

· 研究简报 ·

聚甲基丙烯酸4[(4'-烷氧酰基-1'-硫酰基苯)-1-羟乙氧基苯基]酯的合成*

张维邦 蒋 鹍 许家瑞 曾汉民

(中山大学材料科学研究所 广州 510275)

关键词 侧链液晶高分子, 含硫液晶单元液晶的合成

侧链高分子液晶是高分子学科中非常活跃的研究领域^[1], 其特点是在热、光、电和磁等物理作用下, 会发生分子运动, 从而显示其功能, 具有广阔的潜在应用前景。根据文献报道, 含硫基的酯类低分子液晶具有很高的介电各向异性值, 并具有良好的物理性能^[2]。本文设计合成了一类液晶单元含硫的甲基丙烯酸酯类化合物及其聚合物。对它们的结构进行了鉴定, 并用偏光显微镜进行了观察, 证明这类聚合物具有液晶性。

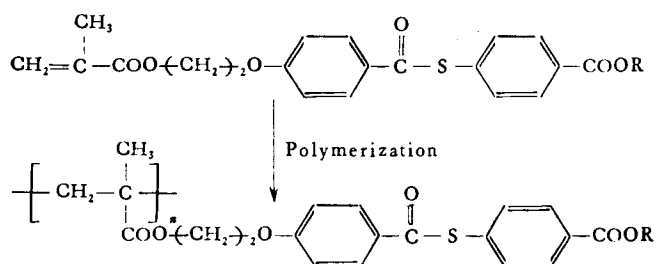
1 中间体的合成

ω -溴代醇-1的合成按文献[3]方法合成。4-(ω -羟乙氧基)苯甲酸的合成参考文献[5,6]方法合成。甲基丙烯酸4-(ω -羟乙氧基)苯甲酸酯的合成参考文献[4,5]方法合成。对氨基苯甲酸的合成参考文献[6]合成。产物为白色针状结晶, 熔点 179.0—181.0℃ (文献值 187.0—187.5℃)。产率 77%。对巯基苯甲酸的合成参考文献[7]合成。产物为黄色粉末, 熔点 215℃ (文献为 219℃), 产率 65%。对巯基苯甲酸酯的合成参考文献[9]合成。甲酯为白色棒状结晶, 熔点 47.5—49.5℃, 乙酯为黄色液体; 丙酯为黄色粉末, 熔点 38.5—40℃。

2 单体的合成

单体甲基丙烯酸4-(ω -羟乙氧基)苯甲酸与对巯基苯甲酸酯反应而得。参照文献[10], 采用 DCC 法进行合成, 操作简单, 条件温和, 后处理方便。该系列单体的代号与命名见表1。简称为 MA2SR。有关数据列于表2中。

其结构式如下:



* 1993-04-19 收稿; 国家教委优秀青年教师基金资助项目

Tab. 1 Structure and nomenclature of monomers

Symbol	Nomenclature
MA2SM	4-(ω -methyloxyoyl) thiopynyl 4-(ω -methacryoyloxyethyleneoxy) benzoate
MA2SE	4-(ω -ethyloxyoyl) thiophenyl 4-(ω -methacryoyloxyethyleneoxy) benzoate
MA2SP	4-(ω -propyloxyoyl) thiophenyl 4-(ω -methacryoyloxyethyleneoxy) benzoate

Tab. 2 Data of MA2SR

Symbol	Yield (%)	Physical state	Phase transtion temp. (°C)
MA2SM	36	Needle crystal	K90.5—92.0I
MA2SE	60	Solid	K69.0—71.0I
MA2SP	47	Solid	K62.0—64.5I

所合成的单体分别用 $^1\text{H-NMR}$ 、MS 和 IR 进行了结构鉴定。以 MA2SP 为代表，其 $^1\text{H-NMR}$ 、IR 和 MS 谱图如图 1—3 所示。

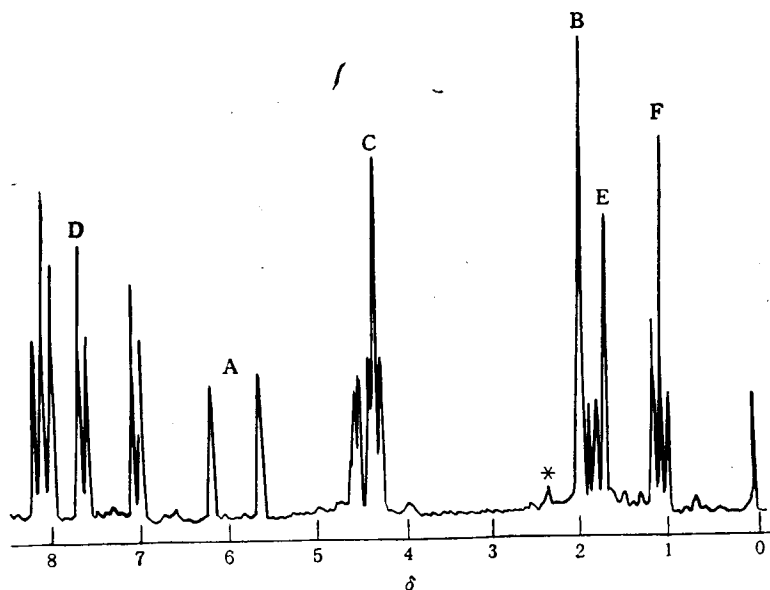
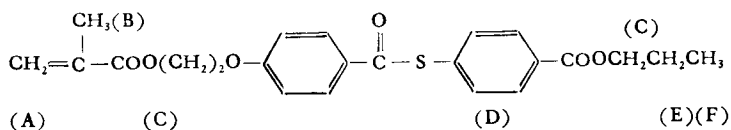


Fig. 1 NMR Spectrum of MA2SP



单体的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中，各个信号峰的归属均已标记在图表中，与相应的结构一致。它们均含有两个四旋 AA'BB' 系统 (δ 值在 6.90—8.40ppm 之间)。表明它们的结

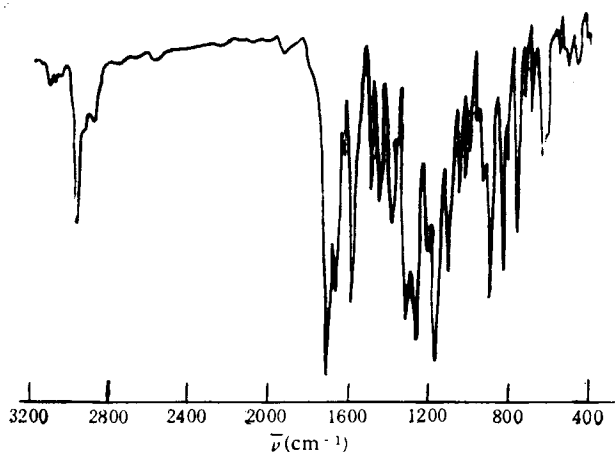


Fig. 2 IR Spectrum of MA2SP

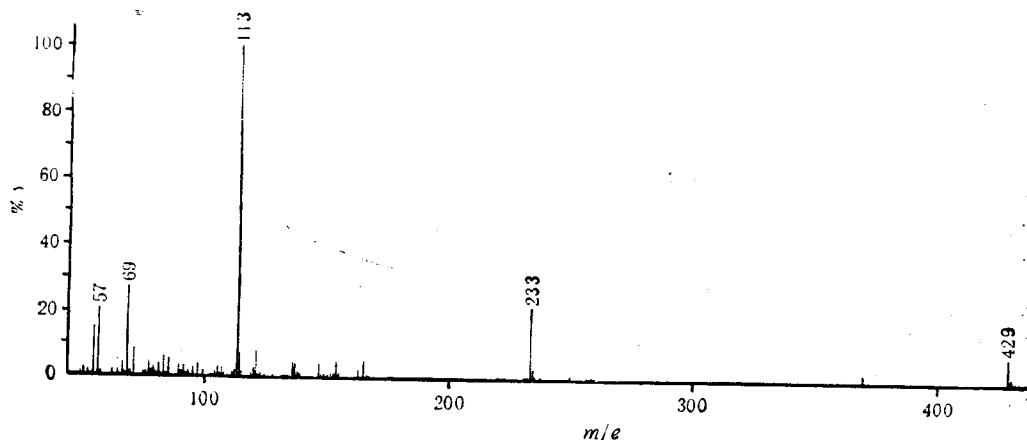


Fig. 3 MS Spectrum of MA2SP

构中含有两个对位取代的苯环。

在单体的 IR 谱图中, 存在下列特征吸收峰: $1675-1720\text{cm}^{-1}$ 二个或三个强吸收峰, 表明羰基的存在; $930-910\text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰表明 1,1-二取代的 $\text{C}=\text{C}$ 的存在; 1640cm^{-1} 的弱吸收峰表明 $\text{C}=\text{C}$ 的存在 (MA2SE 的掩盖); $1430-1600\text{cm}^{-1}$ 之间的一组吸收峰表明苯环的存在; 850cm^{-1} 的强吸收峰表明苯环为对位二取代; 1280cm^{-1} 附近的强吸收峰表明芳香醚键的存在; 1170cm^{-1} 附近强吸收峰为酯的骨架振动峰。

由于单体的气化温度较高, 进行 MS 测定时采用的电离方式为 FB^+ , 以 3-硝基苯醇为溶剂, 因此图谱中出现的分子离子峰为 $\text{M} + 17^+$ 峰, 而且还有若干个溶剂的碎片峰存在。图谱中的各峰值都与单体电离后所产生的碎片峰相应。

通过对上述图谱的分析, 证明所合成的产物与我们所设计合成的单体相符合。

3 聚合物的合成及液晶性

自制单体, 以 BPO 作引发剂, 苯作溶剂进行自由基聚合, 聚合时间 48 小时。聚合完

后,用甲醇沉淀,经氯仿溶解、甲醇重沉淀纯化后,置真空干燥箱于 60℃ 下干燥。结果表明,聚合时用的引发剂量较大,但要较长的反应时间才能得到较高的转化率,表明单体的反应活性较低。这是由于双键上的取代基团体积较大,空间位阻较大所致。单体的聚合行为及聚合物的分子结构特点,还有待进一步研究。

用偏光显微镜测定了聚合物的相转变温度和观察了不同温度下结构的变化。结果表明,加热达到一定温度后,出现了丝状的结构花纹,继续加热达到一定温度后结构花纹消失,成为各向同性的液体。表明所得到的聚合物具有液晶性,且属于向列型液晶。有关数据列于表 3 中。

Tab. 3 Condition and conversion of the polymerization and transition temperature of polymers

Symbol	Conversion (%)	BPO (w%)	<i>t</i> (h)	<i>T_i</i> (°C)	<i>T_i'</i> (°C)
PMA2SM	73	1	48	162	156
PMA2SE	89	1	48	128	125
PMA2SP	88	1	48	129	127

T_i: isotropic temp. in heating process; *T_i'*: temperature at which the liquid crystal state appear during cooling process

参 考 文 献

- [1] McArdle C. B. ED. Side-chain Crystal Polymers, Blackie and Son Ltd, 1989
- [2] Raines R D. *Mol Cryst Liq Cryst* (lett.), 1981—1982, **72**: 263
- [3] 藤有为,庭玉华,冯留贵,等. 有机化学,1988,**8**:275
- [4] Portugall M, Ringsdorf H, Zentel R. *Macromol Chem*, 1982, **183**: 2311
- [5] Koide N, Vehara K, Iimura K. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, **157**: 151
- [6] Hirashima T. *Manabe Chem Lett*, 1975, 259
- [7] Allen C F, Mackey D D. 有机合成,第二集,1964,p394
- [8] 段长强,孟庆芳,张泰,等. 现代化学试剂手册,第一分册,化学工业出版社,1988,p613
- [9] Neelakantan S, Padmasani R, Seshadri T R. *tetrahedron*, 1965, **21**: 3531

**SULFUR-CONTAINING SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE
POLYMERS: THE SYNTHESIS OF POLY 4-
(ω -ALKYLOXYOLYL)-THIOPHENYL 4-
(ω -METHACRYLOYLOXYETHYLOXY)
BENZOATE**

ZHANG Weibang, JIANG Lu, XU Jiarui, ZENG Hanmin
(*Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract A new series of sulfur-containing side chain liquid crystalline polymers were described. Mesomorphic side chains with different terminal groups have been synthesized and their structures were identified by NMR, FTIR and MS. The polymers have liquid crystalline nature

Key words Side chain liquid crystalline, Sulfur-containing mesomorphic, Synthesis of liquid crystalline polymer