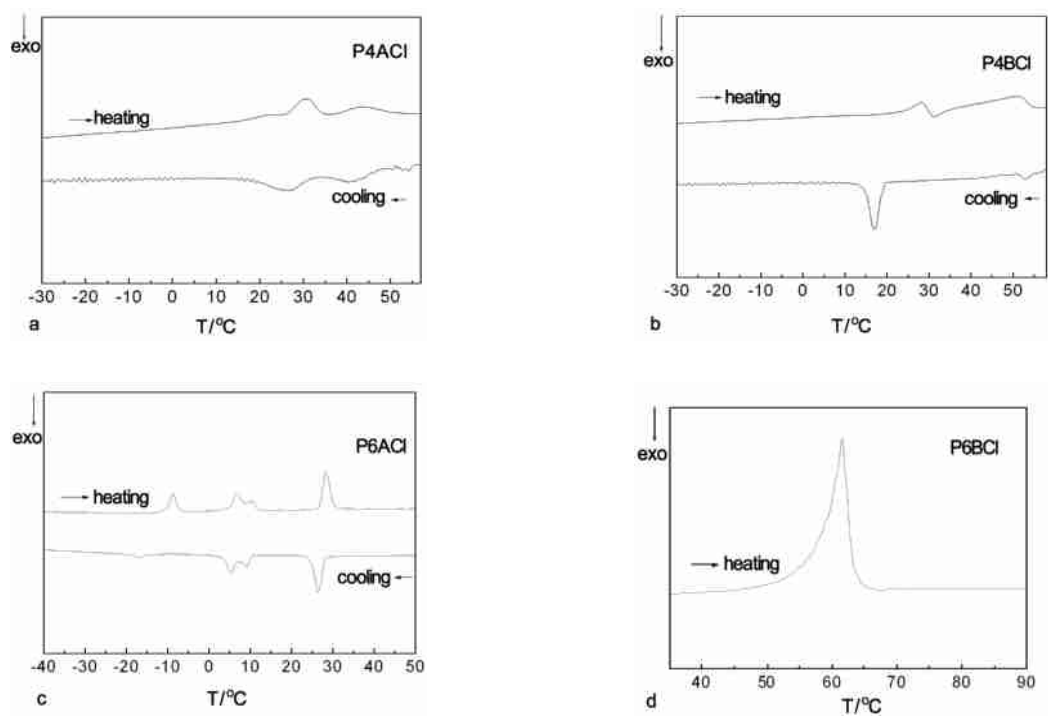


图 1 各单体的 DSC 谱图(升降温速率均为 5°C/min)

Figure 1 DSC measurement of monomers at heating and cooling rate of 5°C/min

在 **PP4BCl** 的升温 DSC 曲线(图 2(b))仅出现一个吸热峰。在降温过程中,于 71.2°C 出现聚合物由液态至固态的结晶峰。热台偏光显微镜未观察到液态液晶态结构。

图 2(c)可看到,在 **PP6ACl** 的 DSC 升温曲线上出现三个吸热峰,分别对应于 **PP6ACl** 从固态到近晶相的转变、近晶相向向列相转变和从向列态向各向同性态的转变,即清亮点。DSC 降温曲线上所出现三个放热峰与升温曲线上所出现的三个吸热峰相对应,这与偏光显微镜观察到的结果一致。

图 2(d)为 **PP6BCl** 的 DSC 升温曲线,42.1°C 为聚合物的玻璃化转变,85.8°C 为聚合物的熔融峰(T_m)。在降温过程中,于 71.2°C 出现聚合物由液态至固态的结晶峰。热台偏光显微镜未观察到液晶态结构。

表 4 各聚合物的相转变温度

Table 4 Thermal behavior of polymers

Monomer		$T_g/^\circ\text{C}$	$T/^\circ\text{C}$
PP4ACl	Heating	66.9	g 105.5 I
	Cooling	62.7	g 103.4 I
PP4BCl	Heating	—	g 79.8 I
	Cooling	—	G 74.5 I
PP6ACl	Heating	61.4	g 67.4 S 83.4 N 95.1 I
	Cooling	—	g 82.3 S 64.5 N 92.6 I
PP6BCl	Heating	42.1	g 85.8 I
	Cooling	—	g 71.2 I

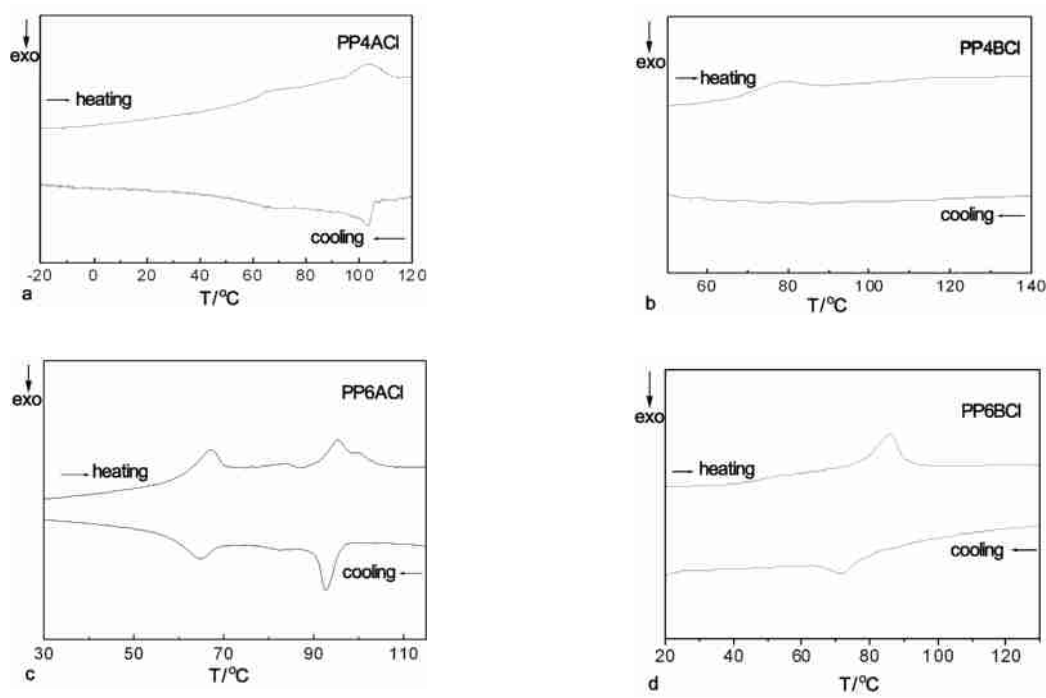


图 2 各聚合物的 DSC 谱图(升降温速率均为 5℃/min)

Figure 2 DSC measurement of polymers at heating and cooling rate of 5℃/min

2.5 聚合物的液晶态织构

为了验证聚合物 **PP6ACI** 的液晶相类型,将聚合物加热到 110.7℃并恒温 15min,试样完全熔融变为各向同性后以 2℃/min 等速降温,进行热台偏光显微镜观察。随着温度的降低,在 96.4℃退火处理 1min,出现典型的近晶相织构,再退火处理 10min 后,可清晰地看到手性 SC 相所特有的螺旋状线条的焦锥状扇型液晶态织构(图 3a)^[8],继续降温至 91℃,形成破碎的焦锥状扇型液晶态织构(图 3b)。

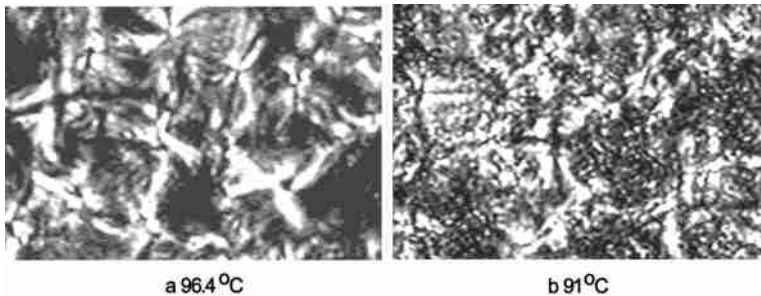


图 3 聚合物 **PP6ACI** 的 POM 照片 400×; a 96.4℃, b 91℃

Figure 3 Photos of mesophase texture of **PP6ACI** taken on POM focal-conic fan texture of smectic

C* (S_c*) at 96.4℃ on cooling isotropic liquid of polymer at 2℃/min magnification 400×

2.6 聚合物的 X 射线衍射

本文采用 Rigaku D/max 2500V PCX 型 X 射线衍射仪测定了聚合物 **PP6ACI** 不同温度下的 X 射线衍射曲线。图 4 为聚合物的变温 X 射线衍射图。在 21℃时(图 4 A),在 $2\theta=19.82^\circ$ 出现一较强的弥散衍射峰,相当于 $d=44.8\text{nm}$;在小角 $2\theta=6.4^\circ$ 有一个很弱的弥散衍射峰。当升温到 65℃时(图 4 B),弥散的衍射峰移至 $2\theta=19.62^\circ$,相当于 $d=45.2\text{nm}$ 。当升温到 80℃时(图 4 C),弥散的衍射峰移至 $2\theta=19.14^\circ$,相当于 $d=46.3\text{nm}$ 。当升温到 110℃时(图 4 D),弥散的衍射峰移至 $2\theta=18.66^\circ$,相当于 $d=47.5\text{nm}$ 。在升温过程中,弥散衍射峰变得越来越宽,强度越来越弱,说明在升温过程中,聚合物的有序性降低。结合 DSC 谱图和 POM 的观察,在 80℃时,聚合物处于近晶相。在 21℃时,聚合物处于玻璃态。

图 5 为丙烯酸酯类液晶聚合物的变温 X 射线衍射图,在 21℃时,在 $2\theta=19.88^\circ$ 左右出现一较强的弥

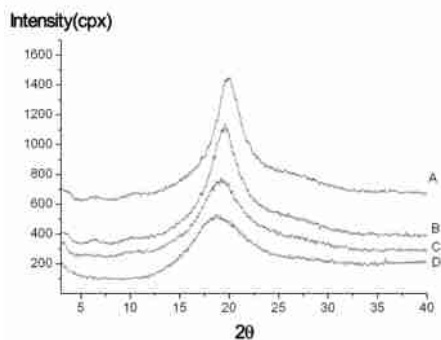


图 4 聚合物 PP6ACI 不同温度下的 X 射线衍射曲线

A: 21°C; B: 65°C; C: 80°C; D: 110°C.

Figure 4 X-ray diffraction patterns of PP6ACI

A: 21°C; B: 65°C; C: 80°C; D: 110°C

散的衍射峰相当于 $d=44.6\text{nm}$, 其内环弱而弥散(图 5 A), 说明在分子链方向无序。当聚合物由各向同性液态降温到 94°C , 并退火处理 3h 后, 在 $2\theta=19.84^\circ$ 左右出现一更强的弥散的衍射峰相当于 $d=44.7\text{nm}$, 其内环在 $2\theta=3.72^\circ$ 、 6.20° 和 11.04° 出现三个尖锐的衍射峰(图 5 B), 相当于 $d=237.3$ 、 142.4 和 80.1nm , 表明聚合物有明显的规则层状结构, 结合 DSC 谱图和 POM 观察到的液晶态织构, 说明聚合物处于手性近晶 C 相(S_c^*)。

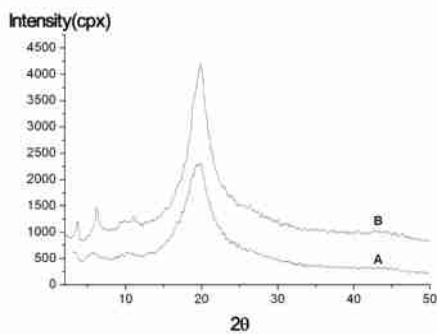


图 5 聚合物 PP6ACI 的变温 X 射线衍射图

(A: 样品粉末 21°C; B: 94°C 退火 3h)

Figure 5 Temperature-dependent X-ray diffraction diagrams for polymer

A: powder sample at 21°C; B: annealing for 3hr quench sample at 94°C

结论

从以上对单体和聚合物的 DSC 及热台偏光显微镜的表征可以得到以下结论, 所合成的单体及相对应的聚合物所表现的液晶性与所设计的分子的柔性间隔基及主链有关。含柔性间隔基为四个碳的(甲基)丙烯酸酯类单体均具有液晶性。当柔性间隔基为六个碳时, 丙烯酸酯类单体表现出液晶性, 而甲基丙烯酸酯类单体没有液晶性。聚合物中只有柔性间隔基为六个碳的丙烯酸酯类聚合物, 表现出手性 S_c 相特有的螺旋状线条的焦锥状扇型液晶态织构。

综上所述, 在引入相同的刚性基团, 聚合物是否有液晶性与柔性间隔基和主链的结构息息相关。当柔性间隔基太短时(本文中少于 6 个碳), 聚合物没有液晶性。只有当柔性间隔基达到一定程度(本文中 6 个碳以上), 才能观察到液晶性。同时, 主链上的取代基也会影响该聚合物的液晶性。

参考文献:

[1] Shibaev V P, Kozlovsky M V, Beresnev L A. Polym Bull. 1984, 12, 299

- [2] Decorbert G, Dubois J C, Esselin S. *Liq Cryst*, 1987, 2, 505.
- [3] 李从武, 潘昂. 高分子通报, 1993, 4, 221.
- [4] 何流, 张树范, 金顺子. 高分子学报, 1995, 2, 242.
- [5] Wu Y, Zhang Q, Tsutsumi O. *Macromolecules*, 1999, 32, 3951.
- [6] 张会旗, 李晨曦, 黄文强. 高分子通报, 1998, 2, 66.
- [7] Mori K, Sasaki M, Tamada S. *Tetrahedron*, 1979, 35, 1601.
- [8] 周其凤, 王新久. 液晶高分子, 北京: 科学出版社, 1999, 63.

Synthesis and Characterization of a Liquid Crystalline Poly(methyl)-acrylate Containing Different Flexible Space

WU Li-ping, SHI Ke-yu, ZHANG Peng, HE Shang-jin,
DU Zong-jie, ZHANG Bao-long*

(The College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: A serial of novel liquid crystalline polymers containing rigid core, flexible spacer and (2S, 3S)-4'-(2-chloro-3-methyl pentanoyloxy) -4-hexyloxybiphenyl in side chain were prepared. The intermediates and monomers were characterized by $^1\text{H-NMR}$ and the polymers were characterized by FTIR. Relative molecular weights of the polymers were characterized by GPC. The liquid-crystal behavior of monomers and corresponding polymers were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal polarized optical microscopy (POM). The result showed that chiral acrylate monomer (**P6ACI**) exhibited smectic A (S_A) and smectic B (S_B) liquid crystalline phases and the corresponding polymer (**PP6ACI**) exhibited smectic A (S_A) and chiral smectic C* (S_C^*) liquid crystalline phases.

Key words: Liquid crystal texture; Phase transition; Chiral polyacrylate

(上接第 57 页)

Progress in Studies of Polymer Microporous Membrane Prepared with Supercritical CO_2

HAN Gai-ge, CAO Jian-hua, JI Gen-liang, ZHU Bao-ku, XU You-yi*
(Institute of Polymer Science and Technology, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China)

Abstract: The use of supercritical CO_2 as non-solvent has been attracting attentions in the formation of polymer microporous membrane. Advantages of this method are high mass transport coefficient, rapid drying of the polymer membrane without collapse of the structure, easy recovery of solvent and recycling of CO_2 and low toxicity of CO_2 . The thermodynamics and kinetics theory in the preparation process were presented. The studies on polystyrene, polyacrylonitrile, polyethersulfone microporous membrane etc were mainly introduced.

Key words: Polymer Microporous membrane; Supercritical CO_2 ; Polystyrene; Polyethersulfone