· 研究简报 ·

一种西佛碱侧链型液晶高分子的合成及表征*

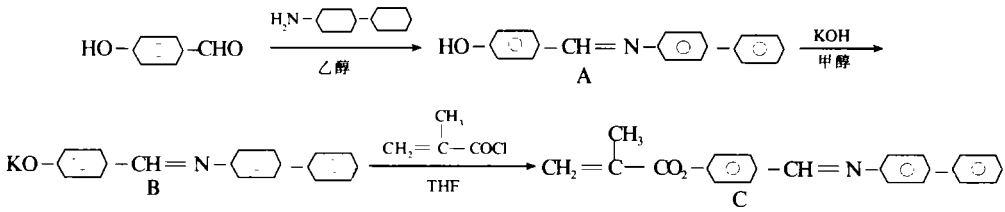
邹友思　林国良　姚青青　戴李宗　潘容华
(厦门大学化学系　厦门　361005)

关键词　联苯，西佛碱，侧链型，液晶高分子，基团转移聚合

Finkelmann等提出的柔性基去偶合概念[1]已在侧链型液晶高分子的研究中得到了证实．即如将液晶基元直接连于主链上，由于高分子主链的链段运动与液晶基元的运动相偶合，当温度高于玻璃化转变温度 T_g 时，处于液态的柔性高分子主链倾向于采取随机的统计链构象，这将阻碍作为侧基的液晶基元采取液晶态有序排列，因此不能形成各向异性的液晶态．Pugh等合成了聚丙烯酸联苯酯，在无间隔段的结构中得到近晶型液晶高分子[2]．周其凤合成了数种无间隔段的侧链型液晶高分子[3]．前文报道了聚甲基丙烯酸对乙氧基联苯酯液晶高分子的合成及表征[4]．这些工作均完善了去偶的概念．本文将西佛碱和联苯结合成新的液晶基元，直接悬挂在聚甲基丙烯酸酯主链上，合成了一种新型的无间隔段侧链型液晶高分子，用DSC和偏光显微镜对其液晶行为进行了表征．利用基团转移聚合的特点[5]，合成了一系列不同分子量，分布较窄的聚合物，用自由基聚合得到宽分布的聚合物，研究了分子量及分子量分布对液晶性能的影响．

1　单体的合成

单体甲基丙烯酸对苄叉氨基联苯酯的合成反应式如下：



将6 g (0.05 mol) 的对羟基苯甲醛溶于30 ml无水乙醇中，加入8.5 g (0.05 mol) 氨基联苯和40 ml无水乙醇组成的溶液，加热回流2 h，过滤得到化合物A．5.5 g A (0.02 mol) 溶于100 ml热THF中，加入6 g (0.02 mol) KOH溶于50 ml甲醇的溶液，回流1 h，蒸发大部分溶剂后，倒入10倍量的乙醚中沉淀得到化合物B．3 g B (0.01 mol) 悬浮于50ml THF中，滴入2 g (0.015 mol) 甲基丙烯酰氯，回流1 h后滤去KCl，蒸发大部分溶剂后，−18 ℃放置过夜，析出结晶，用乙醇重结晶，得淡黄色晶体，总产率21%．m.p. 163 ～164 ℃．元素分析：实验值 (%) C 80.88，H 5.61，N 4.08；理论值 (%) C 80.94，H 5.57，N 4.11．^{1}H−NMR分析结果：$\delta=2.08$ (单峰，$=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-$，3H)；5.79、

* 1994−07−29收稿；国家自然科学基金资助课题

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

6.38（2个单峰，$-C=C<^{H}_{H}$，2H）；7.25—7.95（多重峰，ArH，13H）；8.50（单峰，$-CH=N-$，1H）. IR分析结果：酯羰基的强吸收峰在1748 cm^{-1}处，C＝C双键的吸收峰在1632 cm^{-1}处，C＝N双键的吸收峰在2000 cm^{-1}处.

2　基团转移聚合引发剂和催化剂的制备

引发剂MTS（$(CH_3)_2C=C(OCH_3)OSiMe_3$）的制备同文献[6]，所得产物为无色透明液，b.p 38°/2666 Pa，$n^{28}=1.4124$，d 0.8265 g/ml，并经^{1}H－NMR和FT－IR确证，催化剂TBABB（$B_{u4}NH(C_6H_5CO_2)_2$）的制备同前文[4].

3　聚合

3.1　基团转移聚合　聚合所用溶剂甲苯经CaH_2回流4 h后蒸出. 聚合所用三角烧瓶预先经110 ℃烘干，通N_2下用酒精灯焰灼烧并冷却至室温. 加入1 g单体，注入溶剂，搅拌溶解后加热至85 ℃，加入所需量的引发剂及催化剂，反应后密闭搅拌过夜，用10倍量的甲醇沉淀出聚合物，干燥后为淡黄色固体.

3.2　自由基聚合　加入1 g单体及15 mg BPO，溶解后85 ℃加热4 h，倒入10倍量的甲醇中沉淀出聚合物，亦为淡黄色固体.

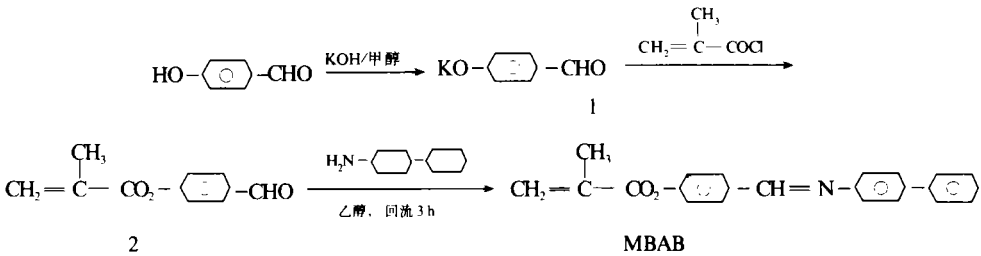
4　测试

测试所用的仪器和条件如下：

IR：5DX－FTIR，KBr压片；NMR：Bruker WM－250，$CDCl_3$为溶剂；GPC：Waters 208，PS为标准；元素分析仪：Perkin 240B；DSC：CDR－1型差动热分析仪，加热速度20（℃/min）.

5　单体的合成及纯化方法探讨

西佛碱类化合物，历来以不稳定著称. 和稳定性较好的联苯基结合后，由于联苯分散了C＝N双键上的电子云密度，稳定性大大提高，本文所合成的单体甲基丙烯酸对苄叉氨基联苯酯（MBAB）就可以在中性水中进行沉淀纯化. 众所周知，西佛碱类化合物对水是很敏感的. 但引进联苯基后，由于空间位阻的增大，给胺醛反应及酯化反应带来了困难. 如前所述的合成路线A，将C＝C双键的引入放在最后一步，避免了因长时间加热引起的热聚合. 另一条合成路线B如下所示：



为避免纯化过程产生的热聚合，产物2未经纯化即转入下一步反应，部分未反应完全的甲基丙烯酰氯及苯甲醛衍生物使下一步胺醛反应的副反应增多，且由于长达3 h的回流，产物2和MBAB自身的热聚合亦不可忽视，均给单体的纯化带来困难. 除了这些

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

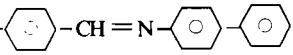
可预见的因素外，在路线B的最后一步合成中，总是得到一些结构不明的不溶物，致使产率低于20%.

MBAB的纯化亦较困难，尝试过多种方法后，发现最好的方法是浓缩反应混合物后低温结晶，得到粗产品后再用乙醇或乙烷重结晶，即可得到高纯度单体.

6 MBAB的基团转移聚合

利用基团转移聚合能较好地控制分子量，得到分散性较小的聚合产物的特点，合成了一系列不同分子量，分散性在1.2～1.8之间的PMBAB. 与一般单体不同，MBAB的基团转移聚合在常温下无法进行. 和笔者已进行过的其它单体的基团转移聚合比较，随着酯基位阻的增大聚合温度升高，见表1. MBAB的酯基上连有西佛碱和联苯刚性液晶基元，具有最大的空间位阻，所需的聚合温度亦最高，用提高温度的方法进行一些大位阻单体的基团转移聚合属于一种创新，国内外迄今未见系统报道.

Tab.1 Favorable temperature for group transfer polymerization of several methacrylates monomers

Mononer	T (℃)	Reference
$CH_2=C(CH_3)-CO_2R$ $R=CH_3$, C_2H_5, C_4H_9	~20	[7]
$CH_2=C(CH_3)-CO_2-$	~35	[4]
$CH_2=C(CH_3)-CO_2-C_{13}H_{27}$	~80	[8]
$CH_2=C(CH_3)-CO_2-$ 	~85	this paper

7 单体和聚合物的液晶行为

单体MBAB和聚合物PMBAB经DSC检测，具有明显的热致液晶性能. 图1为单体和聚合物的DSC谱图. 单体从结晶固态到液晶态再到各向同性相所经历的二个相转变温度为164℃和328℃，而聚合物($\overline{M}_n=5700$, $D=1.35$) 分别对应于204℃及341℃为玻璃化转变温度及清亮点，具有典型的高分子液晶性质. 刚性较大的西佛碱－联苯液晶基元直接和主链相连，提高了聚甲基丙烯酸酯柔性主链的刚性，液晶区间长达约140度，明显高于联苯直接连于主链的液晶高分子的约70度[4].

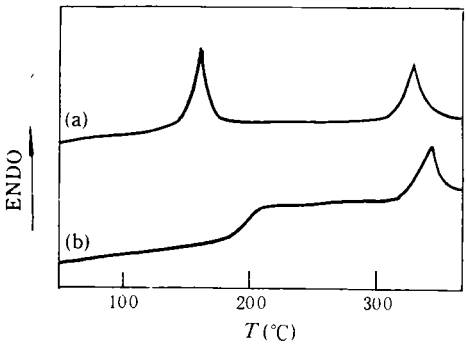


Fig.1 DSC curves of MBAB (a) and PMBAB (b)

取一系列不同分子量、多分散性指数D在1.2—1.8范围内的PMBAB样品进行DSC测定，发现在所选定的分子量范围内，PMBAB的玻璃化转变及清亮点温度均随分子量的增大呈现有规律的升高，当分子量达10000左右，聚合度$n=30$时，这种变化才趋于平缓. 从1号样品到2号样品（见表2），分子量在较低的水平上几乎增大一倍，相转变温度的升高显得较明显. 一般情况下，高

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

分子的各种性质总是随着分子量的增加而逐渐加强，只有当分子量大到一定程度时，这种变化才趋于平缓．液晶高分子同样具有这种特性，具有同样化学结构的液晶高分子，其热行为可以因分子量的不同产生较大的差异．Kostromin 等[9] 研究了聚硅氧烷类侧链型液晶高分子的分子量与液晶相变的关系，发现聚合度达 10 以后，T_g 随聚合度的变化率已趋于零．由于本文的单体 MBAB 已是液晶化合物，从分子量 341 的单体到平均分子量 11780 的聚合物，清亮点从 328 ℃升到 344 ℃，更说明了聚合使相转变温度升高．

Tab.2　Effects of $\overline{M}_n$ and D on the transition temperatures of PMBAB

Entry	$\overline{M}_n$	n	D	T_g (℃)	T_i (℃)
1	3430	10	1.28	201	336
2	5700	17	1.35	204	341
3	8750	26	1.64	205	343
4	9860	29	4.21	206	344
5	10300	31	1.70	206	344
6	11780	35	1.52	206	344

为了比较分子量分布对液晶行为的影响，采用自由基聚合的方法合成了表 2 中的 4 号样品，测定其分子量后，再用控制聚合的方法经过基团转移聚合得到相近分子量的 5 号样品．在分子量相近的条件下，差距很大的分子量分布未对热行为产生明显的影响，玻璃化温度和清亮点几乎相同．

参　考　文　献

[1] Finklmann H, Ringsdorf H, Wendroff J H. *Makromol Chem*, 1978, **179**: 273

[2] Pugh C, Pecec V. *Polym Prepr*, 1985, **26**(2): 303

[3] Zhou Q F, Zhu Z L, Wen Z Q. *Makromolecules*, 1989, **22**: 491

[4] 邹友思，李毅灿，潘容华．高分子学报，1992，(2): 251

[5] 邹友思，潘容华．高分子学报，1991，(4): 398

[6] Ainsworth C, Chen F, Kuo Y N. *J Organomet Chem*, 1972, **46**: 59

[7] 邹友思，潘容华．厦门大学学报（自然版），1989，**1**: 70

[8] 邹友思，戴李宗，潘容华．高分子学报，1995，(2): 200

[9] Kostromin S G, Talroze R V, Shibaev V P, *et al*. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1984, **17**: 851

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIPHENYL-SCHIFFBASE SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMETHACRYLATE

ZOU Yousi, LIN Guoliang, YAO Qingqing, DAI Lizong, PAN Ronghua

(*Department of Chemistry Xiamen University, Xiamen* 361005)

Abstract The synthesis and Characterization of a new polymer from the monomer N-(p-methacryloyloxybenzylidene)-p-aminobiphenyl (MBAB) by group transfer polymerization and free radical polymerization. The polymer exhibits liquid crystalline behaviour although the mesogenic side chains are directly fixed to the polymethacrylate backbone. The liquid crystalline behaviour of the polymer was characterized by DSC, POM. The polymer shows a dependence of the phase transition temperature on molecular weight.

Key words Biphenyl, Schiff base, Side Chain Liquid crystal polymer, Group transfer polymerization

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww