

# 含有联苯和肉桂酸酯基团的侧链液晶共聚物的合成与表征\*

王华芹 和亚宁 连彦青 王晓工\*\*

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

**摘 要** 合成了两种含有联苯刚性基元的甲基丙烯酸酯单体  $M_1$  和  $M_2$ , 其中  $M_1$  为含有可光交联的肉桂酸酯端基的单体, 通过溶液自由基聚合, 得到一系列含不同比例  $M_1$  和  $M_2$  单体单元的聚丙烯酸酯类侧链液晶共聚物. 采用  $^1\text{H-NMR}$ 、 $\text{FT-IR}$  等方法对单体和聚合物的结构进行了详细表征. 用示差扫描量热法、偏光显微镜以及广角和小角 X-射线衍射对单体和聚合物的液晶性进行了研究. 结果表明, 末端为肉桂酸酯基团的单体  $M_1$  无液晶性, 其均聚物  $P_1$  有微弱的液晶性, 而端基为正丁基的单体  $M_2$  及其均聚物  $P_2$  则表现出近晶相液晶行为. 共聚物  $P_2 \sim P_3$  均为向列型液晶,  $P_6 \sim P_9$  则为近晶型液晶. 随在聚合物中  $M_2$  单体含量的增加, 共聚物的玻璃化转变温度、熔点及清亮点温度均呈现增加趋势.

**关键词** 液晶, 聚合物, 肉桂酸酯, 合成, 表征

自从 1981 年 Finkelmann 等报道侧链型液晶弹性体以来<sup>[1]</sup>, 同时具有聚合物交联网络特性和液晶取向有序性的液晶弹性体就成为材料科学领域的研究热点之一<sup>[2,3]</sup>. 经特殊设计合成的液晶弹性体可具有铁电性、压电性、光机械性质、记忆特性、非线性光学特性等优异性质, 使其在人工肌肉、传感器、微机器装置、各种智能器件及非线性光学器件等领域有着极诱人的应用前景<sup>[4-6]</sup>. 目前, 合成液晶弹性体时用以产生交联的方法主要包括在铂催化剂作用下的硅氢加成反应<sup>[1]</sup>, 带羟基的预聚物与二异氰酸酯的加成反应<sup>[7]</sup>, 紫外光照射含有引发剂及单、双(甲基)丙烯酸酯类单体的混合物经一步法制成液晶弹性体<sup>[8]</sup>等.

肉桂酸酯基团是一类具有典型<sup>[2+2]</sup>光环化加成反应特性的光敏基团. 通过紫外光照可使肉桂酸酯发生交联反应, 且可通过控制曝光量来控制交联度的大小. 目前, 已有少量关于将肉桂酸酯基团引入侧链液晶聚合物以期通过其交联反应制备液晶弹性体的报道<sup>[9,10]</sup>. 但有关肉桂酸酯基团的引入对液晶性能的影响尚缺乏系统研究的报道. 本文合成了两种以联苯为介晶基元的甲基丙烯酸酯类单体, 其中一种端基含有通过柔性间隔基团与介晶基元相连的肉桂酸酯基团, 另一种为典型的液晶性单体. 系统研究了其均聚物和共聚物的液晶相行为和液晶性能. 研究表明, 引入肉桂酸酯

端基会使单体和聚合物的取向有序性减弱; 通过与液晶性单体共聚可使共聚物表现出较好的液晶性. 有关研究有助于深入了解含肉桂酸酯基团液晶聚合物体系的结构性能关系, 合成的侧链液晶共聚物可用于液晶弹性体的光化学制备.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与原料

$^1\text{H-NMR}$  测试采用 JEOL JNM-ECA300 核磁共振波谱仪; 红外光谱分析采用 Nicolet 560-IR 傅立叶变换红外光谱仪; KBr 压片; 分子量测定采用凝胶渗透色谱仪, PLgel 5um MIXED-D 色谱柱, Wyatt Optilab rEX 折光计, 以线性聚苯乙烯标样标定分子量, THF 为洗脱液; 热分析采用 TA Instrument DSC 2910 示差扫描量热仪, 程序升降温速率为 5 K/min 或 10 K/min; 液晶相态观察采用配有 Nikon Coolpix 4500 型数码相机的德国 LEITZ 热台偏光显微镜; 用于 X-射线衍射的样品采用液氮淬冷方法制备, 采用 BRUKER D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪和 D/max-rB 型高功率多晶 X-射线衍射仪分别测定广角和小角 X-射线衍射.

实验所用原料 6-氯-1-己醇、4,4'-二羟基联苯、4-*N,N*-二甲氨基吡啶(DMAP)等均购自 Acros 公司, 其纯度分别为 95%, 97%, 99%. 1-溴丁烷购自 Alfa Aesar 公司, 纯度为 99%. 2-氯乙醇、肉桂

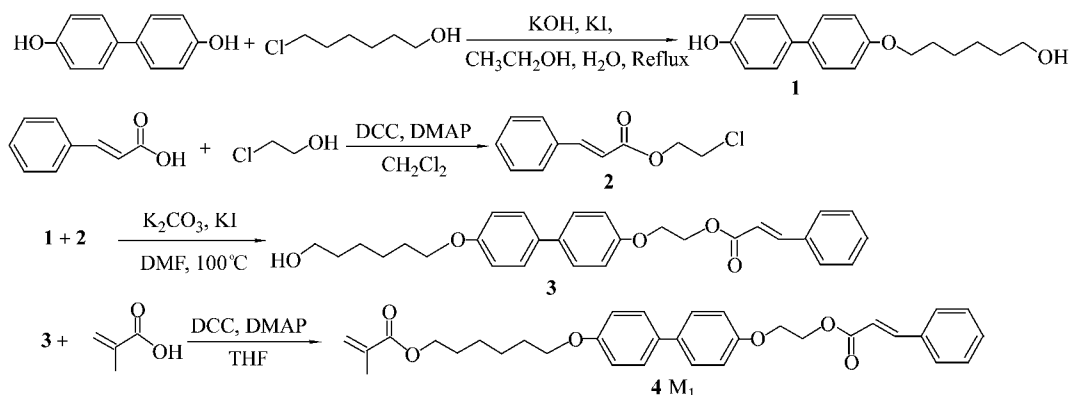
\* 2007-05-21 收稿, 2007-07-16 修稿; \*\* 通讯联系人, E-mail: wxg\_dce@mail.tsinghua.edu.cn

酸、*N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC)、 $\alpha$ -甲基丙烯酸等均为市售分析纯样品,使用前未作进一步提纯.偶氮二异丁腈(AIBN)使用前用乙醇重结晶.*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)采用加苯共沸再减压蒸馏的方法除水.用于聚合反应及分子量测定的四氢呋喃(THF)的处理是先加氯化亚铜回流 4 h,常压蒸馏,收集 65 ~ 66℃ 的馏分;再加氯化钙回

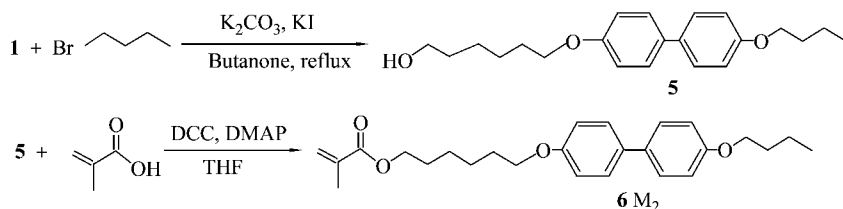
流 7 h,常压蒸馏,收集 65 ~ 66℃ 的馏分,最后加纳丝回流,以二苯甲酮为指示剂,待二苯甲酮变为紫色时将 THF 蒸出,得到除去过氧化物和水的 THF.

## 1.2 单体的合成

单体  $M_1$  和  $M_2$  的合成路线分别如示意图 1 和示意图 2 所示.



Scheme 1 The synthesis route of monomer 1



Scheme 2 The synthesis route of monomer 2

### 1.2.1 4-(6-羟己氧基)-4'-羟基联苯(1)的合成

在 500 mL 单口圆底烧瓶中加入 4,4'-二羟基联苯(11.184 g)、6-氯-1-己醇(13.800 g)、KI(1.495 g)、KOH(5.100 g)、水(36 mL)及无水乙醇(420 mL),加热回流,在磁力搅拌下反应 24 h.利用旋转蒸发除去溶剂.再加入 500 mL 去离子水,滴加适量盐酸后得到白色沉淀.通过抽滤,60℃ 常压干燥 24 h 得到粗样品.以丙酮重结晶 2 次,得到 7.08 g 白色固体状产品,产率 41.2%. mp 为 152.1℃(文献值为 152℃<sup>[11]</sup>). <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 7.37 ~ 7.50(m, 4H, Ph), 6.93 ~ 6.97(m, 2H, Ph), 6.80 ~ 6.83(m, 2H, Ph), 3.98(t,  $J = 4.11$  Hz, 2H, —Ph—O—CH<sub>2</sub>—), 3.39(t,  $J = 7.08$  Hz, 2H, —CH<sub>2</sub>—OH), 1.70 ~ 1.74(m, 2H, —Ph—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—), 1.31 ~ 1.45(m, 6H, —(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>—CH<sub>2</sub>—OH). IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3369(—CH<sub>2</sub>—OH), 3132(—Ph—OH), 2937, 2860, 1475(CH<sub>2</sub>), 1608, 1502,

1458(苯环骨架振动).

1.2.2 肉桂酸-2-氯乙酯(2)的合成 在 500 mL 锥形瓶中依次加入肉桂酸(22.224 g)、2-氯乙醇(12.127 g)、DMAP(0.957 g)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(300 mL),在冰水浴中磁力搅拌 10 min,再往其中加入 DCC(34.154 g),搅拌 10 min 后撤除冰水浴,室温反应 3 h.通过抽滤,滤液旋蒸,色谱柱分离(淋洗液为乙酸乙酯/石油醚(V/V) = 1/8),得灰白色固体 26.82 g,收率 84.9%. mp 为 35.6℃. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.73(d,  $J = 16.14$  Hz, 1H, —CH = CH—Ph), 7.52 ~ 7.56(m, 2H, Ph), 7.37 ~ 7.39(m, 3H, Ph), 6.47(d,  $J = 15.81$  Hz, 1H, —CH = CH—Ph), 4.46(t,  $J = 5.82$  Hz, 2H, —O—CH<sub>2</sub>—), 3.75(t,  $J = 5.82$  Hz, 2H, —CH<sub>2</sub>—Cl). IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 2960, 2886(CH<sub>2</sub>), 1716(C = O), 1637(Ph—CH = CH—), 1578, 1497(苯环骨架振动).

1.2.3 4-(2-肉桂酰基氧化乙氧基)-4'-(6-羟己氧

**基联苯(3)的合成** 在 500 mL 单口圆底烧瓶中加入 4-(6-羟己氧基)-4'-羟基联苯(6.562 g)、肉桂酸 2-氯乙酯(6.252 g)、KI(1.162 g)、 $K_2CO_3$ (9.507 g)及精制过的 DMF(250 mL),加热至 100℃,在磁力搅拌下反应 48 h.反应体系冷却后滴加到大量去离子水中沉淀,抽滤,真空干燥 24 h.色谱柱分离(淋洗液为乙酸乙酯/石油醚(V/V)=1/2),得浅黄色固体 6.78 g,产率 64.0%. mp 为 100.3℃.  $^1H-NMR$ ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ):7.72(d,  $J = 16.1$  Hz, 1H,  $-CH = \underline{CH}-Ph$ ), 7.51 ~ 7.38(m, 9H,  $-Ph-Ph-$ ,  $-CH = CH-Ph$ ), 6.93 ~ 7.01(m, 4H,  $-Ph-Ph-$ ), 6.49(d;  $J = 16.1$  Hz, 1H,  $-CH = \underline{CH}-Ph$ ), 4.58(t,  $J = 4.47$  Hz, 2H,  $(C = O)-O-C \underline{H}_2-$ ), 4.28(t,  $J = 4.80$  Hz, 2H,  $(C = O)-O-CH_2-CH_2-$ ), 3.99(t,  $J = 6.18$  Hz, 2H,  $-Ph-O-C \underline{H}_2-$ ), 3.67(t,  $J = 6.18$  Hz, 2H,  $-C \underline{H}_2-OH$ ), 1.78 ~ 1.82(m, 2H,  $-Ph-O-CH_2-CH_2-$ ), 1.41 ~ 1.63(m, 6H,  $-(CH_2)_3-CH_2-OH$ ). IR( $cm^{-1}$ ):3289(OH), 1705( $C = O$ ), 1637( $Ph-CH = \underline{CH}-$ ), 1606, 1500(苯环骨架振动).

**1.2.4 单体  $M_1$ (4)的合成** 与化合物(2)的合成方法类似.通过色谱柱分离(淋洗液为乙酸乙酯/石油醚(V/V)=1/8)得到产品.产率 50.4%.  $M_1$  的氢核磁共振谱图见图 1. IR( $cm^{-1}$ ):1713( $C = O$ ), 1637( $Ph-CH = \underline{CH}-$ ,  $CH_2 = C$ ), 1608, 1500(苯环骨架振动).

**1.2.5 4-(6-羟己氧基)-4'-丁氧基联苯(5)的合成** 在 500 mL 单口圆底烧瓶中加入 4-(6-羟己氧基)-4'-羟基联苯(4.907 g)、1-溴丁烷(9.380 g)、KI(0.562 g)、 $K_2CO_3$ (4.704 g)、2-丁酮(300 mL),回流搅拌反应 24 h.通过旋转蒸发除去溶剂,用去离子水洗涤 2~3 次,抽滤,50℃常压干燥 12 h.通过色谱柱分离(淋洗液为乙酸乙酯/石油醚(V/V)=2/3),得黄色固体 5.686 g,产率 97.1%. mp 为 148.7℃.  $^1H-NMR$ ( $DMSO-d_6$ ,  $\delta$ ):7.48 ~ 7.50(m, 4H, Ph), 6.93 ~ 6.96(m, 4H, Ph), 3.94 ~ 3.98(m, 4H,  $-CH_2-O-Ph-Ph-O-CH_2-$ ), 3.33 ~ 3.37(m, 2H,  $-CH_2-OH$ ), 1.67 ~ 1.71(m, 4H,  $-CH_2-CH_2-O-Ph-Ph-O-CH_2-CH_2-$ ), 1.31 ~ 1.48(m, 8H,  $-(CH_2)_3-CH_2-CH_2-O-Ph-Ph-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ ), 0.92(t,  $J = 7.20$  Hz, 3H,

$-CH_2-C \underline{H}_3$ ). IR( $cm^{-1}$ ):3302(OH), 1606, 1500(苯环骨架振动).

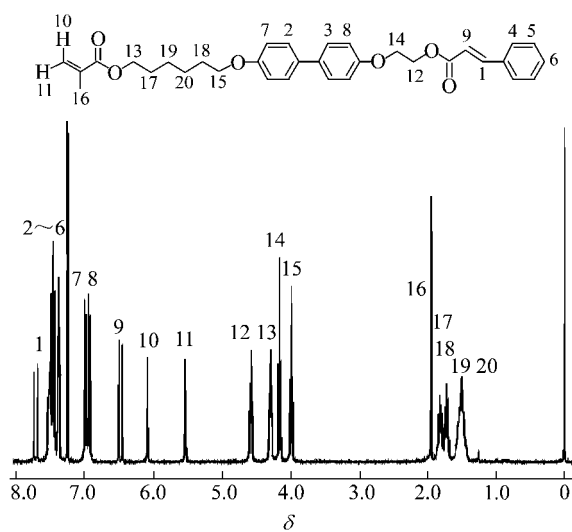


Fig. 1  $^1H-NMR$  spectrum of  $M_1$   
Solvent:  $CDCl_3$

**1.2.6 单体  $M_2$ (6)的合成** 与化合物(2)的合成方法类似.通过色谱柱分离(淋洗液为乙酸乙酯/石油醚(V/V)=1/12)得到产品,产率 41.0%.  $M_2$  的氢核磁共振谱图见图 2. IR( $cm^{-1}$ ):1720( $C = O$ ), 1637( $CH_2 = C$ ), 1606, 1500(苯环骨架振动).

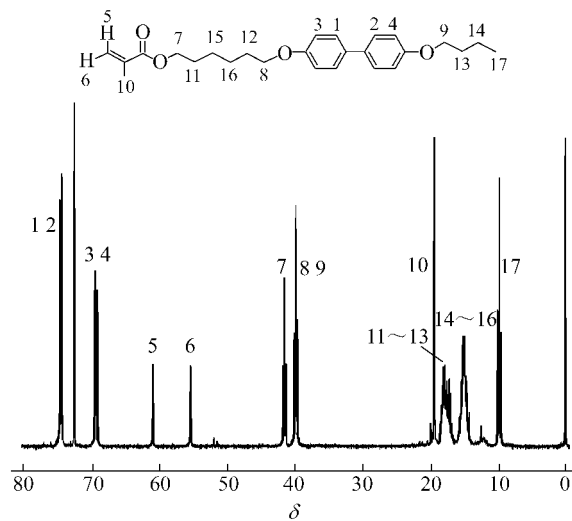


Fig. 2  $^1H-NMR$  spectrum of  $M_2$   
Solvent:  $CDCl_3$

### 1.3 聚合物的合成

在反应器中按一定比例(详见“结果与讨论”部分表 1)加入  $M_1$  和  $M_2$  中的一种或两种单体、引发剂 AIBN 和精制过的 THF,通氮气约 45 min,然后在 57℃反应进行溶液自由基聚合.其中引发剂

的投料量为单体的 2 mol%, 溶液浓度为 0.06 ~ 0.08 g/mL. 反应 48 h 后, 将反应液滴加到无水乙醚中沉淀, 抽滤得白色固体. 再以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解, 滴加到无水乙醚中沉淀, 用无水乙醚抽提 12 h, 真空干燥 24 h, 得白色固体.

## 2 结果与讨论

本文合成了两种以联苯为介晶单元的甲基丙烯酸酯单体  $M_1$  和  $M_2$  (示意图 1, 2). 其中,  $M_1$  的端基为肉桂酸酯基团;  $M_2$  的端基为正丁基, 可表现出典型的液晶相行为. 由于  $M_1$  和  $M_2$  结构上的差异, 可通过这两种单体的共聚来调控聚合物的液晶性和光交联能力. 在  $M_1$  单体的合成中, 采用

了新的合成路线并以  $\text{S}_{\text{N}}2$  亲核取代反应和 DCC 酯化反应使单体合成产率明显高于文献报道<sup>[11]</sup>.

图 1 和图 2 分别给出了这两种单体的氢核磁共振谱图, 有关峰的指认如图所示, 其中各峰的化学位移和积分面积均与结构式相符. 通过上述两种单体的共聚反应得到一系列带有肉桂酸酯基团的液晶聚合物. 表 1 给出了合成聚合物所用单体  $M_2$  的投料摩尔百分比. 在研究中,  $M_2$  残基在聚合物中的实际摩尔百分含量由  $^1\text{H-NMR}$  测定所得. 聚合物的分子量和分子量分布通过 GPC 测定. 聚合物的液晶相态和转变温度等由 DSC、热台偏光显微镜和 X-射线衍射 3 种方法测定. 下面将分别加以讨论.

Table 1 Molecular weight and thermal properties for all polymers

Name of polymer	Proportion of $M_2$		$M_w/M_n^b$	$M_w^b \times 10^{-4} (\text{g/mol})$	Phase transition temperature(°C)
	In feed	In polymer <sup>a</sup>			
P <sub>1</sub>	0%	0%	2.8	2.45	G 47 N not sure I <sup>d</sup>
P <sub>2</sub>	10%	12%	2.7	3.43	not sure <sup>d</sup>
P <sub>3</sub>	15%	17%	3.0	4.35	G52 N 78 I
P <sub>4</sub>	30%	45%	3.6	7.23	G 56.7 N 83.5 I
P <sub>5</sub>	50%	62%	2.1	2.04	K 94.4 N 103.8 I
P <sub>6</sub>	70%	84%	4.9	14.02	K 96.7 S 123.4 I
P <sub>7</sub>	80%	89%	3.2	2.47	K 103.6 S 127.7 I
P <sub>8</sub>	90%	93%	1.9	2.81	K 109.7 S 115.9 S 138.1 I
P <sub>9</sub>	100%	100%	1.4	0.42	K 122.7 S 126.6 I

<sup>a</sup> Molar ratio, determined by  $^1\text{H-NMR}$ ; <sup>b</sup> Determined by gel permeation chromatography, polystyrene standards, THF as eluent; <sup>c</sup> Determined by second heating of differential scanning calorimetry (5 K/min), polarized optical microscopy and X-ray diffraction; G: glass transition, K: crystal, N: nematic, S: smectic, I: isotropic; <sup>d</sup> The phase transition temperature can not be exactly determined.

### 2.1 聚合物的结构分析

用  $^1\text{H-NMR}$  表征了表 1 所列所有聚合物的结构. 在图 3 给出 P<sub>4</sub> 的氢核磁共振谱图的指认加以说明.  $^1\text{H-NMR}$  研究表明, 随  $M_2$  投料百分含量增加, 聚合物中  $M_2$  的实际含量逐渐增加, 主要体现在 (1)  $\delta = 6.46$  及  $7.69$  两处峰越来越弱, 其对应于  $M_1$  中肉桂酸酯基团中与苯环共轭的碳碳双键上的两个烯氢 (2)  $\delta = 4.55$  和  $4.17$  (对应图 3 分子结构式中氢原子 14 ~ 17) 两处峰越来越弱, 而  $\delta = 3.93$  处 (对应图 3 分子结构式中氢原子 18 ~ 20) 峰越来越强 (3)  $\delta = 6.87$  (对应  $M_1$  和  $M_2$  联苯上其邻位被氧取代的 8 个氢) 与  $\delta = 7.38$  (对应肉桂酸酯基团中苯环上的 5 个氢及  $M_1$  和  $M_2$  联苯上其间位被氧取代的 8 个氢) 两峰面积之比越来越大. 根据上述两峰面积之比可计算出共聚物中  $M_2$  的实际含量, 其结果见表 1. 由表 1 可知,  $M_2$  在

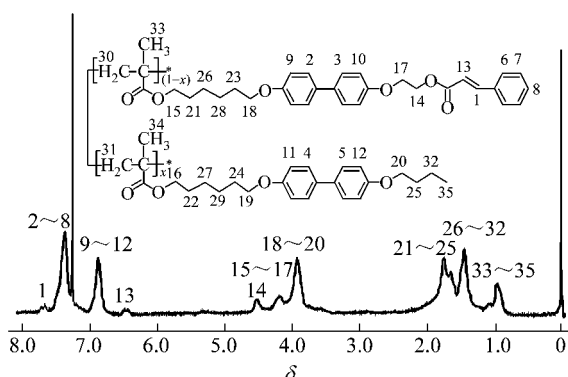


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of P<sub>4</sub>

共聚物中的实际含量均大于其聚合反应投料百分含量, 表明  $M_2$  的聚合反应活性大于  $M_1$  的聚合反应活性. 这是由于端基所造成的聚合反应活性差别所致.

本研究还采用 FT-IR 表征了上述聚合物的结

构 其中  $P_4$  的红外光谱图见图 4. 将所有聚合物的红外光谱图进行比较, 发现随着  $M_2$  的投料百分含量增加, 对应  $M_1$  中肉桂酸酯基团中与苯环共轭的碳碳双键伸缩振动的  $1635\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度逐渐减弱, 且分别对应于甲基和亚甲基碳氢伸缩振动的  $2870\text{ cm}^{-1}$  和  $2937\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度逐渐增加, 故可判断聚合物中  $M_2$  的含量在逐渐增加.

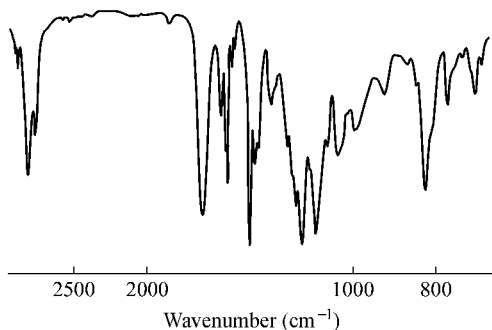


Fig. 4 FT-IR spectrum of  $P_4$

## 2.2 单体和聚合物液晶行为的表征

2.2.1 单体的相变行为分析  $M_1$  的 DSC 升温曲线上仅有一个很强的吸热峰. 经偏光显微镜观察,  $M_1$  在升降温过程中, 在正交偏振观察下视野一直为暗场, 故无液晶性. 其  $72.5^\circ\text{C}$  相变峰为结晶熔融峰.  $M_2$  的 DSC 二次升温曲线如图 5 所示, 于  $85.3^\circ\text{C}$ ,  $90.5^\circ\text{C}$  及  $112.9^\circ\text{C}$  处出现共 3 个吸热峰. 在偏光显微镜下观察,  $M_2$  在加热过程中于  $85^\circ\text{C}$  时开始出现强烈的光学各向异性,  $90^\circ\text{C}$  时发生大面积液体流动, 同时表现出光学各向异性. 在  $89 \sim 85^\circ\text{C}$  之间快速和慢速降温过程中分别出现如图 (a) 和图 (b) 所示织构. 上述织构类似于近晶型液晶的典型织构<sup>[12]</sup>. 上述观察过程可多次重复. 将  $M_2$  样品于  $88^\circ\text{C}$  (记为  $M_2(a)$ ) 和  $100^\circ\text{C}$  (记为

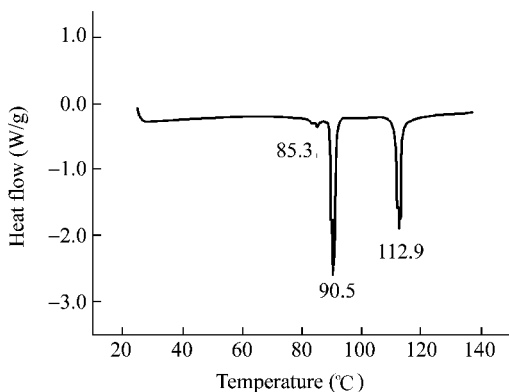


Fig. 5 The DSC thermograms of  $M_2$  at a rate of  $5\text{ K/min}$  on the second heating

$M_2(b)$ ) 分别淬冷进行 X-射线衍射分析, 发现二者在  $2\theta = 19^\circ, 21^\circ, 23^\circ$  处均有 3 个较强且尖锐的衍射峰, 在  $2\theta = 7^\circ, 10^\circ, 11^\circ$  处也有较强的衍射峰 (见图 7).  $M_2(a)$  在  $2\theta = 3.4^\circ$  有很强的衍射单峰 (未用图表示出来), 表明  $M_2(a)$  是层间有序的近晶型液晶. 与  $M_2(a)$  相比,  $M_2(b)$  在小角区的衍射峰较弱, 表明由  $88^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$ , 层间的有序性在降低. 综合上述研究结果,  $M_2$  为一种存在较高有序性的近晶型液晶, 其具体液晶相类型尚需进一步研究.

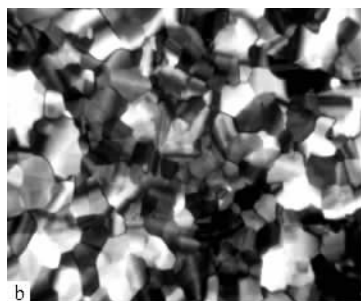
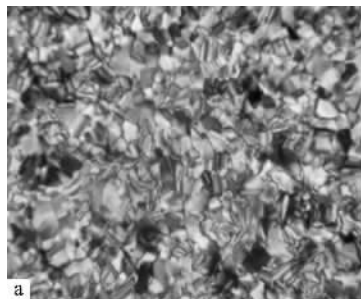


Fig. 6 Optical polarizing micrographs of  $M_2$ , under crossed polarizers  
a) Second heating of  $M_2$ ,  $87^\circ\text{C}$ ,  $320\times$ ; b)  $M_2$ , cooling from  $90^\circ\text{C}$ ,  $86^\circ\text{C}$ ,  $320\times$

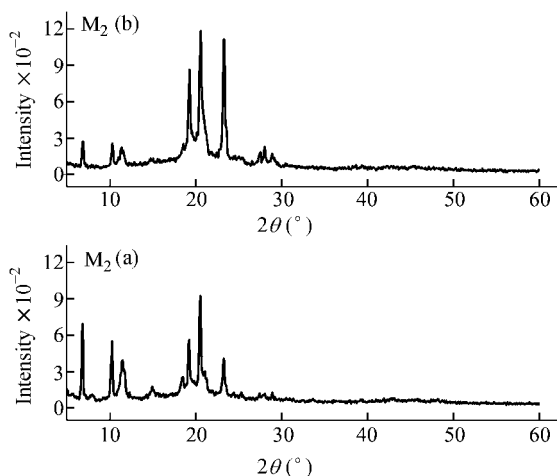


Fig. 7 WXR D patterns of  $M_2$  samples quenched at different temperatures  
 $M_2(a)$   $88^\circ\text{C}$ ;  $M_2(b)$   $100^\circ\text{C}$

尽管  $M_1$  与  $M_2$  都含有联苯基元,但二者形成液晶相的能力却差异很大,这主要是由二者的端基不同引起的, $M_2$  末端为正丁基,它有效增加了分子的长径比,且易极化,有利于形成液晶相。 $M_1$  的末端为肉桂酸酯基团,体积较大,且柔性间隔基团的引入使肉桂酸酯基团上苯环的活动性增加进而使得整个分子非线性增加,不易极化,形成液晶相的能力降低。

2.2.2 聚合物液晶行为的表征 单体  $M_1$  的均聚物  $P_1$  的 DSC 图上只有一个不太明显的阶跃,对应  $T_g = 47^\circ\text{C}$ 。 $M_2$  的均聚物  $P_9$  的液晶相温度范围较窄(见表 1),仅  $3.9^\circ\text{C}$ 。共聚物  $P_2$  和  $P_3$  的 DSC 相转变温度都很不明显,借助偏光显微镜观察也无法确定  $P_2$  的相变温度。 $P_4 \sim P_7$  的 DSC 二次升温

曲线上均有两个吸热峰,且低温区吸热峰的焓变均小于高温区吸热峰的焓变。 $P_8$  的 DSC 一次降温和二次升温曲线上均出现 3 个相转变峰,其焓变值由低温区向高温区逐渐增加。由 DSC 数据(表 1)可知,随共聚物中  $M_2$  含量的增加,共聚物的  $T_g$ 、 $T_m$  及清亮点温度均在逐步增加。除  $P_5$  外,其他共聚物的液晶相温度范围皆为  $23^\circ\text{C}$  以上,比  $P_9$  的液晶相温度范围宽很多。

对所有样品在偏光显微镜下进行了多次观察,所得相转变温度均与 DSC 结果吻合,见表 1。

文献报道  $P_1$  具有液晶性( $G 47^\circ\text{C} N 75^\circ\text{C} I$ )<sup>[11]</sup>,但本实验中  $P_1$  经偏光显微镜观察仅有微弱的光学各向异性,并在较宽温度范围内表现出与  $P_2$  类似的织构(图 8a),其清亮点温度不易确定。

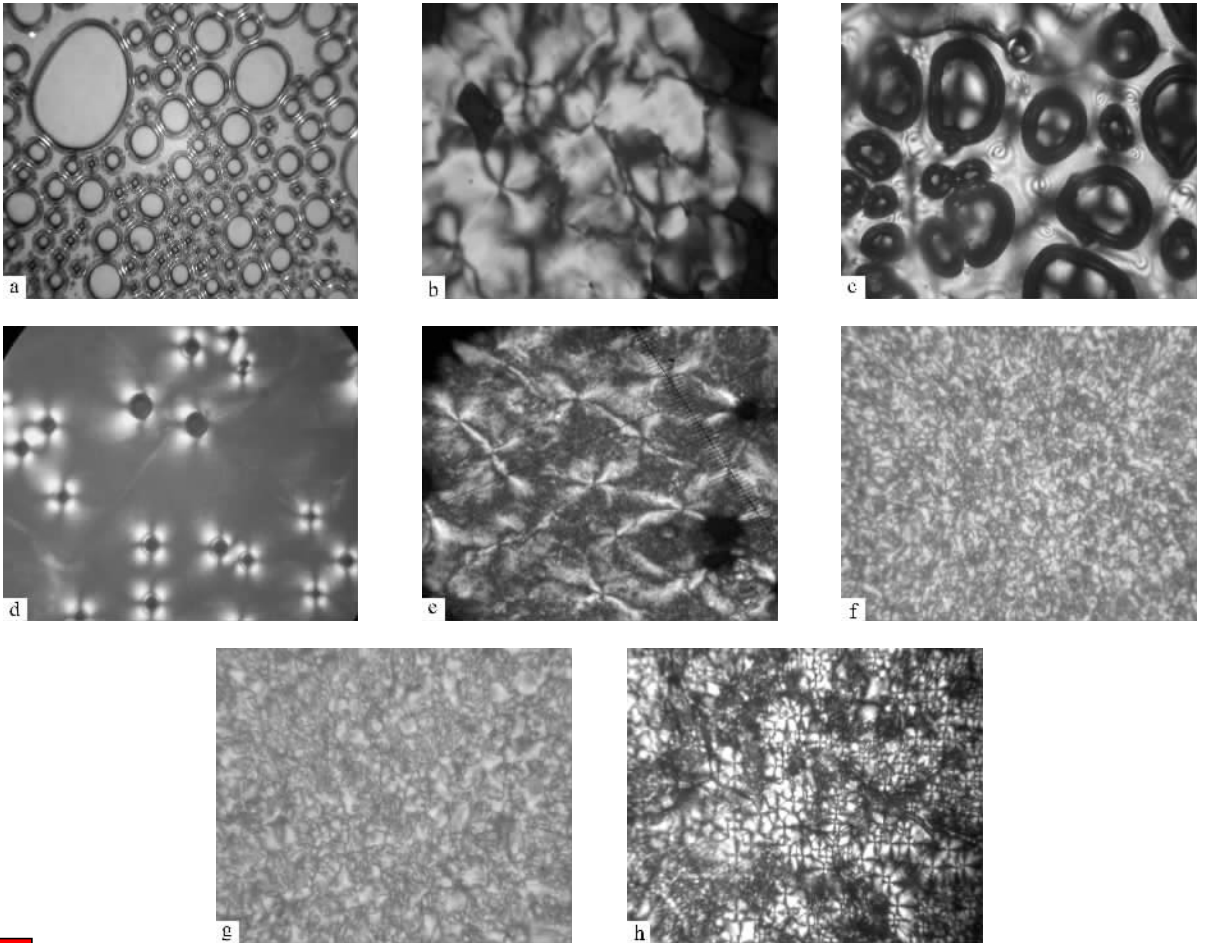


图 8 聚合物的偏光显微镜图,在交叉偏振器下

a)  $P_2$  二次加热,  $90^\circ\text{C}$ ,  $160\times$ ; b)  $P_4$  冷却,从各向同性相,  $74^\circ\text{C}$ ,  $160\times$ ; c)  $P_4$  冷却,从各向同性相,  $68^\circ\text{C}$ ,  $160\times$ ; d)  $P_5$  冷却,从各向同性相,  $93^\circ\text{C}$ ,  $160\times$ ; e)  $P_6$  第一次加热,  $115^\circ\text{C}$ ,  $160\times$ ; f)  $P_7$  第三次加热,  $110^\circ\text{C}$ ,  $500\times$ ; g)  $P_8$  第二次加热,  $118^\circ\text{C}$ ,  $500\times$ ; h)  $P_9$  第二次加热,  $125^\circ\text{C}$ ,  $320\times$

$P_2$  在由各向同性态降温过程中出现了球粒织构。球粒织构为向列型液晶的典型织构<sup>[13]</sup>,故

$P_2$  为向列型液晶。 $P_3$  具有向列型液晶典型的纹影织构。 $P_4$  的两个样品在由各向同性相冷却过程中

分别出现如图 8 (b) 和图 8 (c) 所示的四黑刷纹影织构和彩色螺旋状纹影织构.  $P_5$  具有类似图 8 (c) 和图 8 (d) 所示纹影织构.  $P_6$  在首次升温至  $115^\circ\text{C}$  时出现图 8 (e) 所示焦锥织构, 在降温过程中形成四黑刷纹影织构, 推断  $P_6$  为近晶型液晶.  $P_7$  具有四黑刷纹影织构及图 8 (f) 所示的 grainy 织构. 图 8 (g) 是将  $P_8$  样品二次升温后稳定在  $118^\circ\text{C}$  持续

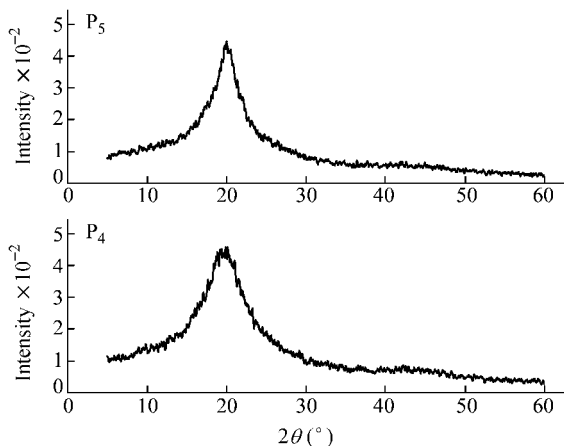
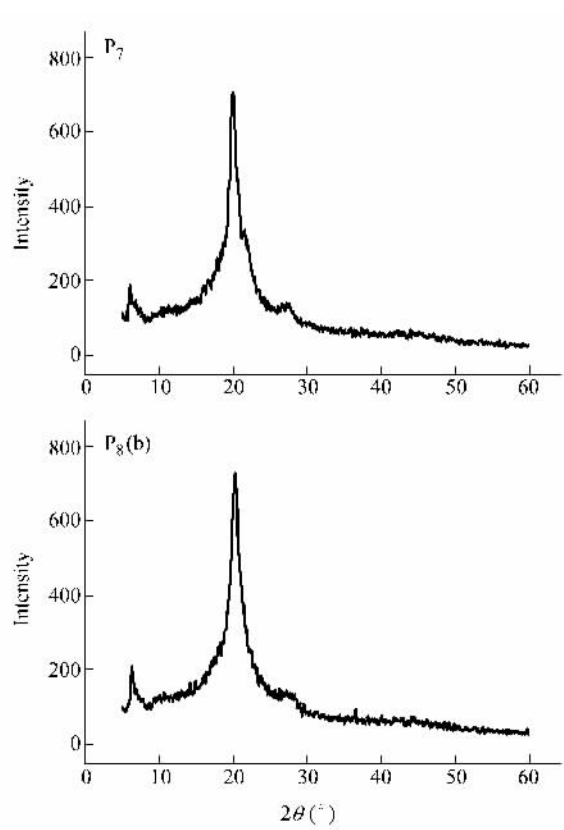


Fig. 9 WXR D patterns of quenched samples of  $P_4$  ( $78^\circ\text{C}$ ), and  $P_5$  ( $90^\circ\text{C}$ )



30 min 后所得织构,  $P_8$  在  $116^\circ\text{C}$  前后织构无明显变化. 图 8 (h) 是  $P_9$  在  $125^\circ\text{C}$  稳定 10 min 后的焦锥织构, 此外还观察到  $P_9$  具有四黑刷纹影织构, 故推断  $P_9$  为近晶型液晶. 上述研究表明, 随共聚物中两种单体的比例不同, 共聚物可发生液晶相类型的转变.

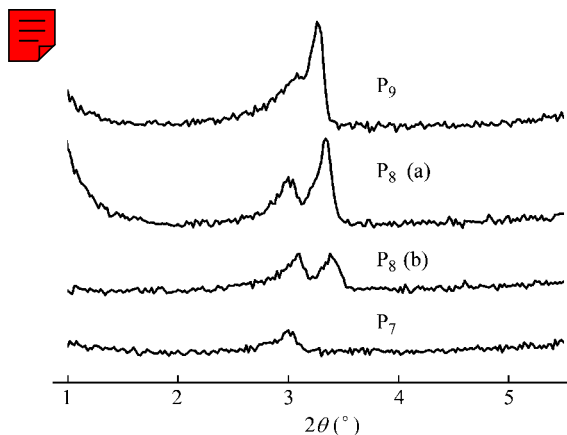


Fig. 10 SXRD patterns of quenched samples of  $P_7$  ( $119^\circ\text{C}$ ),  $P_8$  (a) ( $112^\circ\text{C}$ ),  $P_8$  (b) ( $123^\circ\text{C}$ ) and  $P_9$  ( $124^\circ\text{C}$ )

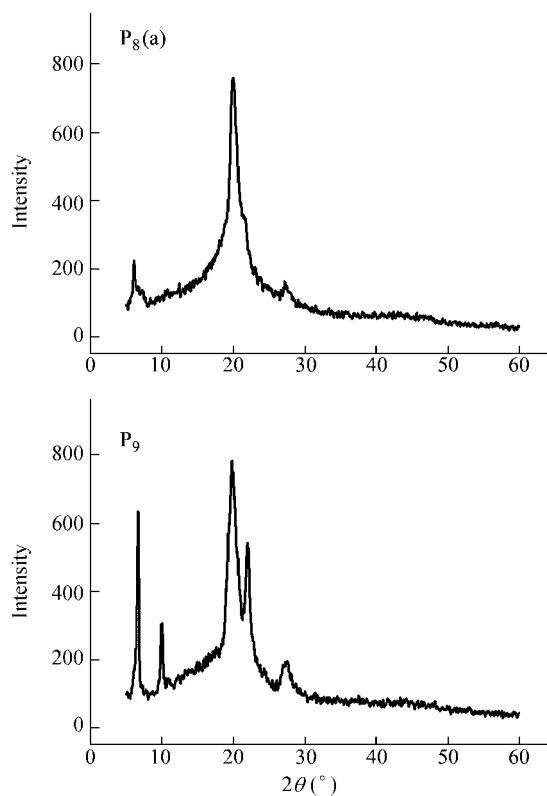


Fig. 11 WXR D patterns of quenched samples of  $P_7$  ( $119^\circ\text{C}$ ),  $P_8$  (a) ( $112^\circ\text{C}$ ),  $P_8$  (b) ( $123^\circ\text{C}$ ) and  $P_9$  ( $124^\circ\text{C}$ )

X 射线衍射分析进一步证实了偏光显微镜观察的结论. 图 9 为  $P_4$  和  $P_5$  的广角 X-射线衍射图. 二者均仅在  $2\theta = 20^\circ$  处有弥散的衍射峰, 为向列型液晶. 图 10 和图 11 分别为  $P_7$ 、 $P_8$  的两个样品及  $P_9$  的小角和广角 X-射线衍射图. 这 4 个样品在  $2\theta = 20^\circ$  左右的衍射峰分布均比  $P_4$  和  $P_5$  在  $2\theta = 20^\circ$  处的衍射峰分布要窄许多, 表明其分子横向间距的分布相对较窄.  $P_7$  在  $2\theta = 3.0^\circ$  处有一衍射峰, 表明分子层与层之间有一定有序性.  $P_8$  (a) 和  $P_8$  (b) 在  $2\theta = 3.1^\circ$  和  $3.3^\circ$  处均有较强衍射峰, 表明二者均为近晶相液晶.  $P_9$  在  $2\theta = 6^\circ$  处有窄分布的强衍射峰并且在  $2\theta = 3.1^\circ$  和  $3.3^\circ$  处也有极强衍射峰, 表明  $P_9$  具有较高的分子层间排列规整度, 同样可说明  $P_9$  为近晶型液晶聚合物.

综上所述, 本文采用新的合成路线并通过  $S_{N2}$

亲核取代反应和 DCC 酯化反应等合成了含联苯介晶基元且末端为肉桂酸酯基团的甲基丙烯酸酯单体  $M_1$ , 使单体合成产率明显高于文献报道. 以类似路线和方法合成了单体  $M_2$ . 通过上述单体共聚得到了一系列鲜见文献报道的液晶共聚物. 研究表明, 单体  $M_1$  无液晶性,  $M_2$  为近晶型液晶单体. 将  $M_1$  和  $M_2$  经溶液自由基聚合得到系列液晶共聚物  $P_1 \sim P_9$ . 其中  $M_1$  的均聚物  $P_1$  具有较弱的液晶性,  $M_1$  与  $M_2$  的共聚物  $P_2 \sim P_5$  均为向列型液晶, 共聚物  $P_6 \sim P_8$  以及  $M_2$  的均聚物  $P_9$  均为近晶型液晶. 随在共聚物中  $M_2$  的含量增加, 共聚物的玻璃化转变温度、熔点及清亮点温度均呈现增加趋势. 上述研究对有助于深入了解含肉桂酸酯基团液晶共聚物体系的结构性能关系.

## REFERENCES

- 1 Finkelmann H, Kock H J, Rehage G. Makromol Chem Rapid Commun, 1981, 2: 317 ~ 322
- 2 Terentjev E M, Warner M. Prog Polym Sci, 1996, 21: 853 ~ 891
- 3 Zhang Baoyan(张宝砚), Hu Jianshe(胡建设), Yao Danshu(姚丹姝), Xia Yar(夏炎), Zhang Lifeng(张丽凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003(6): 799 ~ 802
- 4 Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. Nature, 2003, 425(6954): 145
- 5 Jiang H Y, Kelch S, Lendlein A. Adv Mater, 2006, 18: 1471 ~ 1475
- 6 Rousseau I A, Mather P T. J Am Chem Soc, 2003, 125: 15300 ~ 15301
- 7 Wong G C L, de Jeu W H, Shao H, Liang K S, Zentel R. Nature, 1997, 389: 576 ~ 579
- 8 Li M H, Keller P, Li B, Wang X G, Brunet M. Adv Mater, 2003, 15(7-8): 569 ~ 572
- 9 Keller P. Chem Mater, 1990, 2: 4 ~ 6
- 10 Chien L, Leonorina G C. Macromolecules, 1994, 27: 3721 ~ 3726
- 11 Kawatsuki N, Takatsuka H, Yamamoto T, Sengen O. Macromol Rapid Commun, 1996, 17: 703 ~ 712
- 12 Demus D, Richter L. Textures of Liquid Crystals. Weinheim, New York: Verlag Chemie, 1978. 111, 177
- 13 Demus D, Goodby J, Gray G W, Spiess H W. Handbook of Liquid Crystals. Vol 3, High Molecular Weight Liquid Crystals. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH, 1998. 106, 110

## METHACRYLATE-BASED SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTAL COPOLYMERS CONTAINING BIPHENYL MESOGENS AND CINNAMATE GROUPS

WANG Huaqin , HE Yanning , LIAN Yanqing , WANG Xiaogong

( Institute of Polymer Research , Department of Chemical Engineering ,  
School of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 )

**Abstract** Liquid crystal ( LC ) polymers have been extensively investigated for their unique properties and many potential applications. Introducing cinnamate functional groups into the polymers can combine the mesogenic properties of LC polymers with the photo-crosslinking ability of the photosensitive groups. In this work , a methacrylate-based monomer (  $M_1$  ) functionalized with mesogenic biphenyl and cinnamate groups was synthesized via nucleophilic substitution and DCC esterification reactions following a newly designed synthetic route. The overall yield was much higher than that reported before. Another methacrylate monomer (  $M_2$  ) functionalized with mesogenic biphenyl and *n*-butyl end group was also synthesized in the same way. The homopolymers of the two monomers and a series of new liquid crystalline copolymers have been synthesized by solution radical polymerization with different feed ratios of the two monomers. The structures of the monomers and the polymers were characterized by  $^1\text{H-NMR}$  and FT-IR.  $^1\text{H-NMR}$  results revealed that the contents of  $M_2$  in all of the copolymers were higher than the corresponding feed ratios , which indicated that  $M_2$  was more reactive than  $M_1$  . The liquid crystalline ( LC ) phase behavior was investigated by differential scanning calorimetry ( DSC ) , polarized optical microscopy ( POM ) and wide angle and small angle X-ray diffraction ( WAXD and SAXD ). The monomer with cinnamate group as its end (  $M_1$  ) exhibited no LC behavior while the monomer with *n*-butyl as end group (  $M_2$  ) showed smectic LC behavior. The homopolymer of  $M_1$  (  $P_1$  ) and the homopolymer of  $M_2$  (  $P_9$  ) showed weak anisotropy and thermotropic smectic LC phase , respectively. The copolymers (  $P_2 \sim P_8$  with increasing ratio of  $M_2$  to  $M_1$  ) all showed thermotropic LC behavior. The copolymers  $P_2 \sim P_5$  exhibited characteristic features of nematic LC phases and  $P_6 \sim P_9$  showed smectic phase behavior. With the increase of the content of  $M_2$  in the copolymers , the glass transition temperature , the melting point and the clearing point increased. As the cinnamate functional groups in the LC polymer can be crosslinked through photo-induced [ 2 + 2 ] cycloaddition reaction , the polymer can be used to prepare LC elastomers.

**Keywords** Liquid Crystal , Polymer , Cinnamate , Synthesis , Characterization