

含碗形 CTV 侧基的甲基丙烯酸酯类单体和聚合物*

陈丹梅 曾尔曼 董炎明** 胡晓兰 曾志群
(厦门大学材料学院材料科学与工程系 厦门 361005)

摘 要 采用三聚法合成外围基团中含羟十一碳氧基的 CTV 衍生物 (CTV-H), 然后结合柱层析分离技术合成和分离出外围基团中含单甲基丙烯酸酯基团的 CTV 衍生物 (CTV-M). 以 CTV-M 为单体, 本体聚合得到含碗形 CTV 侧基的甲基丙烯酸酯类聚合物 (BPM). CTV-H 和 CTV-M 都具有热致液晶性, 是新的碗状液晶. SAXS 和 WAXD 测定表明, 液晶结构为六方柱相 (Φ_h), 柱直径为 4.4 nm 和 4.8 nm, 与理论计算结果相符. 而 BPM 没有液晶性, 呈非晶态.

关键词 CTV, 碗形分子, 聚甲基丙烯酸酯类, 热致液晶, 六方柱相

林磊于 1982 年提出了碗形液晶的概念, 作为棒形液晶和碟形液晶的逻辑延伸^[1,2]. Zimmernann 等^[3]和 Malhête 等^[4]于 1985 年相继合成了基于 CTV (cyclotriveratylene) 的分别被称为金字塔形 (pyramide) 和圆锥形 (cone-shape) 的液晶分子. 国内更多地把这类形状的液晶分子称为碗形 (bowlie) 液晶分子. 除了 CTV 外, CTTV (cyclo-tetraveratylene) 和杯芳烃 (calix[n]arene) 等也具有碗形的分子结构, 均能形成柱状液晶相^[5]. 但其中只有 CTV 能在柱状液晶相中保持碗形结构^[6]. 本文合成了两种新的 CTV 基碗形液晶分子, 研究了液晶相结构; 并以其中一种为单体聚合得到含碗形 CTV 侧基的甲基丙烯酸酯类聚合物, 这类聚合物鲜见报道.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器和软件

有关试剂和溶剂为化学纯或分析纯, 溶剂使用前均经过蒸馏纯化. 产物的分离提纯中所用的硅胶为烟台市芝罘黄务硅胶试验厂生产的薄层层析硅胶 H (60 型, 化学纯). 核磁共振波谱仪 (NMR, Bruker AV400); 质谱仪 (MS Bruker Dalton Esquire 3000 plus); 元素分析仪 (Carlo Erba 1110 CHNS-O); 差示扫描量热仪 (DSC, Netzsch DSC204), 升温 and 降温速率均为 10 K/min. 偏光显微镜 (POM, Nikon Eclipse ME600), 带 Mettler 热台. 分子模型用 Accelrys 公司开发的

商业模拟软件 Material studio 处理.

1.2 合成路线

参考文献 [7] 方法, 首先将香兰素与溴代十一醇的亲核取代产物还原成相应的苯甲醇, 采用传统的三聚法合成外围基团中含羟十一碳氧基的 CTV 衍生物 (CTV-H). 接着以 α -甲基丙烯酸与 CTV-H 的外围基团末端的羟基进行酯化反应, 再通过柱层析分离和纯化出仅含有单甲基丙烯酸酯基团的产物——CTV-M. 这一步是整个合成的难点及关键所在, 除了控制适当的摩尔比外, 大量细致繁琐的柱分离和纯化步骤必不可少. 总的合成路线如图 1 所示.

以 CTV-M 为单体, 采用本体聚合合成侧链含碗形 CTV 分子的甲基丙烯酸酯类聚合物 (BPM), BPM 的结构和聚合反应式见图 2.

1.3 合成方法与产物结构表征

1.3.1 4-(11 羟基-十一烷氧基)-3 甲氧基苯甲醛 (I-H) 的合成和结构表征 将丙酮 (200 mL), 香兰醛 (15.2 g, 100 mmol), 无水碳酸钾 (23.0 g, 166.4 mmol), 溴代正十一醇 (25.0 g, 95 mmol) 的混合物置于 500 mL 三颈瓶中, 搅拌、回流 24 h. 然后, 减压下蒸去丙酮, 往残留物中加入 100 mL 的三氯甲烷, 过滤; 再在滤液中加入无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸去三氯甲烷, 产物用正己烷重结晶 3 次, 得到淡黄色晶体 I-H (30.0 g, 产率 96.4%). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 1.25~1.36 [m, 14H, (CH₂)₇], 1.51~1.55

* 2009-04-07 收稿, 2009-05-25 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20774077) 和福建省自然科学基金 (基金号 E0710025) 资助项目;

** 通讯联系人, E-mail ymdong@xmu.edu.cn

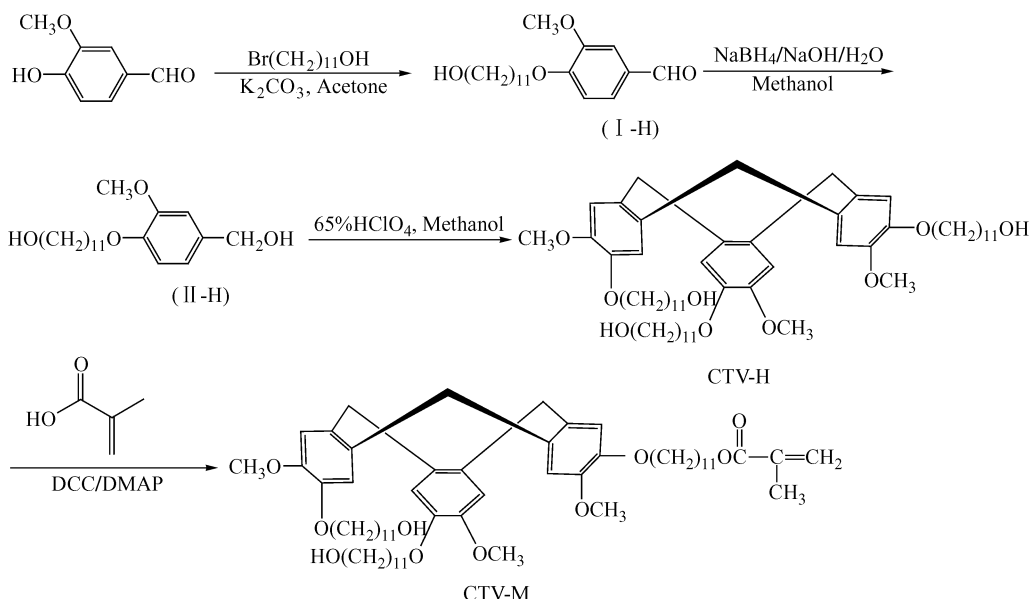


Fig 1 The chemical structure and synthetic route of CTV-H and CTV-M

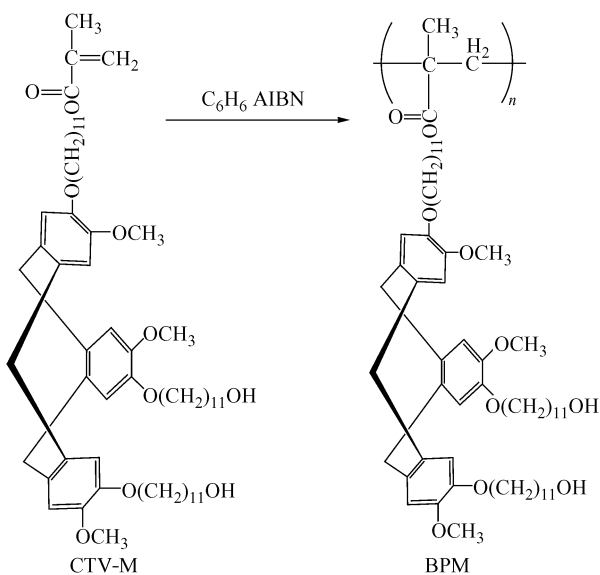


Fig 2 The chemical structure and synthetic route of BPM

(m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.82 ~ 1.87 (m, 6H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.14 (sh, 1H, $\underline{\text{OH}}$), 3.58 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$), 3.88 (s, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{OAr}$), 4.06 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2\text{OAr}$), 6.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{Ar}\underline{\text{CH}}$), 7.38 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{Ar}\underline{\text{CH}}$), 7.41 (s, 1H, $\text{Ar}\underline{\text{CH}}$), 9.80 (s, 1H, $\text{Ar}\underline{\text{CHO}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz, δ): 25.5 ~ 29.2 [7C, ($\underline{\text{CH}}_2$)₇], 32.4 ($\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{-OH}$), 56.2 ($\underline{\text{CH}}_3\text{OAr}$), 62.3 ($\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 68.8 ($\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 108.9 (ortho to CHO, 2 position), 111.0 (meta to CHO, 5 position),

126.6 (ortho to CHO, 6 position), 129.4 (ipso to CHO), 149.4 (meta to CHO, 3 position), 153.9 ($\underline{\text{CHO}}$); C₁₉H₃₀O₄ 元素分析, 计算值: C 70.77, H 9.38 实验值: C 70.87, H 9.42. MS (ESI⁺, m/z) 322.4 (M + Na⁺, calc. 322.4).

1.3.2 4-(11-羟基-十一烷氧基)-3-甲氧基苯甲醇 (II-H) 的合成和结构表征 将 I-H (14.8 g 75 mmol) 溶于甲醇 (250 mL) 中, 往其中滴加入硼氢化钠 (2.0 g, 47.8 mmol) 和氢氧化钠水溶液 (氢氧化钠 0.50 g, 12.5 mmol 蒸馏水 30 mL) 的混合溶液. 反应混合物于室温下搅拌 4 h, 减压下蒸去甲醇, 然后用 750 mL 的蒸馏水稀释, 经 5% 的盐酸酸化, 抽滤得到白色固体沉淀, 用水洗涤沉淀至中性, 干燥, 得到白色固体 II-H (13.3 g 产率 96%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz, δ): 1.29 ~ 1.38 [m, 14H, ($\underline{\text{CH}}_2$)₇], 1.53 ~ 1.56 [m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 1.82 ~ 1.85 (m, 6H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{-OAr}$), 1.94 (sh, 1H, $\underline{\text{OH}}$), 3.57 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$), 3.83 (s, 3H, $\underline{\text{CH}}_3\text{OAr}$), 3.96 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2\text{OAr}$), 6.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{Ar}\underline{\text{CH}}$), 6.88 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, $\text{Ar}\underline{\text{CH}}$), 6.92 (s, 1H, $\text{Ar}\underline{\text{CH}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz, δ): 25.6 ~ 29.5 (7C, ($\underline{\text{CH}}_2$)₇), 32.6 ($\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 56.2 ($\underline{\text{CH}}_3\text{OAr}$), 62.9 ($\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 65.1 ($\text{Ar}\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$), 68.8 ($\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 110.7 (ortho to $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$, 2 position), 112.6 (meta to $\underline{\text{CH}}_2\text{OH}$, 5 position),

119.3 (ortho to CH_2OH , 6 position), 133.5 (ipso to CH_2OH), 148.0 (meta to CH_2OH , 3 position), 149.4 (para to CH_2OH); $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 元素分析, 计算值: C 70.33 H 9.94; 实验值: C 70.50 H 10.02. MS (ESI^+ , m/z) 324.5 ($\text{M} + \text{Na}^+$, calc. 324.5).

1.3.3 (±) 2,7,12-三(11-羟基-十一烷氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬烯(CTV-H)的合成和结构表征 在250 mL的圆底烧瓶中,用50 mL甲醇,在磁力搅拌下完全溶解II-H 5.8 g,冰浴下缓慢滴加25 mL,65%的高氯酸,室温下反应24 h,然后加入100 mL蒸馏水稀释,滴加10%的氢氧化钠水溶液至溶液呈碱性,二氯甲烷萃取、洗涤、分液,经无水硫酸镁干燥,过滤,减压蒸去溶剂,得到黄色固体.所得粗产物过硅胶柱纯化(洗脱液:二氯甲烷/丙酮($V/V=8:2$)),得到桔黄色固体CTV-H(1.03 g,产率34%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 1.28~1.37 [m, 42H, (CH_2)₇], 1.55~1.58 [m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 1.79~1.82 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.51 (d, 3H, $J=13.6$ Hz AHaCHeAr), 3.61 (t, 6H, $J=6.4$ Hz CH_2OH), 3.81 (s, 9H, CH_3OAr), 3.96 (m, 6H, CH_2OAr), 4.73 (d, 3H, $J=13.6$ Hz AHaCHeAr), 6.81 (s, 3H, ArCH), 6.83 (s, 3H, ArCH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 25.8~29.6 (7C, (CH_2)₇), 32.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$), 36.5 (Ar CH_2Ar), 56.2 (CH_3OAr), 63.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 69.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 113.8, 115.0 (ArCH), 131.9 (Ar CCH_2), 147.3, 148.1 (ArCO); $\text{C}_{57}\text{H}_{90}\text{O}_9$ 元素分析, 计算值: C 51.73 H 3.91; 实验值: C 51.87 H 4.02. MS (ESI^+ , m/z) 919.3 ($\text{M} + \text{Na}^+$, calc. 919.3).

1.3.4 2,7,12-三(11-羟基-十一烷氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬烯单甲基丙烯酸酯(CTV-M)的合成和结构表征 参考文献[8]方法将CTV-H(2.4 g, 2.60 mmol)溶解于25 mL二氯甲烷中,加入 α -甲基丙烯酸(0.40 mL, 3.9 mmol),搅拌,依次加入 N,N' -二环己基碳二亚胺(DCC, 1.3 mg, 2.60 mmol)和4-二甲氨基吡啶(DMAP, 31 mg, 0.26 mmol),混合物在室温下搅拌24 h,过滤,除去副产物 N,N' -二环己基脲(DCU),减压下除去溶剂,残留物用100 mL水溶解,二氯甲烷萃取(3 ×

50 mL),分液.依次用饱和的碳酸氢钠溶液,饱和食盐水,水洗涂有机相,无水硫酸钠干燥,过滤,减压下蒸去溶剂.粗产品过硅胶柱纯化(洗脱液为二氯甲烷/丙酮($V/V=9:1$)),得到黄色蜡状固体CTV-M(0.78 g, 30%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 1.28~1.43 [m, 42H, (CH_2)₇], 1.56~1.59 [m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 1.63~1.67 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 1.79~1.83 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 1.94 [s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], 3.52 (d, 3H, $J=13.6$ Hz AHaCHeAr), 3.61 (t, 4H, $J=6.6$ Hz CH_2OH), 3.81 (s, 9H, CH_3OAr), 3.96 (m, 6H, CH_2OAr), 4.13 (t, 3H, CH_2OCO), 4.74 (d, 3H, $J=13.6$ Hz AHaCHeAr), 5.54 [s, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], 6.10 [s, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], 6.81 (s, 3H, ArCH), 6.83 (s, 3H, ArCH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, δ): 18.3 [$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], 25.7~29.6 [7C, (CH_2)₇], 32.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$), 36.5 (Ar CH_2Ar), 56.2 (CH_3OAr), 63.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 64.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$), 69.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 113.7, 115.0 (ArCH), 125.2 [$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$], 131.9 (Ar CCH_2), 136.5 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$], 147.3, 148.1 (ArCO), 167.6 [$\text{OCOC}(\text{CH}_3)$]; $\text{C}_{61}\text{H}_{94}\text{O}_{10}$ 元素分析, 计算值: C 74.20 H 9.60; 实验值: C 74.27 H 9.72. MS (ESI^+ , m/z) 987.4 ($\text{M} + \text{Na}^+$, calc. 1010.4).

1.3.5 聚{[2,7,12-三(11-羟基-十一烷氧基)-3,8,13-三甲氧基-10,15-二氢-5H-三苯并[a,d,g]环壬烯]单甲基丙烯酸酯}(BPM)的合成和结构表征 参考文献[9,10]方法,将CTV-M(0.50 g, 0.45 mmol)和ABN(0.2 mg)溶解于3.0 mL干燥的苯中,上述混合溶液置于10 mL的安瓿瓶,经3次冻融循环后再密封.在65°C下加热反应28 h反应结束后,用一定量的氯仿溶解产物,甲醇沉淀,如此反复操作3次(除去未聚合的单体),得到黄色的黏稠固体BPM(0.17 g,产率31%).元素分析,计算值: C 74.20 H 9.60; 实验值: C 74.08 H 9.65.

2 结果与讨论

2.1 结构表征的讨论

图3和图4分别列出CTV-H的核磁氢谱和碳谱.氢谱的Ar CH_2Ar 特征AX裂分(δ 约3.5和约4.7)明显,积分面积与结构相符.碳谱中 $\delta=$

36.5为 ArCH_2Ar 特征峰. 氢谱和碳谱中其他吸收峰的归属正确.

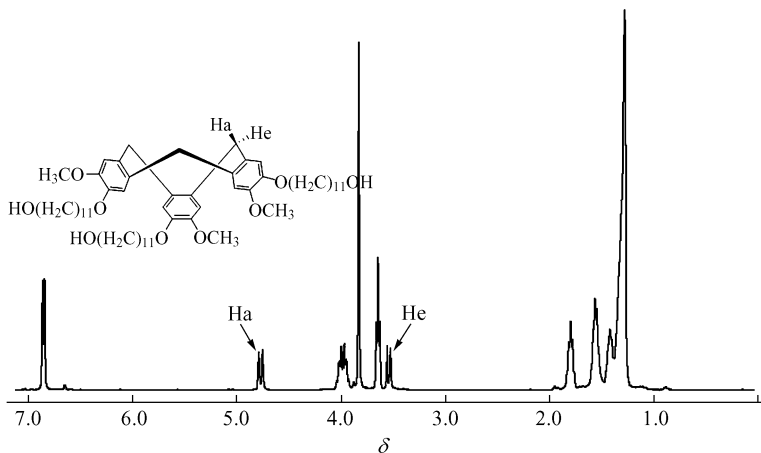


Fig 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CTV-H (400 MHz CDCl_3)

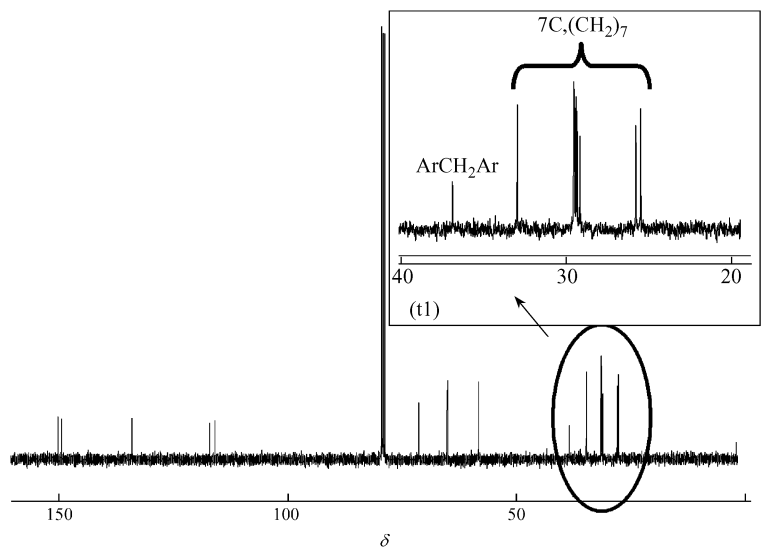


Fig 4 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of CTV-H (100 MHz CDCl_3)

图 5和图 6分别列出 CTV-M 的核磁氢谱和碳谱. 氢谱的 ArCH_2Ar 特征 AX 裂分 (δ 约 3.5和约 4.7)明显, 积分面积与结构相符. 此外, 如图 5 中标注所示, 单甲基丙烯酸酯基团上的吸收峰的归属及积分面积正确. 例如, $\delta=5.54$ 和 6.10 的单峰为烯键 ($=\text{CH}_2$)上 2个氢原子的耦合裂分, 积分面积分别为 1(以苯环上 6个氢原子的吸收峰面积为标准, 计为 6 其他谱峰与之相比较求得相应的峰面积); 而 $\delta=1.94$ 处则是烯键上取代的甲基 ($-\text{CH}_3$)峰, 积分面积为 3 碳谱中 $\delta=36.5$ 为 ArCH_2Ar 特征峰; 如图 6中标注所示, 单甲基丙烯酸酯基团上的吸收峰的归属正确. 例如: 酯键的羰基 ($-\text{C}=\text{O}$)吸收峰在 $\delta=167.6$ 甲基丙烯

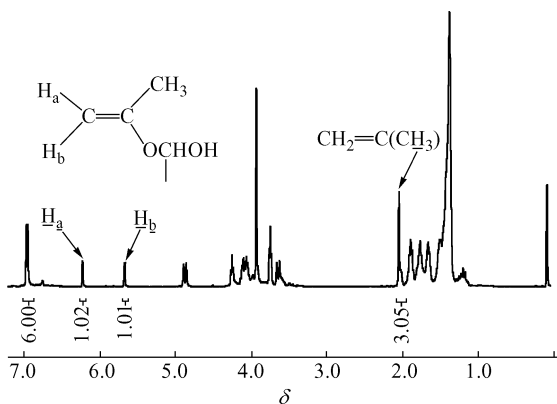


Fig 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of CTV-M (400 MHz CDCl_3)

酸酯基团 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$) 上的吸收峰分别位于 $\delta=125.2$ 136.5 和 18.3 而碗形分子中与酯键相连的亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$) 受到远程效应的影响, 位移在 $\delta=64.9$ 氢谱和碳谱中其他吸收峰的归属正确.

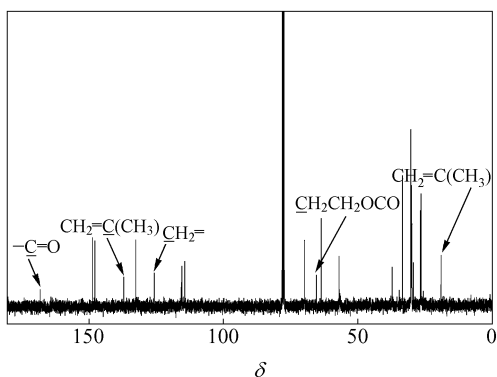


Fig 6 ¹³C-NMR spectrum of CTV-M (100MHz CDCl_3)

BPM 的核磁氢谱示于图 7 与单体 CTV-M 相 ($=\text{CH}_2$) 转化为亚甲基 ($-\text{CH}_2-$), 因而 $\delta =$

5.54 和 6.10 的烯键 ($=\text{CH}_2$) 吸收峰消失, $\delta=2.3$ 为亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的吸收峰. 单体中烯键上取代的甲基 ($-\text{CH}_3$) 峰的位移从 $\delta=1.94$ 移至 0.94 附近. GPC (相对于标样 PS) 测得 $M_n=14900$ $M_w=34200$ 峰值 $M_p=88800$ $\text{DP}=2.29$ (如图 8).

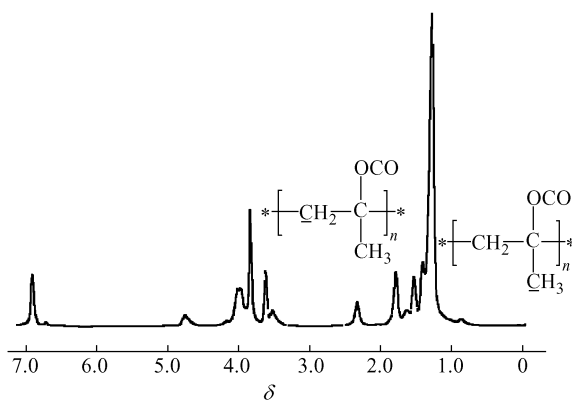


Fig 7 ¹H-NMR spectrum of BPM (400MHz CDCl_3)

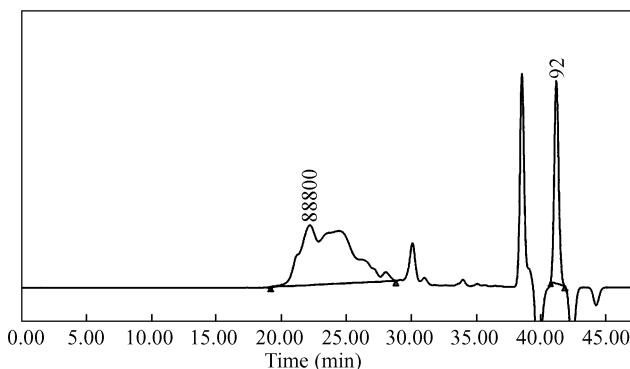


Fig 8 GPC spectrum of BPM

2.2 热致液晶行为研究

中间体 CTV-H 和单体 CTV-M 在室温时都是

高黏度的液态. 室温下用正交偏光显微镜都观察到液晶织构, 如图 9 所示, 说明都是室温液晶.

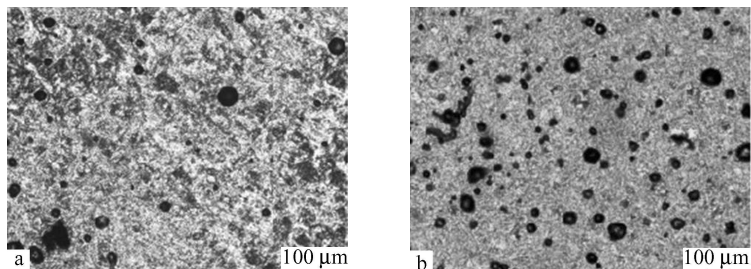


Fig 9 POM images of liquid crystalline textures of CTV-H (a) and CTV-M (b)

图 10 是 CTV-H 第 1 次升温的 DSC 曲线, 观察到升温时 a 处 (-20°C) 有玻璃化转变和 b 处

(49°C) 有清亮点; 降温时 c 和 d 处分别对应清亮点和玻璃化转变. 清亮点的归属是通过相应的热

台显微镜实验证实的. 清亮点相应的焓变为 $\Delta H = 36.0 \text{ J/g}$ 或 33.1 kJ/mol , $\Delta S = 150.6 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. 如此高的焓变是由于锥形的 CTV 结构的自组

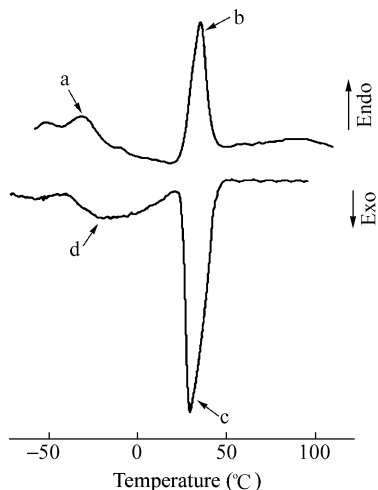


Fig 10 DSC curves of CTV-H (up: heating run; down: cooling run)

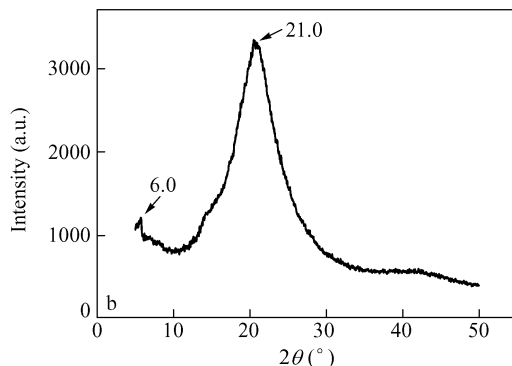
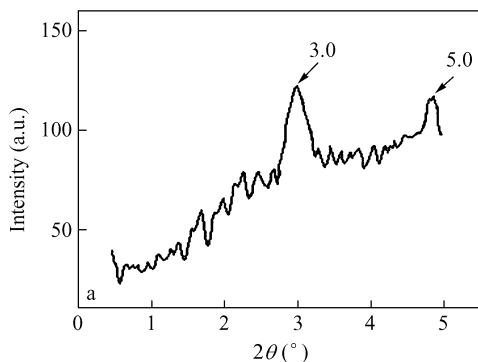


Fig 11 X-ray diffraction diagrams of CTV-H
a) SAXS b) WAXD

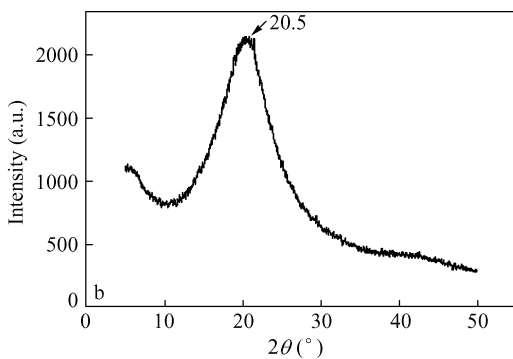
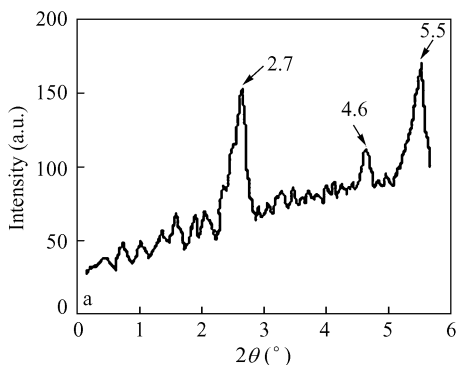


Fig 12 X-ray diffraction diagrams of CTV-M
a) SAXS b) WAXD

Table 1 X-ray diffraction parameters of CTV-H and CTV-M

CTV-H			CTV-M		
2θ (°)	d (nm)	(hkl)	2θ (°)	d (nm)	(hkl)
3.0	2.94	(100)	2.7	3.27	(100)
5.0	1.77	(110)	4.6	1.92	(110)
6.0	1.47	(200)	5.5	1.60	(200)
21.0	0.42	—	20.5	0.43	—

装和末端羟基相互的氢键作用两者共同作用的结果. CTV-H 的分解温度为 170°C , 热稳定性较好. CTV-M 中存在烯键 ($=\text{CH}_2$), 加热时易于氧化、交联, 其 DSC 曲线较为复杂. DSC 升温曲线中, 从 -16°C 到 78°C 出现一个宽吸热峰, 可能包括了玻璃化转变、清亮点和交联, 叠加在一起, 很难分清.

2.3 自组装结构研究

从 CTV-H 的小角 X 光散射 (SAXS) 和广角 X 光衍射 (WAXD) 图上可以看出在 $2\theta = 3.0^\circ$ 、 5.0° 、 6.0° 和 21.0° 有峰 (图 11). 而 CTV-M 的 X 光衍射图与 CTV-H 很相似, 如图 12 所示, 小角部分的 $2\theta = 2.7^\circ$ 、 4.6° 和 5.5° 和广角的 20.5° 有峰. 相应的晶面间距 d 和密勒指数列于表 1 结果表明, CTV-H 和 CTV-M 的小角参数均满足 $d_{100}:d_{110}:d_{200} = 1:(1/\sqrt{3}): (1/\sqrt{4})$, 说明二者均形成六方碗形柱状相. 广角只出现约 21° 的弥散峰, 相应于分子平均间距为 0.47 nm , 说明没有结晶.

由 X 光衍射结果计算出 CTV-H 所形成的柱的直径约为 4.4 nm, CTV-M 所形成的柱的直径约为 4.8 nm. 与根据分子键长键角计算的理论最大直径值 4.1 nm 和 4.7 nm 分别相符. 相应的六方柱相 Φ_h 的分子模型见图 13

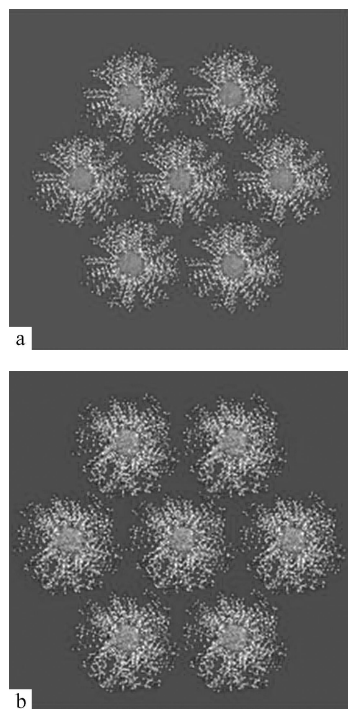


Fig. 13 The molecular models of Φ_h phase of CTV-H and CTV-M

BPM 的 SAXS 和 WAXS 衍射图, 小角部分没有观察到衍射峰, 广角 的 $20^\circ \sim 21^\circ$ 处有一非晶弥散峰; 同时, 在偏光显微镜下也没有观察到 BPM 形成液晶结构. 这些说明 BPM 室温呈非晶态. 其 DSC 谱图 (图 14) 观察到 104°C 和 6°C 的两处较明

显的基线突变, 应当对应于甲基丙烯酸酯主链的分子运动 (即玻璃化转变温度) 和 CTV 侧基运动 (β 弛豫), 进一步说明该高分子是非晶的. BPM 未能形成柱状液晶相, 说明“碗”和主链间的 $(\text{CH}_2)_{11}$ 烷链还不够长, 也就是说还需要更长的连接链来实现主链的伸展和 CTV 碗的自组装.

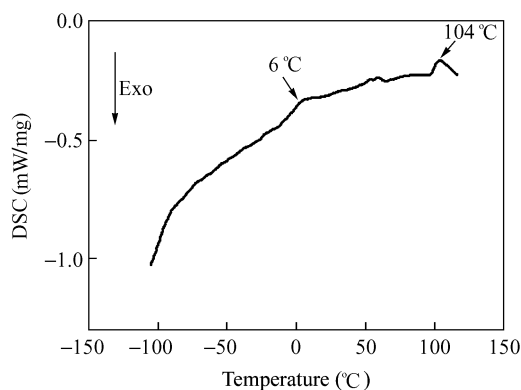


Fig. 14 DSC curve of BPM

3 结论

合成了两种新的碗状液晶, 即含十一碳氧基的 CTV 衍生物 CTV-H, 和外围基团中含单甲基丙烯酸酯基团的 CTV 衍生物 CTV-M. 它们的液晶结构为六方柱相 (Φ_h), 柱直径分别为 4.4 nm 和 4.8 nm, 与理论计算结果相符. 然而以 CTV-M 为单体, 用本体聚合得到的含碗形 CTV 侧基的甲基丙烯酸酯类聚合物 BPM 没有液晶性, 而呈现非晶态. 说明要实现聚合物侧基中碗形 CTV 的自组装, 需要设计更长的烷烃连接链.

REFERENCES

- 1 Lin Le (林磊). Wuli (物理). 1982 11(3): 171~178
- 2 Lin L. Mol Cryst Liq Cryst. 1987, 146: 41~54
- 3 Zimmernann H, Poupko R, Luz Z, Bilard J. Kosmophysik. 1985 40A(2): 149~160
- 4 Malh e J, Collet A. Nouv J de Chim. 1985 9(3): 151~153
- 5 Collet A. Tetrahedron. 1987, 43(24): 5725~5759
- 6 Dalcane E. In: Lehn J M. ed. Comprehensive Supramolecular Chemistry Vol 10. New York: Pergamon, 1996. Chap 20
- 7 Canceill J, Collet A, Gottarelli G. J Chem Soc Chem Commun. 1983: 122~123
- 8 Christian K L, Boyer R M, Toktyk Z P, Maynard H D. J Mater Chem. 2007, 17: 2021~2027
- 9 Zhao Y, Perrier S. Macromolecules. 2006 39(25): 8603~8608
- 10 Hu Y, Chen C. Polym Degrad Stab. 2003 82(1): 81~88

A POLYMETHACRYLATE CONTAINING BOWLIC CTV SIDE GROUPS AND IT'S MONOMER

CHEN Danmei ZENG Eman DONG Yanning HU Xiaolan ZENG Zhijun
(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A CTV (cyclo trivertylene) derivative with 11-hydroxyundecyl group as peripheral group (CTV-H) was synthesized by trimerization. Then another CTV derivative with single methacrylate group as peripheral group (CTV-M) was synthesized and purified by silica gel column chromatography, purification is the key step of this synthesis. Their chemical structures were verified by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, element analysis and mass spectroscopy. Both CTV-H and CTV-M are new thermotropic bowlic liquid crystals. They all demonstrated liquid crystalline textures under polarized optical microscope (POM) at room temperature. The DSC determination showed the glass transition temperature and the clearing point of CTV-H was -20°C and 49°C , respectively. But a wide endothermal DSC peak of $-16\sim 78^\circ\text{C}$ mixed up the contributions of the glass transition temperature, clearing point and curing temperature of CTV-M. Their SAXS and WAXD peaks appeared at $2\theta = 3.0^\circ, 5.0^\circ, 6.0^\circ, 21.0^\circ$ and $2\theta = 2.7^\circ, 4.6^\circ, 5.5^\circ, 20.5^\circ$, respectively. The results indicated that the mesophase all belongs to hexagonal columnar phase (Φ_h). The diameter of the column was 4.4 nm and 4.8 nm, respectively, which agreed with the results of theoretical calculation. CTV-M was used as a monomer to synthesize polymethacrylate containing bowlic CTV side groups (BPM) by means of bulk polymerization. The number average molecular weight of BPM (GPC) was 14900 and the glass transition temperature of polymethacrylate main chain and β relaxation temperature of CTV side groups were measured to be 104°C and 6°C , respectively. However, BPM had no liquid crystalline behavior, which presented amorphous state.

Keywords CTV, Bowlic molecules, Polymethacrylate, Thermotropic liquid crystal, Hexagonal columnar phase