

·研究简报·

含 1,3,4-噁二唑甲壳型液晶聚合物的合成与表征*

柴春鹏 王 婧 范星河** 陈小芳 周其凤**

(北京分子科学国家实验室 教育部高分子化学与物理重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 1,3,4-噁二唑, 甲壳型液晶聚合物, 液晶性

甲壳型液晶聚合物(mesogen-jacketed liquid crystal polymer, MJLCP)是1987年由周其凤教授^[1]首先提出的概念.从化学结构看,甲壳型液晶聚合物属于侧链型,由烯类单体经链式聚合制得,容易得到高分子量的产物,具有一般柔性侧链型液晶聚合物的一些优点.但是与柔性侧链型液晶聚合物不同的是,MJLCP分子中的刚性液晶基元是通过腰部或重心位置与主链相联结的,在主链与刚性液晶基元的侧基之间只有很短或者没有柔性间隔基.由于在这类液晶聚合物的分子主链周围空间内刚性液晶基元的密度很高,分子主链被由液晶基元形成的外壳所包裹并被迫采取相对伸直的刚性链构象.因此,这类液晶聚合物又和主链型刚性链液晶聚合物相似,具有较明显的链刚性.近年来,周其凤课题组围绕甲壳型液晶聚合物深入开展了分子设计与合成、分子结构与性能等多方面的研究.其中,设计合成具有特定功能的甲壳型液晶聚合物是在以往研究工作和学科交叉融合的基础上发展起来的一项新的研究工作.将一些有特殊功能的基团引入到甲壳型液晶聚合物中会使其具有崭新的特性.

1,3,4-噁二唑基团有较高的电子亲和势,利于电子的注入,具有良好的电子传输特性和荧光特性,是设计合成电子传输型的聚合物电致发光材料时通常引入的基团^[2].将其引入到甲壳型液晶聚合物中,使所设计聚合物的液晶性与电子传输型的电致发光性能相结合,从而制成性能较好的电致发光器件^[3].

据此,本文设计合成了一系列含1,3,4-噁二

唑基团的乙烯基苯单体,并用过氧化苯甲酰(BPO)引发其进行自由基聚合得到含1,3,4-噁二唑基团的新型甲壳型液晶聚合物(PBOXE).

1 实验原料

氯化亚砷和三氯氧磷重新蒸馏,三乙胺用KOH回流8 h以上蒸馏,氯苯用CaH₂回流干燥蒸馏,过氧化苯甲酰(BPO)以氯仿为溶剂,甲醇为沉淀剂反复精制两次后,室温真空干燥,其它试剂均为市购化学纯或分析纯,未经处理.

2 表征和测试

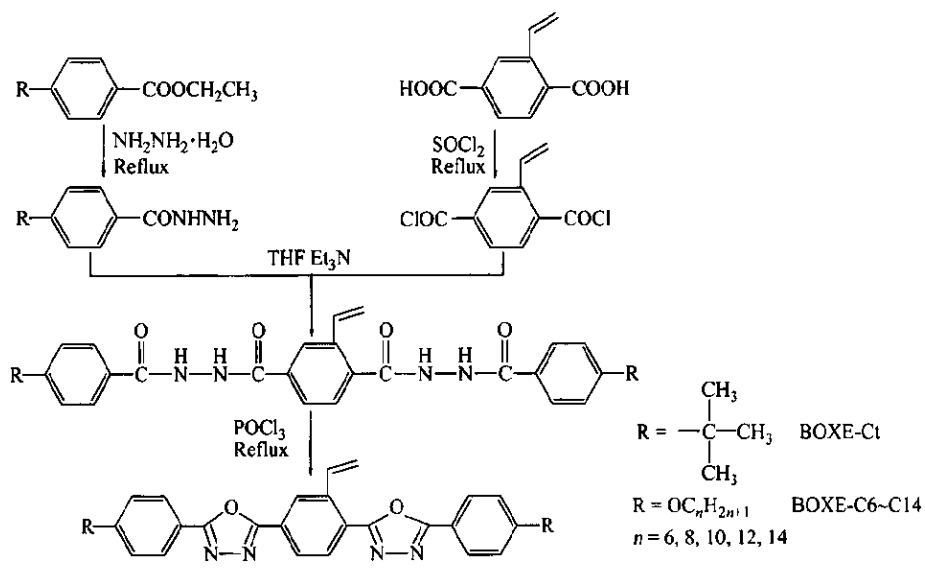
元素分析数据以Elemental Vario EL元素分析仪测得.¹H-NMR用Bruker ARX 400核磁共振仪(400 MHz)在25℃下测得,溶剂CDCl₃,内标TMS.分子量和分子量分布用凝胶渗透色谱(GPC),Waters 515,分离柱Waters μ -Styragel (10.3, 10.4和10.5 nm),淋洗剂THF,流速1 mL/min,温度35℃,标样聚苯乙烯.热失重(TGA)用TA Instruments SDT 2960测试,扫描范围30~600℃,升温速率10 K/min,氮气流速100 mL/min.差示扫描量热(DSC)由TA Instruments Q100测试,扫描范围30~280℃;升温速率10 K/min;氮气流速50 mL/min.

3 单体的合成

2,5-二(5-烷基苯基-1,3,4-噁二唑)乙烯基苯单体(BOXE)参照文献[4]方法合成,具体路线如示意式1所示.

所有单体经元素分析和¹H-NMR表征证明结构正确,数据列于表1.

* 2005-11-03 收稿,2005-12-09 修稿;国家自然科学基金(基金号20134010,20574002)和教育部科学技术重点基金(基金号104005)、教育部博士后基金(基金号2004036168)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: fanxh@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn.



Scheme 1 Synthesis of BOXE polymers

Table 1 Elemental analysis and ¹H-NMR of monomer

Monomer (yield)	Found (Calcd.)			¹ H-NMR
	C (%)	H (%)	N (%)	
BOXE-Ct (76%)	76.05(76.16)	6.49(6.39)	11.11(11.10)	δ _H = 8.48(s, 1H, Ar-H), 8.20, 8.10, 7.57(m, 10H, Ar-H), 7.83(m, 1H, -CH=), 6.00, 5.65(d, 2H, =CH ₂), 1.39(s, 18H, -CH ₃)
BOXE-C6 (65%)	72.71(72.95)	6.82(6.80)	9.40(9.45)	δ _H = 8.41(s, 1H, Ar-H), 8.14, 8.07, 7.03(m, 10H, Ar-H), 7.77(m, 1H, -C=), 5.99, 5.62(d, 2H, =CH ₂), 4.03(s, 2H, -OCH ₂ -)
BOXE-C8 (68%)	73.79(74.04)	7.42(7.46)	8.47(8.64)	δ _H = 8.42(s, 1H, Ar-H), 8.15, 8.07, 7.03(m, 10H, Ar-H), 7.77(m, 1H, -CH=), 5.99, 5.62(d, 2H, =CH ₂), 4.03(s, 2H, -OCH ₂ -)
BOXE-C10 (70%)	74.78(74.97)	7.95(8.01)	7.82(7.95)	δ _H = 8.42(s, 1H, Ar-H), 8.15, 8.07, 7.03(m, 10H, Ar-H), 7.77(m, 1H, -CH=), 5.99, 5.62(d, 2H, =CH ₂), 4.03(s, 2H, -OCH ₂ -)
BOXE-C12 (71%)	75.46(75.75)	8.40(8.48)	7.16(7.36)	δ _H = 8.43(s, 1H, Ar-H), 8.16, 8.06, 7.04(m, 10H, Ar-H), 7.77(m, 1H, -CH=), 5.99, 5.62(d, 2H, =CH ₂), 4.04(s, 2H, -OCH ₂ -)
BOXE-C14 (74%)	76.17(76.43)	8.91(8.88)	6.73(6.86)	δ _H = 8.43(s, 1H, Ar-H), 8.16, 8.07, 7.04(m, 10H, Ar-H), 7.77(m, 1H, -CH=), 5.95, 5.63(d, 2H, =CH ₂), 4.04(s, 2H, -OCH ₂ -)

4 聚合物(PBOXE)的合成

将计量的单体 BOXE、氯苯、BPO 加入带磁子的聚合管中,在液氮中冷冻,抽真空,融化,通高纯氮气,再冷冻,反复 3 次,在冷冻、抽真空的条件下,用煤气灯封管.油浴 90℃ 反应 48 h.反应结束后冷至室温,开封管,在聚合液中加入 THF 溶解,然后将其滴入大量甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤,干燥.重复沉淀 3 次.聚合物的分子量和分子量分布测试结果列于表 2 中.

Table 2 Polymerization results and characterization

Sample name	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Yield (%)
PBOXE-Ct	14.39	1.43	83.23
PBOXE-C6	18.60	1.39	88.46
PBOXE-C8	12.24	1.43	83.78
PBOXE-C10	23.58	1.26	89.39
PBOXE-C12	12.14	1.35	66.24
PBOXE-C14	10.85	1.57	50.49

5 聚合物的热分析

聚合物热失重(TGA)和差示扫描量热(DSC)的测试结果如图 1、图 2 所示.

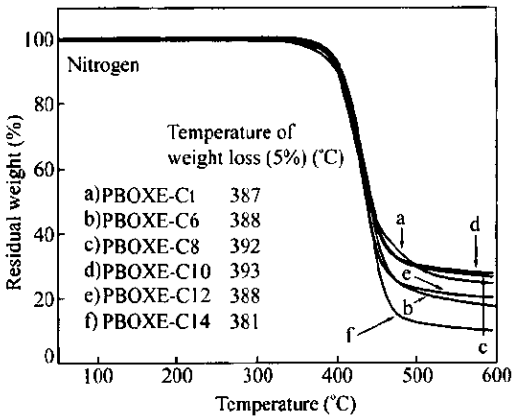


Fig. 1 TGA curves of polymers

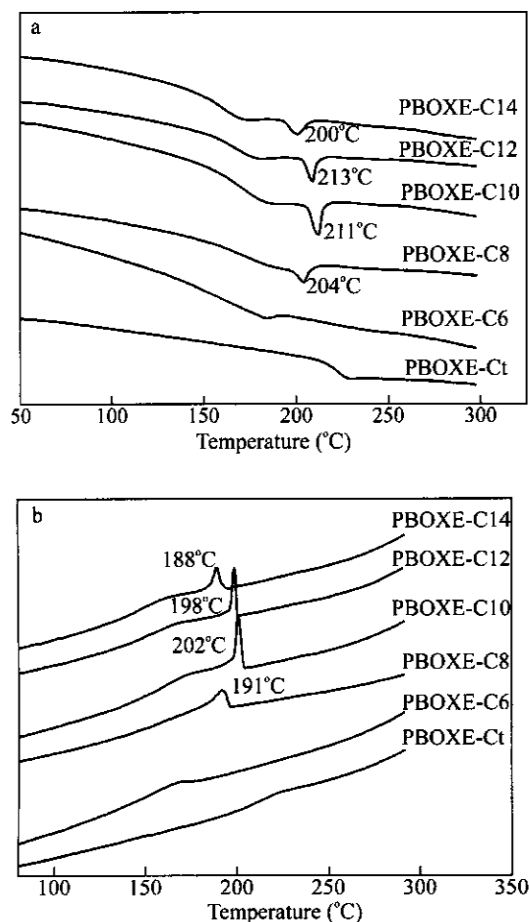


Fig. 2 The DSC curves of polymers during second heating scan (a) and first cooling scan (b) at rate of 10 K/min under N_2 atmosphere

如图所示聚合物的 5% 热分解温度均在 380℃ 以上,说明聚合物具有良好的热稳定性.随末端基柔性链的增长其热分解温度没有规律性的变化.由图 2 知,聚合物消除热历史后的第二次升温过程中,玻璃化转变温度会随着末端柔性链的增长而降低,呈现出规律性的变化.同时末端长度在 8 个碳以上时,聚合物在玻璃化转变之后又出现了小的吸热峰,说明聚合物在进入玻璃化转变之后,相态发生了变化.

6 液晶基元的化学结构和空间位阻对聚合物性质的影响

合成的 6 个样品聚合物在 T_g 以上都能形成

液晶相(图 3 是 PBOXE-C14 的偏光显微镜照片),并且与侧基的化学结构和空间位阻密切相关.同时研究发现其液晶性与现有的甲壳型聚合物液晶的一些特征有所不同.

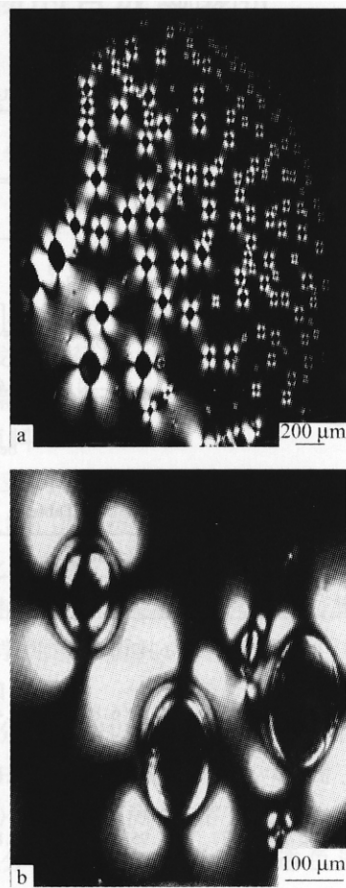


Fig. 3 Photomicrograph of PBOXE-C14 taken at 190°C

通过以上的研究证实,合成的一系列 2,5-二(5-烷基苯基-1,3,4-噁二唑) 乙烯基苯单体可以用过氧化苯甲酰(BPO)引发其进行自由基聚合得到含 1,3,4-噁二唑的甲壳型液晶聚合物.研究结果表明聚合物具有良好的热稳定性、良好的溶解性及成膜性能.研究这类新型甲壳型液晶聚合物的结构与性能的相关性,不仅可以加深人们对液晶聚合物材料结构本质的认识,同时也可以为该材料的分子设计提供理论指导.有关这类聚合物的结构与其液晶相态、构型和电致发光性能等相关性还在进一步研究之中.

REFERENCES

- 1 Zhou Q F, Li H M, Feng X D. *Macromolecules*, 1987, 20: 233 ~ 234
- 2 Kawamoto M, Mochizuki H, Ikeda T, Iino H, Hanna J. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9226 ~ 9230
- 3 Brown A R, Bradley D D C, Burroughes J H, Friend R H, Greenham N C, Burn P L, Holmes A B, Kraft A. *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2793 ~ 2798

- 4 Fan Xinghe(范星河), Dong Hongchen(董红晨), Chen Xiaofang(陈小芳), Wan Xinhua(宛新华), Zhou Qifeng(周其凤). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (4): 620 ~ 624

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOGEN-JACKETED LIQUID CRYSTALLINE POLYMER CONTAINING 1,3,4-OXADIAZOLE

CHAI Chunpeng, WANG Jing, FAN Xinghe, CHEN Xiaofang, ZHOU Qifeng

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education
College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract A series of monomers {2,5-bis[(5-alkyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole] styrene} (BOXE) were designed and synthesized. By radical polymerization initiated BPO with a novel series of mesogen-jacketed polymers containing 1,3,4-oxadiazole were prepared. Molecular weight and molecular weight distribution of polymers were measured by GPC. The glass transition temperature (T_g) and thermal stability of polymers were studied by DSC and TGA. The results indicate that these polymers have good thermal stability. These liquid crystal polymers have well defined structure, and possess special photo-electronic properties.

Key words 1,3,4-Oxadiazole, Mesogen-Jacketed liquid crystal polymer, Liquid crystal