

Synthesis and Mesomorphic Behavior of Combined Type Liquid Crystalline Polymer Based on Hydroxypropyl Cellulose

Tian-hui Hu^{1, 2}, Hai-liang Zhang², Kai-huan Deng¹

 Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China
 Institute of Polymer Science, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China Email: hutianhui@teg.cn, hailiangzhang@xtu.edu.cn

Abstract: The combined type liquid crystalline polymer based on hydroxypropyl cellulose (AzoHPC) was successfully synthesized via DCC coupling. The molecular characterizations of the resultant polymer were performed with proton nuclear magnetic resonance (1H NMR), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC). The thermal stability was investigated via thermogravimetric analysis (TGA). The phase transitions and liquid-crystalline behaviors of these polymers were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The results indicate that the supramolecular structure of AzoHPC is consisted of a large scale ordered rectangular structure constructed by hydroxypropyl cellulose backbone and a relatively small scale ordered structure formed by azobenzene side chains.

Keywords: combined type liquid crystalline polymer; hydroxypropyl cellulose; supramolecular structures;

新型主/侧链液晶高分子的合成及其超分子结构研究

胡天辉^{1,2},张海良²,邓凯桓¹

 株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南,株洲 412007
 湘潭大学化学学院高分子研究所,湖南,湘潭 411105 Email: hutianhui@teg.cn, hailiangzhang@xtu.edu.cn

摘 要:本论文利用 DCC 偶合成功的将偶氮苯液晶基元接枝到羟丙基纤维素上,通过 DSC、POM、WAXD 等方法对其液晶自组装行为进行了详细的研究。结果表明,所合成主/侧链液晶高分子包含两 套不同尺度的有序结构,羟丙基纤维素主链有序排列形成二维四方结构,偶氮苯液晶基元则排列形 成规整度很高的晶体结构排列在二维四方结构中间。

关键词: 主/侧链液晶高分子; 羟丙基纤维素; 超分子结构

1. 前言

液晶高分子结合了聚合物与小分子液晶的性质,是 一种新型高性能工程塑料,自上世纪七十年代 Du Pont 公司采用溶液纺丝得到高强度高模量的 Kevlar 纤维之 后,对于新材料的追求极大的刺激了液晶高分子的发 展。随后德国 Ringsdorf 教授等报道了一类新型的主/ 侧链液晶高分子,它由液晶聚合物主链和侧基液晶基元 共同组成^[1, 2]。在这类液晶高分子中,液晶聚合物主链 与侧基液晶基元相互作用使其具有非常丰富的液晶相 结构和相当宽的液晶相范围^[3, 4]。其液晶行为受主链和 侧基结构,主链或侧基中有无柔性间隔基以及间隔基种 类,侧基取代的立构规整性等因素的影响。迄今为止,

基金项目: 国家自然科学基金资助(20874082)

已有大量的文献对主/侧链液晶高分子中结构变量与液 晶行为之间的相互关系进行了深入的研究。然而,目前 所报道的主/侧链液晶高分子主要是采用合成高分子为 主链,对于以天然高分子作刚性主链的主/侧链液晶高 分子尚未见报道。本论文从分子结构设计出发,采用羟 丙基纤维素(HPC)为主链来构筑主/侧链液晶高分子 (AzoHPC),进而对其液晶行为和超分子自组装结构进 行研究,对深入研究液晶体系自组装过程及新型功能材 料具有重要的意义。

2. 实验部分

2.1 主要原料

羟丙基纤维素(HPC, Mw = 100, 000 g/mol): alfa aesar。偶氮苯液晶基元由本实验室合成。N, N-二环己



基碳二亚胺(DCC):上海国药集团化学试剂有限公司。 4-二甲氨基吡啶(DMAP, 99%):Arcos。

2.2 主/侧链液晶高分子(AzoHPC)的合成

AzoHPC 的合成路线参照文献方法^[5,6],如 Scheme 1 所示,将羟丙基纤维素 (0.2 g),偶氮苯液晶 基元(7.4 g, 18.0 mmol)及 100 ml 精制四氢呋喃加入 250 ml 三口烧瓶中,冰浴下将 DCC (3.7 g, 18.0 mmol) 及少量 DMAP 缓慢加入到上述溶液中,室温反应 48 小时,然后用甲醇沉淀。收集沉淀并用 THF 溶解,甲 醇反复沉淀数次。最后将所得固体用甲醇抽提并真空 干燥。



Scheme 1 Synthesis route of AzoHPC Scheme 1 主/侧链液晶高分子 AzoHPC 的合成路线

2.3 仪器与测试条件

核磁图谱以 BRUKER ARX400 MHz 光谱仪室温 下测得, CDCl₃-d 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。 热转变数据以 TA 公司 DSC-Q10 热分析仪测得,温度 和热焓值通过 In 和 Sn 校正,氮气保护,升降温速率 均为 10 oC/min。一维广角 X 射线衍射(1D-WAXD)所 使用的仪器为 Philips X'Pert (Cu-K α , λ = 0.154 nm), 附带 Anton Parr TTK450 热台和 Anton Parr TCU-100 控温仪。二维广角 X 射线衍射(2D-WAXD)所使用仪 器为 D8 Bruker Discover 型衍射仪,探测器为二维探 测器 GADDS。

3. 结果与讨论

3.1 AzoHPC 的合成与表征

利用 DCC 偶合方法通过羟丙基纤维素与带羧基 偶氮苯液晶基元发生缩合合成主/侧链液晶高分子 AzoHPC,反应后通过反复沉淀及用甲醇抽提,以除 去未参与反应的液晶基元及其他副产物,并通过红外 光谱及核磁氢谱对所得聚合物结构进行了表征。HPC 及 AzoHPC 的核磁氢谱如图 1 所示,从核磁数据可以 计算得知偶氮苯液晶基元的取代度为 1.56。

通过凝胶渗透色谱(GPC)测得 AzoHPC 的数均分 子量为 16.93×10⁴ g/mol,分子量分布 2.95。进一步通 过热失重分析得知,在氮气保护下,AzoHPC 从 305 ℃ 开始分解,而原料 HPC 的热分解温度大约为 253 ℃, 这种热稳定性升高的现象说明在偶氮苯液晶基元取 代基之间有新的有序结构形成^[7]。



Figure 1¹H NMR spectra of HPC and AzoHPC 图 1 HPC 及 AzoHPC 的核磁氢谱图

3.2 AzoHPC 的液晶行为及其自组装结构研究

图 2 为 AzoHPC 在第一次降温和第二次升温过程 中的 DSC 曲线。由图可知,在 20 ℃ 左右处出现一个 玻璃化转变,另外,升温过程中在 177 ℃ 和 190 ℃ 处出现吸热峰,与之相应,降温过程中在 142 ℃ 和 183 ℃ 处出现放热峰。低温区的相转变具有较大的过 冷度(大约 34 ℃),据此判断,AzoHPC 所形成液晶相 态的有序度比较高。结合偏光显微镜观察结果可知, 位于高温处的转变为 AzoHPC 由液晶相进入各向同性 的转变。

为了进一步说明 AzoHPC 具体的液晶相结构,我 们用变温 1D-WAXD 对样品进行了表征。图 3A 为 AzoHPC 在第一次降温过程中不同温度下的 1D-WAXD 衍射曲线。由图可知,在 AzoHPC 所形成 的液晶相态中,有两套不同尺度有序结构的存在,即 如图 3A 中小角区域(20 <12°)所形成的大尺度有序结构的存在,即 如图 3A 中小角区域(20 <12°)所形成的大尺度有序结构 前射曲线上,没有明显的衍射峰出现,结合 DSC 和 POM 实验可确定样品此时为各向同性相,处于无序 状态。随着温度降低,从图 3A 可以看出,在小角区 域出现五个明显的衍射峰,并且在清亮点以下,其位 置保持不变,分别位于 29= 3.46°, 5.23°, 6.92°, 8.61°, 12.06°处,这里无法根据矢量之比确定其所形成的具 体结构,还有待用 2D-WAXD 进一步对其进行研究。 高角区域出现四个明显的衍射峰,分别位于 19.98°, 23.14°, 27.60°和 28.73°处,表明偶氮苯液晶基元形成 了规整度较高的晶体结构,随着温度的降低,各个衍 射峰的位置发生明显的移动,对应于偶氮苯液晶基元 所形成晶体结构间晶形的转变,这与 DSC 和 POM 所 测结果相一致。



Figure 2 The first cooling and second heating DSC curves of AzoHPC

图 2 AzoHPC 在第一次降温和第二次升温过程中的 DSC 曲线

最后,我们采用2D-WAXD来进一步研究小角区 域所形成大尺度有序结构的具体排列方式。图3B为 AzoHPC剪切取向样品沿Y方向的2D-WAXD衍射图 谱,可以看出,与1D-WAXD相应,小角区域出现了 五组明显的衍射弧,且都位于赤道线上,结合 1D-WAXD结果,通过计算可知AzoHPC所形成的大尺 度有序为二维四方结构,小角区域的衍射弧分别归属 于(200),(120),(400),(420)和(710),晶胞参数a = 5.11 nm, b = 3.58 nm。另外,高角区域的衍射弧位于子午 线上,说明侧链液晶基元所形成的结构与主链方向相 垂直。AzoHPC的超分子结构示意图如图4所示。







Figure 4 Schematic structure of AzoHPC 图 4 AzoHPC 的超分子结构示意图

4 结论

本论文利用 DCC 偶合成功的将偶氮苯液晶基元 接枝到羟丙基纤维素上。结果表明,所合成主/侧链液 晶高分子包含两套不同尺度的有序结构,羟丙基纤维 素主链有序排列形成二维四方结构,偶氮苯液晶基元 则排列形成规整度很高的晶体结构排列在二维四方 结构中间,随着温度的降低,正交结构保持不变,偶 氮苯液晶基元所形成的晶体结构间发生晶形的转变。

References (参考文献)

- Reck B, Ringsdorf H. Combined liquid crystalline polymers: mesogens in the main chain and as side groups [J]. *Macromol. Rapid Commun.* 1985, 6: 291-299.
- [2] Reck B, Ringsdorf H. Combined liquid-crystalline polymers: rigid rod and semiflexible main chain polyesters with lateral mesogenic groups [J]. *Macromol. Rapid Commun.* 1986, 7: 389-396.
- [3] Endres B W, Ebert M, Wendorff J H, Reck B, Ringsdorf H. Combined main chain/side chain polymers. a new class of liquid crystalline polymers with unusual structural, thermodynamic and dynamic properties [J]. *Liq. Cryst.* 1990, 7: 217-239.
 [4] Zentel R, Brehmer M. Combined LC main chain/side chain
- [4] Zentel R, Brehmer M. Combined LC main chain/side chain polymers [J]. Acta Polym. 1996, 47: 141-149.
- [5] Tianhui Hu, Helou Xie, Jianbo Xiao, Hailiang Zhang and Erqiang Chen. Design, Synthesis, and Characterization of a Combined Main-Chain/Side-Chain Liquid Crystalline Polymer Based on Ethyl Cellulose [J]. cellulose, 2010, 17: 547-558.



- [6] Tianhui Hu, Jie Yi, Jianbo Xiao, Hailiang Zhang. Effect of Flexible Spacer Length on the Supramolecular Structures of Main-Chain/ Side-Chain Liquid Crystalline Polymer Based on Ethyl Cellulose [J]. *polymer journal*, 2010, 42: 752-758.
- [7] Jandura P, Riedl B, Kokta B V. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids [J]. *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 70: 387-394.