

一种新的侧链型液晶高分子的合成及表征*

邹友思 姚青青 戴李宗 潘容华

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘 要

分别用基团转移聚合和自由基聚合的方法, 合成了一种新的带联苯-西佛碱液晶基元的无间隔侧链型液晶高分子。运用¹H-NMR、FT-IR、元素分析、DSC、GPC、POM等方法对单体和聚合物进行了表征。发现相转变温度随分子量的增大而升高, 分子量分布对热行为无明显影响, 液晶织构不随分子量及其分布的变化而改变。

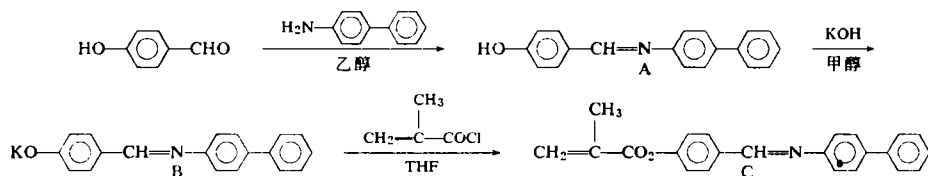
关键词 联苯, 西佛碱, 侧链型, 液晶高分子, 基团转移聚合

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耦合, 当温度高于玻璃化温度 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单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了近晶型液晶高分子^[2]。周其凤合成了数种无间隔段的侧链型液晶高分子^[3]。前文报导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 POM 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, 研究了分子量及其分布对液晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 单体的合成

单体甲基丙烯酸对苯叉氨基联苯酯的合成反应式如下:



* 国家自然科学基金资助课题 收稿日期: 1994-12-02

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。将 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。将 3 g B (0.01 mol) 悬浮于 50 mL 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, -18°C 放置过夜, 析出结晶, 乙醇重结晶后得淡黄色晶体, 总产率 21%。m. p. $163\sim 164^{\circ}\text{C}$ 。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。 $^1\text{H-NMR}$ 和 FT-IR 谱图如图 Fig. 1 和 Fig. 2 所示。 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果: δ ppm, 2.08 (单峰, $=\text{C}(\text{CH}_3)-$, 3H); 5.79, 6.38 (2 个单峰, $\text{>C}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$, 2H); 7.25~7.95 (多重峰, ArH, 13H); 8.50 (单峰, $-\text{CH}=\text{N}-$, 1H)。IR 分析结果: 酯羰基的强吸收峰在 1748 cm^{-1} 处; $\text{C}=\text{C}$ 双键, 1632 cm^{-1} ; $\text{C}=\text{N}$ 双键, 2000 cm^{-1} 。

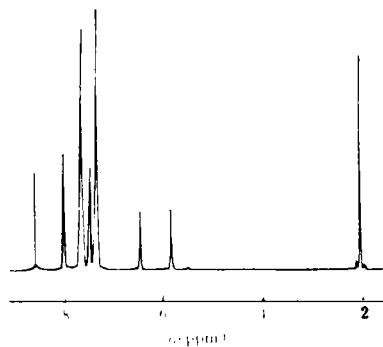
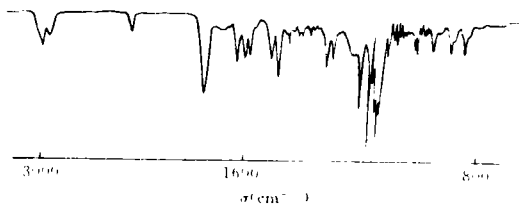
Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MBAB

Fig. 2 IR spectrum of MBAB

1.2 基团转移聚合引发剂和催化剂的制备

引发剂 MTS 的制备同文献[6], 所得产物为无色透明液, b. p. $38^{\circ}\text{C}/2666\text{ Pa}$, $n_D^{20} = 1.4124$, $d = 0.8265\text{ g/mL}$, 并经 $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 确证。催化剂 TBABB ($\text{Bu}_4\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$) 的制备同前文[4]。

1.3 聚合

1.3.1 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°C 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°C , 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。

1.3.2 自由基聚合: 加入 1 g 单体及 15 mg BPO, 溶解后在 85°C 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。

1.4 测试

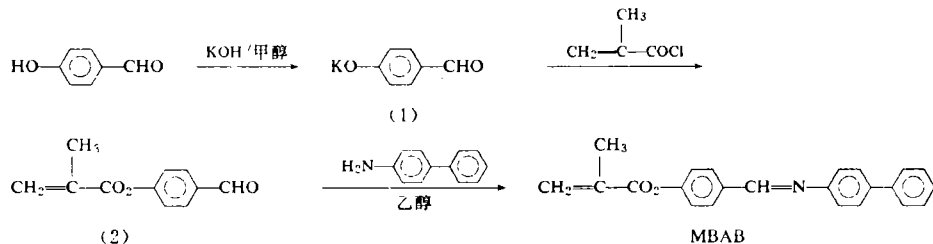
IR 测试用 5DX-FT-IR 仪, KBr 压片。NMR 测试用 Bruker WM-250 仪, CDCl_3 为溶剂。GPC 测试用 Waters 208 仪, PS 为标准。元素分析仪为 Perkin 240B。DSC 测试用 CDR-1 型差动热分析仪, 加热速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。偏光显微镜为 Olympus BH-2(带热台)。

2 结果与讨论

2.1 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。与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)可以在中性水中进行沉淀纯化。引进联苯基的同时,由于空间位阻增大,也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而引起的热聚合。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,部分未反完全的甲基丙烯酸酰氯及苯甲醛衍生物使下一步胺醛反应的副产物增多,且由于较长时间的回流,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。除了这些可预见的因素外,在路线B的最后一步反应中,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己烷重结晶,即可得到如图1所示的高纯度单体。

2.2 MBAB的基团转移聚合

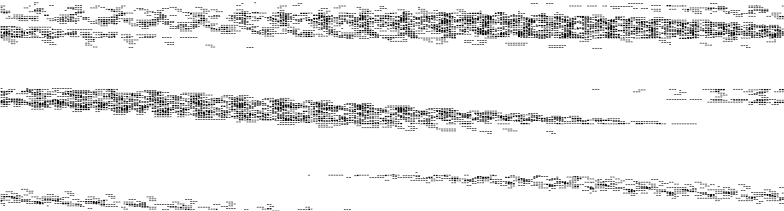
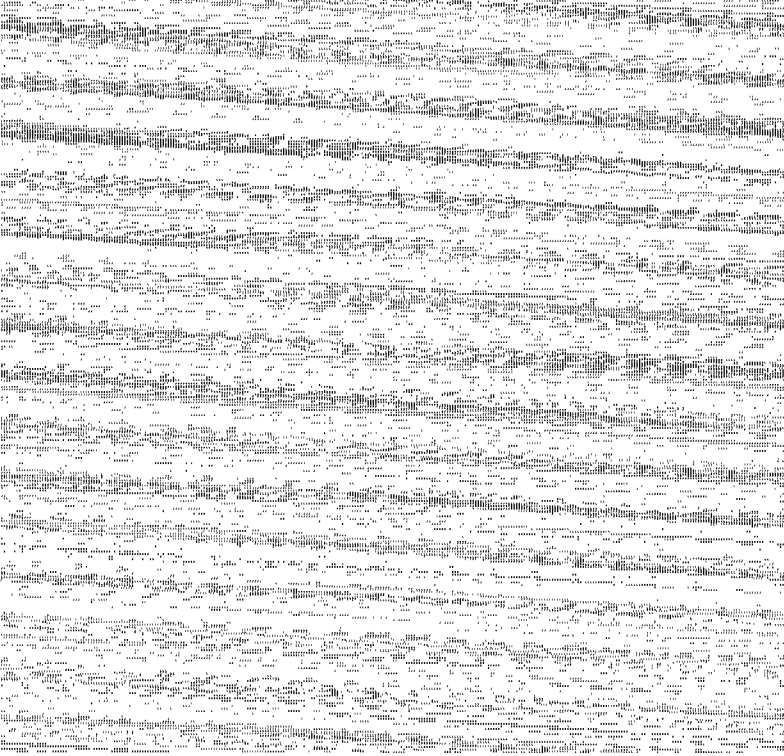
利用基团转移聚合能较好地控制分子量,得到分散性较小的聚合产物的特点,合成了一系列不同分子量,分散性在1.2~1.3之间的PMBAB,与一般单体不同,MBAB的基团转移聚合在常温下无法进行。与笔者已进行过的其它单体的基团转移聚合比较,随着酯基位阻的增大聚合温度升高(见Tab.1)。MBAB的酯基上连有西佛碱和联苯刚性液晶单元,具有最大的空间位阻,所需的聚合温度亦最高。用提高温度的方法进行一些大位阻单体的基团转移聚合属于一种创新,国内外迄今未见系统报道。

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

Monomer	T (°C)	Reference
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{R}$, R=CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉	~20	[7]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	~35	[4]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	~80	[8]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	~85	this paper

2.3 单体和聚合物的液晶行为

单体MBAB和聚合物PMBAB经DSC检测和偏光显微镜观察,均具有明显的热致液晶性能。Fig.3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两个相转变温度为164°C和328°C,而聚合物($\bar{M}_n=5700$, $D=1.35$)分别对应于204°C及341°C为玻璃化转变温度及清亮点,具有典型的高分子液晶性质。



织构密致(Fig. 6)。280 C后变为大块亮斑(Fig. 7),340 C后视野变暗到达清亮点。单体和聚合物皆呈现了由西佛碱和联苯组成的液晶基元的特性,即在液晶态时存在两种不同织构。说明可能是不同晶型的混晶结晶单体和聚合物。观察不同分子量及分散性的聚合物样品,液晶织构无显著区别。

从化学结构上考虑,西佛碱和联苯组成体积较大不易变形的液晶单元,有利于扩大主链和侧基的互不相容性,达到去偶的目的。但因属于刚性侧链直接与主链键合的高分子,由于空间位阻而较难呈向列型排列,很可能保持近晶型液晶序态。经测定,PMBAB的清亮点焓变(ΔH)值为14.6 kJ/mol,符合近晶型液晶高分子具有较高的有序态的特征。

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 (Zou Yousi), 李毅灿 (Li Yixan), 潘容华 (Pan Ronghua). *高分子学报 (Acta Polymerica Sinica)*, 1992, 2: 251
- 5 邹友思 (Zou Yousi), 潘容华 (Pan Ronghua). *高分子学报 (Acta Polymerica Sinica)*, 1991, 4: 398
- 6 Ainsworth C, Chen F, Kuo Y N. *J. Organomet Chem.*, 1972, 46: 59
- 7 邹友思 (Zou Yousi), 潘容华 (Pan Ronghua). *厦门大学学报 (J. of Xiamen Univ.)*, 1989, (1): 70
- 8 邹友思 (Zou Yousi), 戴李宗 (Dai Lizong), 潘容华 (Pan Ronghua). *高分子学报 (Acta Polymerica Sinica)*, 1995, (2)
- 9 Kostromin S G, Talroze R V, Shibaev V P, et al. *Makromol. Chem., Rapid Commun*, 1984, 17: 851

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

Zou Yousi, Yao Qingqing, Dai Lizong, Pan Ronghua
(*Department of Chemistry Xiamen University, Xiamen*)

ABSTRACT

A new polymer from the monomer N-(p-methacryloyloxybenzylidene)-p-aminobiphenyl (MBAB) synthesized 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.

Keywords biphenyl, schiff base, side chain, liquid crystal polymer, group transfer polymerization