

· 研究简报 ·

## 聚甲基丙烯酸 4[(4'-硝基-1'硫酰基苯)-1-羟烷氧基苯基]酯的合成\*

张维邦 蒋 鹏 许家瑞 曾汉民  
(中山大学材料科学研究所 广州 510275)

**关键词** 含硫液晶单元,侧链液晶高分子,液晶合成与表征

侧链高分子液晶是高分子液晶的重要组成部分,是当前高分子科学中非常活跃的领导领域<sup>[1]</sup>. 侧链高分子液晶的特点是在热、光、电、磁等物理作用下,会发生分子运动,从而显示其功能. 具有很大的潜在应用前景. 这些性能决定于液晶的分子结构. 液晶的介电各向异性是决定液晶分子在电场中行为的主要参数. 液晶分子的磁各向异性和折射率也具有相似的规律<sup>[2]</sup>. 据文献报道,含硫基的酯类液晶具有很高的介电各向异性值,并具有良好的物理性能<sup>[3]</sup>. 因此,我们设计合成了一类侧链液晶单元含硫的聚甲基丙烯酸酯高分子侧链液晶,并对其液晶行为进行了初步表征.

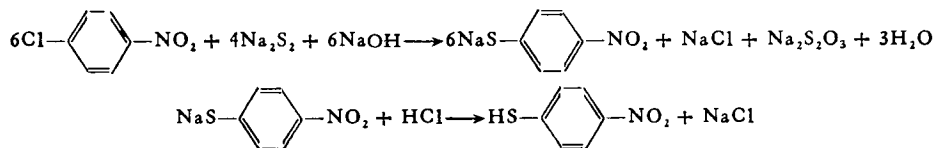
### 中间体的合成

1.1  $\omega$ -溴代醇-1的合成 按文献[4]方法,由  $\gamma$ - $\omega$ -烷二醇合成  $\omega$ -溴代醇-1. 产率为 84—87% 之间.

1.2 4-( $\omega$ -羟烷氧基)苯甲酸的合成 参照文献[5,6]方法,合成了 4-( $\omega$ -羟乙氧基)苯甲酸、4-( $\omega$ -羟己氧基)苯甲酸和 4-( $\omega$ -羟辛氧基)苯甲酸,产率为 47—64% 之间.

1.3 甲基丙烯酸 4-( $\omega$ -羟烷基)苯甲酸酯的合成 参照文献[5,6]方法,合成了 4-( $\omega$ -羟乙氧基)苯甲酸、4-( $\omega$ -羟己氧基)苯甲酸和 4-( $\omega$ -羟辛氧基)苯甲酸的甲基丙烯酸酯,产率为 48—73% 之间.

1.4 对硝基苯硫酚的合成 参照文献[7]方法,以对氯硝基苯为原料进行合成. 其反应式为:



## 2 单体的合成及结构的鉴定

单体以甲基丙烯酸 4-( $\omega$ -羟烷氧基)苯甲酸酯与对硝基苯硫酚反应而得. 据报道该反应一般均系用草酰氯法合成<sup>[8]</sup>,该法条件要求苛刻,操作繁复. 我们参照文献[9],采用 DCC 法进行合成. 此法操作简易、条件温和,后处理方便,得到了很好的效果.

该系列单体的结构与命名见表 1, 简称为 MAnSN.

\* 1993-04-09 收稿;国家教委优秀青年教师基金资助项目

为了研究硫原子与氧原子对聚合物性能的影响,参照上述方法,合成了单体 MA20N. 单体的有关数据列于表 2.

Tab. 1 Structure and nomenclature of monomers

Symbol	nomenclature
MA2SN	4-Nitrothiophenyl 4-(ω-methacryloyloxyethyloxy) benzoate
MA6SN	4-Nitrothiophenyl 4-(ω-methacryloyloxyhexyloxy) benzoate
MA8SN	4-Nitrothiophenyl 4-(ω-methacryloyloxyoctyloxy) benzoate
MA20N	4-Nitrothiophenyl 4-(ω-methacryloyloxyethyloxy) benzoate

Tab. 2 Data of monomers

Symbol	Physical state	Yield (%)	Phase transition temp. (°C)
MA2SN	needle (yellow)	65	K118.5I
MA6SN	solid (white)	50	K63.0 (38.5N52.8)I
MA8SN	solid (white)	69	K52.5N56.0I
MA20N	solid (yellow)	78	K94.5-96.0I

所合成的单体,分别用 <sup>1</sup>H-NMR、MS 和 IR 进行了结构鉴定. 以 MA6SN 为代表, 其 <sup>1</sup>H-NMR、MS 和 IR 图如图 1—3 所示.

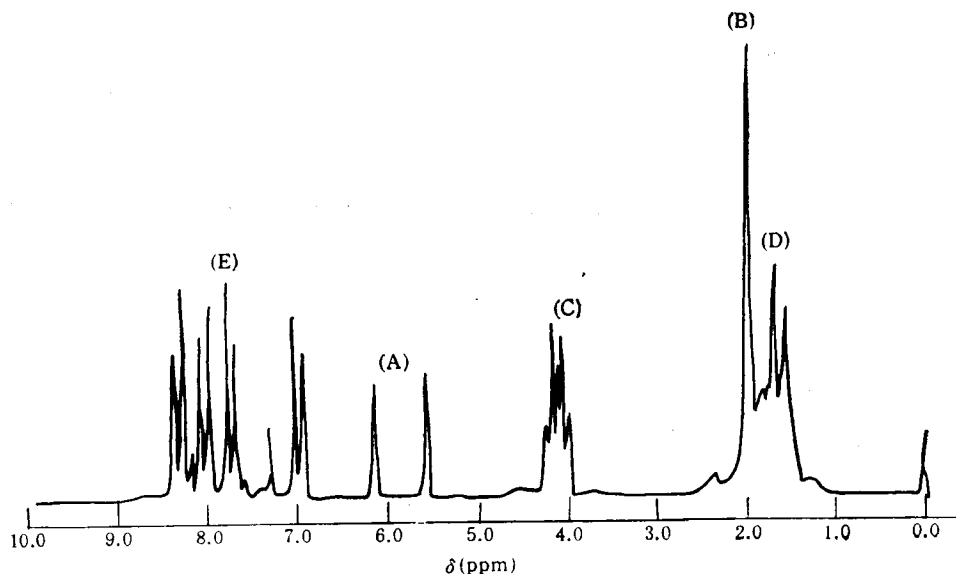
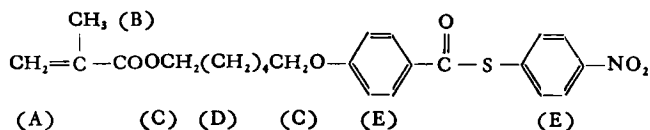


Fig. 1 NMR Spectrum of MA6SN



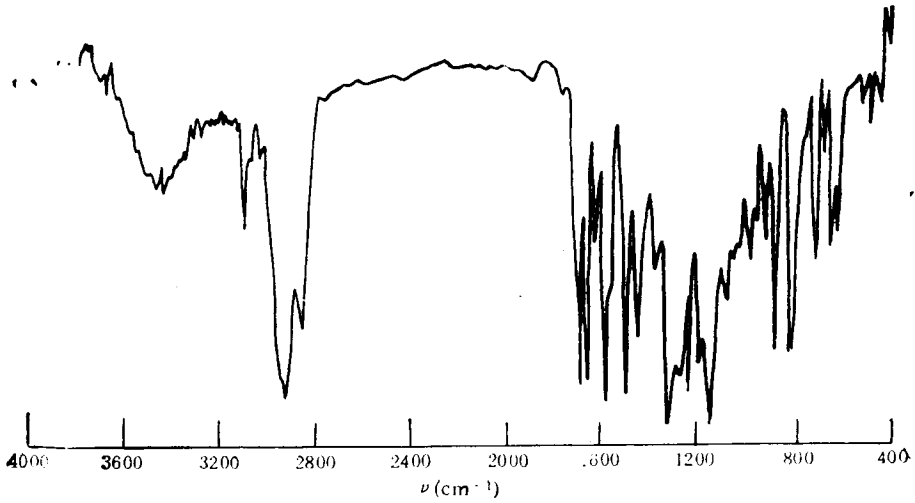


Fig. 2 IR Spectrum of MA6SN

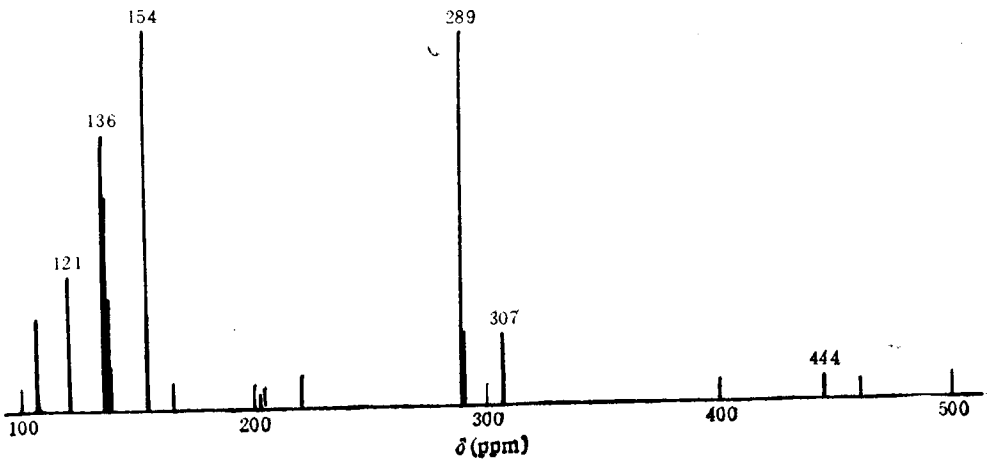


Fig. 3 MS Spectrum of MA6SN

Tab. 3 Structure data of monomer MA6SN

90MHz $^1\text{H-NMR}(\text{COCl}_2)$ $\delta$ in ppm	1.53—1.67(m, 8H, $-(\text{CH}_2)_n-$ ); 1.95(S, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COO}$ ); 3.98—4.17 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ); 5.55 AND 6.10 (2S, 2H, $\text{CH}_2=$ ); 6.91—8.32 (m, 8 aromatic protons)
FT-IR $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1710(S); 1675(S); 1636(W); 1599(S); 1517(S); 1469(M); 1343(S); 1265(S); 1172(S); 901(M); 852(M); 831(M)
MS ( $\text{FB}^+$ ) m/e (abundance)	444(5); 289(95); 154(100); 121(35)

单体 MA6SN 的核磁共振谱中, 各个信号的归属均已标记在表 3 中。值得强调的是在所有单体 MAnSN 的  $^1\text{H-NMR}$  谱中, 均含有两个四旋 AA'BB' 系统 ( $\delta$  在 6.90 至 8.40ppm 之间), 表明结构中含有两个对位取代的苯环。

在单体 MAnSN 的 IR 谱图中, 在  $1674\text{cm}^{-1}$ — $1721\text{cm}^{-1}$  之间都有两个强吸收峰, 表

明两个羟基的存在;在  $1599\text{cm}^{-1}$ — $1465\text{cm}^{-1}$  之间存在的一组吸收峰表明苯环的存在;在  $900\text{cm}^{-1}$  附近的强吸收峰表明, 双键为 1,1-二取代;  $1634\text{cm}^{-1}$ — $1637\text{cm}^{-1}$  之间的弱吸收峰表明  $\text{C}=\text{C}$  双键的存在;  $1259\text{cm}^{-1}$ — $1265\text{cm}^{-1}$  之间的强吸收峰表明芳香醚键的存在;  $1163\text{cm}^{-1}$ — $1172\text{cm}^{-1}$  之间的强吸收峰是酯的骨架振动峰;  $851\text{cm}^{-1}$ — $853\text{cm}^{-1}$  之间的强吸收峰表明苯环为对位二取代;  $1343\text{cm}^{-1}$  和  $850\text{cm}^{-1}$  的两个强吸收峰表明硝基的存在。

单体 MA20N 的 IR 谱图与 MAnSN 的基本相同。

由于单体的气化温度较高, 故采用的电离方式为  $\text{FB}^+$ , 以 3-硝基苯醇作为溶剂。因此, MS 谱中出现的分子离子峰为  $\text{M} + 17^+$  峰, 而且有若干个溶剂的碎片峰出现。所出现的碎片峰都与相应的单体电离后的碎片相符。

通过上述图谱的解释, 证实了所合成的产物的结构与我们设计合成的结构一致, 就是我们所需要合成的单体。

### 3 聚合物的合成

用自制单体, 以过氧化苯甲酰 (BPO) 作引发剂, 苯为溶剂进行溶液聚合。在氮气保护下, 回流反应 48—72 小时。聚合完毕, 将反应混合物滴入甲醇中沉淀出来, 再用氯仿溶解, 用甲醇沉淀进行纯化。于  $60^\circ\text{C}$  真空干燥, 结果列于表 4。

Tab. 4 Data of Polymers

Symbol	BPO (%)	Time (h)	Conversion (%)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_i$ ( $^\circ\text{C}$ )
PMA2SN	2	72	77	83	—
PMA6SN	1	48	88	—	140
PMA8SN	2	72	75	77	140
PMA20N	1	48	80	85	—

$T_i$ : Isotopic temperature of polymer in heating process

结果表明, 聚合时虽然引发剂的用量较大, 但是要较长时间才能得到较高的转化率, 表明单体的反应活性较低。聚合物的热分析和偏光显微镜观察说明某些聚合物具有液晶性。

聚合物的结构与性能关系将另行报道。

### 参 考 文 献

- [1] MoArdle C B. Ed. Side-chain Crystal Polymers, Blackie and son ltd, 1989
- [2] 王良御, 廖松生著, 液晶化学, 北京: 科学出版社, 1988, 65
- [3] Raines R D. *Cryst Mol Liq Cryst (lett)*, 1981—1982, 72:263
- [4] 藤有为, 庭玉华, 冯留贵, 等. 有机化学, 1988, 8: 275
- [5] Portugall M, Ringseort H, Zentel R. *Makromol Chem*, 1982, 183:2311
- [6] Koide N, Vehara K, Iimura K. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 157:151
- [7] Price C C, Stacy G W. *J Amer Chem Soc*, 1946, 68:498
- [8] Lacoudre N, Borgne A L, Spassky N. *Vairom J P Mol Cryst Liq Cryst*, 1988, 157:133
- [9] Neelakantan S, Padmasan R, Seshadri T R. *Tetrahedron*, 1965, 21:3531

## THE SYNTHESIS OF POLY 4-NITROTHIOPHENYL 4-( $\omega$ -METHACRYLOYL OXYALKYLOXY) 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 methylene spacer in different length have been synthesized and their structures were identified by NMR, IR and MS. The liquid crystalline nature of the polymers was characterized by microscopy. The Polymers have liquid crystalline nature.

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